

清洗断口表面的电化学方法

王 正

(机械系)

提 要

采用电化学清洗技术,清洗了低碳钢、低合金钢在海水中的腐蚀疲劳断口。所用电解液是一种氢氧化钠加氰化钠的混合水溶液。结果表明:此法在显露低碳钢及低合金钢的断口形貌方面是非常成功的。它可以完全地清除断口上的氧化膜和腐蚀产物,清晰地显露疲劳条纹等精细形态,极少损害基体金属的真实断口形貌。对在热水中的低合金钢的应力腐蚀和腐蚀疲劳断口,同样行之有效。

一、前 言

要想分析断裂原因和研究断裂机理,就得用扫描电镜作断口检查,但是,当断口表面被氧化膜和腐蚀产物覆盖时,断口分析则难以进行。因此,清除这些氧化膜和腐蚀产物,以显露其真实断口形貌,就成为断口分析所不可缺少的步骤。已经有许多种从断口表面上清除腐蚀产物的方法,例如:有机溶剂清洗,用塑料覆膜干剥,酸洗和阻蚀酸洗等。但是,所有这些方法,都有这样那样的局限性。

Yuzawich和Hughes^[1]曾经报告过一种适用于低合金钢的电化学清洗技术,目前,这种技术国内应用极少,且其清洗剂ENDO×214属专利品,在国内不易买到。

本研究的目的,是想把此项技术作若干改进,使之适用于清洗碳钢和低合金钢的应力腐蚀和腐蚀疲劳断口。

如所周知,任何行之有效的清洗技术,必须满足下述要求:

- 1.清洗装置和操作必须简单易行;
- 2.试样能在较短时间内清除干净;
- 3.能清洗适度大小的试样;
- 4.清洗效果稳定,再现性好;
- 5.不损害和改变断口形貌。

虽然本研究所使用的电解液有毒,在清洗工作中带来某些麻烦,但这项经过改进的电化学清洗技术,在主要方面却是非常成功的,它能很好地满足断口分析的要求。

二、清洗方法

1.电解液配制和安全措施

分别称取110克氢氧化钠和15克氰化钠,溶入500毫升冷水中,再加入几滴表面活性剂,例如Photo—Flo,电解液即告配成,可置于密封玻璃瓶中备用。

由于氰化钠有剧毒,在配制溶液和使用过程中,必须遵守以下安全措施:

- (1). 所用容器上, 都要贴“剧毒—氰化钠”标签;
- (2). 盖紧瓶盖, 把电解液贮存在凉爽、干燥、带锁的专用柜内, 避免过热;
- (3). 避免与酸接触, 防止产生有毒的氰化氢气体;
- (4). 配制和使用电解液时, 戴护目镜和手套, 避免与眼睛或皮肤接触;
- (5). 清洗试样, 必须在良好的抽风柜内进行;
- (6). 用过的电解液, 加入高浓度的次氯酸钙中和, 然后密闭于容器中, 静置 24 小时后, 可用大量清水冲走。

2. 试样材料及准备

本试验是在研究“高强度钢在海水中的腐蚀疲劳”和“临界区热处理对腐蚀疲劳抗力的影响”时进行的。曾经用这种技术清洗过大量低碳钢和高强度结构钢 EN24 在海水中的应力腐蚀和腐蚀疲劳断口[2]。试样的化学成份和热处理工艺已有详细报告[3, 4]。

为了检验这种电化学清洗技术是否可行, 本试验只挑选了退火后的低碳钢和淬火一回火后的高强度结构钢作为典型。这些试样, 在 0.5 Hz 和 $R=0$ 的条件下, 在海水中经历了 1—20 天的弯曲疲劳试验, 并且施加了 -650 mV (SCE) 恒电势。

根据断口分析的需要, 清洗之前, 这些试样被切割成 $12 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$ 的小块, 并用丙酮在超声波浴槽中清洗, 以除去断口表面疏松的腐蚀产物和油污。实践表明, 在不影响断裂分析的前提下, 试样尺寸应尽可能地小。

3. 清洗方法

清洗方法如图1所示。所用小直流电源的功率为 500—1000 W, 输出电流、电压应该能够调节。试样在电解液中作为阴极, 而以铂作为阳极。Yuzawich 和 Hughes 推荐使用直径为 50 mm 的圆柱形铂丝网, 本研究改用面积约 20 cm^2 的铂箔, 距试样断口表面约 50 mm, 两者尽量保持平衡。

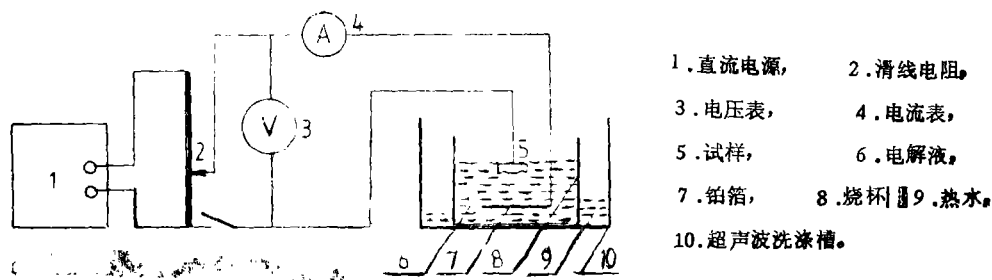


图1 电化学清洗装置示意图

电解液装入一个约 650 毫升的烧杯内, 该烧杯又置于一个超声波浴槽中, 用以搅拌电解液。

试样可以在室温条件下清洗, 也可以在超声波浴槽中注入热水, 将电解液加热到 45°C , 但是, 切勿使其工作温度超过 65°C 。

在清洗过程中, 试样可以简单地夹持在鳄鱼夹上, 但力求只有试样与电解液接触, 防止鳄鱼夹污染溶液。建议施加 $250\text{--}1000 \text{ mA/cm}^2$ 的阴极电流密度, 每隔 1—2 分钟, 取下试样, 在扫描电镜下观察, 以确定最佳清洗时间。

清洗以后, 试样用蒸馏水清洗, 用酒精冲净, 再用热风干燥。应该尽可能快地作扫描电镜检查。如果试样需要保存, 应放置在干燥器中。

三、试验结果

所有低碳钢和低合金钢的腐蚀疲劳试样, 单纯用丙酮在超声波浴槽中洗涤之后, 断口表面仍然被一层或薄或厚的氧化膜和腐蚀产物所覆盖, 断口呈浅褐色或暗黑色, (这取决于在海水等介质中的疲劳时间), 在扫描电镜下, 辨别不出任何断裂特征。

在阴极电流密度 $250-1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下, 用上述电解液清洗一分种以后, 即显示出巨大的变化。断口表面由暗黑变成浅灰色。氧化膜和腐蚀产物厚者, 虽然仍然辨别不出断裂特征(图2-a), 但氧化膜薄和腐蚀产物少者, 尽管断口表面仍有腐蚀产物残存, 其基体金属的断裂形貌, 却已隐约可见(图2-b)。

根据腐蚀产物的数量和厚薄, 这些试样再经1—4分种清洗后, 断口表面的氧化膜几乎全部被清除。断口形貌清晰可见。图3就是退火低碳钢和高强度结构钢的腐蚀疲劳断口, 经适当

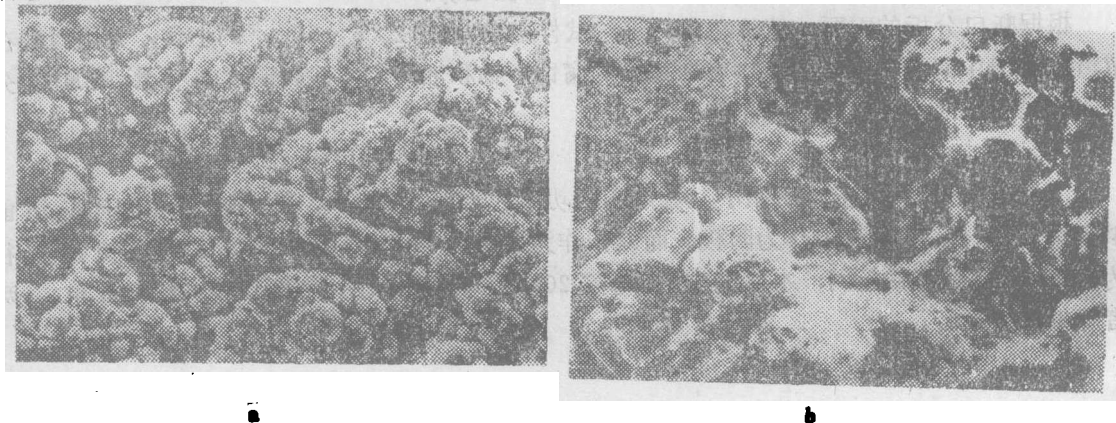
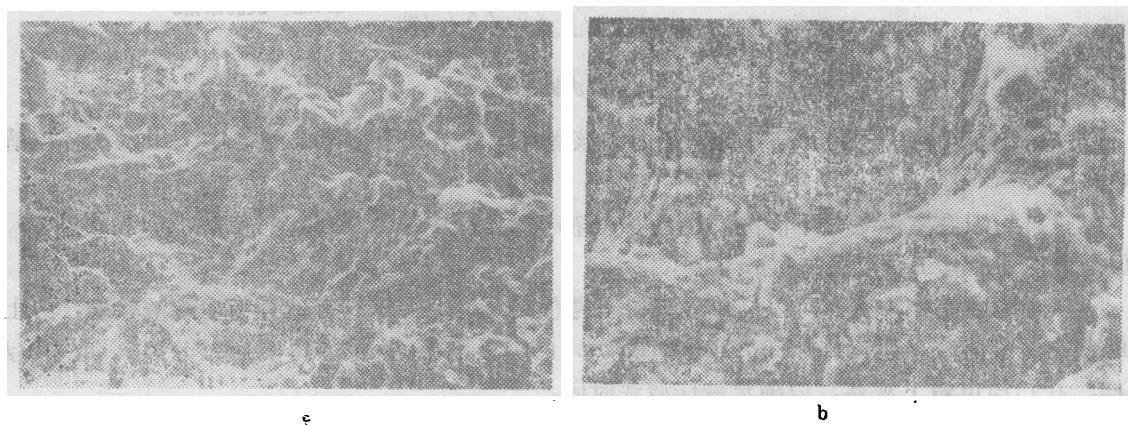


图2. 经电化学方法清洗一分种的腐蚀疲劳断口, $\times 2000$. a: 高强度结构钢EN24, 840°C 淬火, 650°C 回火, 在海中疲劳试验15天; b: 高强度结构钢EN24, 840°C 淬火, 200°C 回火, 在海水中疲劳试验3天。

清洗后的扫描电镜照片。虽然它们在海水中的疲劳时间, 短者1天, 长者20天, 断口表面的氧化膜有薄有厚, 经1—4分钟清洗后, 几乎全部清除干净, 断口形貌的各种细节, 无论是沿晶断裂, 穿晶断裂, 还是疲劳条纹, 都清晰可见。



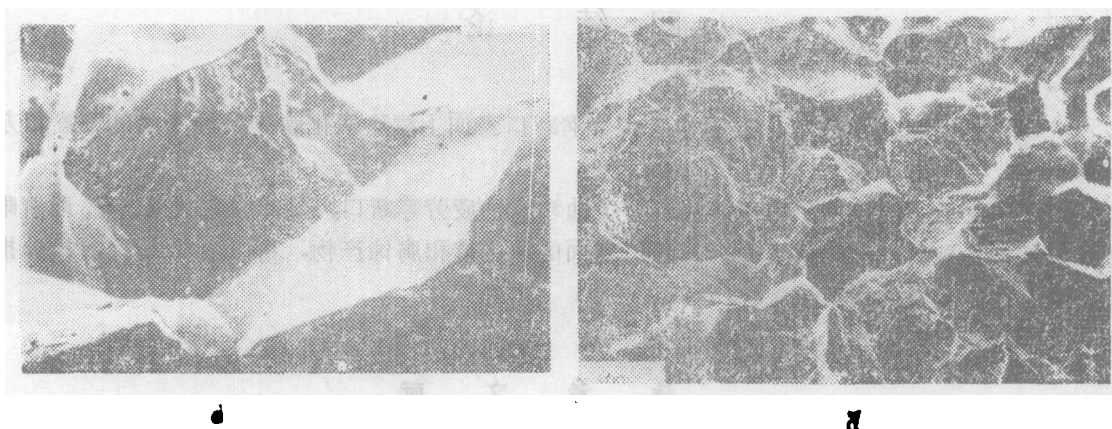


图3. 经电化学方法清洗干净后的腐蚀疲劳断口: a, 低碳钢, 海水中疲劳试验20天, 清洗4分钟, $\times 200$; b, 840°C 淬火并 650°C 回火的EN24, 海水中疲劳试验15天, 清洗4分钟, $\times 2000$; c和d, 1200°C 淬火并 200°C 回火的EN24, 海水中疲劳试验1天, 清洗1分钟, $\times 1000$ 和 $\times 200$ 。

为了检验此项清洗技术是否损害和改变基本金属的真实断口形貌, 本研究还挑选了环境敏感性较小的退火低碳钢和高温回火后的EN24钢, 于硅油中进行了疲劳试验, 其断口形态如图4所示。如果把它们和同种材料, 同种热处理条件下经电化学清洗后的腐蚀疲劳断口图3—a、图3—b对比, 可以发现, 两者几乎没有多少差别。还充分表明, 此法用于清洗碳钢和低合金钢断口, 是十分成功、十分可靠的, 它很少损害和改变真实断口形貌。

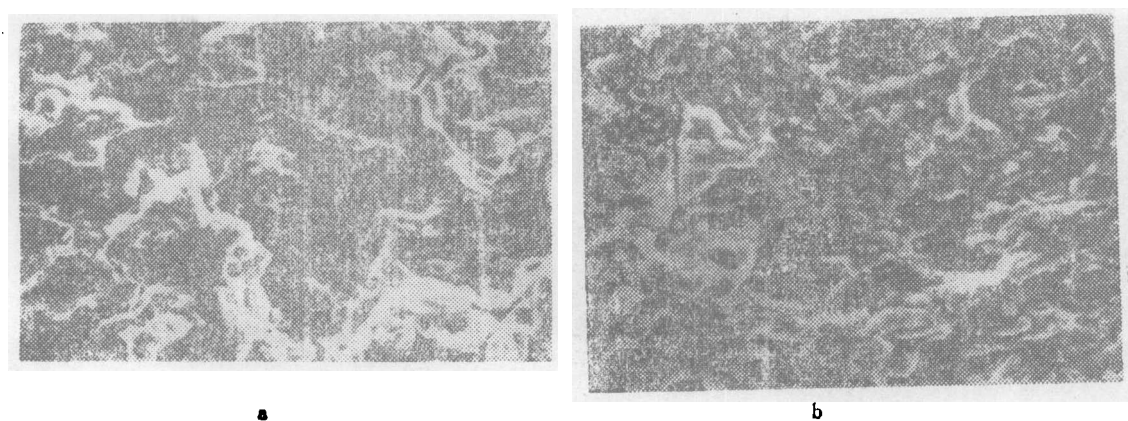


图4. 硅油中的疲劳断口形貌. a、退火低碳钢, b、 840°C 淬火并 650°C 回火的EN24, $\times 2000$, 与图3—a、3—b对比, 无实质性差别。

另外, 此法还试用于清洗低合金钢在热水及其他弱腐蚀介质中的应力腐蚀和腐蚀疲劳断口, 结果表明, 同样行之有效。

值得指出的是, 此项电化学清洗技术, 是一个时间依存过程。它藉电解液来溶解断口表面的氧化物, 而不是靠浸蚀氧化膜与金属基件之间的界面来剥离它们。因此, 最佳清洗条件, 可以通过试验来确定。

四、结 论

设计了用电化学技术从碳钢和低合金钢断口表面上清除氧化膜和腐蚀产物的装置和方法。

这种电化学清洗技术,用于清洗应力腐蚀和腐蚀疲劳等断口,是非常有效的。它能清晰地显露断口形貌,有助于断裂分析。断口表面的氧化膜和腐蚀产物,可以全部清除,极少损害或改变基体金属的断口形貌。

参 考 文 献

- [1.] Yuzawich P M and Hughes C W., *Practical Metallagraphy*, Vol. 15, April 1978, P184.
- [2.] Z.Wang, R.N.Parkins and J.congleton, «Fractography of Vaviosly Heat Treated EN24 Steel Test in Seawater at A Series of Applied Potemtials under Both Static and Cyclic Loading Conditions», Science Report in University of Newcastle upon Tyne, England, Jan 1984.
- [3.] Z.Wang, R.N.Parkins and J.Congleton, «Corrosion Fatigue of EN24 Steel in Sea Water», Science Report in University of Newcastle upon Tyne, England, Jan 1984, to be published.
- [4.] 王正,《临界区热处理对腐蚀疲劳抗力的影响》,第三次全国材料强度会议论文,郑州工学院学报, No.2, 1984, P21.