

不同热处理条件下双相钢的磨损腐蚀

刘景军^{1,2} 林玉珍^{1,2} 雍兴跃² 吴 玖³ 韩俊媛³

(1. 北京化工大学 北京 100029;

2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016;3. 冶金部钢铁研究总院 北京 100029)

摘要 采用失重法、极化曲线法对不同热处理条件下双相钢在流动的 3.5% NaCl 中性盐水中的磨损腐蚀规律及机理进行了探讨。结果表明,随着流速的增大,不同热处理的双相钢腐蚀速度均增大,并存在一个使腐蚀速度急剧上升的临界流速值;流速相同时,经 1050℃ 固溶后 500℃ 2 h 时效强化的双相钢耐蚀性最好。双相钢的腐蚀主要受阳极的自钝化控制。

关键词 双相钢 3.5% NaCl 中性盐水 磨损腐蚀 机理

中图分类号 TG172.1 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)03-0129-03

EROSION CORROSION OF DUPLEX STAINLESS STEEL WITH DIFFERENT HEAT TREATMENTS IN FLOWING 3.5% NaCl SOLUTION

LIU Jingjun^{1,2}, LIN Yuzhen^{1,2}, YONG Xingyue², WU Jiu³, HAN Junyuan³

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016;

3. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

ABSTRACT Influence of heat treatments on the erosion corrosion behavior of 0Cr25Ni6Mo3CuN duplex stainless steel was investigated in flowing 3.5% NaCl solution by using methods of weight loss and polarization curves. The experimental results showed that the corrosion rates increase with increasing flowing velocity, and there is a critical flow velocity above which the corrosion rates are speeded up abruptly and the duplex stainless steels suffered from serious erosion corrosion. However, the erosion corrosion resistance can be improved by proper heat treatments. It was found that the corrosion rate of duplex stainless steel annealed at 1050℃ and aged for 2 hr at 500℃ was the lowest among the heat treated ones. Further study indicated that erosion corrosion of duplex stainless steels is mainly controlled by passivation process in the anode.

KEY WORDS duplex stainless steel, flowing 3.5% NaCl solution, erosion corrosion, mechanism

双相钢由于具有独特的双相组织(铁素体/奥氏体)结构,在中性氯化物介质中具有良好的耐局部腐蚀性能,而且大量节省 Ni,价格相对较低,在海水、卤水等含 Cl⁻ 介质中,有着广泛的开发应用前景。至今双相钢的发展已经历了三代^[1,2,3]。冶金部钢铁研究总院开发的第三代超低碳双相钢,具有耐应力腐蚀、孔蚀与缝隙腐蚀、耐疲劳腐蚀以及磨损腐蚀的特点^[4]。目前,0Cr25Ni6Mo3CuN 双相钢已在上海金山

石化总厂的海水换热器中和栖霞山化肥厂尿素生产上得到应用,其耐蚀性高于 316L 不锈钢。国外也有把双相钢应用于耐磨损腐蚀环境中,如海洋、磷酸介质中作阀门、管道、泵叶轮等^[5]。但双相钢在流动海水中的腐蚀规律、机理至今尚不清楚,文献中也少有报导^[6]。本文对双相钢在流动的 3.5% NaCl 溶液中的磨损腐蚀规律、控制步骤及影响因素进行探讨,为拓宽双相钢的应用及选择合理热处理制度提供依据。

1 实验方法

实验材料为 0Cr25Ni6Mo3CuN 双相钢(由钢铁研究总院提供),其化学成分见表 1。

Table 1 Compositions of duplex stainless steel

contents	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
mass %	0.038	0.49	1.18	<0.005	<0.008	25.64	6.28	2.65	1.69	0.139

1050 固溶及时效处理的双相钢为铁素体和奥氏体各占 50 %相结构 ,而 1300 固溶的双相钢的组织结构以铁素体为主^[5] .

实验介质为 3.5 % NaCl 溶液 ,由海盐加北京地区自来水配制而成 .

利用旋转法动态模拟装置 ,采用失重法 ,进行磨损腐蚀速度的测定 ,试样表面腐蚀产物的去除采用电化学去膜法^[6] . 用“ Model352 ”腐蚀测试系统 (美国 EG & G 公司产品) 测定极化曲线 ,电位扫描速度为 0.5 mV / s. 用断电补偿法消除溶液内阻降 .

2 结果与讨论

2.1 不同热处理条件下双相钢在流动盐水中的腐蚀规律

分别测定了不同固溶处理温度及不同时效强化处理时间的双相钢 ,在流动盐水 (55) 中的腐蚀 ,结果见图 1.

从图 1 可知 ,不同热处理条件下的双相钢的腐蚀速度 ,均随流速的增加增大 ,并出现一个使腐蚀速度急剧上升的临界流速值 . 当流速低于临界流速时 ,流速对腐蚀速度的影响较小 ;当流速超过临界流速后 ,由于流动增强 ,流体力学与腐蚀电化学两因素协同效应强化 ,导致腐蚀速度急剧增大 .

2.1.1 固溶处理温度的影响 在相同流速条件下 ,固溶温度的升高 ,临界流速值变小 ,腐蚀速度增大 (见图 1a) . 1300 固溶的双相钢在流动盐水中的腐蚀 ,要比 1050 的严重得多 ,在较低的流速时 ,就

出现了较严重的均匀腐蚀与局部腐蚀现象 . 这是由于 1050 固溶处理的双相钢具有铁素体和奥氏体各占 50 %的相结构^[5] ,在流动海水中 ,具有良好的耐蚀性 ,而 1300 固溶双相钢以铁素体为主^[5] ,耐蚀性差 . 因此 ,双相钢固溶处理温度以 1050 为宜 .

2.1.2 时效强化时间的影响 1050 固溶的双相钢在 500 下 ,分别进行 0、2、50 h 时效强化处理 . 时效强化后双相钢的硬度变化及在流动盐水中的腐蚀状况 ,见表 1 和图 1b.

由表 2 可以看出 ,在 1050 固溶温度条件下 ,时效强化提高了双相钢的硬度 . 且时效时间越长 ,钢的硬度越大 . 从图 1b 可见 ,经时效强化 2 h 的临界流速值要比不经时效强化的大 ,耐磨损腐蚀性能有所提高 . 随着时效时间的进一步延长至 50 h ,临界流速值反而变小 ,耐蚀性能比时效 2 h 和不经时效强化的均差 .

尽管双相钢均为铁素体和奥氏体各占 50 % 相结构 ,由于随着时效时间增长 ,电子显微镜 (TEM) 观察时发现 ,500 2 h 时效处理的双相钢中奥氏体相晶粒内只观察到位错和层错 ,但未发现有析出 ;而铁素体晶粒内可观察到高密度的位错及弥散析出的质点 ,经电子衍射分析发现 ,铁素体相中有针状弥

Table 2 Effect of aging different time on HRC of duplex stainless steel annealed at 1050

Aging time ,h	0	2	50
GPa	25.5	33	35

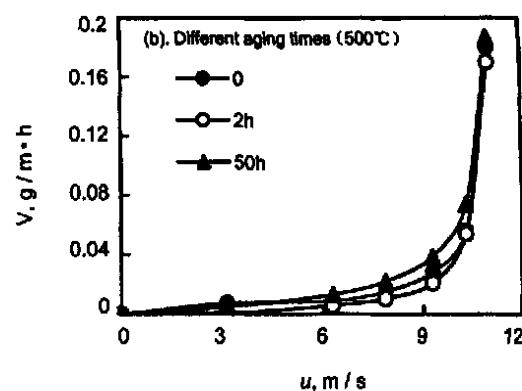
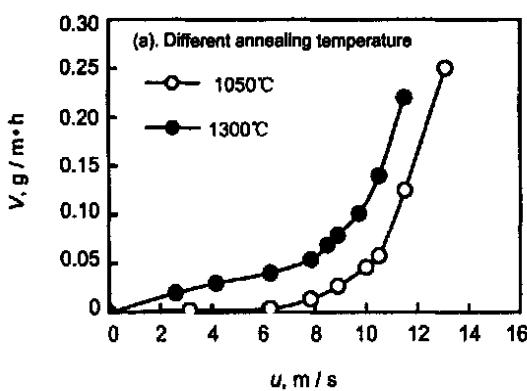


Fig. 1 Effects of annealed temperatures and aging times at 500 on the erosion corrosion rates of duplex stainless steel

a. Different annealing temperatures b. Different aging times(500) annealing at 1050

散析出物,这是在铁素体相中产生的与母相共格析出相。该种共格析出会使铁素体相的硬度提高,与奥氏体相的硬度趋于一致,改善了双相钢表面钝化膜的稳定性,因此提高了双相钢的耐磨损腐蚀的性能。当时效时间为50 h时,在铁素体基体上有大量相弥散析出,以及M₂₃C₆、Cr₂N等脆硬相的析出,尽管提高了钢的硬度,但也使钝化膜产生缺陷,且第二相往往又是阴极相,导致500~50 h时效处理的双相钢耐磨损腐蚀性能下降。

综上所述,固溶态双相钢经适当时效强化处理,有助于提高在流动盐水中的耐磨损腐蚀性能,1050固溶500~2 h时效的双相钢耐蚀性最好,1050固溶的钢耐蚀性次之,而1300固溶的最差。材料的硬度与其耐磨损腐蚀性能之间并不存在一一对应的关系,良好的耐磨损腐蚀性能需要材料硬度和耐蚀性的合理搭配。

2.2 腐蚀形貌的观察



为了分析双相钢在流动盐水中的腐蚀类型,选择1050固溶500~2 h时效双相钢,对其腐蚀后的形貌进行观察,结果示于图2。

对双相钢腐蚀后形貌的观察发现,随着流速增加,均匀腐蚀严重且局部腐蚀(孔蚀)也有所增加。当流速很小时,双相钢腐蚀率很小,试样表面仍均匀、光亮;当流速进一步增大到在临界流速值附近时,试样表面有蚀孔出现,导致双相钢磨损腐蚀加剧(见图2a);当流速更高时,均匀腐蚀和局部腐蚀均严重(见图2b)。

可见,双相钢在临界流速以前,磨损腐蚀轻微,耐蚀可用。流速较高时,特别是在临界流速以后,腐蚀急剧增大不仅均匀腐蚀严重,局部腐蚀也随之更严重。

2.3 腐蚀机理的研究

为了揭示热处理条件对腐蚀电化学机制的影响,分别测定了不同热处理的双相钢在流动55盐水中的极化曲线,其结果见图3。

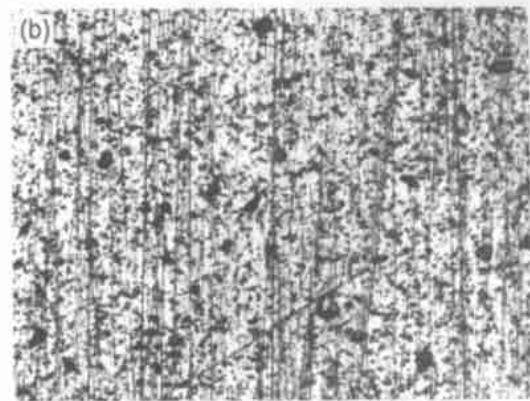


Fig. 2 Optical micrographs showing surface appearance of duplex stainless steel after corrosion testing in flowing 3.5% NaCl solution (50×)
(a) 9.42 m/s (b) 13.1 m/s

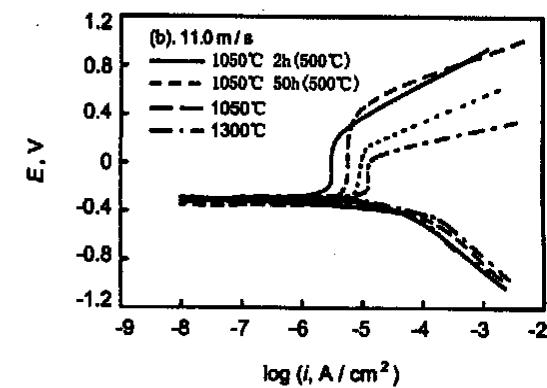
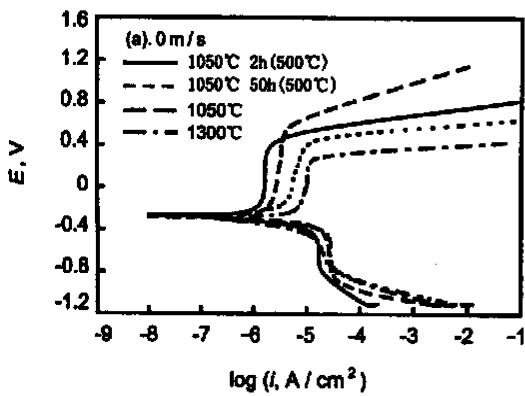


Fig. 3 Influence of heat treatment on the polarization curves of duplex stainless steel (55%)
— 1050 2 h (500°C) — 1050 — 1050 50 h (500°C) - - - 1300

(下转第151页)

- [19] M. Gao, C. R. Feng, R. P. Wei. Metall. Mater. Trans. A, 1998, 29A:1145
- [20] R. P. Wei, C. M. Liao, M. Gao. Metall. Mater. Trans. A, 1998, 29A:1153
- [21] P. Schmutz, G. S. Frankel. J. Electrochem. Soc., 1998, 146: 4461
- [22] L. Xia, R. L. McCreery. J. Electrochem. Soc., 1998, 145:3083
- [23] E. McCafferty. Corros. Sci., 1995, 37:481
- [24] L. Xia, E. Akiyama, G. S. Frankel, et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147:2556
- [25] J. Ramsey, R. L. McCreery. J. Electrochem. Soc., 1999, 146: 4076
- [26] M. Kending, R. Addison, S. Jeanjaquet. J. Electrochem. Soc., 1999, 146:4419
- [27] N. Spanos, S. Qurovov, C. H. Kordulis, et al. Langmuir, 1994, 10: 3134
- [28] B. R. W. Hinton. J. Alloys and Comp., 1992, 147:3286
- [29] X. W. Yu, C. N. Cao, Z. M. Yao, et al. Mater. Sci. and Eng. A,
- 2000, 284:56
- [30] M. Dabala, L. Armelao, A. Buchberger, et al. Appl. Surf. Sci., 2001, 172:312
- [31] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan. Corros., 1989, 45:12
- [32] A. J. Aldykeewicz, H. S. Isaacs, A. J. Davenport. J. Electrochem. Soc., 1995, 142:3342
- [33] J. R. Sonnenfeld, P. K. Hansma. Science, 1986, 231:211
- [34] R. C. Bhardwaj, A. G. Martin, J. O. 'M. Bockris. J. Electrochem. Soc., 1992, 139:1050
- [35] R. M. Rynders, C. H. Paik, R. Ke, et al. J. Electrochem. Soc., 1994, 141:1439
- [36] K. Kowal, J. Deluccia, J. Y. Josefowicz, et al. J. Electrochem. Soc., 1996, 143:2471
- [37] M. Stratmann, H. Steckel. Corros. Sci., 1990, 30:681
- [38] 林昌健,卓向东,杜荣归等.海峡两岸腐蚀与防护研究进展. 厦门:厦门大学出版社,1998.99
- [39] C. D. S. Tuck. Corros. Sci., 1983, 23:379
- [40] Z. Feng, C. Lin, J. Lin, et al. J. Mater. Sci., 1998, 33:5637

(上接第 131 页)

阴极极化曲线:不同热处理条件下双相钢,腐蚀阴极过程均呈现氧的扩散过程控制,氧极限扩散电流密度的大小与流速有关(见图 3). 热处理制度对双相钢的阴极过程影响不大.

阳极极化曲线:不同热处理条件下的双相钢,腐蚀的阳极过程均呈现出自钝化现象(见图 3). 由静态到动态,随流速的增加,维钝电流密度 $i_{\text{维钝}}$ 增大,稳定钝化电位区间变短,腐蚀加剧. 尤其当流速大于临界值后,稳定维钝电流密度显著增大,钝化电位区间显著变短. 在相同流速下,1050 固溶 500 2 h 时效钢维钝电流密度 $i_{\text{维钝}}$ 较小,稳定钝化电位区间较长,其钝化状态较为稳定,坑、点等局部腐蚀倾向性小.

比较阴阳极过程可见,双相钢在流动盐水中的腐蚀,主要受阳极过程控制.

3 结论

1 不同热处理条件下双相钢的腐蚀速度,均随流速的增加而增大,并存在一个使腐蚀速度急剧上升的临界流速值,当流速低于该值时,腐蚀轻微;当流速超过该值后,腐蚀严重,均匀腐蚀与局部腐蚀同

时存在.

2 适当的热处理可提高双相钢在流动盐水中的耐蚀性,其中 1050 固溶 500 2 h 时效双相钢耐蚀性最佳,在临界流速前耐蚀,可用.

3 适当提高硬度可改善双相钢的耐磨损腐蚀能力,但材料的硬度与其耐磨损腐蚀性能之间并不存在一一对应的关系,良好的耐磨损腐蚀性能需要材料硬度和耐蚀性的合理搭配.

4 双相钢在流动盐水中的腐蚀,阳极过程呈现自钝化特征,阴极为氧扩散过程,而阳极过程是腐蚀的主要控制因素.

参考文献:

- [1] Jolly P. Bulletin du Cercle d'Etude des metux, 1973, 12, (5) : 317
- [2] Nilsson J. O. Mat. Sci. & Tech., 1992, 8:685
- [3] Nicholls J. M. Duplex 94, Stainless Steels, 4th, Int., Conf. 3, 1994:231
- [4] 吴玖. 石油化工腐蚀与防护, 1996, 13(1) : 6
- [5] 魏振宇, 吴玖. 双相钢论文集, 北京冶金部钢铁研究总院, 1992:45
- [6] 雍兴跃, 刘景军, 林玉珍. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5) : 295