

热处理对 0Cr18Ni9Ti 不锈钢耐蚀性的影响

龚利华^{1,2}, 崔景海², 张禹²

1. 江苏科技大学 先进焊接技术省级重点实验室, 镇江 212003;

2. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003

摘要:用草酸电解实验结合金相观察以及动电位极化法研究了不同热处理工艺后 0Cr18Ni9Ti 不锈钢的耐晶间腐蚀和耐点蚀性能. 结果表明, 单一固溶处理后试样具有较好的耐点蚀性, 稳定化处理虽然具有很好的抗晶间腐蚀性能, 但是耐点蚀性较差. 同时, 采用交流阻抗测试研究发现固溶处理后试样表面钝化膜比较稳定.

关键词:0Cr18Ni9Ti; 热处理; 点蚀; 晶间腐蚀

中图分类号: TG172.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2008)01-0038-03

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON CORROSION RESISTANCE OF 0Cr18Ni9Ti

GONG Li-hua^{1,2}, CUI Jing-hai², ZHANG Yu²

Provincial Key Lab of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003

Abstract: The effect of heat treatment on pitting corrosion and intergranular corrosion of 0Cr18Ni9Ti was studied by oxalic acid electrolyte test combined with metallographic analysis and potentiodynamic polarization measurement. The results showed that solution treatment is helpful for pitting corrosion resistance. The specimens after stabilization treatment showed the best intergranular corrosion resistance, but the pitting corrosion resistance is poor. Meanwhile, the passivating films on the solution treated specimens showed a good stability by alternating current impedance test.

Keywords: 0Cr18Ni9Ti; heat treatment; pitting corrosion; intergranular corrosion

0Cr18Ni9Ti 是一种应用较为广泛的稳定型奥氏体不锈钢材料. 按照要求, 当用于可能引起晶间腐蚀的环境时, 焊后应作固溶处理或稳定化处理, 因为焊接接头热影响区容易发生晶间腐蚀^[1]. 一般对稳定化不锈钢以加热到 950℃ ~ 1050℃ 进行固溶处理为宜^[2], 稳定化处理的温度在 850℃ ~ 900℃ 左右^[3], 但由于实际热处理工艺参数难以控制和其它意想不到的困难, 实际生产中难以达到理想要求而造成热处理工艺偏差, 这会对材料的耐蚀性产生影响. 本文即研究不同热处理工艺对焊接接头热影响区耐蚀性的影响.

1 实验方法

实验材料. 选用 25 mm × 15 mm × 2 mm 的铸态 0Cr18Ni9Ti 钢, 其化学成分为 (mass%): 18 Cr, 9 Ni, 0.08 C, 1.0 Si, 0.035 P, 0.030 S, 0.4 Ti, 余量 Fe.

为了模拟焊接热影响区的晶间腐蚀敏感区, 首先对试样

进行敏化处理, 采用 650℃, 2 小时, 炉冷的热处理工艺, 然后再研究不同热处理工艺对耐蚀性的影响, 实验所定热处理工艺见表 1.

耐点蚀性-动电位法扫描阳极极化曲线. 用砂纸打磨热处理后的试样表面去除氧化物. 为避免缝隙腐蚀对点蚀测试的影响, 用热 HNO₃ 钝化试样 (在 50℃ 的 20% ~ 30% HNO₃ 溶液中浸泡 1h); 在试样的一面焊上 Cu 线, 再用环氧树脂涂封试样, 暴露工作面积为 10 mm × 10 mm.

动电位扫描法采用标准三电极系统, 辅助电极为 Pt 电极. 测试仪器为 EG&G PARC M283 恒电位仪, 试验介质为 3.5% 的 NaCl 溶液.

Table 1 Procedure of heat treatment

试样	热处理工艺
1#	敏化处理 (650℃, 2 h, 炉冷) + 固溶处理 (1050℃, 1 h, 水淬)
2#	敏化处理 (650℃, 2 h, 炉冷) + 固溶处理 (1050℃, 1 h, 水淬) + 稳定化处理 (860℃, 2 h, 空冷)
3#	敏化处理 (650℃, 2 h, 炉冷) + 固溶处理 (1050℃, 1 h, 水淬) + 稳定化处理 (860℃, 5 h, 空冷)
4#	敏化处理 (650℃, 2 h, 炉冷) + 稳定化处理 (950℃, 2 h, 空冷)
5#	敏化处理 (650℃, 2 h, 炉冷) + 稳定化处理 (950℃, 2 h, 炉冷)

收稿日期: 2006-12-12 初稿; 2007-02-06 修改稿

作者简介: 龚利华 (1967 -), 女, 硕士, 副教授, 从事金属材料腐蚀与防护研究与教学

Tel: 13952854116 E-mail: glh606@sohu.com

耐晶间腐蚀性-草酸电解. 将热处理后形成的氧化物去除,再用金相砂纸逐级打磨,最后抛光,干燥. 按照 GB4334. 1-84 的试验方法进行草酸电解实验,结束后洗净试样,干燥. 最后用金相显微镜观察试样的腐蚀程度.

表面钝化膜的稳定性-交流阻抗测试. 按动电位法扫描,阳极极化曲线的实验步骤制作工作电极,对电极进行浸泡,所用溶液为 3.5% NaCl,浸泡时间为 1 天. 试验以饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极. 扫描频率范围为 99kHz - 100mHz.

2 结果与讨论

2.1 耐点蚀性

图1是1[#]~5[#]试样经 HNO₃ 钝化后在 3.5% NaCl 溶液

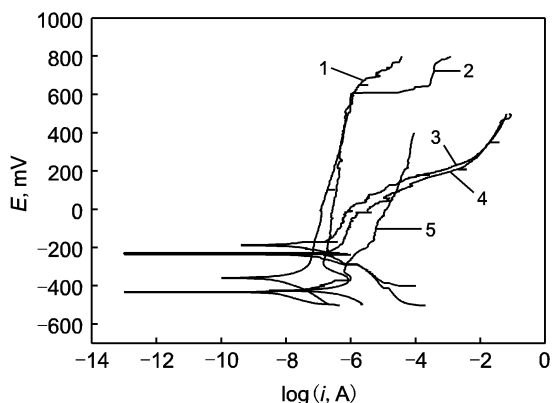


Fig. 1 Anode polarization curves of specimens (E - $\log i$)

中的极化曲线,点蚀电位是表示金属耐点蚀性能的一个重要参数,在同样的介质条件下,点蚀电位越正,耐点蚀性能越好^[4]. 由此可知,1[#]试样的点蚀电位在 650mV 左右,耐点蚀性最好,其次是 2[#],3[#],4[#],耐点蚀性最差的是 5[#]试样. 从曲线中钝化区的范围也可得到同样的结论,即耐点蚀性较好的试样钝化区范围较大,说明钝化膜稳定性较好.

奥氏体不锈钢经敏化处理,由于碳化铬沿晶界析出,造成邻近区域铬的贫化,所以点蚀优先在晶界发生^[4]. 如 4[#]和 5[#]试样,只进行了稳定化处理,虽然有部分碳与稳定化元素钛结合,但由于没有进行固溶处理,原敏化处理的碳化铬未全部溶解,所以耐点蚀性较差. 此外,5[#]试样稳定化处理炉冷,冷却速度较慢,在敏化区停留时间较 4[#]试样更长,导致析出更多碳化物,耐蚀性较 4[#]试样差.

1[#]试样敏化处理只进行了固溶处理,得到了单一均匀的奥氏体组织,通过快速冷却,避免了晶界析出碳化物,所以具有优异的耐点蚀性.

2[#]和 3[#]试样相对于 1[#]来说,增加了稳定化处理,产生了碳化钛的析出,影响了组织的均匀性,所以耐点蚀性劣于 1[#];但相对于 4[#]和 5[#]来说增加了固溶处理,减少了碳化铬的析出,故耐点蚀性又好于 4[#]、5[#];此外,2[#]试样稳定化处理的保温时间少于 3[#]试样, TiC 析出相对较少,组织也比 3[#]试样均匀,所以 2[#]试样的耐点蚀性比 3[#]好.

通过以上分析可见,单一固溶处理的材料由于组织单一均匀因而具有较好的耐点蚀性.

2.2 耐晶间腐蚀性

图 2 是 1[#]~5[#]试样经草酸电解后的金相显微组织照片,

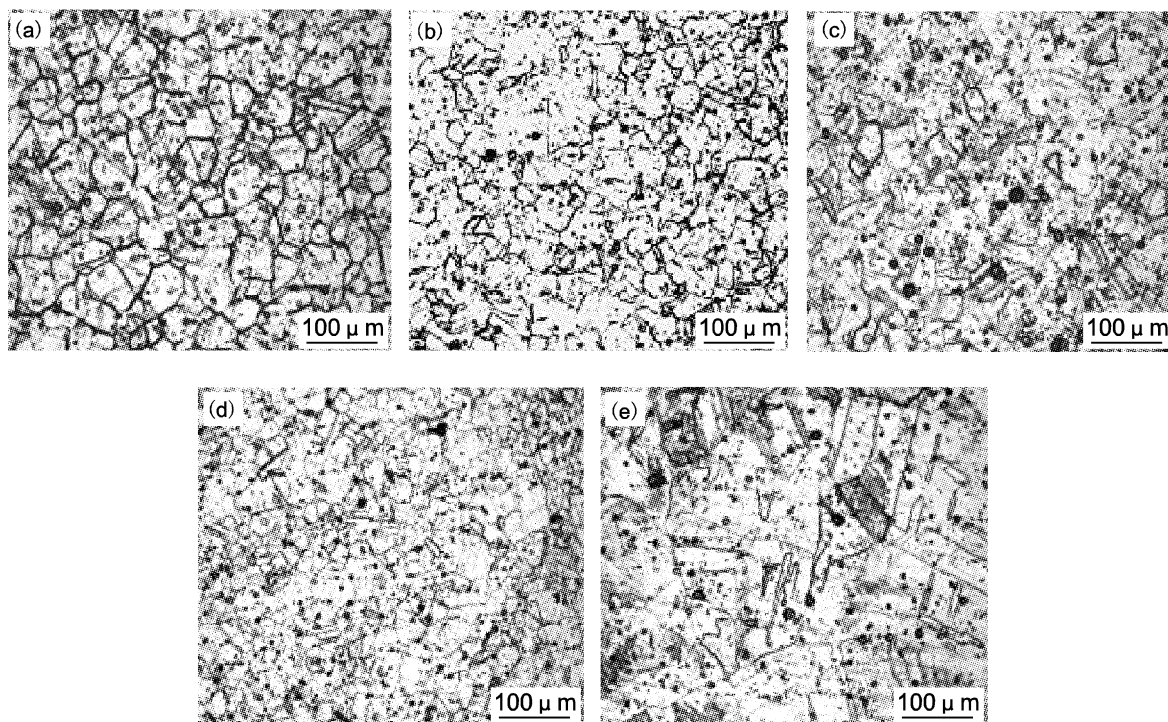


Fig. 2 Microstructure of specimens, $\times 200$

(a), (b), (c), (d) and (e) is 5[#], 4[#], 1[#], 2[#], and 3[#]

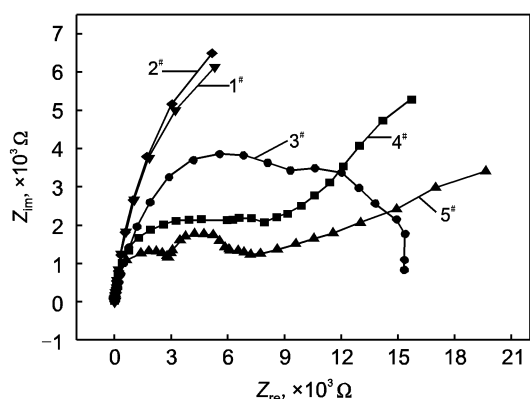


Fig. 3 Impedance diagrams of specimens immersed for 1 day

Table 2 Grade of intergranular corrosion

试样号	组织特征	级别
1#	晶界有腐蚀沟,个别晶粒被腐蚀沟包围	3
2#	晶界有腐蚀沟,但没有一个晶粒被腐蚀沟包围	2
3#	晶界没有腐蚀沟,晶粒间呈台阶状	1
4#	晶界有腐蚀沟,大部分晶粒被腐蚀沟包围	4
5#	晶界有腐蚀沟,全部晶粒被腐蚀沟包围	4

按照腐蚀程度由重至轻的顺序排列,放大倍数 200 倍. 腐蚀等级表见表 2.

由图 2 可见,5# 试样的晶间腐蚀情况最严重,其次是 4#,1#,2#,腐蚀现象最轻的是 3#.

2.2.1 稳定化处理的影响 对于 0Cr18Ni9Ti 不锈钢来说,由于 Ti 元素的存在,它与 C 的亲合力大于 Cr 与 C 的亲合力,所以在热处理过程中大部分 Ti 能够将碳原子固定,形成 TiC,从而可以避免形成铬的碳化物导致贫铬的发生,降低晶间腐蚀的敏感性,但 TiC 的生成必须在一定的温度下,即达到稳定化温度,从本实验的结果来看,2# 和 3# 试样的耐晶间腐蚀性较好,故 860℃ 对 0Cr18Ni9Ti 不锈钢来说是较好的稳定化处理温度. 相比较而言,1# 试样虽然在 1050℃ 进行了固溶处理,铬的碳化物发生了溶解,绝大部分碳已固溶在奥氏体中,但仍然有极少数的碳存在,而且在 1050℃ 的高温下,TiC 呈溶解状态,无法固定住碳,在快速冷却过程中,在敏化温度段仍然会析出极少量铬的碳化物导致贫铬,故 1# 试样的耐晶间腐蚀性稍差.

2.2.2 稳定化处理时间的影响 2# 和 3# 试样热处理工艺的差别在于稳定化处理的时间. 固溶处理后,原敏化处理所形成的铬的碳化物已全部溶解,在 860℃ 进行稳定化处理,使碳与钛稳定结合,由图 2 及表 1 可知,随稳定化处理时间的延长,稳定化效果提高.

2.2.3 固溶处理的影响 4#、5# 相对于 1#、2#、3# 来说,没有经过固溶处理,只在 950℃ 进行了稳定化处理,虽然在该温度下碳可以与钛结合,但原敏化后得到的碳化物在该温度下不能完全溶解,仍然有碳化铬的存在,贫铬导致的晶间腐蚀较严重.

2.2.4 冷却速度的影响 4# 和 5# 试样热处理工艺的差别在于冷却速度,5# 试样的冷却速度较慢,在冷却过程中经过敏化温度段停留时间较长,再次导致部分溶解的碳化铬析出,故 5# 试样的耐晶间腐蚀性最差.

2.3 钝化膜的稳定性

采用交流阻抗测试研究钝化膜的稳定性,阻抗谱图法可以快速评价膜层的耐蚀性,并能获得膜层下金属的电化学信息^[5]. 图 3 是 1# ~ 5# 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1d 后交流阻抗测试结果.

由图 3 可见,1# 和 2# 试样的阻抗谱均为单一的容抗弧,表明钝化膜的完整性较好;3# 试样的阻抗谱呈现两个容抗弧,出现了两个时间常数,说明此时钝化膜虽没有完全破裂,但已产生点蚀的诱导. 而 4# 试样的阻抗谱出现了近似的直线段,即 4# 试样的腐蚀控制体系出现了扩散控制,这意味着试样表面钝化膜出现破裂,腐蚀控制体系由钝化膜完整时的电荷转移控制过渡到钝化膜破裂时的扩散过程控制^[6],而 5# 试样的阻抗谱中除了存在 2 个时间常数外,同时在低频端出现了扩散控制的直线段,表明试样表面钝化膜严重破裂,膜层已失去阻挡作用,出现了宏观腐蚀现象. 以上结果与极化曲线的测试结果相一致.

3 结论

1. 不同的热处理工艺所得到的显微组织对 0Cr18Ni9Ti 不锈钢的耐点蚀和晶间腐蚀性起着重要的作用. 对于稳定化奥氏体不锈钢,在进行固溶处理后再进行稳定化处理,可以显著提高耐晶间腐蚀性,并且稳定化处理时间要在 2 小时以上;对于受焊接影响而产生的晶间腐蚀敏感区必须先经过固溶处理,充分将铬的碳化物溶解后再采用其它相关处理方法;单一固溶处理后所得到的均匀组织具有良好的耐点蚀性.

2. 稳定化处理所得到的组织虽然抑制了晶间腐蚀的倾向,但对耐点蚀性是不利的;稳定化处理不能采取炉冷的方式进行冷却,否则会再次出现贫铬导致晶间腐蚀敏感性增大;

3. 不同的热处理工艺对不锈钢的钝化膜也产生一定的影响,经固溶处理的不锈钢钝化膜比较稳定.

参考文献:

- [1] 张胜寒,陈小芹,宋晓芳,等. 热处理对 0Cr18Ni9Ti 不锈钢孔蚀的影响[J]. 热处理,2004,19(4):26.
- [2] 姜惠斌. 铬镍奥氏体不锈钢容器的焊后热处理[J]. 化工设备与管道,2004,40(4):53.
- [3] 王润生,陶存龙,华敏之,等. 低碳、超低碳不锈钢热处理工艺研究[J]. 特殊钢,1998,19(1):29.
- [4] 黄建中,左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 154.
- [5] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京:化学工业出版社,1990. 112.
- [6] R Abdel-Karim, I Elmahallawi, K El-Menshawey. Microstructure and corrosion properties of nitrogen stainless steel 316L produced by hiping[J]. Powder Metallurgy,2004,47(1):43.