

敏化处理温度对高氮奥氏体不锈钢显微组织和腐蚀性能的影响

周文倩¹, 马伟伟¹, 崔 冲¹, 孙玉福²

(1.河南师范大学新联学院, 河南郑州 450000; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南郑州 450002)

摘要: 利用OM、SEM及Cu-H₂SO₄-CuSO₄腐蚀试验方法、双环电化学动电位活化法和电化学阻抗谱, 研究了不同敏化温度对高氮奥氏体不锈钢显微组织特征和晶间腐蚀的影响。结果表明: 敏化处理后试样的显微组织为奥氏体, 晶界上有析出物; 不同敏化温度奥氏体不锈钢的腐蚀敏感性不同, 经过相同条件的固溶处理, 800 ℃敏化处理6 h的试样耐腐蚀性能较差, 此高氮奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感温度约为800 ℃。

关键词: 高氮奥氏体不锈钢; 晶间腐蚀; 敏化处理; 电化学动电位再活化法; 电化学阻抗谱

奥氏体不锈钢因其优异的综合性能而被广泛地应用在许多要求苛刻的环境中。随着冶炼和制造工艺的进步, 高氮奥氏体不锈钢的生产成本不断降低, 而性能得到进一步提高, 在各个领域的应用也越来越普及^[1-3]。

高氮奥氏体不锈钢虽然有较好的耐腐蚀及抗氧化性能, 但在复杂的环境介质中各种环境因素的影响会增加不锈钢的腐蚀敏感性, 也会有腐蚀现象的发生^[4-6]。许多研究表明当不锈钢在600~1 000 ℃下热处理或者焊接过程中容易产生晶间腐蚀, 因此对不锈钢进行晶间腐蚀检测, 对其敏化处理温度的确定至关重要。本研究目的在于采用显微组织观察和阻抗谱测试研究N含量在0.45%左右的高氮奥氏体不锈钢在不同敏化处理温度下组织和腐蚀性能的变化规律, 了解此高氮奥氏体不锈钢产生晶间腐蚀的敏感温度区, 为正确评判高氮奥氏体不锈钢材料腐蚀敏感性及其材料的安全服役提供理论支持。

1 试验材料制备

本试验设计高氮奥氏体不锈钢材料的化学成分(质量分数)范围为: C≤0.03%、0.4%~0.6% Si、19%~21% Mn、17%~19% Cr、0.4%~0.5% N、0.5%~0.6% Mo、S≤0.03%、P≤0.04%。

以工业纯铁、铬铁、钼铁等为原料, 在试验过程中, 采用100 kg的真空感应炉在氮气保护气氛下(0.1 MPa)制备Fe-Cr-Mn-N-Mo奥氏体不锈钢。试验过程中先通电升温抽真空, 等到钢液熔炼完全后, 通入氮气保护气体并加入合金料, 然后加入Al脱氧剂, 控制熔池的温度在1 550 ℃左右, 然后添加氮化铬合金进行氮合金化, 浇注温度1 480 ℃, 并且浇注时通入N₂进行保护, 把钢液浇注成圆柱形的钢棒, 并对试棒进行化学成分分析, 然后对钢锭进行750~850 ℃的多道次温锻和400~650 ℃的形变强化工艺。随后机加工成试样。采用直读光谱仪对试验用钢棒进行化学成分分析, 其结果如表1所示。

不锈钢的敏化处理又称为时效处理, 是钢经过固溶处理之后, 在析出物敏感温度范围区间进行一定时间的保温, 使得奥氏体不锈钢中的碳氮化物在很大程度上沿晶间析出, 然后在腐蚀介质中表现出较大的敏感性。所以不锈钢的敏化处理实际

作者简介:

周文倩(1991-), 女, 硕士生, 研究方向为材料加工工程。E-mail: 18790270529@163.com

通讯作者:

孙玉福, 男, 教授。电话: 0371-63887502, E-mail: yufusun@zzu.edu.cn

中图分类号: TG172.82

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)07-0734-06

收稿日期:

2019-02-20 收到初稿,
2019-05-15 收到修订稿。

是使得钢在腐蚀介质中表现出明显腐蚀特征的处理。

本试验为了探究不同的敏化处理温度对奥氏体不锈钢组织和腐蚀性能的影响, 首先将试样在1 100 ℃固溶30 min后水冷, 再分别在700 ℃、800 ℃、900 ℃下敏化6 h, 水冷后清理表面的氧化皮等杂质然后烘干标注, 得到敏化态试样, 按照试验要求进行金相组织观察和腐蚀性能的测试。

2 敏化处理对高氮奥氏体不锈钢显微组织和腐蚀的影响

2.1 敏化温度对高氮奥氏体组织形貌的影响

从图1中可以看出, 敏化温度为800 ℃时, 试样的晶粒尺寸最小, 晶粒最均匀。敏化温度为700 ℃, 其显微组织和固溶处理后试样差别不大, 析出物数量较少; 随着敏化温度增加到800 ℃, 晶界上的析出物开始增多, 并且析出物是不连续的细小颗粒状, 在晶粒内有较多的凹坑; 当敏化温度为900 ℃时, 晶粒变得很大, 晶界上的析出物变得细小, 呈连续状分布, 晶粒内部几乎不存在析出相。以上现象表明, 细小的析出物不仅能够晶界上形成, 而且随着敏化处理的温度增加, 也能在晶粒内部形成。根据Sahlaoui^[7], 由于不均匀成核形成的碳化物和氮化物等析出相总是从晶界开始, 然后扩散到晶界, 最终会形成在晶粒内部的位错网格上。

为了分析析出物的组成元素, 采用扫描电镜对敏

化温度800 ℃处理后的试样进行面扫描分析, 其结果如图2所示。从图2中可知, 试样经过800 ℃敏化6 h后, Mn、Cr和Ni元素均匀地分布在基体中, 如图2d、e和g所示, 而块状析出相中主要含有较高的N、C、Cr等元素, 表明析出物应主要由碳化铬和氮化铬等组成。

2.2 敏化温度对高氮奥氏体不锈钢腐蚀性能的影响

2.2.1 不同敏化温度处理试样的Cu-H₂SO₄-CuSO₄腐蚀试验

根据美国标准《ASTM A262-02a》^[8], 在沸腾的硫酸-硫酸铜-铜屑溶液中连续煮沸16 h, 然后用直径为5 mm压头垂直弯曲试样中部90°, 观察弯曲部分是否产生裂纹, 图3为不同敏化温度处理试样的弯曲裂纹图。

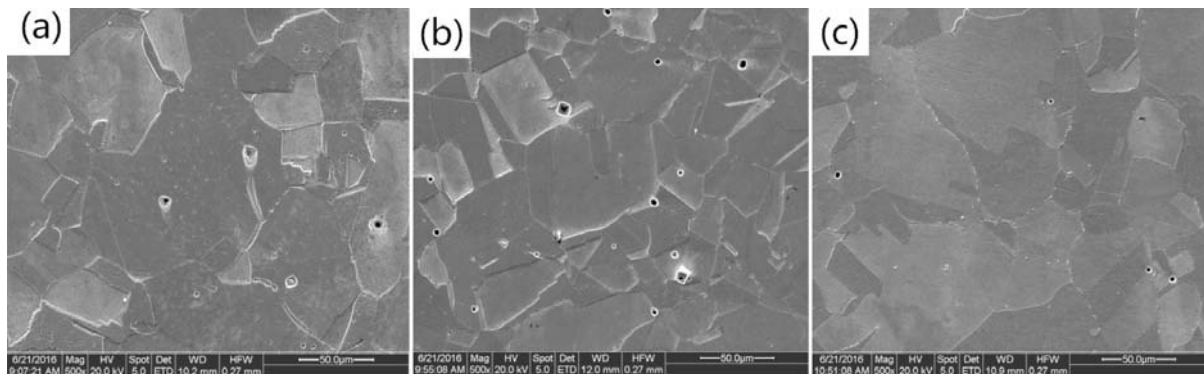
从图3a中可以看出, 经过固溶处理未敏化的试样表面没有产生裂纹, 而敏化处理的试样外表面均产生裂纹, 并且裂纹具有明显的龟裂特征如图3b、c和d。但是800 ℃敏化处理试样的表面裂纹较700 ℃和900 ℃敏化处理试样严重, 并且裂纹深度也较深。根据晶间腐蚀的定义和机理, 试样在敏化过程中由于沉淀相的析出导致晶界产生贫化区, 在腐蚀介质中贫化区会优先选择性溶解, 使得晶界的腐蚀速度快于晶粒内部。由于外观并没有发生变化, 但是合金的力学性能已经大大降低, 从而导致构件失效。

2.2.2 不同敏化温度处理试样的EPR法曲线

采用双环电化学动电位活化法(DL-EPR)来研究不同敏化温度对高氮奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的

表1 高氮奥氏体不锈钢的化学成分检测结果
Table 1 Results of chemical composition analysis of austenitic stainless steel

								w _B /%
C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu	N
0.01	0.53	20.46	0.02	1.85	17.90	0.51	0.04	0.49



(a) 700 ℃

(b) 800 ℃

(c) 900 ℃

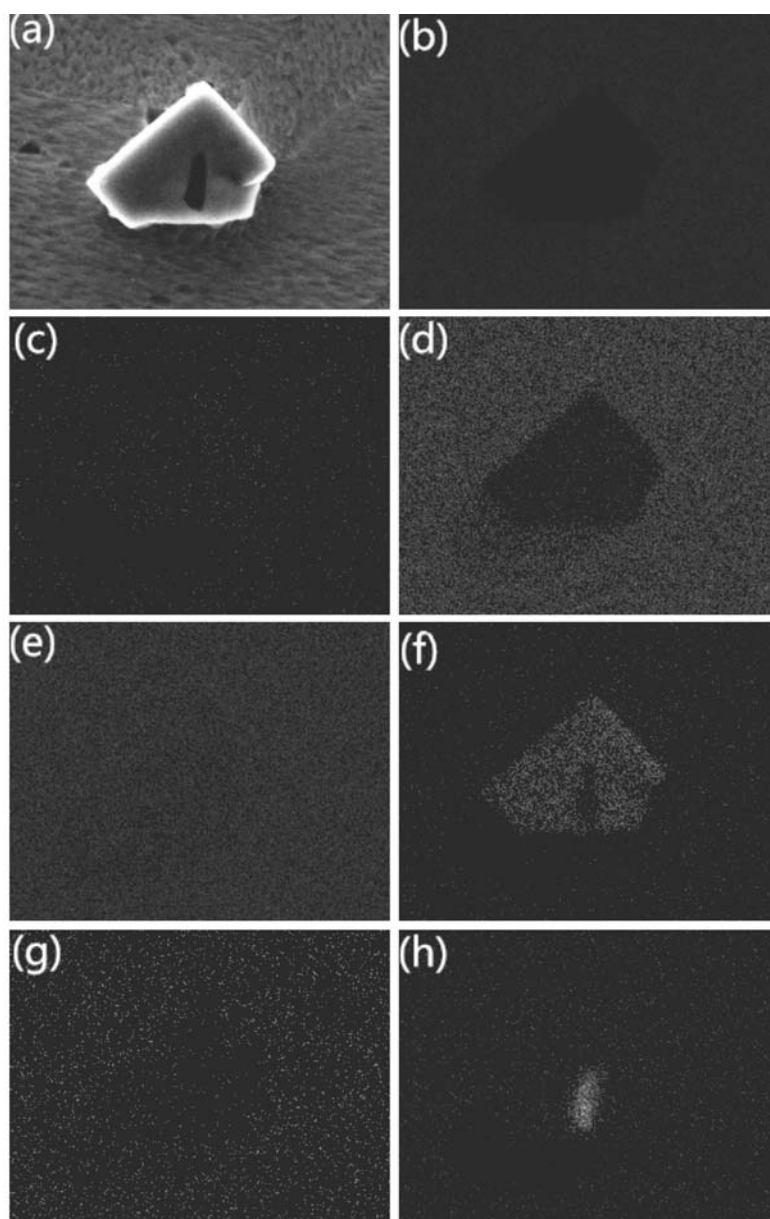
图1 不同敏化温度下高氮奥氏体不锈钢的扫描图像

Fig. 1 SEM image of austenitic stainless steel samples after solution and sensitization heat treatment at different temperatures

影响, 腐蚀介质为 $0.8 \text{ mol/LH}_2\text{SO}_4 + 0.8 \text{ mol/LHCl} + 0.01 \text{ mol/LKSCN}$ 溶液。从图4中EPR曲线数据可以计算出敏感度: $R_1=0.175$ 、 $R_2=0.199$ 和 $R_3=0.155$ 。由此可知, 在相同的固溶处理条件下, 敏化温度为 800°C 处理6 h后的试样的再活化率 R 最大。在EPR法正扫时所生成的钝化膜中铬含量较低, 所以在反扫过程中此处会优先腐蚀, 曲线上表现出呈现较高的再活化电流峰, 从EPR曲线上可以看出敏化温度 800°C 处理的试样在回扫过程中的再活化电流密度最大, 表明奥氏体不锈钢在 800°C 敏化处理时具有较严重的晶间腐蚀倾向。另外, 敏化 800°C 处理的试样的晶粒最小, 晶粒越小, 晶界越多,

使得晶粒小的试样的析出物较多, 贫铬区越严重, 耐晶间腐蚀性能也较差。

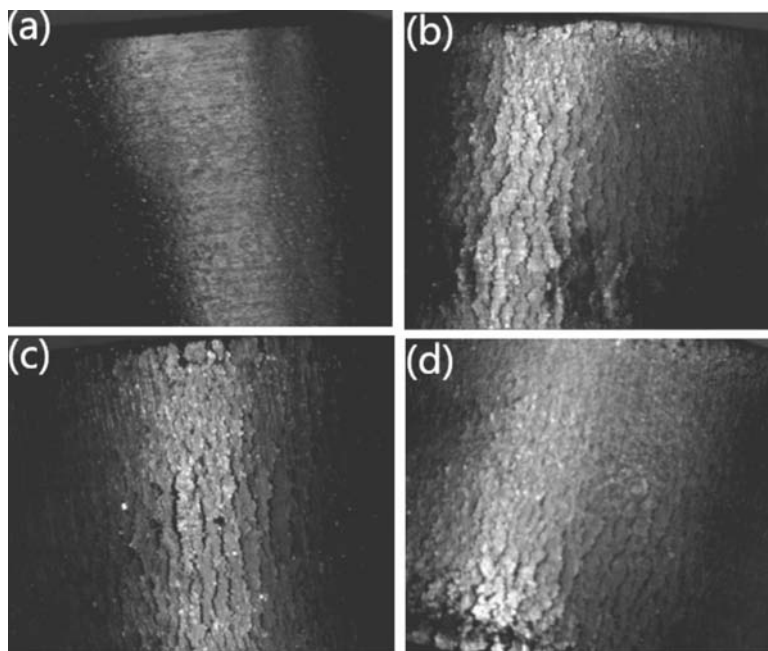
图5是不同敏化温度处理试样经过电化学动电位活化法后的腐蚀形貌。从图5b中可以看出, 敏化温度为 800°C , EPR法后腐蚀微观结构为沟状和台阶状, 腐蚀析出物大多沿着晶界呈链状分布, 这与再活化率是相互一致的。在DL-EPR测试中, 贫铬区是主要的“攻击区域”。当敏化温度 900°C 处理试样在EPR测试后其微观组织呈现出较轻的晶间腐蚀, 显示出敏感性降低的趋势, 这可能是因为高温下, 铬的扩散速率加快, 使得边界贫铬区域由于铬扩散而实现“自我修复”,



(a) 析出物扫描图; (b) Fe; (c) C; (d) Mn; (e) Cr; (f) N; (g) Ni; (h) Al

图2 高氮奥氏体不锈钢在 800°C 敏化时析出物的形貌及主要元素面扫描

Fig. 2 Scanning image of precipitates and results of area scanning of main elements



(a) 未敏化; (b) 700 °C敏化; (c) 800 °C敏化; (d) 900 °C敏化

图3 不同敏化处理试样的晶间腐蚀结果 (6×)

Fig. 3 The results of intergranular corrosion test of austenitic stainless steel after solution and sensitization heat treatment at different temperatures

结果晶间腐蚀敏感性降低^[9]。由于 Cr_{23}C_6 、 Cr_2N 等物质的析出造成晶界贫铬是晶间腐蚀敏感性产生的主要原因,而且 Cr_{23}C_6 等物质的成核和成长是在相对较高的温度下进行的,可以得出,此高氮奥氏体不锈钢的敏感温度大概在800 °C左右。

从图6中可以看出,800 °C敏化6 h试样在EPR法处理后,不仅在晶界处析出了细小颗粒物,同时在晶界内部也形成了很多的侵蚀孔。这是因为不均匀成核形成的碳化铬和氮化铬的析出都是从晶界开始,然后扩散到孪晶界,最终出现在晶粒内的位错中,这些析出点容易产生晶间腐蚀,并伴有少量孔蚀或点蚀^[10]。对晶界处的腐蚀产物进行EDS能谱分析,发现析出物中含有较高Cr、N、C元素。

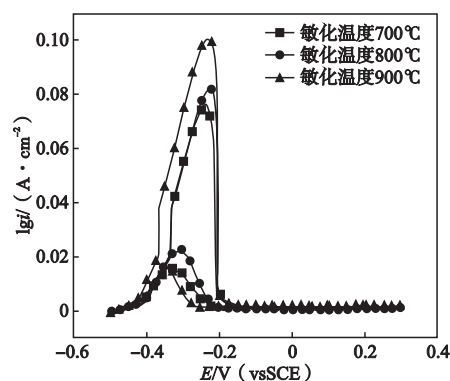
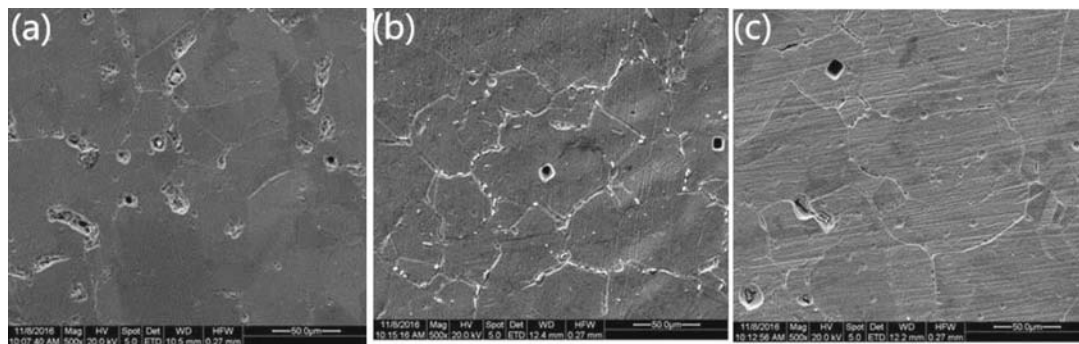


图4 不同敏化处理温度试样的EPR曲线图

Fig. 4 DL-EPR curves for samples after solution and sensitization heat treatment at different temperatures



(a) 700 °C

(b) 800 °C

(c) 900 °C

图5 不同敏化温度试样EPR法后的腐蚀形貌

Fig. 5 Morphologies of specimens with sensitizing treatment at different temperatures after DL-EPR test

2.2.3 不同敏化温度下的EIS图

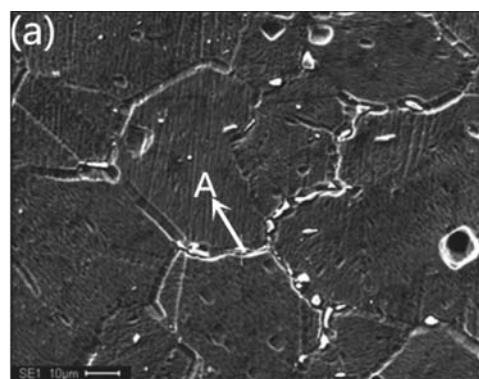
电化学交流阻抗测试在自腐蚀电位下, 施加正弦扰动幅值为5 mV测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz。图7为不同敏化温度处理试样在0.5 mol/L H_2SO_4 +0.01 mol/LKSCN溶液中典型的EIS图谱。

如图7a, 对比不同敏化温度处理的Nyquist图可知, 虽然在整个区域内图形的形状和曲线走向基本相同, 阻抗谱的高频部分为一容抗弧, 中频区阻抗谱是一个半圆弧状, 低频数据则呈现出感抗特征, 也即低频区数据进入第四象限, 阻抗谱呈现双容抗弧特征, 但是敏化温度800 ℃处理的试样相比敏化温度700 ℃和

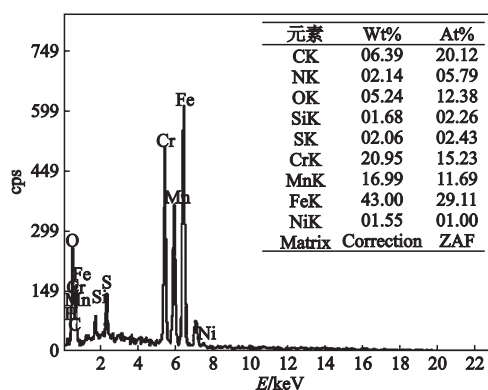
900 ℃处理试样有明显的区别, 即800 ℃处理试样在腐蚀介质溶液中的容抗弧半径最小, 说明其耐腐蚀性能也最差。

通过拟合软件进行分析, 建立 $R\{CR\}\{CR\}$ 等效电路, 表2是不同敏化温度试样阻抗谱拟合得到的各阻抗参数值。

敏化温度为800 ℃时, 溶液电阻 R_s 、电极表面钝化膜表面电容 C_c 和电荷转移电阻 R_c 都相比700 ℃和900 ℃敏化处理要小, 说明金属基体在与腐蚀介质溶液接触的时候, 电极反应的阻力最小, 表明800 ℃敏化处理试样在腐蚀介质溶液中的耐腐蚀性能较小。



(a) 晶界腐蚀形貌



(b) A点能谱分析结果

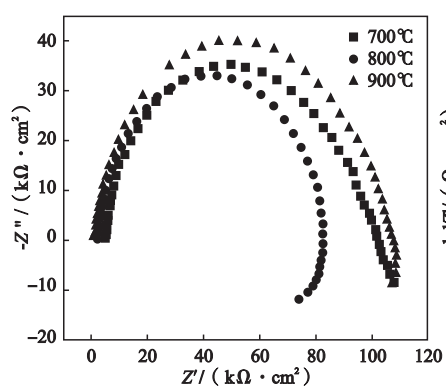
图6 800 ℃敏化6 h试样EPR法后晶界的腐蚀扫描图以及能谱分析

Fig. 6 The results of EDS analysis of morphologies for specimen with sensitizing treatment at 800 ℃ for 6 h after DL-EPR test

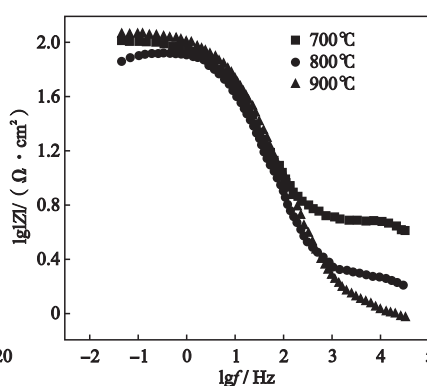
表2 不同敏化温度试样阻抗谱拟合得到的各阻抗参数值

Table 2 Impedance parameters obtained by fitting impedance spectra of samples with different sensitization temperatures

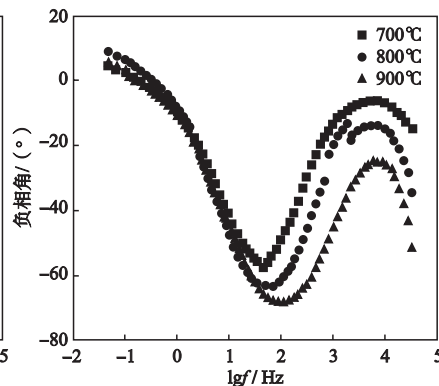
敏化温度/℃	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_d / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_l / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
700	0.64	39.78	1.45	246.50	95.66
800	0.08	5.40	1.19	156.90	77.40
900	4.85	284.10	18.38	442.60	104.32



(a) Nyquist图



(b) Bode图



(c) Phase图

图7 不同敏化温度处理试样的EIS图

Fig. 7 EIS diagrams for specimens after solution and sensitization heat treatment at different temperatures

3 结论

(1) 高氮奥氏体不锈钢经过相同固溶处理后在800 ℃敏化温度处理6 h, 试样的显微晶粒尺寸最小, 晶粒最为均匀, 同时晶界上的析出物呈不连续状分布, 数量较700 ℃、900 ℃敏化处理时多。

(2) 经过相同条件的固溶处理, 不同敏化温度处理的试样在0.8 mol/L H₂SO₄+0.8 mol/L HCl+0.01 mol/L KSCN溶液中的双环电化学动电位再活化(EPR)试验表明, 800 ℃处理的试样的敏化度较高, 并且试样EPR法后的腐蚀形貌与其他敏化温度相比较为严重。

(3) 不同敏化温度处理试样的EIS曲线中, 整个区域内图形的形状和曲线走向基本相同, 阻抗谱的高频部分为一容抗弧, 中频区阻抗谱是一个半圆弧状, 低频数据则呈现出感抗特征, 也即低频区数据进入第四象限, 阻抗谱呈现双容抗弧特征, 但是敏化温度800 ℃处理的试样在腐蚀介质中的容抗弧半径最小, 其耐腐蚀性能较差, 因此, 此试验用高氮奥氏体不锈钢敏化温度为800 ℃左右。

参考文献:

- [1] 张根元, 吴晴飞. 固溶处理温度对304奥氏体不锈钢敏化与晶间腐蚀的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(8): 695-698.
- [2] 赵进刚, 张宝伟, 王明林. 高强度奥氏体不锈钢的发展 [J]. 材料开发与应用, 2005, 20(4): 38-40.
- [3] 屈华鹏, 郎宇平, 陈海涛. 无磁钻铤用高氮不锈钢的研究和发展 [J]. 热加工工艺, 2014, 43(24): 14-18.
- [4] KOBAYASHI Y. Fabrication of high strength high nitrogen stainless steel with excellent corrosion resistance and its mechanical properties [J]. Materials & Manufacturing Processes, 2004, 19(1): 19-30.
- [5] 郑海生. 奥氏体不锈钢晶间腐蚀问题的研究及防止 [J]. 机电工程技术, 2004, 33(1): 46-47.
- [6] MAJIDI A P, STREICHER M A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in aisi 304 stainless steels [J]. Corrosion, 1984, 40(11): 584-593.
- [7] SAHLAOUI H, MAKHLOUF K, SIDHOM H, et al. Effect of ageing conditions on the precipitates evolution chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 372: 98-108.
- [8] ASTM A262-02a检测奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感度的标准方法 [S]. 2002.
- [9] SUN M, YANG Y Y, LUO M, et al. Investigation of susceptibility to intergranular corrosion of tin-added austenitic stainless steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 28(9): 1183-1189.
- [10] GARCÍA C, MARTÍN F, BLANCO Y, et al. Effect of ageing heat treatments on the microstructure and intergranular corrosion of powder metallurgy duplex stainless steels [J]. Corrosion Science, 2010, 52(11): 3725-3737.

Effect of Sensitizing Treatment Temperature on Microstructure and Intergranular Corrosion of High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel

ZHOU Wen-qian¹, MA Wei-wei¹, CUI Chong¹, SUN Yu-fu²

(1. Xinlian College of Henan Normal University, Zhengzhou 450000, Henan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract:

This experiment investigated the effect of different sensitizing treatment temperature on the microstructure and intergranular corrosion (IGC) of high-nitrogen austenitic stainless steel by using SEM, DL-EPR, Cu-H₂SO₄-CuSO₄ etch test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that the microstructure of the sample after sensitization is austenite and there are precipitates at the grain boundary; the corrosion resistance was poor when the solution treated specimens were sensitizing treated at 800 ℃ for 6 h. The sensitive temperature of the high-nitrogen austenitic stainless steel to intergranular corrosion is about 800 ℃.

Key words:

high-nitrogen austenitic stainless steel; intergranular corrosion; sensitizing treatment; EPR; EIS