

[新设备·新材料·新方法]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2015.05.018

不同相变对亚稳态奥氏体不锈钢耐腐蚀性的影响

李文俊, 张永政, 徐水国

(浙江轻机离心机制造有限公司, 浙江 杭州 311401)

摘要:针对奥氏体不锈钢在冷加工和热处理过程中发生相变,并容易被腐蚀的情况,通过实验验证了奥氏体不锈钢在冷加工过程和热处理过程中的相变方式,以及不同组织对其耐腐蚀性的影响。通过冷加工变形试样制备、高温回火、金相分析、扫描电子显微镜下观察和能谱分析,分别对马氏体和 σ 相相变的机理进行验证。通过金相腐蚀试验,分别对2种相存在条件下材料的耐腐蚀性能进行比较。结果表明冷加工变形下产生的马氏体,会在一定程度上降低材料的耐腐蚀性能,而高温回火产生的 σ 相对材料耐腐蚀性的影响更为明显。

关键词:奥氏体不锈钢;马氏体; σ 相;晶间腐蚀

中图分类号: TG115.213

文献标志码: A

文章编号: 1005-2895(2015)05-0077-05

Effects on Corrosion Resistance of Metastable Austenitic Stainless Steel under Different Phase Transitions

LI Wenjun, ZHANG Yongzheng, XU Shuiguo

(Zhejiang Qingji Centrifuge Manufacturing Ind. Co., Ltd., Hangzhou 311401, China)

Abstract: Based on the condition of austenitic stainless steel with phase transformation and easy corrosion during cold machining and heat treatment process, the phase transformation of austenitic stainless steel during cold machining and heat treatment process was proved, and the effects on corrosion resistance of metastable austenitic stainless of different metallurgical structures was verified by the experiment. Mechanism of martensitic and σ phase transformation was verified by sample preparation under cold machining, high temperature tempering, metallographic analysis, observation under SEM and energy spectrum analysis. The corrosion resistance of the material under the existence of martensitic and σ phase was compared by the metallographic corrosion experiment. The results show that martensitic which is produced under cold machining reduces the corrosion resistance of the material to a certain extent, while the effect of the σ phase which is produced under high temperature tempering on corrosion resistance of the material is more obvious.

Key words: austenitic stainless steel; martensitic; σ phase; intergranular corrosion

奥氏体不锈钢是不锈钢中最重要的钢种之一,它具有良好的力学性能和强度。优良的塑性,使其具有很好的加工性能。由于其具有比其他不锈钢更好的耐腐蚀性能,使这种不锈钢被广泛用于食品,化工,医药等行业。但是,奥氏体不锈钢如果长时间处于一定温度的环境下,依然有被腐蚀的风险,腐蚀的主要形式为晶间腐蚀。

晶间腐蚀是一种发生于晶粒间界的腐蚀形式,是一种金属材料在特定介质中,沿着晶界及其附近被腐蚀的现象。这种腐蚀时晶粒的结合能力明显减弱,严

重时会降低材料的强度和塑性等力学性能。而在外观上,受到晶间腐蚀的材料没有明显变化,因此也不易被察觉,只有当抽样后才会发现,材料局部的力学性能已严重降低。腐蚀后的零件在内外应力作用下,稍微弯曲便产生裂纹,或者在外力敲击下破碎脱落,导致零件失效,这种失效形式也常见于腐蚀性较强的应用场合。由此可见,保证不锈钢零件的抗腐蚀能力,对于其应用范围的推广,以及相关设备的安全使用,都有着十分重大的意义^[1]。

收稿日期:2015-01-11;修回日期:2015-06-30

作者简介:李文俊(1985),男,浙江杭州人,硕士,助理工程师,主要研究方向为快速成型技术。E-mail:liwenjun8510@163.com

1 试样制备和实验方法

本文研究对象 304 不锈钢为亚稳态奥氏体不锈钢,根据现有研究表明,这种不锈钢由于在冷加工过程中发生变形,促使部分奥氏体组织转变为马氏体组织,即发生马氏体相变。并且其变形量越大,马氏体相变量也越大^[2-3]。马氏体的产生,会在一定程度上提高不锈钢材料的强度^[4-5]。但是在某些场合,由于马氏体的存在增加了材料对于应力腐蚀和点腐蚀敏感性,因此会提高零件在使用过程中发生失效的几率,在对应力腐蚀后的零件进行微观分析后,得出其裂纹也是在晶间产生^[6-7]。

不锈钢在超过固溶温度的高温下加热时,会在奥氏体基体上产生 δ 相铁素体,即高温相铁素体^[8]。而 δ 相越多,越易出现 σ 相, σ 相是一种金属间化合物,在耐热钢中主要是 Fe-Cr,是一种成分不定的间隙相。研究表明,在 500 ~ 900 °C 的温度范围内加热有利于该相形成。该相作为一种脆性相,会降低塑性和韧性,并且增加晶间腐蚀倾向^[9-10]。

1.1 试样制备

为验证上文所述的马氏体相变的机理,本文制备了一组应变强化的不锈钢板试样。取一块厚度为 3.5 mm 无磁性的 304 不锈钢板,在未经加热的情况下,用空气锤对其进行敲击。为避免敲击过程中温升过高,敲击 5 次后就对钢板进行一次冷却。在对钢板的不同位置进行不同程度的敲击后,钢板不同位置的厚度分别变为 2.2 mm 以及 2.8 mm。用磁铁对不同厚度的区域进行定性检测,发现 2 种位置的钢板均具有一定的磁性,其中厚度 2.2 mm 位置的磁性,显著地强于厚度为 2.8 mm 位置的磁性。由于这一温度下不会出现铁素体相变,因此这一方法,验证了变形量越大,马氏体相变量也越大的结论。将带有磁性的钢板,用线切割及磨床磨削表面的方式,加工成一组厚度为 2 mm 的试样。另取一块未经应变强化的钢板,加工成一组规格相同的试样。

为验证含有 δ 相铁素体的奥氏体不锈钢在不高于 900 °C 的高温下的相变机理,本文将一块带有微磁性,即含有少量 δ 相铁素体的 304 钢板,用铣床加工成另外 2 组不锈钢试块,试块的规格为 10 mm × 10 mm × 10 mm。其中一组进行 900 °C 条件下加热,然后随炉冷却。

1.2 实验方法

将 100 g 符合 GB/T 665 的分析纯硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 700 mL 蒸馏水或去离子水中,再加入 100 mL 符合 GB/T 625 的优级纯硫酸,用蒸馏水或去

离子水稀释至 1 000 mL,配置成硫酸-硫酸铜溶液。将 1.1 中制备的含有马氏体的 304 应变强化钢板,和没有经过应变的 304 不锈钢钢板进行取样,将试样进行打磨抛光,打磨抛光后进行不锈钢硫酸-硫酸铜腐蚀试验,试验结束后试样的宏观图如图 1 所示。然后,金相显微镜下观察钢片的金相组织。



(a) 应变不锈钢板腐蚀后宏观图



(b) 未应变不锈钢板腐蚀后宏观图

图 1 应变强化与未应变强化的
不锈钢板腐蚀后宏观对比

Figure 1 Macroscopic comparison of corrosion
strain hardening and non-strain hardening
stainless steel plate after corrosion

分别对 2 组不锈钢试块进行打磨抛光,打磨抛光后用王水侵蚀 30 s,在金相显微镜下观察。为了确定不锈钢试块金相组织中的第二相类型,对不锈钢侵蚀后的试块在扫描电子显微镜下观察,并且进行能谱分析。

在确定第二相的类型后,对上述 2 组试块再进行取样,将试样进行打磨抛光,根据国家标准 GB/T 4334-2008 规定,在质量分数为 10% 的草酸溶液中进行不锈钢侵蚀试验。具体方法:①将 100 g 符合 GB/T 9854 的优级纯草酸溶解于 900 mL 蒸馏水或去离子水中,配置成质量分数为 10% 的草酸溶液。②把侵蚀试样作阳极,以不锈钢杯或不锈钢片作为阴极,倒入质量分数为 10% 的草酸溶液并接通电流,侵蚀溶液温度为 20 ~ 50 °C。③试样侵蚀后取出,用蒸馏水洗净、干燥。④在放大倍数为 200 ~ 500 倍的金相显微镜下观察试样的全部侵蚀表面。

2 试验结果与讨论

2.1 不锈钢板及不锈钢试块的金相组织分析

2 组厚度为 2 mm 不锈钢板腐蚀后试样表面无明显

显缺损痕迹。在光学显微镜下观察,应变强化后的 304 不锈钢有轻微的晶界腐蚀痕迹,原始的 304 不锈钢表面没有晶界腐蚀痕迹。腐蚀后的金相图见图 2。



(a) 未应变不锈钢板腐蚀后的金相 (200 倍)



(b) 应变不锈钢板腐蚀后的金相 (200 倍)

图 2 应变强化与未应变强化的
不锈钢板腐蚀后金相对比

Figure 2 Metallurgical structure comparison of
corrosion strain hardening and non-strain
hardening stainless steel plate after corrosion

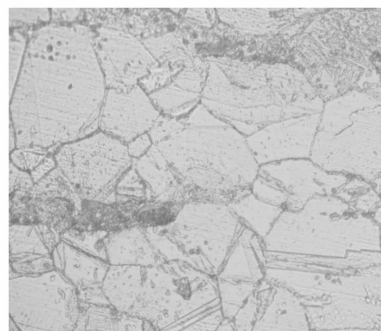
从 304 应变及未应变钢板的腐蚀金相实验中可以得出,马氏体的存在在一定程度上降低 304 不锈钢抗晶间腐蚀的能力,但是其变化并不是非常明显。根据腐蚀弯曲实验的评定结果,马氏体的存在虽然对不锈钢的抗晶间腐蚀能力有所削弱,但其能力评定依然处于标准的范围内。

2 组 10 mm × 10 mm × 10 mm 不锈钢试块在金相显微镜下观察到的显微组织如图 3 所示。304 不锈钢在制备后的金相中发现大量的第二相条带。而在进行高温回火处理后,第二相条带更加严重,并且晶粒尺寸较之前粗大。

为了确定未高温回火的 304 不锈钢在金相组织中的第二相类型,对未回火 304 不锈钢试块侵蚀后的试样在扫描电子显微镜 (scanning electron microscope,



(a) 未经过高温回火的金相 (500 倍)



(b) 高温回火处理后的金相 (500 倍)

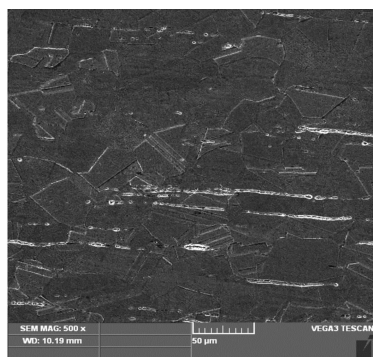
图 3 不锈钢试块未经过高温回火及
高温回火处理后金相对比

Figure 3 Metallurgical structure comparison
of high-temperature tempered and
non-tempered stainless steel block

SEM) 下观察,其 SEM 图像如图 4 所示。能谱分析中,析出相区域与无析出相区域相比较,其化学成分并无明显区别,尤其是 C、O 和 S 三种元素并无明显异常,所以析出相排除了非金属夹杂物的可能。再通过形貌观察确定,该析出相为 σ 相。

为了确定高温回火处理 304 不锈钢在金相组织中的第二相类型,对其侵蚀后的试样在扫描电子显微镜下观察,其 SEM 图像如图 5 所示。SEM 图像显示,高温回火的 304 不锈钢,其析出相条带更宽,在能谱分析中,析出相区域和无析出相区域相比较,其化学成分也无明显区别,尤其是 C、O 和 S 三种元素并无明显异常。再通过形貌观察确定,该析出相也为 σ 相。

由于 2 组试样的制备条件均为未经过高温回火的试样,其瞬时加工温度在 500 ~ 600 °C 区间,而高温回火的温度则为 900 °C,而从金相图、SEM 图像及能谱分析结果来看,900 °C 高温回火后析出的 σ 相,显著多于另一组试样中析出的 σ 相。实验验证了在 500 ~ 900 °C 范围内,温度越高 σ 相析出越多的结论。

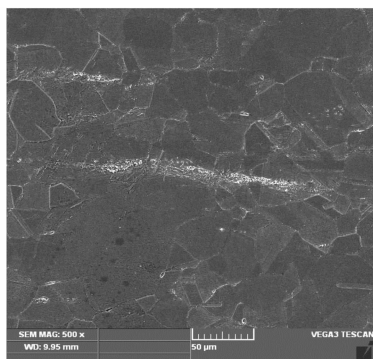


(a) 不锈钢试块 1

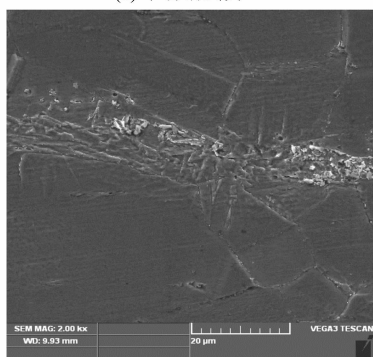


(b) 不锈钢试块 2

图 4 未经过高温回火的不锈钢 SEM 图像
Figure 4 SEM image of non-tempered stainless steel



(a) 不锈钢试块 1

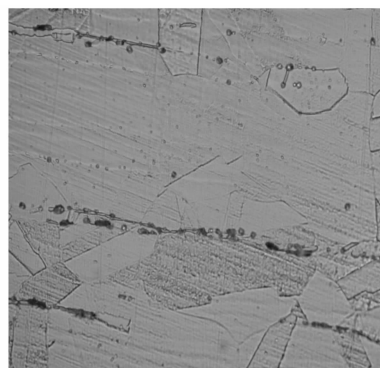


(b) 不锈钢试块 2

图 5 高温回火不锈钢 SEM 图像
Figure 5 SEM image of high-temperature tempered stainless steel

2.2 不锈钢试块在质量分数为 10% 的草酸溶液侵蚀试验结果及金相分析

未经过高温回火的规格为 10 mm × 10 mm × 10 mm 的不锈钢试块经过质量分数为 10% 的草酸溶液侵蚀后的金相组织如图 6 所示, 经过高温回火处理的不锈钢试块经过质量分数为 10% 的草酸溶液侵蚀后的金相组织如图 7 所示。未经过高温回火的 304 不锈钢晶间无明显沟槽, 在晶内分布大量的凹坑, 其中以浅凹坑为主(空心圆)。经过高温回火处理后的试样晶界上出现了大量的连续深沟槽。



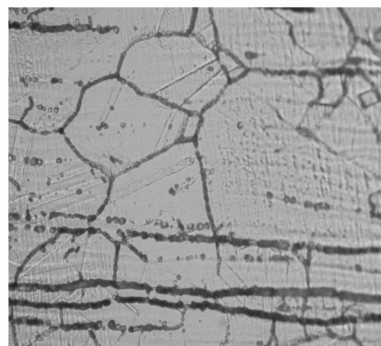
(a) 不锈钢试块 1



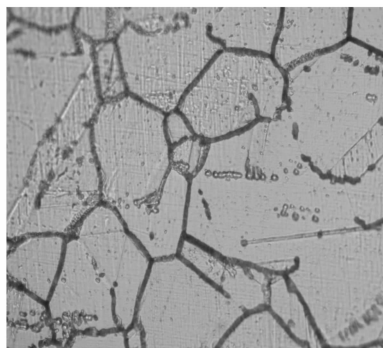
(b) 不锈钢试块 2

图 6 未经过高温回火的不锈钢草酸侵蚀后金相组织(500 倍)

Figure 6 Metallurgical structure of non-tempered stainless steel corroded by oxalic acid (500 times)



(a) 不锈钢试块 1



(b) 不锈钢试块 2

图7 高温回火处理后 304 不锈钢草酸
侵蚀后金相组织(500 倍)

Figure 7 Metallurgical structure of high-
temperature tempered stainless steel(304)
corroded by oxalic acid (500 times)

从草酸侵蚀后的金相组织对比可以看出,高温回火后 304 不锈钢由于析出大量的 σ 相,其抗腐蚀能力有非常明显的下降。

3 结论

文章对冷加工过程中以及不同热处理工艺下的奥氏体不锈钢相变形式进行了验证,并且结合金相分析以及腐蚀试验,对不同相变形式下材料的耐腐蚀性能的变化进行了研究。

在冷加工过程中,由于亚稳态奥氏体不锈钢的不稳定性,会产生应变诱导马氏体。在对试验进行腐蚀实验后,得出马氏体的产生,会使奥氏体不锈钢的耐晶间腐蚀性能略微下降。

在高于固溶温度下对奥氏体不锈钢进行加热,会使奥氏体不锈钢中析出 δ 相铁素体。将含有 δ 相铁素体的奥氏体不锈钢在 500 ~ 900 °C 区间加热时,随着温度的提高,材料中会有更多的 σ 相析出。而观察 σ 相

析出量不同的试样在腐蚀后的金相组织可知,随着 σ 相的析出,材料的抗晶间腐蚀能力有着明显的下降。

因此,在亚稳态奥氏体不锈钢加工过程中,首先应该对原材料的组织状态进行评定,如果原材料含有磁性,则表明其中含有未溶解的 δ 相铁素体。而这种原材料如果在 500 ~ 900 °C 的温度下进行加热,则会析出 σ 相,从而降低材料的抗晶间腐蚀性能。其次,对于强度足够,但是耐腐蚀性要求很高的零件,在进行冷加工时,必须控制其加工时的变形量,以减少加工过程中材料发生马氏体相变,否则材料的耐腐蚀性也会发生一定程度的降低。

参考文献:

- [1] 董红亮. 变形量对 304 奥氏体不锈钢组织和性能的影响[D]. 南京理工大学, 2010:1-59.
- [2] 许淳淳, 张新生, 胡钢, 等. 不锈钢冷加工形变诱发马氏体相变及其腐蚀行为[J]. 材料保护, 2002, 35(3):15-17.
- [3] 石来民, 卢志明, 朱沈瑾. 激光喷丸参数对 304 不锈钢表面性能的影响[J]. 轻工机械, 2015, 33(2):33-36.
- [4] 杨瑞成, 夏渊, 胡天雷, 等. 几种不锈钢的拉伸应变硬化行为[J]. 兰州理工大学学报, 2011, 37(1):5-8.
- [5] 张旺峰, 陈瑜眉, 朱金华. 亚稳态奥氏体不锈钢的硬化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(1):22-25.
- [6] 陈海云, 褚玲爱, 盛水平, 等. 奥氏体不锈钢封头的形变马氏体含量检测与影响因素[J]. 理化检验:物理分册, 2012, 48(12):779-787.
- [7] 金光照, 朴美善. 304 不锈钢封头应力腐蚀开裂失效分析[J]. 热加工工艺, 2011, 40(23):226-228.
- [8] 毛萍莉, 苏国跃, 杨柯. 热处理对 0Cr17Mn14Mo2N 双相不锈钢性能的影响[J]. 材料研究学报, 2002, 16(1):88-92.
- [9] 王楠. 浅谈铁素体含量磁性仪法和计算法的测定[J]. 广州化工, 2012, 40(16):161-163.
- [10] 杜红元, 魏献玲, 胡效军. 亚稳态奥氏体不锈钢封头应力开裂分析[J]. 石油化工设备, 2011, 40(1):103-106.

[信息·简讯]

· 行业简讯 · 第四届全国轻工业机械标准化技术委员会成立大会暨 2015 年年在杭州召开

第四届全国轻工业机械标准化技术委员会(SAC/TC 101)全体委员会议暨 2015 年年会于 7 月 4 ~ 5 日在杭州召开。

中国轻工联合会质量标准部李英处长,中国轻工机械协会理事长、标委会主任委员刘安江,本届标委会委员和各方代表 30 余人出席了会议。

标委会秘书处承担单位——轻工业杭州机电设计研究院党委书记兼常务副院长、标委会副主任委员于宏致欢迎词。李英处长宣读了国家标准化委员会对中国轻工联合会报送的第四届全国轻工业机械标准化技术委员会组成方案的批复,对成功换届表示祝贺。

会上,刘安江主任委员就中国轻工机械行业的现状和发展方向做了报告,李英处长介绍了国务院对标准建设的改革方案。与会代表听取了上届标委会秘书处及标委会在体系建设、标准制修订和标委会组织建设等方面的工作情况。

会议期间,委员们对 2 项行业标准的送审稿进行了审查,提出了多项修改意见。在听取了标准起草单位对送审稿的修改意见后,一致通过了 2 项标准的审核。

(江 杭)