

奥氏体不锈钢的晶间腐蚀

罗宏, 龚敏

四川理工学院 材料与化学工程系, 自贡 643000

摘要:主要介绍了奥氏体不锈钢晶间腐蚀的机理。讨论了C、Cr、P等元素以及冷加工、铸造、焊接、热作成型等热加工方法对晶间腐蚀的影响;降低奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性主要是限制不锈钢中的C和N的含量分别不超过0.03%和0.10%的和进行固溶处理。

关键词:奥氏体不锈钢;晶间腐蚀;综述

中图分类号:TG157 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)05-0357-04

ON INTERGRANULAR CORROSION OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL

LUO Hong, GONG Min

Material and Chemical Engineering Department, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000

ABSTRACT:The mechanisms of intergranular corrosion(IGC)of austenitic stainless steel were introduced. The effects of content of carbon, chromium and nitrogen etc. as well as of cool work, casting, welding etc. on IGC were discussed for austenitic stainless steel. In order to mitigating the susceptibility to IGC, the content of carbon and nitrogen should be limited to 0.03% (maximum) and 0.10% (maximum) respectively, on the other hand, a proper solution heat treating should also be taken.

KEY WORDS:austenitic stainless steel; intergranular corrosion; review

晶间腐蚀(IGC)是一种常见的局部腐蚀,遭受这种腐蚀的不锈钢,表面看来还很光亮,但经不起轻轻敲击便会破碎成细粒。由于晶间腐蚀不易检查,造成设备的突然破坏,所以危害性极大^[1],统计资料认为这类腐蚀约占总腐蚀类型的10.2%^[2]。奥氏体不锈钢是工业中应用最广的不锈钢之一,多半在约427℃~816℃的敏化温度范围内,在特定的腐蚀环境中易发生晶间腐蚀,晶间腐蚀还会加快整体腐蚀,因此,奥氏体不锈钢晶间腐蚀的研究是多年来研究重点。实践表明,合适的固溶处理、稳定化处理、降低碳及杂质元素(例如,硅、磷和氮等)在奥氏体不锈钢晶界的含量、消除或防止热加工或冷加工过程中对材料的影响等,都是降低晶间腐蚀敏感性和防止晶间腐蚀的有效措施^[1,4~19]。

1 晶间腐蚀机理

晶间腐蚀的机理^[1,4~8,14~18],主要有“贫Cr理论”和“晶界杂质选择性溶解理论”等。

C在奥氏体中的饱和溶解度小于0.02%,一般不锈钢的含C量都高于这个数值。当不锈钢从固溶温度冷却下来时,

C处于过饱和,受到敏化处理时,C和Cr形成碳化物(主要为(Cr,Fe)₂₃C₆型)在晶界析出。由于(Cr,Fe)₂₃C₆含Cr量很高,而Cr在奥氏体中扩散速率很低,这样就在晶界两侧形成了贫Cr区,其含Cr量低于12mass%,因而钝化性能与晶粒不同,即晶界区和晶粒本体有了明显的差异,晶粒与晶界构成活态-钝态的微电偶结构,造成晶界腐蚀。

在强氧化性介质(如浓硝酸)中不锈钢也会发生晶间腐蚀,但晶间腐蚀不是发生在经过敏化处理的不锈钢上,而是发生在经固溶处理的不锈钢上。对这类晶间腐蚀显然不能用贫Cr理论来解释,而要用晶界区选择性溶解理论来解释。当晶界上析出了σ相(FeCr金属间化合物),或是有杂质(如磷、硅)偏析,在强氧化性介质中便会发生选择性溶解,从而造成晶间腐蚀。而敏化加热时析出的碳化物有可能使杂质不富集或者程度减轻,从而消除或减少晶间腐蚀倾向。

以前,“贫Cr理论”的主要弱点是缺乏直接证明Cr区的存在,采用电子探针都无法检测,因为贫Cr区太窄,光束的范围超出了贫Cr区的缘故,但现在应用透射电镜薄膜技术已直接观察到了贫Cr区并测得了贫Cr区的宽度和贫化程度。另外,支持贫Cr理论的有利证据是从阳极极化曲线间接的测出了电流密度的数据,不同Cr含量的钢随Cr含量的降低,其临界电流密度和钝化电流密度也相应增加。

对于“晶界杂质选择性溶解理论”,有力的证据是在晶界区用AES分析可以检测到磷、硅的存在,而在晶内却检测不

收稿日期:2005-07-01 初稿;2005-10-21 修改稿

作者简介:罗宏(1970-),男,学士,副教授,主要从事金属材料耐腐蚀性能和表面处理工艺研究。

Tel:13990060079 E-mail:luohong28@163.com

到,这说明晶体内和晶界存在浓度的差异,从而引起晶间腐蚀的发生.但腐蚀刚开始时含磷、硅物质的溶解起诱导作用,而后应力和缝隙的产生加速了晶界的腐蚀,这些过程都缺乏有力的证据.

另外,晶间腐蚀的机理还有“晶界吸附理论”、“亚稳沉淀相理论”等.这些理论,彼此并不矛盾,互为补充.晶间腐蚀的机理的研究十分重要,应充分应用现代检测技术,研究晶间原子结构的改变、断口形貌、化学成分的变化、腐蚀的过程、腐蚀产物的成分以及晶界合金元素的相互影响等,进一步解释晶间腐蚀现象.

2 影响晶间腐蚀的因素

2.1 成分的影响

2.1.1 碳含量 从计算公式^[3] $C_{\text{reff}} = \text{Cr}\% - 0.18 \cdot \text{Ni}\% - 100 \cdot \text{C}\%$ 和大量实验可以看出碳含量是影响奥氏体不锈钢晶间腐蚀最主要的因素.18-8型试验钢的抗晶间腐蚀的能力随着碳含量的降低而提高,防止18-8钢焊接接头在稀盐酸中的晶间腐蚀的最好方法是控制焊缝的碳含量,使C%低于0.08%,最好采用C%低于0.03%的奥氏体不锈钢^[5,6].阮於珍、张振灿等^[7]研究了316型不锈钢的晶间腐蚀性能,试样的热处理制度为:1100℃固溶处理2小时,水冷;300℃回火2小时,空冷;650℃敏化处理2小时,空冷,晶间腐蚀采用GB4334.5-90规范,实验时间为20小时,得出的结论为:316L(C%=0.006%)的抗晶间腐蚀性优于316Ti(C%=0.036%),316Ti优于316(C%=0.042%),可见,随着碳含量的降低,奥氏体不锈钢晶间腐蚀性得到提高.

现在国内外的设备中重要的零部件大多采用超低碳的奥氏体不锈钢,取得了很好的抗晶间腐蚀效果.O.V.Kasparova^[8]用高纯度的不同碳含量的X20H20钢(0.002%P,0.01%Si)在650℃分别敏化处理1h,10h,100h后进行晶间腐蚀实验,得出结论:在同一敏化处理条件下,晶间腐蚀的深度随着碳含量的增加而加深.E.R.HWANG和S.G.KANG^[9]研究了304L和306L超低碳不锈钢在熔化的 $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 盐中分别比304和306具有更好的抗晶间腐蚀性能.

2.1.2 Cr含量 在奥氏体不锈钢中,Cr的含量的增加在低的敏化温度区会加速晶间腐蚀,在高的敏化温度区则会延长产生晶间腐蚀的时间.18Cr-8Ni钢的晶间腐蚀认为在低于550℃是受Cr的扩散控制;高于此温度时,受碳化物的生成速度控制,因此在温度低时低碳不锈钢也易于敏化^[10].

2.1.3 Ni含量 Ni含量的增加降低了C在奥氏体中的溶解度,并促进了碳化物(Cr_{23}C_6)的析出和长大,所以Ni的含量的增加会增加晶间腐蚀敏感性.Ni的影响可以由以下公式计算: $C_{\text{reff}} = \text{Cr}\% - 0.18 \cdot \text{Ni}\% - 100 \cdot \text{C}\%$,316L的 C_{reff} 为11.8%,一般来说,奥氏体不锈钢中Cr的含量应超过11%,如果更低,则会严重降低抗晶间腐蚀的能力^[3].

2.1.4 其它元素含量 (1)Si:不管是作为杂质元素还是作为合金的添加元素,晶间腐蚀主要取决于其在晶界的浓度和分布.一般在晶间腐蚀的区域,Si的含量不超过晶粒本身的

2倍~3倍,贫Cr是造成晶间腐蚀的必要条件.O.V.Kasparova通过实验得出:在沸腾的65%硝酸溶液中,含0.07%C和3.3%Si的X20H20钢,Si和C相互促进,形成 Cr_{23}C_6 型的含硅的碳化铬,成为晶界的第二相粒子,产生晶间腐蚀,如果在此条件下,没有晶界的贫Cr,固溶处理和敏化处理的腐蚀速率是接近的^[8].

(2)N:总的来说,N的含量最好控制在0.10%以下,可以降低晶间腐蚀的敏感性.但有的文献认为^[6],对于含Nb的不锈钢中含有0.002%N可形成稳定性极高的NbN和NbC,在钢冷凝中优先形成高度弥散的晶核,细化晶粒,增强了C和N与基体的结合能力,降低C含量,既增强抗晶间腐蚀的能力,又增加了钢的强度和韧性.但在含Ti和Nb的不锈钢中,加入量应严格控制,否则Ti和Nb会与N结合生成NbN或TiN,从而失去固溶碳的作用.热等静压成型的316L不锈钢试样在1200℃进行固溶处理,N的加入对于抗晶间腐蚀的能力有积极的影响,固溶处理的温度十分重要,如果在1050℃进行固溶处理,将大大降低其抗晶间腐蚀的能力,若分别加入0.1%和0.23%的N,在500℃和900℃分别进行时效处理,结果N的加入会延迟晶间腐蚀^[19].

(3)Nb和Ti:这些稳定性元素的加入,能够部分抑制碳化物的形成,减轻贫Cr,从而提高抗晶间腐蚀的能力^[1,6,7],但需要注意的是,在强氧化性介质(如硝酸)中反而有害,因为生成的TiC易被溶解.

(4)Mo:含Mo钢由于在晶界上析出了 σ 相而易产生晶间腐蚀.

(5)P和S:P在晶界的分布情况主要取决于合金的成分和热处理条件,对晶间腐蚀的作用研究不多.普遍认为作为杂质元素,易形成第二相,发生选择性腐蚀^[6,16].

(6)B:文献报道结果不一致,有的认为它影响晶界碳化物(Cr_{23}C_6)和中间相的形成速度,有的发现在晶界出现碳化硼,会减低晶间腐蚀敏感性,有待于进一步研究.

(7)Sn、Pb等:这些钢中的低熔点微量有害元素的存在会在晶界形成低熔点共晶体,降低晶界的强度,应严格控制,降低到最低水平.

2.2 晶粒尺寸的影响

A.DI Schino和J.M.Kenney^[17]研究了AISI 304(0.035%C)和HN(0.0375C,0.37%N)钢的晶粒尺寸对抗晶间腐蚀的能力的影响,测试了AISI 304和HN钢在沸腾的 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{FeSO}_4$ (Streicher溶液)的晶间腐蚀速率,结果显示,随着晶粒尺寸的减小,晶间腐蚀速率降低.因为晶粒越大,单位体积的晶界面积越大,形成Cr的碳化物越多,贫Cr越严重,因而晶间腐蚀速率更大.AISI 304和HN钢的抗晶间腐蚀能力相当,因为这两种钢的C含量相当,再次证明了碳的含量是影响晶间腐蚀最主要因素.

另外,晶界的形貌也会影响奥氏体不锈钢的晶间腐蚀敏感性.

3 材料冷、热加工过程对晶间腐蚀的影响及控制措施

3.1 铸造

奥氏体不锈钢铸件的抗晶间腐蚀能力一般比轧制的型材和锻件差,主要是在铸造过程中易产生气孔、夹杂、偏析等缺陷,铸件在冷却过程中会经过一段敏化温度区,铸件又不适宜进行固溶处理,所以发生晶间腐蚀的可能性比轧制的型材和锻件大^[4],减少在敏化温度范围的停留时间,优化铸造工艺设计,尽量减少气孔、夹杂、偏析等缺陷,才可能降低晶间腐蚀的敏感性。

3.2 热作成型

热作成型工艺包括锻造、热压、热卷等工艺,通过这些方式成型的零部件,一定要注意加热温度的选择,综合塑性变形、敏化温度及高温氧化等方面的考虑来选择加热温度,特别要较少在敏化温度范围的停留时间,以降低晶间腐蚀的敏感性.实践证明,进行固溶处理和表面酸洗钝化是降低热作成型的奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性的有效措施。

3.3 焊接

大多数化工容器都是通过冷、热作加工后焊接而成,由于焊接的温度相当高,在焊接接头中会产生一些不良组织,不但严重降低接头的机械性能,而且还会在热影响区发生晶间腐蚀,熔合线附近的刀状腐蚀就是常见的晶间腐蚀的变种,刀状腐蚀发生的区域正是奥氏体不锈钢敏化温度范围(450℃~850℃),焊接后进行1050℃~1100℃固溶处理和稳定化处理可以降低焊接件晶间腐蚀敏感性^[2],但对于大型的焊接件要进行固溶处理在设备上有一定的难度。

防止焊接的晶间腐蚀还要加强焊接工艺的管理,奥氏体不锈钢在焊接时,应减小线能量,通过提高焊接速度来降低电流,以维持较低的线能量.对于填充量较大的焊缝,可采用小电流、快速焊、多层、多道的方法,每焊接完一(道)层都要加强冷却,一般控制层间温度在150℃左右。

3.4 机械加工及冷作

机械零件在冷加工和冷作过程中,由于冷却不够和散热不好,易造成局部的温度升高,如果正好处于不锈钢的敏化温度范围,就会增加不锈钢晶间腐蚀敏感性,18Cr-9Ni不锈钢在25%的冷变形条件下,当C%大于0.04%时会加速敏化^[10].解决的方法主要是保证足够的冷却能力。

4 晶间腐蚀敏感性的评价

晶间腐蚀敏感性的评价具有十分重要的实际意义,国家标准GB4334-2003规定有“不锈钢10%草酸浸蚀实验方法”等五种不锈钢晶间腐蚀实验方法来评定不锈钢晶间腐蚀的敏感性,与日本、美国等发达国家的相关标准比较,水平相当.由于晶间腐蚀实验方法很多,最重要的如何确定哪一种不锈钢最合适什么样的腐蚀环境,确定最可靠的检验方法.ASTM A262标准测试了奥氏体不锈钢在不同的腐蚀环境下

晶间腐蚀的敏感性;余家康,曹楚南等^[12]用光电化学微区成像技术和共振拉曼光谱方法,评价敏化不锈钢的晶间腐蚀敏感性,指出1Cr18Ni9Ti敏化时间较长时具有较大的晶间腐蚀敏感性;陈范才,高中平等^[13]研制了不锈钢晶间腐蚀检测仪,用电化学动电位再活化方法(EPR法)对经过敏化处理(650℃/2h,空冷)的304、304L、316L、321不锈钢进行了测试,分别测量出 i_r/i_a 的值,304L、316L、321的值小于1%,不具有晶间腐蚀敏感性,304的值大于10%,具有严重的晶间腐蚀行敏感性;黄峻、刘小光等^[2]用EPR法研究了奥氏体不锈钢在 $H_2SO_4 + Na_2S_4O_6$ 溶液中钝化区回扫电位、扫描速度、溶液温度、溶液浓度等因素对测试灵敏度的影响,确定了AISI304、316系列不锈钢在此溶液中的最佳实验条件,研究表明:采用 $Na_2S_4O_6$ 作为活化剂的EPR法是一种快速、定量、非破坏性的评价奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性的方法。

主要有现场挂片、模拟实验和加速实验三类方法,另外还有金相法、弯曲法、电阻法等测试评价方法^[10]。

目前,对于实际环境的晶间腐蚀的敏感性的定性、定量评价方面的研究还较少.主要应从研究晶界成分与晶粒的差别、晶界的性质、晶界的原子结构、杂质的分布等方面着手,研究这些因素对晶间腐蚀敏感性的影响。

5 结语

1. 奥氏体不锈钢晶间腐蚀的机理主要有“贫Cr理论”和“晶界杂质选择性溶解理论”。

2. C的含量是影响奥氏体不锈钢晶间腐蚀的最主要因素,不锈钢中的C的含量小于0.03%,晶间腐蚀敏感性大大降低,其敏感性随C含量的增加而增加。

3. 采用超低碳的不锈钢时,减少钢中杂质的含量和固溶处理是控制奥氏体不锈钢晶间腐蚀的主要的、最有效的措施。

4. 对晶间腐蚀的敏感性的评价主要的方法有光电化学微区成像技术和共振拉曼光谱方法、EPR法等,这些方法具有较高的灵敏度。

5. 研究晶界成分、结构、碳化物的分布等对晶间腐蚀敏感性的影响,采用电化学、能谱分析、物理化学相分析方法研究其定量关系,对于防止晶间腐蚀具有重要意义。

参考文献:

- [1] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984, 156.
- [2] 黄峻、刘小光等. 电化学动电位再活化法评定不锈钢晶间腐蚀敏感性的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, (4): 242.
- [3] F J Torres ect. Corrosion behavior of sensitized duplex stainless steel[J]. Bio-Medical Materials and Engineering, 1998, (8): 25.
- [4] 李俊梅. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀及保护[J]. 磷肥与复肥, 1999, (3): 73.
- [5] 周爱德. 18-8钢在稀盐酸中的晶间腐蚀分析及对策[J].

- 齐鲁石油化工, 2003, 31(1): 51.
- [6] 王荣滨. 18-8 型奥氏体不锈钢的晶间腐蚀[J]. 上海钢研, 2003, (2): 19.
- [7] 阮於珍, 张振灿等. 316 型不锈钢的晶间腐蚀性能[J]. 物理测试, 2000, (6): 4.
- [8] O V Kasparova. Peculiarities of intergranular corrosion of silicon-containing austenitic stainless steel[J]. Protection of Metals, 2004, (5): 425.
- [9] E R Hwang, S G Kang. Intergranular corrosion of stainless steel in molten carbonate salt[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, (16): 1387.
- [10] 张德康. 不锈钢局部腐蚀[M]. 北京: 科学出版社, 1982, 1.
- [11] 朱龙英. 不锈钢材料酸溶液中耐蚀性的研究[J]. 钢铁研究, 2003, (2): 45.
- [12] 余家康, 曹楚南等. 光电化学微区成像技术和共振拉曼光谱方法评价敏化不锈钢的晶间腐敏感性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(2): 153.
- [13] 陈范才, 高中平等. 不锈钢的晶间腐蚀检测仪的研制[J]. 计算机与应用化学, 2001, 18(5): 434.
- [14] 丁训慎. 核电站蒸汽发生器传热管二次侧晶间腐蚀和晶间应力腐蚀及防护[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(10): 441.
- [15] 潘莹, 宋维. 敏化奥氏体不锈钢的晶间腐蚀研究[J]. 青岛化工学院学报, 1998, 19(4): 369.
- [16] O V Kasparova. Intergranular corrosion of nickel alloys (Review)[J]. Protection of Metals, 2000, 36(6): 524.
- [17] A DI Schino, J M Kenney. Effect of grain size on the corrosion resistance of a high nitrogen-low nickel austenitic steel[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, (21): 1969.
- [18] S Frangini. Corrosion behavior of AISI 316L stainless steel and ODS FeAl aluminide in eutectic $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ molten carbonates under flowing $\text{CO}_2\text{-O}_2$ gas mixtures[J]. Oxidation of Metals, 2000, 53(1/2): 139.
- [19] R Abdel-Karim, I Elmahallawi, K El-Menshawy. Microstructure and corrosion properties of nitrogen stainless steel 316L produced by hiping[J]. Powder Metallurgy, 2004, 47(1): 43.

《稀有金属快报》征订启事

《稀有金属快报》是西北有色金属研究院主办的集稀有金属领域产学研为一体的综合性技术类期刊。坚持以广、快、精、准的原则, 全面报道稀有金属领域的最新研究成果、科研和生产现状、市场行情与行业动态等, 贴近企业、贴近市场, 是稀有金属行业管理、决策、科研、生产、设计、制造、使用、销售、采购和研究院所以及大专院校不可或缺的读物。

《稀有金属快报》(月刊)国内外公开发行, 每月 28 日出版。国内定价每册 10 元, 全年 120 元。邮发代号: 52-281 国际标准刊号: ISSN1008-5939 国内统一刊号: CN61-1348/TG 广告经营许可证号: 6100004000126

◆主要栏目: 综合评述、市场分析与预测、研发与应用、国外工艺技术集锦、国内外行业动态、企业之星、管理方略、供求信息等。

◆订阅办法: 请到当地邮政局订阅或随时向本刊编辑部订阅

欢迎订阅! 欢迎惠登广告!

银行转账:

户名: 西安莱特信息工程有限公司
 开户行: 招商银行西安分行城北支行
 账号: 6880732910001

联系方式:

地址: 西安市未央路 96 号《稀有金属快报》编辑部
 邮编: 710016 电话: 029-86224484
 传真: 029-86279984 E-mail: rml@c-nin.com