

## 430 铁素体不锈钢晶间腐蚀敏感性评测方法及影响因素

邵泽斌<sup>1,2</sup> 陈海涛<sup>2</sup> 郎宇平<sup>2</sup> 朱心昆<sup>1</sup>

(1 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2 钢铁研究总院结构材料研究所, 北京 100081)

**摘要** 采用双环-电化学(DL-EPR)法评价了热轧和退火 430 铁素体不锈钢(0.038C, 16.83Cr)的晶间腐蚀敏感性。确定了一种适合的试验参数, 试验溶液为 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.001 mol/L KSCN + 0.01 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 扫描速率为正扫 5.0 mV/s, 反扫 1.67 mV/s, 当 *Ra* 值(反扫电流 *I<sub>r</sub>*/正扫电流 *I<sub>a</sub>*)越高, 晶间腐蚀敏感性越严重。试验结果表明, 热轧后的 430 铁素体不锈钢存在明显的晶间腐蚀敏感性, 空冷试样的 *Ra* 值比水冷的高; 经过 750~850 °C 10 min 退火处理能够有效减轻和消除热轧 430 铁素体不锈钢晶间腐蚀敏感性。

**关键词** 双环-电化学(DL-EPR)法 晶间腐蚀 铁素体不锈钢

## Evaluation Method and Effective Factor on Intergranular Corrosion Susceptibility of 430 Ferrite Stainless Steel

Shao Zebin<sup>1,2</sup>, Chen Haitao<sup>2</sup>, Lang Yupin<sup>2</sup> and Zhu Xinkun<sup>1</sup>

(1 Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093; 2 Institute for Structure Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

**Abstract** A double loop-electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) method is used to evaluate the intergranular corrosion (IGC) susceptibility of hot rolled and annealed 430 ferrite stainless steel (0.038% C, 16.83% Cr). A suitable test parameter- in test solution 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.001 mol/L KSCN + 0.10 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with anodic potential scanning rate 5.0 mV/s and reverse potential scanning rate 1.67 mV/s is determined, and the more large the value *Ra* (reverse scanning current *I<sub>r</sub>* / anodic scanning current *I<sub>a</sub>*) the more serious the intergranular corrosion susceptibility of steel. Test results show that the hot rolled 430 ferritic stainless steel has obvious intergranular corrosion susceptibility and the *Ra* value of the sample air-cooled after rolling is larger than that of the sample water-cooled after rolling; with annealed treatment at 750~850 °C for 10 min the intergranular corrosion susceptibility of hot rolled 430 ferrite stainless steel is effectively reduced and eliminated.

**Material Index** DL-EPR Method, Intergranular Corrosion, Ferrite Stainless Steel

20 世纪 80 年代以来,改进的双环-电化学生动电位再活化(Double Loop-Electrochemical Potentiokinetic Reactivation, DL-EPR)法更加广泛地用于不锈钢的晶间腐蚀检测。以阳极极化曲线上第 2 次活化峰对应的电流密度作为敏化程度的判据被广泛的研究和认可<sup>[1]</sup>。而对于铁素体不锈钢的晶间腐蚀检测, SIDHOM 等也做了大量的研究<sup>[2]</sup>,但是对于 DL-EPR 法检测铁素体不锈钢的晶间腐蚀尚未有统一的参考和标准。

热轧后退火可以提高铁素体不锈钢塑性,调整晶粒度,使碳化物均匀扩散从而降低晶间腐蚀敏感性。近年来连续退火生产线已经得到了逐步的重视和应用,因其退火时间短,生产效率高,也降低了生产成本<sup>[3]</sup>。

本文通过 DL-EPR 法对 430 铁素体不锈钢的晶间腐蚀敏感性进行了检测,建立了一种 DL-EPR 检测方法。并研究了该钢热轧后的晶间腐蚀敏感性,及短时退火对晶间腐蚀敏感性的影响。

### 1 试验材料和方法

#### 1.1 试验材料

试验所用材料为国内生产的 430 铁素体不锈钢板材,其主要成分见表 1。

表 1 430 铁素体不锈钢的主要化学成分/%

Table 1 Main chemical composition of 430 ferrite stainless steel / %

C	Cr	Mn	Si	P	S
0.038	16.83	0.47	0.53	0.030	0.004

该不锈钢采用 3 步法(电弧炉 + 顶底复吹转炉 K-OBM-S + 二次精炼 VOD)进行冶炼,通过板坯连铸后,在连续的热轧生产线上进行生产。热轧板的出厂规格为(mm)1 500 × 2 000,厚度由 1 mm 至 16 mm 不等。

#### 1.2 晶间腐蚀的检测

EPR 法是测量并分析试样在特定的电解液中

的再极化曲线来研究不锈钢的晶间腐蚀敏感性<sup>[4]</sup>。实验开始时从自然电位  $E_{\text{corr}}$  扫描至一个电压(如 0.8 V),这个过程称为正扫,整个试样表面在此过程中发生钝化,极化曲线上出现一个大的活化峰。之后,再控制电极的点位从钝化区回扫至活化区,这个过程称为反扫。由于贫铬区形成的钝化膜并不完整,而且再钝化能力很差,在腐蚀剂(如硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )和去极化剂(如硫氰化钾 KSCN)的联合作用下,贫铬区的钝化膜遭破坏而导致贫铬区的选择性溶解。在极化曲线上,表现为一个小的再活化峰。这个峰的大小与贫铬区的溶解量有关,因此表征再活化峰大小的特征参数,例如再活化峰峰值电流  $I_r$ 、再活化电量  $Q_r$ 、电流比  $I_r/I_a$  等多种数据,实际上就反映了晶间腐蚀敏感性程度<sup>[5-6]</sup>。

目前常用反扫电流  $I_r$  与正扫电流  $I_a$  的比值  $Ra$  作为晶间腐蚀敏感性的判据( $Ra = I_r/I_a \times 100\%$ ),  $Ra$  值越高,晶间腐蚀敏感性越严重。

DL-EPR 试验的试样尺寸为 (mm)  $10 \times 10 \times 3.5$ 。为避免缝隙腐蚀的发生,用冷镶料和油漆对试样进行了密封处理。根据美国的电化学试验标准<sup>[7-8]</sup>,采用 CMS100 型电化学测试系统[带有高密度的石墨辅助电极和饱和甘汞参比电极(SCE)的五口颈瓶和 GSY-II 型不锈钢电热恒温水浴槽<sup>[9]</sup>]进行试验。所用的试验溶液为 0.05 ~ 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.001 ~ 0.01 mol/L KSCN,扫描速率 1 ~ 5 mV/s,溶液恒温在  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,测试前和实验过程中保持对溶液连续通高纯氮气以除氧。

### 1.3 热轧和短暂退火试验

430 铁素体不锈钢的热轧试样从 12 mm 厚热轧板上取样,尺寸为 (mm)  $250 \times 30 \times 12$ ,加热到  $1100^\circ\text{C}$  后保温 30 min,空冷至轧制温度,经过中间试验线小型轧机进行两道次的轧制到 4.0 mm 左右厚度,之后水冷或空冷,试验流程工艺如图 1。

热轧后试样在高温箱式电阻炉(炉膛尺寸/mm:  $300 \times 200 \times 120$ , 5 kW)进行  $450 \sim 850^\circ\text{C} \times 10$  min 退火,炉冷。

热轧和短暂退火试验完成后,用 DL-EPR 法检测试样的晶间腐蚀敏感性。

## 2 实验结果和分析

### 2.1 DL-EPR 试验参数的确定

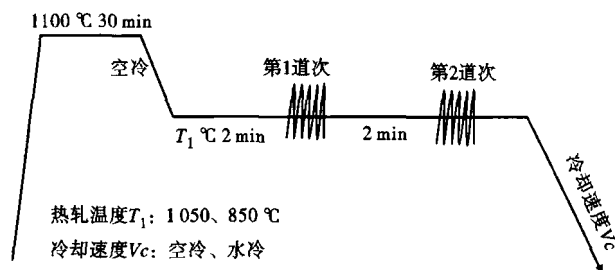


图 1 430 铁素体不锈钢的热轧工艺

Fig. 1 Hot rolling process of 430 ferrite stainless steel

按照奥氏体不锈钢 EPR 试验标准配置的溶液 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.01 mol/L KSCN 对 430 铁素体不锈钢进行试验后的效果并不理想,如图 2(a),试样表面发黑,整体腐蚀相当严重,很难区分出晶界,也无法确立晶界处腐蚀的敏感性。因此腐蚀剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度应调整降低,而去极化剂 KSCN 对贫铬区的腐蚀性比较敏感<sup>[10]</sup>,相应的 KSCN 浓度也相应下调。最终确定的溶液配置为 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.001 mol/L KSCN,同时为了保证溶液的导电性,还在溶液中加入适量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。在此浓度下进行的 DL-EPR 试验试样表面如图 2(b),可以看出晶界处区别性腐蚀明显,基体并未腐蚀,达到了 EPR 试验的区别标准。

确定的扫描速率为,正扫 5 mV/s,反扫 1.67 mV/s,在此速率下,既能保证正扫时整个试样不被过分腐蚀,也能保证反扫时贫铬区的区别性腐蚀程度。图 3(a)是在此试验条件下进行的 DL-EPR 试验曲线。在实验后的试样表面,可以清楚观察到晶间腐蚀现象,晶界处呈沟壑状腐蚀,如图 3(b)。

### 2.2 热轧时的晶间腐蚀敏感性

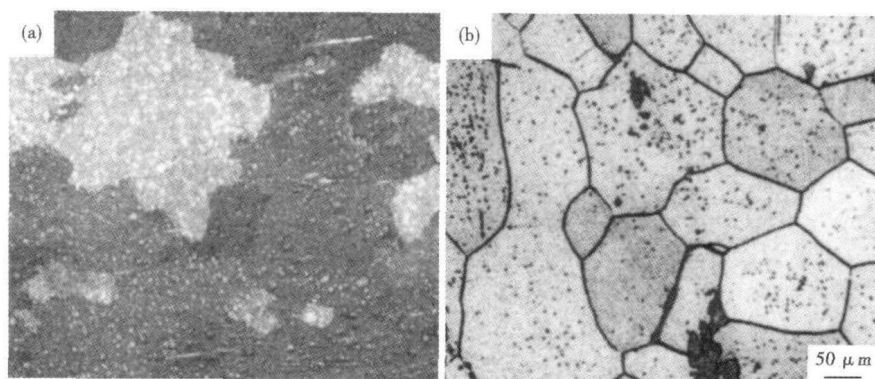


图 2 溶液浓度对 DL-EPR 实验后 430 铁素体不锈钢表面形貌的影响:(a) 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.01 mol/L KSCN;(b) 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.001 mol/L KSCN

Fig. 2 Effect of solution ingredient on morphology of surface of 430 ferrite stainless steel after DL-EPR test: (a) 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.01 mol/L KSCN; (b) 0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.001 mol/L KSCN

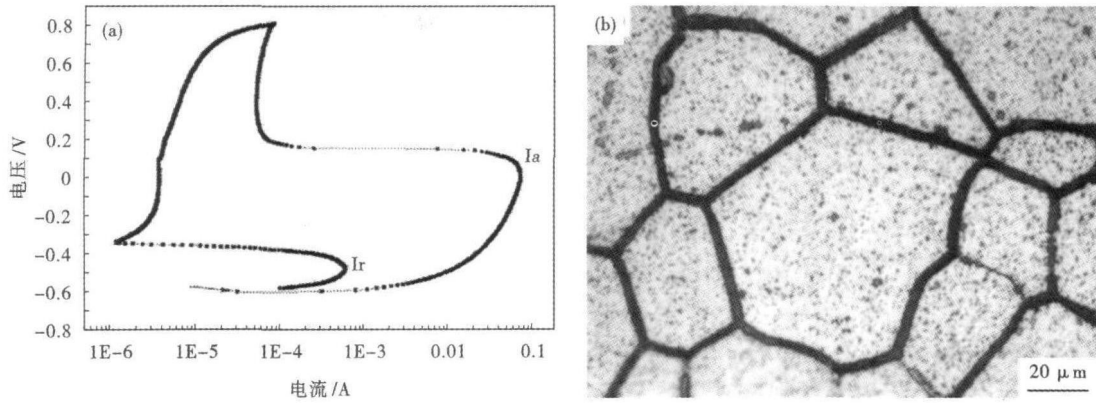


图3 430 铁素体不锈钢的 DL-EPR 试验曲线(a)和 DL-EPR 试验后的晶间腐蚀形貌(b)

Fig.3 DL-EPR test curves (a) and intergranular corrosion morphology (b) of 430 ferrite stainless steel after DL-EPR test

表2中水冷试样的  $Ra$  值在23%左右,空冷试样的  $Ra$  值在30%左右,热轧温度对  $Ra$  值没有太大影响。

图4是1050℃空冷和水冷试样 DL-EPR 试验后的表面形貌对比。试样表面均出现了明显的晶间腐蚀现象,晶界处腐蚀明显,呈沟壑状,宽度在5~7 μm。残余马氏体周围与铁素体的晶界腐蚀明显,空冷试样的腐蚀程度比水冷试样要严重。

铁素体不锈钢的晶间腐蚀一般出现在高于900~950℃加热或焊后,甚至在水淬等急冷条件下也无法避免。

根据奥氏体和铁素体的晶体结构<sup>[11]</sup>和C、N在铁素体中的固溶度积公式<sup>[12-13]</sup>,可以得到在600℃时,钢中C、N的平衡固溶度仅为0.0028、0.0011。因此在热加工的冷却过程中,铁素体中的C、N更容易析出,形成高铬的碳氮化物。而晶界处的界面能低,是高扩散通道,碳氮化物通常优先在晶界处析出,形成基体晶界附近的贫铬区从而导致晶间腐蚀的产生。

通过试验可以看出,经过热轧后的430铁素体不锈钢存在晶间腐蚀敏感性,其中空冷的  $Ra$  值比水冷的高,敏感性也更严重;而热轧温度对  $Ra$  值的影响不大。

### 2.3 短暂退火对晶间腐蚀敏感性的影响

热轧后经过450~850℃10min,随炉缓冷的短暂退火处理后,试样 DL-EPR 试验结果如图5(a)。试验结果表明,当退火温度在450~600℃时,试样

表2 热轧430铁素体不锈钢的 DL-EPR 试验结果

Table 2 DL-EPR test results of hot rolled 430 ferrite stainless steel

试样编号	热轧温度/℃	处理方式	EPR 试验温度/℃	开路电位 $V_s/V$	$I_a/ (A \cdot cm^{-2})$	$I_r/ (A \cdot cm^{-2})$	$Ra(I_r/I_a)/\%$
1	1050	空冷	30.0	-0.618	0.066	0.018	26.61
2	1050	水冷	29.9	-0.613	0.063	0.014	23.28
3	850	空冷	30.9	-0.612	0.066	0.021	31.60
4	850	水冷	30.2	-0.614	0.064	0.015	22.81

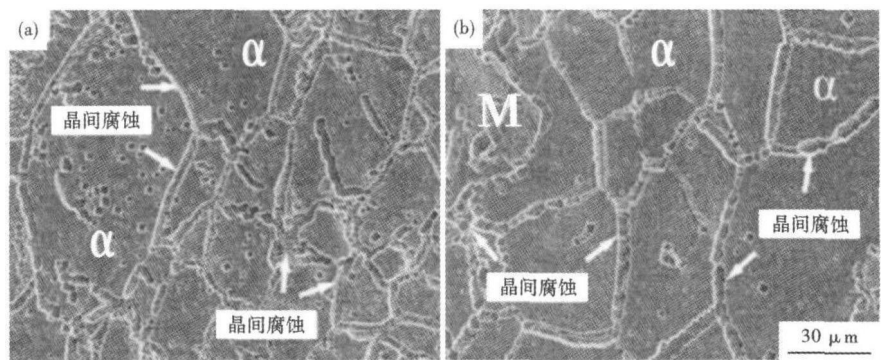


图4 热轧430铁素体不锈钢 DL-EPR 试验后的表面形貌,SEM,热轧后(a)空冷;(b)水冷  
Fig.4 Surface morphology of hot rolled 430 ferrite stainless steel after DL-EPR test, SEM, after rolling air cooling (a); water cooling (b)

的  $Ra$  值与热轧后相比基本没有变化,均在25%~30%,并且保持了空冷试样稍高于水冷试样的趋势;在650~700℃时,  $Ra$  值开始出现下降的趋势,但是晶间腐蚀敏感性仍然存在;当温度达到750℃及以上时,  $Ra$  值明显降低至5%左右,其中800℃的  $Ra$  值仅为1.70%和1.32%。此时试样基本没有晶间腐蚀敏感性,试样表面形貌如图5(b),对比之前的图4可以看出,经过短暂退火后的试样表面腐蚀很轻,晶界处没有明显腐蚀痕迹,钢的晶间腐蚀敏感性得到了明显的改善。

从碳含量0.05%的Cr17(430)铁素体不锈钢和18-8型Cr-Ni奥氏体不锈钢碳化物沉淀与晶间腐蚀

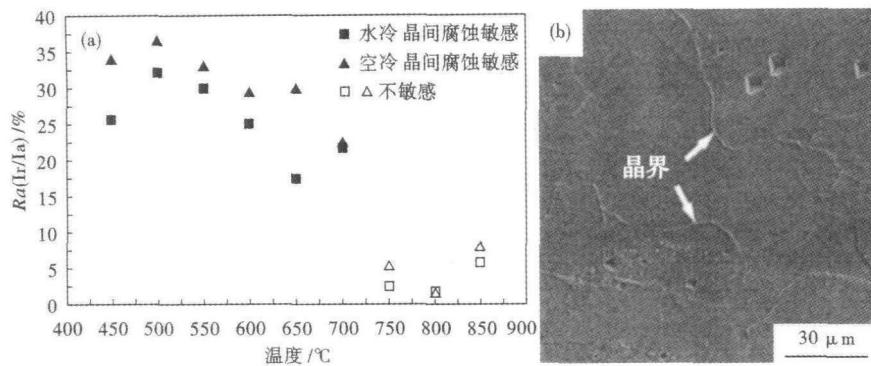


图5 (a)退火温度(10 min)对热轧430铁素体不锈钢Ra值的影响;(b)800 °C 10 min退火热轧430铁素体不锈钢DL-EPR试验后表面形貌

Fig.5 (a) Effect of annealing temperature (for 10 min) on Ra value of hot rolled 430 ferrite stainless steel; (b) Morphology of surface of hot rolled 430 ferrite stainless steel annealed at 800 °C for 10 min; after DL-EPR test

的温度-时间曲线对比<sup>[14]</sup>可以看出,铁素体不锈钢的晶间腐蚀敏感性比奥氏体不锈钢更高,鼻尖温度在650~700 °C,并且在很短的时间内就有M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>析出,因此往往水冷都无法避免;而18-8型奥氏体不锈钢中的M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>要保温1 h以上才会析出。因而奥氏体不锈钢一般采用固溶处理来避免晶间腐蚀的产生,而铁素体不锈钢则在750~850 °C进行退火处

理,此时铁素体中的Cr仍有足够速度向晶界处扩散并使贫铬区的贫铬化程度降低和消失。

### 3 结论

(1)DL-EPR能够评价430铁素体不锈钢的晶间腐蚀敏感性;一种适合的试验溶液为0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.001 mol/L KSCN + 0.10 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,扫描速率正扫5.0 mV/s,反扫1.67 mV/s。

(2)热轧后的430铁素体不锈钢存在晶间腐蚀敏感性,空冷试样的Ra值比水冷的高,晶间腐蚀敏感性也更为严重;而热轧温度对Ra值的影响不大。

(3)经过750~850 °C短暂退火处理能够有效减轻和消除430铁素体不锈钢热轧时产生的晶间腐蚀敏感性。

国家科技支撑计划资助(2007BAE51B01)

### 参考文献

- Majidi A P, Streicher M A. The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels[J]. Corrosion, 1984, 40(11): 584-592.
- Amadou S H, Braham C. Evaluation by the Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test of Aged Ferritic Stainless Steel Intergranular Corrosion Susceptibility[J]. Metallurgical and Materials Transactions a, 2010, 41A(12): 3136-3150.
- Jha P B, Singh C D. Process Technology for the Continuous Hot Band Annealing of 17% Cr Ferritic Stainless Steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2002, 2(11): 180-186.
- Kima J, Yeong H, Uhmb H S, et al. Intergranular Corrosion of Ti-stabilized 11wt% CR Ferritic Stainless Steel for Automotive Exhaust Systems[J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2716-2723.
- 高中平, 陈范才, 赵常就. 动电位再活化法评价晶间腐蚀敏感性的各种判据[J]. 四川化工与腐蚀控制, 1999, 2(3): 40-44.
- 查小琴, 邵军. 不锈钢晶间腐蚀测试方法[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(3): 60-65.
- Anon, ASTM G5-94 (2004). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements[S]. 2004
- Anon, ASTM G108-94 (2004). Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (epr) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels[S]. 1999
- 金维松, 郎宇平, 荣凡. EPR法评价奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(1): 54-59.
- Deng Bo, Jiang Yi-ming, Xu Ju-liang, et al. Application of the Modified Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Method to Detect Susceptibility to Intergranular Corrosion of a Newly Developed Lean Duplex Stainless Steel LDX2101 [J]. Corrosion Science, 2010, 52(3): 969-977.
- 余永宁. 金属学原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000: 79.
- 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006: 136.
- Chipman J. Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-C System [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1972, 3(1): 55-64.
- 陆世英, 张廷凯, 杨长强, 等. 不锈钢[M]. 北京:原子能出版社, 1995: 102.

邵泽斌(1987-),男,硕士研究生,2008年太原理工大学毕业,铁素体不锈钢研究。

收稿日期:2012-03-21

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2013 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅 定价:16.00 元/期 96.00 元/年 邮编:435001