

固溶温度对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢 组织和耐点腐蚀的影响

姜 越 黎士强 张 月 祖红梅

(哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

摘 要 通过显微组织分析、动电位极化曲线和均匀腐蚀全浸试验研究了 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢固溶温度 1 050 ~ 1 150 °C 对该钢组织和人工海水中的耐蚀性的影响。结果表明, 固溶温度影响马氏体时效不锈钢的组织均匀性和晶粒尺寸, 进而影响该钢的抗点腐蚀能力; 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢适宜的固溶温度为 1 100 °C, 经 1 100 °C 1 h 固溶处理后, 其年腐蚀速率仅为 1.09 μm/a, 击穿电位为 300 mV。

关键词 马氏体时效不锈钢 00Cr13Ni7Co5Mo4W 固溶温度 组织 人工海水 点腐蚀

Effect of Solid-Solution-Treated Temperature on Structure and Pitting Corrosion Resistance of Maraging Stainless Steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W

Jiang Yue, Li Shiqiang, Zhang Yue and Zu Hongmei

(College of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

Abstract The effect of solid-solution-treated temperature 1 050 ~ 1 150 °C on structure and corrosion resistance in artificial seawater of maraging steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W has been studied by analysis on microstructure, using potentiodynamic polarization curves and uniform corrosion immersion testing. Results show that the solid-solution-treated temperature influences uniformity of structure and grain size of the maraging stainless steel, and then influences the pitting corrosion resistance of steel; the suitable solid-solution-treated temperature of the maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W is 1 100 °C, and the annual corrosion rate of the maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W solid-solution-treated at 1 100 °C for 1 h is only 1.09 μm/a, and the breakdown voltage is 300 mV.

Material Index Maraging Stainless Steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W, Solid-Solution-Treated Temperature, Structure, Artificial Seawater, Pitting Corrosion

马氏体时效不锈钢固溶处理的目的是消除成分的不均匀性, 使钢中的强化合金元素充分溶解到奥氏体中, 冷却后得到过饱和马氏体, 为后续时效过程中析出强化相做好准备^[1-2]。

1 试验材料和方法

试验用料 (/%: 0.007C, 13.23Cr, 7.02Ni, 5.06Co, 3.72Mo, 0.96W) 采用工业纯 Fe, 电解纯度的 Cr、Co、Mo、W 等, 经过 25 kg 真空感应熔炼而成, 钢锭重 10 kg。钢锭在 1 250 °C 均匀化处理 3 h 后, 再加热至 1 200 °C 1 h 后锻造成 55 mm × 55 mm 的方坯, 热轧成 3 mm × 60 mm 带材, 然后使用 10 kW 高温箱式炉, 进行 1 050 °C 1 h、1 100 °C 1 h、1 150 °C 1 h, 水冷的固溶处理。

用 15% CrO₃ 水溶液电解腐蚀, 在 PMG3 OLYMPUS 金相显微镜下进行金相组织观察, 显微组织观察在 PHILIPS CM12 透射电镜上进行, 试样在 -40 °C 电解双喷减薄, 电解液为 15% 高氯酸酒精溶液。腐

蚀形貌采用 FEI Sirion 扫描电子显微镜观察。

电化学测试所用仪器为 Model 273 型恒电位仪, 试验采用标准三电极体系; 辅助电极采用铂电极, 参比电极采用饱和甘汞电极, 研究电极为经不同工艺热处理的不锈钢试样。试验介质为 3.15% NaCl 水溶液。实验以腐蚀电位 -200 mV 开始, 极化时电位的扫描速度为 20 mV/min, 当阳极电流达到 1 000 μA/cm² 时实验结束。

均匀腐蚀全浸实验试样规格为 Φ30 mm × 2 mm 圆片, 试验介质为人工海水, 化学成分见表 1。

腐蚀速率的计算公式见式(1):

表 1 人工海水化学成分/(g · L⁻¹)
Table 1 Ingredient of artificial seawater / (g · L⁻¹)

化合物	浓度	化合物	浓度
NaCl	24.53	NaHCO ₃	0.201
MgCl ₂	5.20	KBr	0.101
Na ₂ SO ₄	4.09	H ₃ BO ₃	0.027
CaCl ₂	1.16	SrCl ₂	0.025
KCl	0.695	NaF	0.003

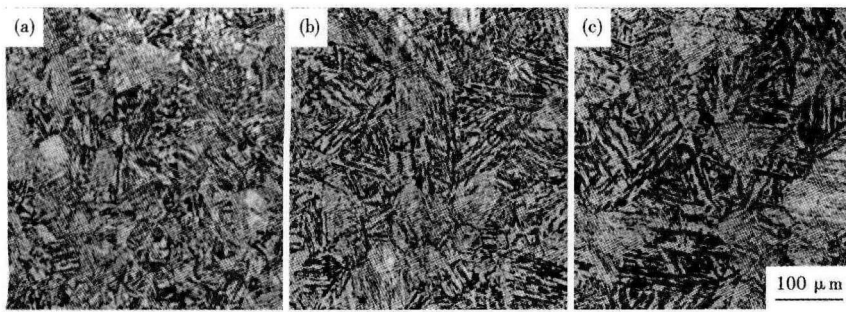


图1 固溶温度处理(a)1050 °C,(b)1100 °C,(c)1150 °C对00Cr13Ni7Co5Mo4W马氏体时效不锈钢的组织形貌的影响

Fig.1 Effect of solid-solution-treated temperature (a) 1050 °C, (b) 1100 °C and (c) 1150 °C on structure morphology of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W

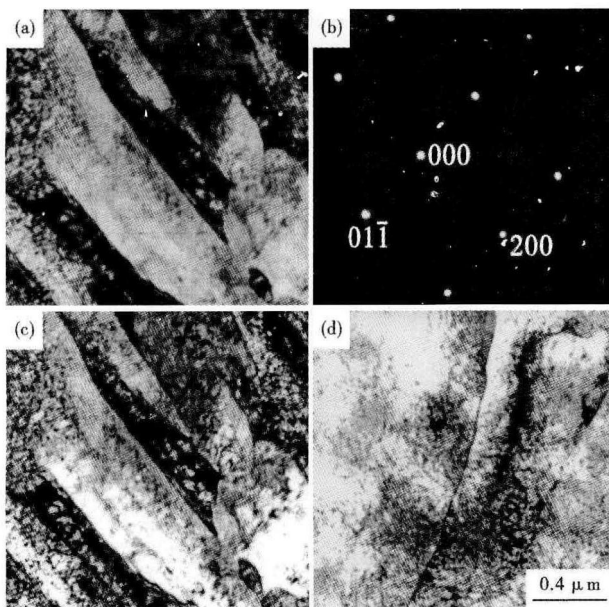


图2 00Cr13Ni7Co5Mo4W马氏体时效不锈钢1050 °C(a)和(b),1100 °C(c)和1150 °C(d)固溶处理后的组织形貌及其衍射花样,TEM

Fig.2 Morphology of structure and corresponding diffraction pattern of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W solid-solution-treated at 1050 °C (a) and (b), 1100 °C (c), and 1150 °C (d), TEM

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 \times (M - M_i)}{STD} \quad (1)$$

式中: R - 腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$); M - 试验前试样质量/g; M_i - 试验后试样质量/g; S - 试样总面积/ cm^2 ; T - 试验时间/h; D - 材料密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。

2 试验结果与分析

2.1 固溶温度对不锈钢组织结构的影响

马氏体亚结构随着相变温度的降低而演化,较高温形成位错型马氏体,在较低的温度,会转变为孪晶型马氏体,这与应变能的变化密切相关^[3]。固溶温度越高,溶入奥氏体中的合金元素越多,导致钢

的 M_s 点下降^[4]。马氏体转变温度越低,体积应变能越大,所以钢中出现孪晶型马氏体^[3]。

由图1、图2可见,经不同温度固溶处理后00Cr13Ni7Co5Mo4W钢的基体组织均为高密度位错板条马氏体;且随着固溶温度升高,晶粒尺寸增大,板条马氏体束变粗宽化。由图2(b)的衍射花样可见,除马氏体衍射斑点外无其它衍射斑点存在,说明 \geq

1050 °C固溶处理时,马氏体时效不锈钢冷却到室温时由纯净的马氏体组成,且基体中未发现残余奥氏体和第二相析出物,图3的X射线衍射图可以证明这一点。但在1150 °C固溶处理时发现少量孪晶马氏体的存在,如图4所示。

2.2 化学浸泡实验

固溶处理后的试样在人工海水中浸泡90天后,根据公式(1)来计算马氏体不锈钢的年腐蚀速率(表2)。可以看出,1100 °C固溶处理的年腐蚀速率

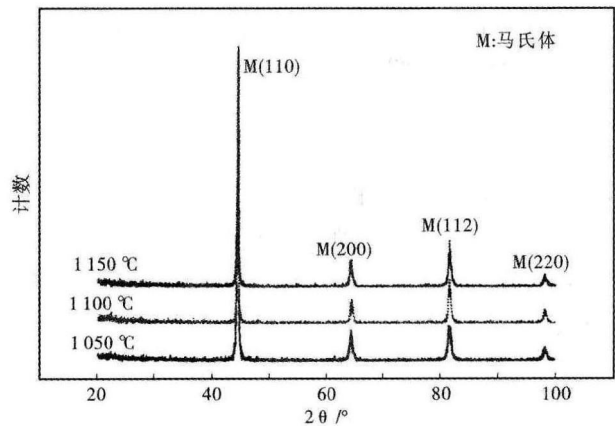


图3 马氏体时效不锈钢00Cr13Ni7Co5Mo4W在1050 °C,1100 °C和1150 °C固溶处理后的X射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction curves of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W solid-solution-treated at 1050 °C, 1100 °C and 1150 °C

表2 固溶温度对00Cr13Ni7Co5Mo4W马氏体时效不锈钢在人工海水中的年腐蚀速率的影响

Table 2 Effect of solid-solution-tread temperature on annual corrosion rate of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W in artificial seawater

固溶温度/°C	年腐蚀速率/($\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$)
1050	1.938 0
1100	1.087 2
1150	14.916 0

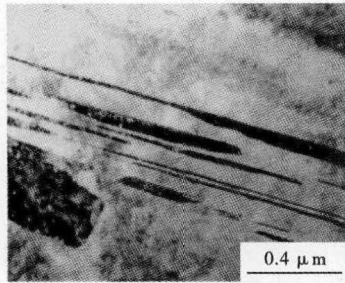


图 4 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢1 150 °C 固溶处理后孪晶马氏体形貌,TEM

Fig. 4 Morphology of twin martensite in maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W solid-solution-treated at 1 050 °C, TEM

最小,仅为1.0872 μm/a,抗点腐蚀的能力最强;1 150 °C 固溶处理的年腐蚀速率最大,为14.916 0 μm/a,抗点腐蚀的能力最低。由图 5 的微观腐蚀形貌(SEM 图像)也可以看出,1 150 °C 固溶处理后的试样与1 100 °C、1 050 °C 固溶处

形成致密的钝化膜或钝化膜易被破坏^[5],耐腐蚀性能最差。1 100 °C、1 050 °C 固溶处理后的试样出现明显的钝化区,但1 100 °C 固溶处理后的试样的击穿电位值为 300 mV,明显高于1 050 °C 固溶处理后的试样,点蚀敏感性较低,耐腐蚀性能好。

由于基体组织、化学成分的不均匀性或存在析出相等缺陷,使各部分存在电位差,从而引起不锈钢腐蚀^[2]。固溶处理温度低,合金元素固溶不充分,耐蚀性较差;而固溶处理温度过高又会破坏钢的内部组织,如孪晶马氏体的产生,降低钢的耐腐蚀性能。

晶粒大小亦有影响,一方面高温固溶晶粒大,晶界处晶体缺陷密度更大,电位较晶粒内部更低,因此更易构成晶粒-晶界腐蚀微电池,晶界作为腐蚀微电

池的阳极而优先发生腐蚀^[5],另一方面低温固溶晶粒尺寸小,晶界能较高,故其均匀腐蚀较大,晶粒细化会加速试样的均匀腐蚀^[6-8]。

3 结论

固溶处理的温度对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体不锈钢的耐腐蚀性能具有一定的影响,其适宜的固溶温度为 1 100 °C;经1 100 °C 1 h 固溶处理后,其年腐蚀速率为1.0872 μm/a,击穿电位为 300 mV。

参考文献

- [1] 姜 越. 马氏体时效不锈钢热处理工艺优化[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(4): 571-574.
- [2] 周贤良, 聂 轮, 华小珍, 等. 固溶温度对 15-5PH 不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 333-337.
- [3] 计云萍, 刘宗昌, 任慧平. 钢中马氏体的孪晶亚结构[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(4): 162-165.
- [4] 杨世伟, 郭亚欢, 张天宇, 等. 固溶处理对 0Cr17Ni4Cu4Nb 钢耐腐蚀性能及组织的影响[J]. 材料开发与应用, 2010, 36(6): 1-5.
- [5] 马 力, 阎永贵, 李小亚. 时效处理对 CrCoMo 不锈钢耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护, 2004, 25(9): 376-378.
- [6] Osrio W R, Freire C M, Garcia A. The Role of Macro Structural and Grain Size on the Corrosion Resistance of Zn and Al Castings[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 402(1-2): 22-32.
- [7] Schino A Di, Barteri M, Kenny J M. Grain Size Dependence of Mechanical, Corrosion and Tribological Properties of High Nitrogen Stainless Steels[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38: 3257-3262.
- [8] Li Y, Wang F, Liu G. Grain Size Effect on the Electrochemical Corrosion Behavior of Surface Nanocrystallized Low Carbon Steel[J]. Corrosion, 2004, 60(10): 891-896.

姜 越(1963-), 男, 博士, 教授, 1987 年东北工学院毕业, 特种合金的开发与应用研究。E-mail: yjiang@hrbustedu. cn

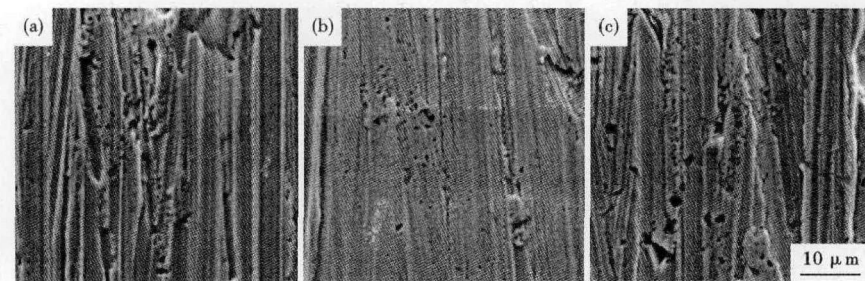


图 5 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢(a)1 050 °C, (b)1 100 °C 和(c)1 150 °C 固溶处理对人工海水浸泡 90 天后的腐蚀形貌的影响,SEM

Fig. 5 Effect of solid-solution-treated at 1 050 °C (a), 1 100 °C (b) and 1 150 °C (c) on corrosion morphology of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W in artificial seawater for 90 days, SEM

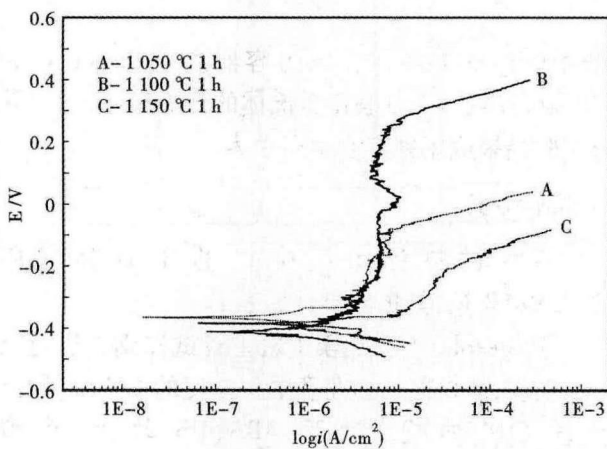


图 6 固溶处理温度对马氏体时效不锈钢动电位极化曲线的影响

Fig. 6 Effect of solid-solution-treated temperature on potentiodynamic polarization curves of maraging stainless steel

理后试样相比,点蚀坑数量多、尺寸大,腐蚀比较严重。

2.3 极化曲线

由图 6 可见,1 150 °C 固溶处理的马氏体时效不锈钢试样没有出现钝化区,表明在人工海水中不能