

时效处理对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢组织及耐蚀性的影响

姜 越 张 月 祖红梅

(哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

摘 要 采用动电位极化曲线、均匀腐蚀全浸试验研究了 50 kg 真空感应炉冶炼的 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢(质量分数: 0.007C, 13.23Cr, 7.02Ni, 5.06Co, 3.72Mo, 0.96W) 1 100 ℃ 1 h 固溶, 450 ~ 510 ℃ 8 h 时效后的耐蚀性能, 通过金相显微镜、透射电镜、XRD 分析了马氏体时效不锈钢的组织。结果表明, 随时效温度升高时效过程析出 R 相增加, 导致钢的耐点腐蚀性下降, 同时由马氏体逆转变的奥氏体数量增加, 可改善该钢的耐腐蚀性能。00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢适宜的热处理工艺为 1 100 ℃ 1 h 固溶 + 470 ℃ 8 h 时效, 其年腐蚀速率为 1.259 0 μm/a, 点蚀击穿电位为 252 mV。

关键词 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢 时效 组织 点腐蚀 极化曲线

Effect of Ageing Treatment on Structure and Corrosion-Resisting Properties of Maraging Stainless Steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W

Jiang Yue, Zhang Yue and Zu Hongmei

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

Abstract Corrosion-resisting properties of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W (mass fraction: 0.007C, 13.23Cr, 7.02Ni, 5.06Co, 3.72Mo, 0.96W) melted by 50 kg VIM and solid-solution treated at 1 100 ℃ for 1 h + aged at 450 ~ 510 ℃ for 8 h are studied by using potentiodynamic polarization curves and uniform corrosion immersion test, and the structure of maraging stainless steel is observed and analyzed by optical microscope, TEM and X-ray diffraction. Results show that with increasing ageing temperature, the R precipitated phase increases led to decrease of pitting corrosion resistance in steel, while the amount of austenite reversed-transformed into martensite increases it is available to improve the corrosion-resisting properties of the steel. The optimum heat treatment process for the maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W is solid-solution treating at 1 100 ℃ for 1 h + ageing at 470 ℃ for 8 h, its corrosion rate is 1.259 0 μm/a and pitting corrosion potential is 252 mV.

Material Index 00Cr13Ni7Co5Mo4W Maraging Stainless Steel, Ageing, Structure, Pitting Corrosion, Polarization Curves

马氏体时效不锈钢因其具有良好的强韧性、可焊接性和冷、热加工性能, 在国内外得到了广泛的应用和发展, 是飞机、火箭、导弹壳体等关键设备的主承力耐蚀部件的首选材料^[1]。其热处理工艺为高温固溶处理 + 低温时效处理, 通过时效析出金属间化合物达到高强度、高韧性。

作为超高强度不锈钢, 一直以来更侧重于研究其时效析出行为^[2-3]、合金元素对组织和性能的影响^[4-5]、以及如何提高强韧性上, 如利用两次固溶处理提高钢的强韧性^[6]、循环相变细化晶粒^[7]、形变诱发马氏体时效不锈钢等^[8]。本文研究了时效温度对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢组织及耐腐蚀性能的影响。

1 试验材料和方法

试验材料(质量分数: 0.007C, 13.23Cr, 7.02Ni, 5.06Co, 3.72Mo, 0.96W) 采用工业纯 Fe, 高纯度 Cr, Ni, Co,

Mo 和 W 等, 经过 GY76 型 50 kg 真空感应炉熔炼而成, 锭重 10 kg。钢锭 1 250 ℃ 均匀化 4 h 后, 再加热至 1 120 ℃ 1 h 并锻成 50 mm × 50 mm 方坯, 热轧起始温度 1 100 ℃、终止温度 950 ℃, 热轧成 4 mm × 50 mm 坯料, 空冷, 而后进行热处理。

用 Model 273 型恒电位仪进行电化学测试, 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。试验以腐蚀电位 -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 时试验结束。

均匀腐蚀全浸试验试样为 Φ30 mm × 3 mm 圆片, 试验介质为人工海水, 化学成分见表 1。每种状态至少 3 个试样, 试验周期 90 d。腐蚀速率计算公式为:

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

式中: R - 腐蚀速率/ $(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$; M - 试验前试样质量/ g ; M_t - 试验后试样质量/ g ; S - 试样的总面积/ 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 时效温度对马氏体时效不锈钢组织结构的影晌

由图 1 可见,马氏体时效不锈钢的基体组织均为典型的板条状马氏体 + 少量逆转变奥氏体。X 射线定量分析表明(图 2a),随着时效温度的升高,逆转变奥氏体数量逐渐增加,如 450 ℃ 时效处理的试样逆转变奥氏体含量大约 7%,510 ℃ 时效处理后的

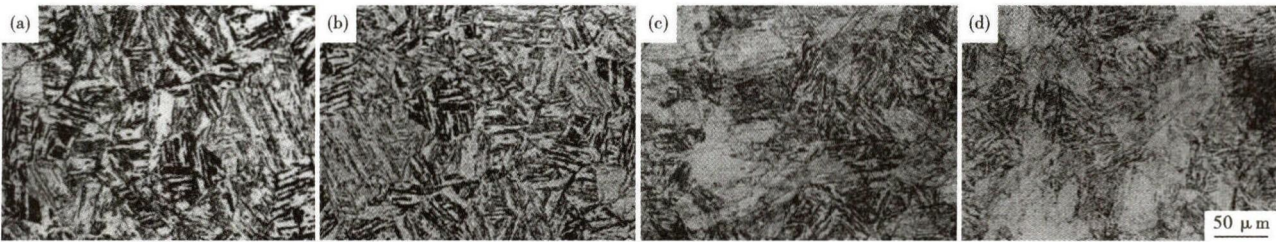


图 1 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢1 100 ℃ 1 h 固溶、450 ℃ (a), 470 ℃ (b), 490 ℃ (c), 510 ℃ (d)时效 8 h 后的组织形貌

Fig. 1 Morphology of structure of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W solid-solution-treated at 1 100 ℃ for 1 h + aged at 450 ℃ (a), 470 ℃ (b), 490 ℃ (c) and 510 ℃ (d) for 8 h

试样逆转变奥氏体含量大约 16%。由图 3 可见,随着时效温度的升高,析出相发生粗化,数量有所增加;由图 3(d)衍射花样的标定结果可知时效析出 R 相。 R 相是 Cr-Co-Mo 金属间化合物,是马氏体时效不锈钢中最主要的强化相。

2.2 时效温度对马氏体时效不锈钢腐蚀性能的影响

2.2.1 化学浸泡试验

由表 2 可知,马氏体时效不锈钢1 100 ℃ 1 h 固溶处理,经 450 ℃ 时效处理后的试样耐海水腐蚀性能最差,470 ℃ 时效处理后的试样耐蚀性最好,510 ℃、490 ℃ 时效处理后的试样耐腐蚀性能介于二者之间。

2.2.2 极化曲线

对经过不同温度时效处理的马氏体时效不锈钢进行了动电位极化曲线测试,极化曲线如图 2(b) 所示,横坐标为极化电流密度(i)的对数($\lg i$),纵坐标为电极电位(E_{SCE}),相应的击穿电位

表 1 人工海水化学组成/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

Table 1 Ingredient of artificial seawater / $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$									
NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
24.53	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101	0.027	0.025	0.003

表 2 时效温度对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢在人工海水(90 d)的腐蚀率的影响

Table 2 Effect of ageing temperature on corrosion rate of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W in artificial seawater for 90 d

固溶	时效工艺	腐蚀率/ $(\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1})$
1 100 ℃ 1 h	450 ℃ 8 h	2.020 3
	470 ℃ 8 h	1.259 0
	490 ℃ 8 h	1.509 1
	510 ℃ 8 h	1.645 7

(E_b)数据见表 3。马氏体时效不锈钢试样的极化曲线均出现明显的钝化区,说明不锈钢在人工海水中能形成致密的钝化膜。从图 2(b)和表 3 可以看出,470 ℃ 时效处理后的试样点蚀敏感性最低,其耐腐蚀性能最好,450 ℃ 时效后的马氏体时效不锈钢有快速腐蚀的区域,其耐蚀性相对最差,击穿电位由高到低的顺序为 $E_{470\text{ }^\circ\text{C}} > E_{490\text{ }^\circ\text{C}} > E_{510\text{ }^\circ\text{C}} > E_{450\text{ }^\circ\text{C}}$ 。这与人工海水浸泡试验结果相同。

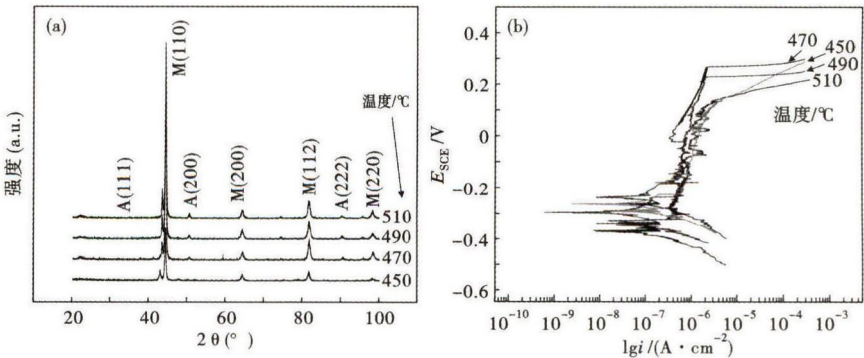


图 2 450 ~ 510 ℃ 时效马氏体不锈钢 00Cr13Ni7Co5Mo4W 的 XRD 衍射图(a)和动电位极化曲线(b)

Fig. 2 X-ray diffraction pattern (a) and potentiodynamic polarization curves (b) of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W aged at 450 ~ 510 ℃

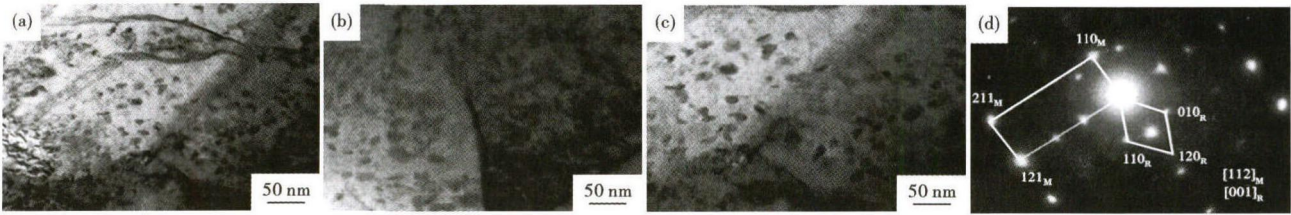


图 3 经 450 °C (a), 470 °C (b) 和 510 °C (c) 时效的 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢析出相形貌及其衍射花样 (d)
Fig. 3 Morphology of precipitated phase in maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W aged at 450 °C (a), 470 °C (b) and 510 °C (c), and its diffraction pattern (d)

表 3 时效温度对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢点蚀击穿电位的影响
Table 3 Effect of ageing temperature on pitting breakdown voltage of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W

固溶	时效工艺	击穿电位 E_b /mV
1 100 °C 1 h	450 °C 8 h	101
	470 °C 8 h	252
	490 °C 8 h	229
	510 °C 8 h	132

时效处理过程中,马氏体时效不锈钢既有沉淀相的析出、长大,又有逆转变奥氏体。 R 相是 $Co-Cr-Mo$ 金属间化合物, R 相的析出将在沉淀相周围形成贫 Cr 、贫 Mo 区,必然导致贫化区表面的阳极电流密度高于基体表面的平均阳极极化电流密度,在含有 Cl^- 离子的介质中, Cl^- 离子在迁移过程中优先在阳极电流密度高的区域表面富集,当贫化区表面 Cl^- 离子达到一定浓度时,该处的钝化膜溶解,发生点腐蚀,沉淀相周围形成的贫 Cr 、贫 Mo 区是点腐蚀的起源^[9-10]。随着时效温度的升高,沉淀析出相增多,组织不均匀性增加,导致耐腐蚀性能下降,表现为击穿电位 $E_{470\text{ }^{\circ}\text{C}} > E_{490\text{ }^{\circ}\text{C}} > E_{510\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 。另一方面,时效处理过

程发生马氏体向奥氏体的逆转变,时效时间越长或时效温度越高,逆转变奥氏体的量越多。奥氏体电位较马氏体高,此外,逆转变奥氏体中还富含奥氏体稳定元素 Ni , Ni 可以提高马氏体不锈钢的钝化倾向,改善其耐腐蚀性能^[11]。所以逆转变奥氏体的产生对其耐腐蚀性能的提高产生了积极的影响,部分抵消组织不均匀性带来的负面作用,导致经 470 °C 时效处理的试样耐腐蚀性能优于 450 °C 时效处理的试样,所以击穿电位 $E_{470\text{ }^{\circ}\text{C}} > E_{450\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 。

3 结论

(1) 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢经不同温度时效处理后,均发生明显的自钝化,其击穿电位关系为 $E_{470\text{ }^{\circ}\text{C}} > E_{490\text{ }^{\circ}\text{C}} > E_{510\text{ }^{\circ}\text{C}} > E_{450\text{ }^{\circ}\text{C}}$;在时效处理过程中, R 相的析出和逆转变奥氏体产生是决定马氏体时效不锈钢耐腐蚀性能的主要因素。

(2) 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢经 1 100 °C 固溶 1 h、470 °C 时效 8 h 后,其击穿电位为 252 mV,年腐蚀速率为 $1.259\text{ }0\text{ }\mu\text{m/a}$,具有较好的耐海水腐蚀性能。

参考文献

[1] 杨志勇,刘振宝,梁剑雄,等. 马氏体时效不锈钢的发展[J]. 材料热处理学报,2008,29(4):1-7.
[2] Schober M, Schnitzer R, Leitner H. Precipitation Evolution in a Ti-free and Ti-containing Stainless Maraging Steel[J]. Ultramicroscopy, 2009, 109(5):553-562.
[3] Thuvander Mattias, Andersson Marcus, Stiller Krystyna. Atom Probe Tomography Investigation of Lath Boundary Segregation and Precipitation in a Maraging Stainless Steel[J]. Ultramicroscopy, 2013, 132(9):265-270.
[4] 罗 静,陈雪慧,张 彪. Ni 当量对 00Cr13Co9Ni5Mo5 马氏体时效不锈钢冲击韧性的影响[J]. 物理测试,2013,31(3):18-21.
[5] 杜乐一,王小祥. Mo 含量对 00Cr12Ni9Mo(x)Cu2Ti 马氏体时效不锈钢组织和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报,2013,31(2):236-238.
[6] 苏文文,杨卓越,丁雅丽. 重复固溶处理对超低温用铸造马氏体时效不锈钢性能的影响[J]. 金属热处理,2014,39(4):15-18.
[7] 姜 越,周蓓蓓,艾莹莹,等. 循环相变对 00Cr13Ni7Co5Mo4Ti 马氏体时效不锈钢晶粒细化和力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2012,33(3):41-43.
[8] 邓利芬,严 伟,王 威,等. 新型形变诱发马氏体时效不锈钢的组织与性能[J]. 材料热处理学报,2011,32(4):92-96.
[9] 范君伟,何晨冲,李 杰,等. 时效处理对 2205 双相不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. 上海金属,2011,33(4):33-38.
[10] 赵 义,王 福. 热处理工艺对 17-4PH 钢耐海水腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2011,31(6):473-477.
[11] 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]. 腐蚀与防护,2004,25(9):376-387.
姜 越(1963-),男,博士(2004 年哈尔滨工业大学),教授, 1987 年东北工学院(本科)毕业,特种合金的开发与应用研究. E-mail:yjiang@hrbust.edu.cn

收稿日期:2016-03-07