

热加工对复合板不锈钢表层晶间腐蚀的影响

王春雨, 覃春林, 王鑫宇

(哈尔滨工业大学(威海)材料科学与工程学院, 威海 264209)

[摘 要] 对压力容器用低合金钢/不锈钢复合板在热加工后的晶间腐蚀行为进行研究, 主要针对三种常用表层不锈钢 304, 321 及 316L 热加工后的晶间腐蚀特性进行探讨。结果表明: 表层不锈钢中, 321 钢存在少量阶梯组织, 接近凹坑组织, 过多的热处理工序会引起其晶间腐蚀, 但程度上轻于 316L 钢; 304 钢为明显的晶间腐蚀类型, 受热处理的影响较大, 严格控制热加工工艺可使其晶间腐蚀的倾向相对最轻; 316L 钢热加工过程中的晶间腐蚀倾向最为严重, 应尽量减少热处理。合金元素较多的钢种(321 和 316L)在敏化温度热处理后, 晶间腐蚀特征改变不大; 低碳不锈钢(304)经热处理后, 晶间腐蚀所受影响较大。

[关键词] 复合板; 不锈钢; 晶间腐蚀; 热加工

[中图分类号] TG172.9; TG156

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0025-04

Effects of Hot Working on Intergranular Corrosion on Composite for Stainless Steel Plate Surface

WANG Chun-yu, QIN Chun-lin, WANG Xin-yu

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

[Abstract] It is researched that the intergranular corrosion behavior of composite plates, with low alloy steel and stainless steel, for pressure vessel after hot working. The intergranular corrosion characteristics after hot working for three common stainless steels 304, 321 and 316L have been discussed. The results show that composite plates after explosive cladding, micro-structure of 321 steel shows a pitting corrosion characteristic, but has a little step structures, the structures of 304 steel is obvious types of intergranular corrosion, and need to improve by heat treatment; Moreover, that character of 316L steel is most serious, the processes of heat treatment is need reduce. The process of 321 steel, heat treatment is not excess, which would cause intergranular corrosion, but the tendency of intergranular corrosion for 321 is lighter than 316L. Effects of heat treatment on 304 steel are obvious, intergranular corrosion tendency is the most seriously in three steels after hot working. Steel with more alloy elements (321, 316L), the heat treatment is lower sensitive than mild steel after heat treatment at sensitizing temperature, therefore, for mild stainless steel (304), intergranular corrosion characteristics has little obvious if heat treatment has strictly controlled. The heat treatment of mild stainless steel has significant effects, hot working process can have more effects of intergranular corrosion tendency.

[Key words] composite plate; stainless steel; intergranular corrosion; hot working

近几年,复合板制压力容器得到了快速发展,不锈钢/低合金复合板在压力容器的制造中获得了广泛应用。随着压力容器的大型化以及使用压力、使用温度等参数的提高,基板也随之增厚,一般在 30 ~ 80 mm,有些甚至超过 80 mm,这给各类冷、热加工都带来很多新的问题。不锈钢/低合金复合板在经过热成形、热处理、焊接、退火等各种热加工过程以后,不锈钢层的耐蚀性能会有较大下降,从而对复合板的耐腐蚀性能产

生影响。在压力容器的设计、选材、制造过程中,通常只考虑复合前不锈钢的耐蚀性能,而忽视了复合板的热加工过程对不锈钢层耐蚀性能的影响,造成压力容器在使用后很快产生多种腐蚀,寿命过短。

不锈钢/低合金复合板中使用的不锈钢多为奥氏体型不锈钢,其腐蚀形式多样,最为常见且最易引起设备使用故障的腐蚀破坏形式是晶间腐蚀^[1-3]。在本研究过程中,不锈钢和低合金钢爆炸复合以及随后的压

[收稿日期] 2012-10-22; **[修回日期]** 2012-11-10

[基金项目] 国家自然科学基金(NSFC No. 51202044);山东省自然科学基金(ZR 2011 EMM013)

[作者简介] 王春雨(1975—),辽宁丹东人,博士,讲师,主要研究方向为表面工程。

力容器成形、封头、容器封口时,需进行热压力、热成形、焊缝连接等过程,因此复合板中的不锈钢层被热加工是不可避免的,理论上发生晶间腐蚀的几率较大。而已有的资料当中,关于热加工过程给不锈钢带来晶间腐蚀的研究很少^[4-5],相应地,削弱这一工程上不利因素的措施也很少提及。因此,应用不同的热加工工艺对不锈钢/低合金复合板进行处理,并对不锈钢层的晶间腐蚀行为进行研究,以期获得避免或削弱这一工程应用不利因素的方法,对今后的压力容器工业生产起到指导作用。

1 实验

1.1 试样

截取复合板表层不锈钢,并进行常温下的抛光处理,随后进行晶间腐蚀实验。由于复合板使用最多的复层材料为 321, 304 和 316L 不锈钢,因此复合板材料定为三组,分别为 321/Q345R, 304/Q345R 和 316L/Q345R。为了避免各组中材料的化学成分和其它性能存在差异,选用同一批入厂并复验合格的材料,三种不锈钢的化学成分见表 1。复合板材通过爆炸焊接复合制备,制备工艺此处省略。

表 1 三种不锈钢复验化学成分

Tab.1 Chemical composition tests for three kinds of stainless steels

元素	质量分数/%		
	304	321	316L
C	0.07	0.12	0.03
Si	2.00	2.00	2.00
Mn	1.00	1.00	1.00
Cr	0.035	0.035	0.035
Ni	0.030	0.030	0.030
S	17.00 ~ 19.00	17.00 ~ 19.00	16.00 ~ 18.00
P	8.00 ~ 10.00	8.00 ~ 11.00	12.00 ~ 15.00
Mo			2.00 ~ 3.00

按照最终产品出厂时的耐蚀层状态,试样的热加工状态分为以下几种:A 状态,复合板爆炸成形后(未进行消除应力热处理);B 状态,复合板爆炸成形后,消除应力热处理;C 状态,复合板焊后 620 ℃ 热处理;D 状态,复合板焊后 540 ℃ 热处理;E 状态,复合板封头热成形(950 ℃ 热处理);F 状态,复合板封头热成形(950 ℃ 热处理)+焊后 620 ℃ 热处理。

由于焊接工艺、焊工以及周围环境等因素都会对复合板试样产生影响,因此每组试样都限定同一个熟练焊工焊接,选择的焊接方法为手工电弧焊,焊接工艺相同,严格限定焊接参数,将焊接加工的其它影响降到

最低程度。

1.2 晶间腐蚀实验

按照 GB/T 4334.1 ~ 6—2000 规定的方法进行晶间腐蚀试验。所用电源为国产 CA17305D 型直流电源,可以输出稳定的电流。

实验在室温下进行。以市售 1200 mL 不锈钢杯作阴极,在该不锈钢杯中,将 100 g 分析纯草酸溶于 900 mL 去离子水。截取的不锈钢试片(20 mm×80 mm×3 mm)作阳极,实验前,先用脱脂棉蘸丙酮擦拭,再放入溶解了洗洁精的热水中清洗片刻以除油,取出后用流水冲洗并吹干,用夹具控制其浸入草酸溶液的深度,保证单面浸润尺寸约 10 mm×20 mm(双面浸润面积共约 4 cm²)。连接好电路后,调节电流密度约为 1 A/cm²,浸蚀时间 90 s。实验完成后,取出试片,经自来水流水冲洗并吹干,用国产 MM-4XB 型光学显微镜进行金相观察。

2 结果与分析

图 1 为不同热处理状态复合板的表层 304 钢的金相照片。复合板爆炸成形而未消应力的情况下,焊缝与板材组织无差别,晶间腐蚀倾向严重;进行消除应力热处理后,组织无明显改变,仍然为阶梯组织,具有晶

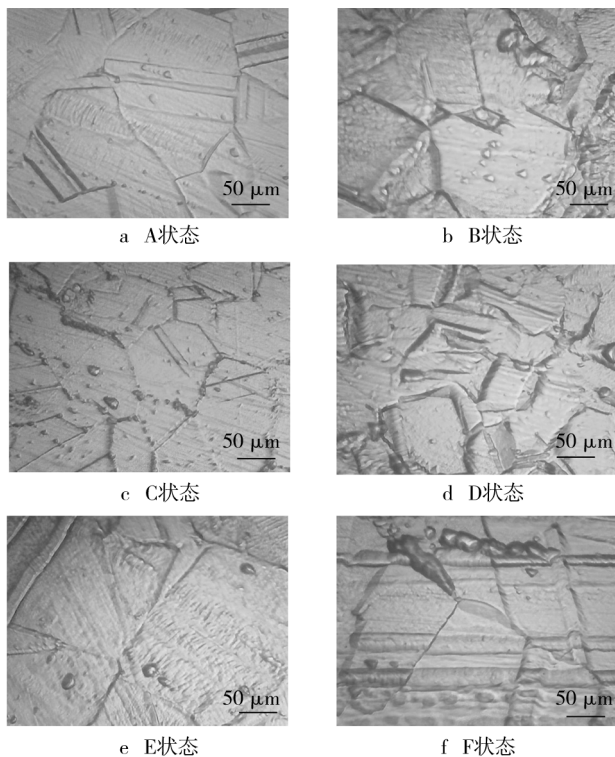


图 1 304 不锈钢层晶间腐蚀的金相照片
Fig.1 Metallograph of intercrystalline corrosion on 304 stainless steel

间腐蚀特征。焊后进行 620 ℃ 热处理,减弱了晶间腐蚀倾向,焊缝组织为四类非晶间腐蚀组织,晶间腐蚀受到抑制,板材减弱为沟状组织,但晶界腐蚀的网状分布明显。焊后进行 540 ℃ 热处理的效果不如 620 ℃ 热处理,组织仍然具有晶间腐蚀特征。分析可见,304 不锈钢复层经过焊接及热处理后,耐蚀性能提高。A,B,C,D,F 热处理状态复合板的不锈钢层,金相等级分别为一类、二类、四类、五类、五类(由 GB/T 4334. 1 ~ 6—2000 确定晶间腐蚀类型,后同)。

图 2 为不同热处理状态复合板的表层 321 钢的金相照片。复合板爆炸成形而未消应力的情况下,焊缝与板材组织无差别,阶梯组织倾向不明显,晶间腐蚀倾向严重;进行消除应力热处理后,组织有少许改变,焊缝为沟状组织特征,板材组织为混合组织,晶间腐蚀特征不明显。焊后进行 620 ℃ 热处理,减弱了晶间腐蚀倾向,焊缝组织为四类非晶间腐蚀组织,晶间腐蚀受到抑制;板材为阶梯组织,晶界腐蚀较明显。焊后进行 540 ℃ 热处理的效果与 620 ℃ 热处理相比,差别不大,焊缝组织基本相同,板材存在阶梯组织。对于封头热成形 950 ℃,950 ℃+620 ℃ 及 950 ℃+540 ℃ 热处理制度而言,无论有没有 950 ℃ 热处理的步骤,最终组织都存在晶间腐蚀,也就是说,以 540 ℃ 和 620 ℃ 为热处理结束温度时,组织都存在晶间腐蚀;焊缝则有所不同,

950 ℃+540 ℃ 热处理的组织是较明显的晶间腐蚀,而其它三种热处理(消除应力,950 ℃ 及 950 ℃+620 ℃)的晶间腐蚀作用减弱,说明热处理制度对 321 钢的晶间腐蚀作用不如对 304 钢的。321 原板材焊缝为沟状组织,而且应力腐蚀的刀型腐蚀特征明显,说明 321 钢焊接造成的内应力会引起应力腐蚀;321 原板材不具有晶间腐蚀特征,更接近标准中的六类凹坑组织。

封头经过热压后,焊后热处理的耐蚀性能比焊后未热处理的高。如 E 和 F 状态复合板的 321 不锈钢层,316L 不锈钢层,焊后经 620 ℃ 热处理,耐蚀性能有所提高。

图 3 为不同热处理状态复合板的表层 316L 钢的金相照片。复合板爆炸成形而未消应力的情况下,焊缝与板材组织有少许差别,阶梯组织倾向明显,晶间腐蚀倾向严重。进行消除应力热处理后,组织有少许改变;焊缝为凹坑组织特征,无晶间腐蚀;板材组织为沟状组织,晶界呈网状,晶间腐蚀特征明显。焊后进行 620 ℃ 或 540 ℃ 热处理,未减弱晶间腐蚀倾向,无论是板材还是焊缝,均有明显的晶间腐蚀。可见焊后进行 540 ℃ 或 620 ℃ 热处理,都会引起 316L 钢层的晶间腐蚀。316L 钢复合板封头热成形,焊缝组织在 950 ℃+620 ℃ 热处理制度下,晶间腐蚀倾向有所减弱;板材在 950 ℃ 或 950 ℃+620 ℃ 热处理制度下,均有晶间腐

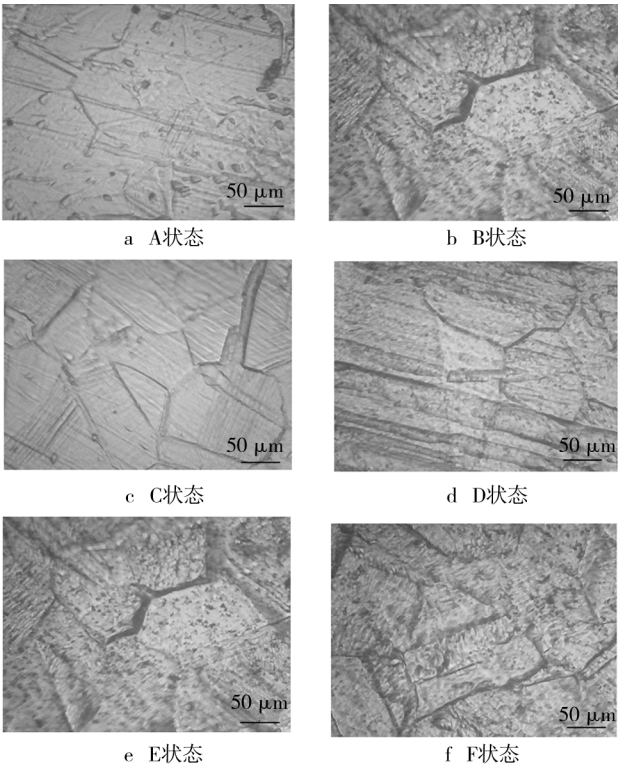


图 2 321 不锈钢层晶间腐蚀的金相照片
Fig. 2 Metallograph of intercrystalline corrosion
on 321 stainless steel

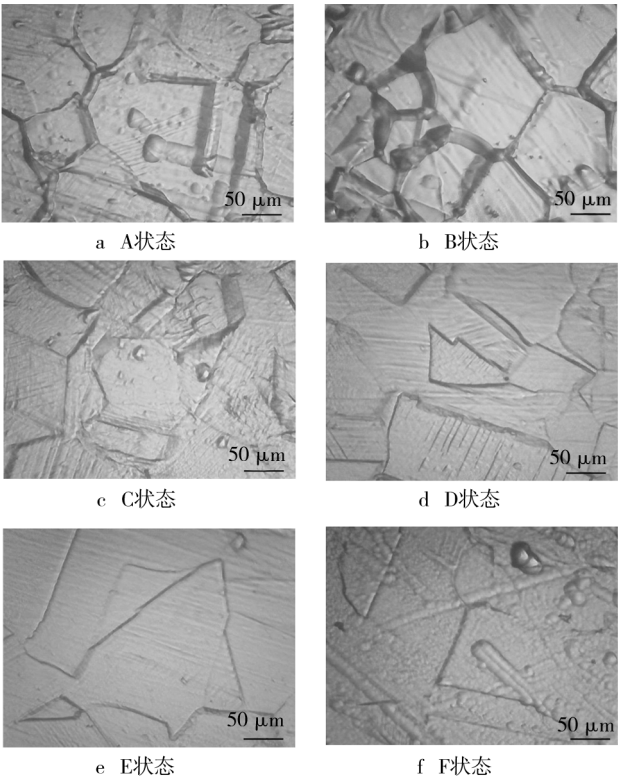


图 3 316L 不锈钢层晶间腐蚀的金相照片
Fig. 3 Metallograph of intercrystalline corrosion
on 316L stainless steel

蚀,950 ℃+620 ℃的热处理可以减轻晶间腐蚀。316L 原板材不具有晶间腐蚀特征,更接近标准中的六类凹坑组织。三个钢种的原板材焊缝组织类似,有应力腐蚀出现,原板材组织也大致相同,无明显晶间腐蚀。

316L 不锈钢经过热加工后的耐蚀性能不如 304 和 321 不锈钢。如经过焊后 620 ℃热处理后,321 和 304 不锈钢焊缝部位的金相等级为四类,316L 不锈钢焊缝部位的金相等级为一类;复合板封头热成形后,304 不锈钢焊缝部位的金相等级为五类,321 不锈钢焊缝部位的金相等级为四类,而 316L 不锈钢焊缝部位的金相等级为一类。

表 2 对比了三种不锈钢晶间腐蚀的结果。热加工过程对三类不锈钢均造成了晶间腐蚀影响,分析认为,316L 以及 321 钢种的晶间腐蚀敏感程度较轻,而 304 钢种受到的影响大。这说明热处理可以大幅度改善 304 钢的晶间腐蚀特征,只有严格控制工艺参数,才能使晶间腐蚀较轻。

表 2 晶间腐蚀结果对比

Tab.2 Results comparison of intergranular corrosion

状态	晶间腐蚀类型		
	304	316L	321
A	一类	一类	六类
B	一类	三类	二类
C	三类	一类	一类
D	一类	一类	二类
E	二类	一类	二类
F	二类	二类	一类

综上所述,改善晶间腐蚀的两类方法中,添加合金元素(321,316L)使晶间腐蚀敏感性减弱,降低碳含量(304)使晶间腐蚀敏感性提高,热加工时需要严格控制加热和冷却制度。

3 结论

1) 复合板爆炸成形后,321 钢层的组织更接近凹坑组织,并存在少量阶梯组织;304 钢组织为明显的晶间腐蚀类型;316L 钢热加工过程中,晶间腐蚀倾向最为严重,应尽量减少热处理。321 钢热处理工序不宜过多,过多的热处理会引起晶间腐蚀,但腐蚀程度轻于 316L 钢;304 钢受热处理的影响较大,严格控制热加工工艺可减轻晶间腐蚀倾向。

2) 合金元素较多的钢种(321 钢、316L 钢),对热处理工序的敏感程度低于合金元素相对较少且碳含量低的钢种(304 钢)。热处理工序对 304 钢晶间腐蚀的影响较大,可以明显改善其晶间腐蚀的倾向。

3) 三类钢热加工后,均会出现不同程度的晶间腐蚀,建议从成本方面考虑复合板成形工艺,同时兼顾热加工的影响。

[参 考 文 献]

[1] 刘书丽,高亚平,郑和平,等. 奥氏体不锈钢焊接接头的晶间腐蚀[J]. 煤矿机械,2008,29(1):96—98.

[2] 张胜寒,李娜,杨妮. 316 不锈钢的晶间腐蚀行为的研究[J]. 汽轮机技术,2009,51(1):78—80.

[3] 王光雍,李晓刚,董超芳. 材料腐蚀与装备环境工程[J]. 装备环境工程,2005,2(1):1—6.

[4] 李劲,邓博,蒋益明. 不锈钢腐蚀评价技术研究及其应用[J]. 腐蚀与防护,2009,30(9):595—603.

[5] HAO Yun-wei,DENG Bo,ZHONG Cheng, et al. Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment on Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2009,16:68—71.

[6] 刘书丽,高亚平,郑和平,等. 奥氏体不锈钢焊接接头的晶间腐蚀[J]. 表面技术,2011,40(6):23—25.

[11] RENOUARD-VALLET G, BIANCHI L, FAUCHAIS P, et al. Influence of Spray Technology on Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia[J]. High Temperature Material Processes, 2005,9(2):195—209.

[12] GUO H B, VABEN R, STOVER D. Atmospheric Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings with High Segmentation Crack Density[J]. Surface & Coatings Technology, 2004,186:353—363.

[13] WANG Y, GUO H B, GONG S K. Thermal Shock Resistance and Mechanical Properties of La₂Ce₂O₇ Thermal Barrier Coatings with Segmented Structure[J]. Ceramics International,2009,35:2639—2644.

(上接第 24 页)

[7] CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium Oxide as a Thermal Barrier Coating Material for High Temperature Applications[J]. Advanced Materials, 2003, 15(17): 1438—1441.

[8] MA W, GONG S K, XU H B, et al. On Improving the Phase Stability and Thermal Expansion Coefficients of Lanthanum Cerium Oxide Solid Solutions[J]. Scripta Materialia, 2006, 54:1505—1508.

[9] GUO H B, WANG Y, WANG L, et al. Thermo-physical Properties and Thermal Shock Resistance of Segmented La₂Ce₂O₇/YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18:665—671.

[10] 王世兴,汪瑞军,何箐,等. 等离子喷涂铈酸镧热障涂层性能研究[J]. 表面技术,2011,40(6):23—25.