

敏化态 444 不锈钢在热自来水中的点蚀行为

张敏杰, 曾敏航, 刘乐乐, 辛森森, 李谋成

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘 要: 采用电化学方法研究了敏化态 444 不锈钢在 80 ℃ 自来水中的腐蚀行为。结果表明: 在热自来水中, 试样的极化电阻随敏化度增加而降低, 表面钝化能力降低; 耐点蚀性能与敏化度随敏化时间的演变特征相同, 敏化度越高, 试样的耐点蚀性能越差, 点蚀会优先发生在敏化试样的晶界处。

关键词: 444 不锈钢; 敏化处理; 自来水; 点蚀

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2021)10-0008-05

Pitting Behavior of Sensitized 444 Stainless Steel in Hot Tap Water

ZHANG Minjie, ZENG Minhang, LIU Lele, XIN Sensen, LI Moucheng

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The corrosion behavior of sensitized 444 stainless steel in 80 ℃ tap water was studied by electrochemical method. The results showed that in hot tap water, the polarization resistance of the sample decreased with the increase of the sensitization degree, and the surface passivation ability decreased. The pitting resistance and sensitization degree had similar evolution characteristics with the aging time. The higher the sensitization degree, the worse the pitting resistance performance of the sample. Pitting will occur preferentially at the grain boundaries of the sensitized sample.

Key words: 444 stainless steel; sensitization treatment; tap water; pitting

内胆是电热水器的核心部件, 当内胆因腐蚀穿孔而漏水时, 整个电热水器就会被报废。目前, 国产电热水器不锈钢内胆主要为 304 不锈钢, 但其焊接区域容易发生敏化, 造成局部腐蚀, 影响电热水器的使用寿命。为了节省镍资源、控制成本, 厂商开始采用 444 不锈钢替代 304 不锈钢制造电热水器内胆^[1]。

444 不锈钢是一种铁素体不锈钢, 低 C 与 N 含量以及适量 Ti 或 Nb 稳定化元素使其具有良好的抗晶间腐蚀和点蚀能力^[2-3]。SUN 等^[4-5]认为含 Ti、Nb 超纯铁素体不锈钢的敏化处理需要分两步进行, 即先高温固溶处理, 然后再低温敏化处理。CHENG 等^[6]发现, 在 1 200 ℃ 以上固溶处理后 430 超纯铁素体不锈钢中 Nb(C, N) 会重新溶解于钢中, 增加钢中 C、N 含量, 在后续 550~750 ℃ 低温敏化

过程中富余 C 快速扩散到晶界处, 形成富 Cr 相 Cr_{23}C_6 和贫 Cr 区。DEVINE 等^[7]发现 444 不锈钢经过高温固溶处理后, 热处理温度为 600 ℃ 时敏化较严重。

目前, 关于敏化态 444 不锈钢在自来水环境中腐蚀行为的研究尚鲜有报导。本工作采用电化学方法评价了热处理对 444 不锈钢敏化度的影响, 进一步研究了不同敏化态 444 不锈钢在热自来水中的电化学腐蚀行为, 以期不锈钢热水器内胆的焊接及应用提供理论支撑。

1 试验

试验材料为商用 444 不锈钢, 化学成分见表 1。固溶试样的处理方法为 1 200 ℃ 固溶处理 1 h(水冷)。敏化试样的处理方法为: 1 200 ℃ 固溶处理 1 h(水冷), 然后在 600 ℃ 下分别保温 5, 30, 60, 120 min(空冷)。电化学试样为环氧树脂封装的 1 cm² 试片, 其工作面在试验前用 600~1 000 号砂纸逐级打磨后, 再用酒精脱脂、去离子水冲洗。试样敏化程度采用双环电化学动电位再活化法(DL-

收稿日期: 2020-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(U1960103; U1660205)

通信作者: 李谋成(1970—), 研究员, 博士, 主要研究方向为腐蚀电化学, 021-56334167, mouchengli@shu.edu.cn

表 1 444 不锈钢试样的化学组成(质量分数)

Tab. 1 The chemical composition of 444 stainless steel specimen (mass fraction) %

Cr	Mo	Mn	Si	Nb	S	C	N	Fe
18.6	1.75	0.45	0.59	0.37	0.002	0.007	0.01	余量

EPR)进行测评,平行试样为 3 个。测试溶液为 2 mol/L H₂SO₄+0.01 mol/L KSCN+0.5 mol/L NaCl,温度为 25 ℃。腐蚀试验在模拟自来水溶液中进行,其 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 质量浓度分别为 80,90,190,70,22 mg·L⁻¹,通过硫酸稀溶液调节 pH 至 7.6^[8],试验温度根据热水器最高服役温度用恒温水浴控制为 80 ℃。

电化学测试采用 PAR4000 测试系统(见图 1),辅助电极为铂电极,参比电极为饱和硫酸亚汞电极(MSE),将盐桥通冷却水以消除溶液温度对电位测量结果的影响。DL-EPR 测试从开路电位开始正向扫描至-0.2 V(相对于 MSE,下同),再回扫至开路电位结束,扫描速率为 100 mV/min。试样在模拟自来水溶液中浸泡 2 h 后进行电化学阻抗谱测试,测试频率为 10 mHz~99 kHz,激励电压为 10 mV。动电位极化曲线测试从低于腐蚀电位 0.3 V 开始进行正向扫描,扫描速率为 20 mV/min,当电流密度到达 100 μA cm⁻²时停止。DL-EPR 和极化曲线测试的平行试样均为 3 个。用电化学阻抗谱拟合出的溶液电阻对极化曲线进行校准。用 OLYMPUS 金相显微镜及 HITACHI SU-1500 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面形貌。

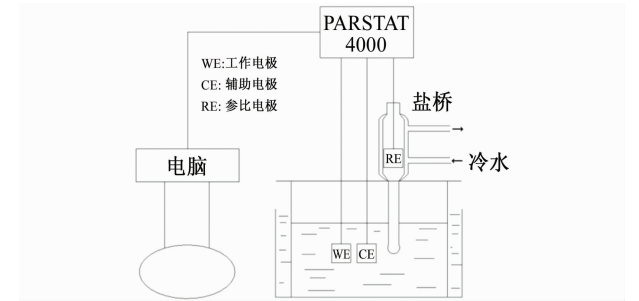


Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical test system

2 结果与讨论

2.1 不同热处理条件下试样的敏化度

由图 2 可见:曲线具有明显的活化电流密度峰(J_a)和微弱的再活化电流密度峰(J_r)。在正扫过程中,电流密度逐渐增加并达到 J_a 。然后,电流密度

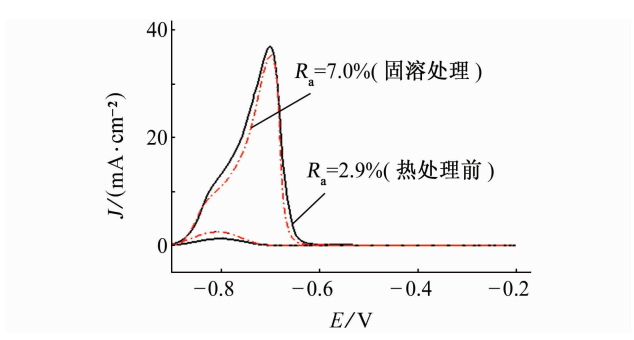


图 2 固溶处理前后试样的 DL-EPR 曲线
Fig. 2 DL-EPR curves of specimens before and after solution treatment

开始下降,并在进入钝化区后保持稳定。回扫至活化区后,电流密度再次增加至 J_r , J_r 的出现主要归因于溶液中的 Cl⁻ 破坏了钝化膜,而敏化试样由于晶界贫 Cr 区钝化膜稳定性较差, J_r 值更高^[9-10]。 J_r/J_a 的比值为试样的敏化程度(R_a)。未热处理试样的 R_a 值为 $(2.9 \pm 0.4)\%$,固溶处理试样的 R_a 值增至 $(7.0 \pm 0.7)\%$ 。文献指出^[11-12]: $R_a < 6\%$ 时,没有晶间腐蚀; $6\% \leq R_a \leq 16\%$ 时,需要在显微镜下观察有无晶间腐蚀; $R_a > 16\%$ 时,肯定出现晶间腐蚀。由图 3 可见:尽管固溶处理使得试样的 R_a 值略有增大,即晶间腐蚀敏感性稍有增强,但极化测量后晶界腐蚀轻微、无明显晶间腐蚀,这与未处理试样的结果一致^[6]。

由图 4 可见:不同敏化时间条件下,试样的 J_a 值都在 36 mA/cm² 左右,随着敏化时间从 5 min 延长到 30 min, J_r 值增大,敏化度从 $(13.5 \pm 0.6)\%$ 增加到 $(23.5 \pm 0.9)\%$,敏化程度明显升高。从图 3 也可见,与敏化 30 min 的试样相比,敏化 5 min 的试样表面出现了更明显的腐蚀沟痕,晶间腐蚀现象也相对严重。当敏化时间延长到 30~120 min,试样的 J_r 值逐渐减小,敏化度从 $(23.5 \pm 0.9)\%$ 降至 $(18.8 \pm 1.4)\%$ 。这主要是由于随着敏化时间的延长,不锈钢中的 Cr 逐渐扩散至贫 Cr 区,使敏化程度降低^[13]。

2.2 不同敏化度试样的腐蚀电化学行为

由图 5 可见:几种试样的电化学阻抗谱均为一个半径很大的容抗弧,且随着敏化度的增加,容抗弧半径逐渐减小。Bode 图显示钝化膜和电荷转移过程的时间常数重叠、仅显示一个相位角峰。低频部分的 θ 值随敏化度的升高而减小。

采用如图 6 所示的等效电路对电化学阻抗谱进行拟合,其中 R_s 是溶液电阻, R_f 和 C_f 是钝化膜的

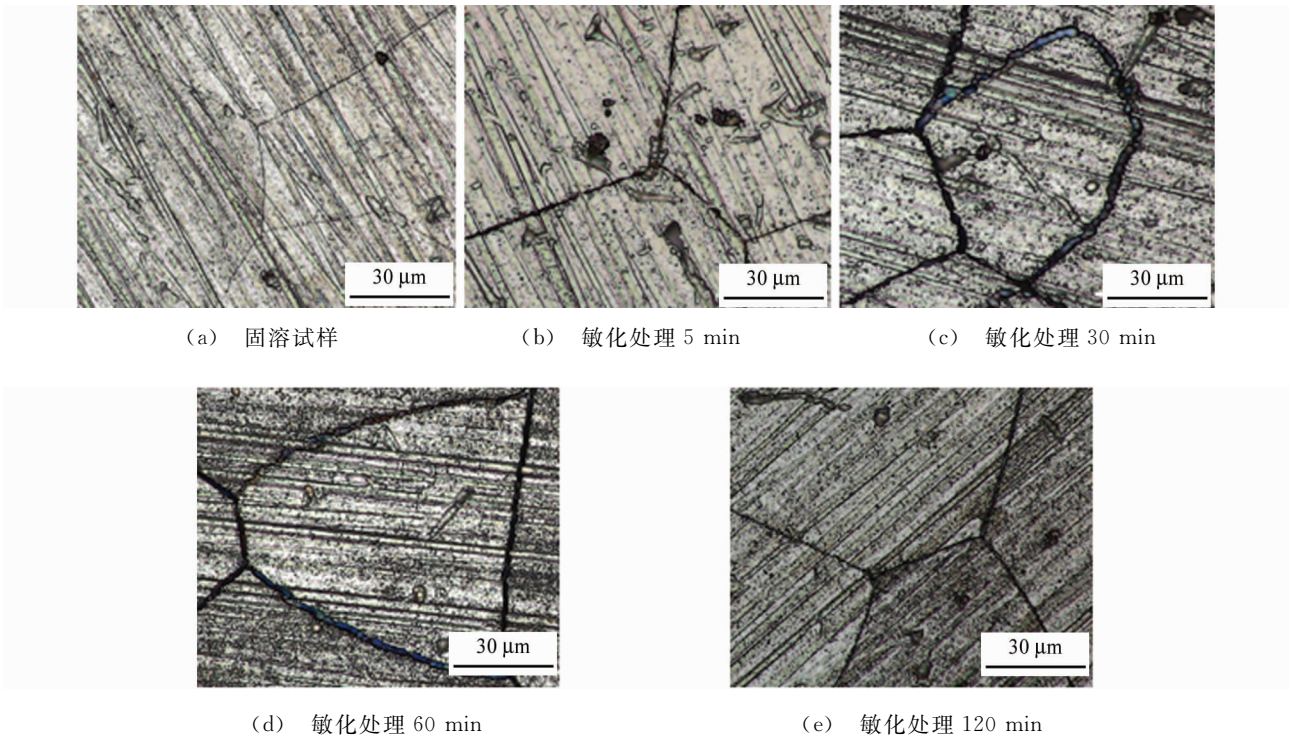


图 3 固溶处理及敏化处理不同时间的试样经 DL-EPR 测试后的典型表面形貌

Fig. 3 Typical surface morphology of specimens after DL-EPR test with different times of solution treatment and sensitization treatment

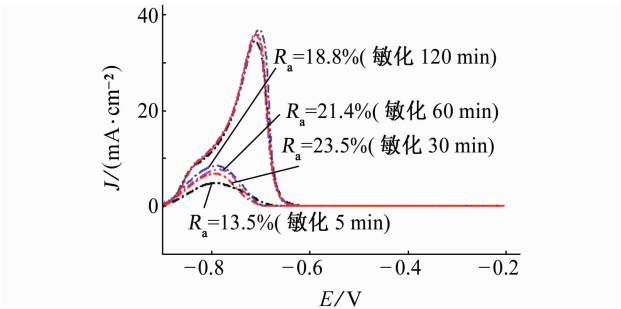
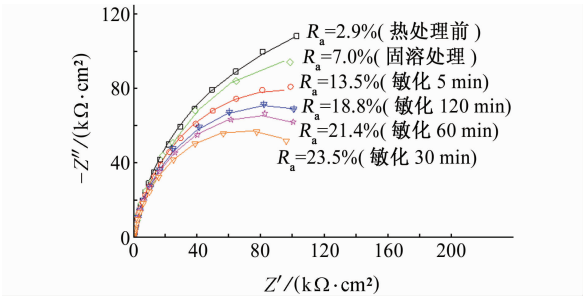


图 4 经不同时间敏化处理后试样的 DL-EPR 曲线

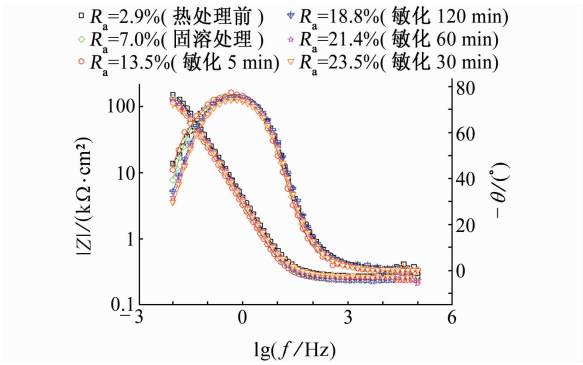
Fig. 4 DL-EPR curves of samples after different times of sensitization treatment

电阻和电容, R_t 和 C_{dl} 分别表示电荷转移电阻和双层电容^[14]。由于腐蚀系统的非理想电容响应,在拟合过程中用常相位角元件(CPE)替换电容元件 C_t 和 C_{dl} ^[15],其阻抗为 $Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^\alpha]^{-1}$,其中 Y_0 是 CPE 导纳的模,而 α 是指数项。

表 2 为各种试样在热自来水中腐蚀的 EIS 拟合结果。极化电阻 R_p (即腐蚀阻力) 理论上是 R_t 和 R_i 之和^[16]。由于各种不锈钢试样表面上均会形成保护性较好的钝化膜,因此 R_p 都非常高、数量级约为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。但是,深入对比分析可知,随着 R_a 增加, Y_{0-f} 和 Y_{0-dl} 都逐渐增加,而 R_p 缓慢降低。这说明



(a) Nyquist 图



(b) Bode 图

图 5 几种试样在 80 °C 模拟自来水中的 EIS 曲线

Fig. 5 EIS curves of several samples corroded in the synthetic tap water at 80 °C: (a) Nyquist plots;

(b) Bode plots

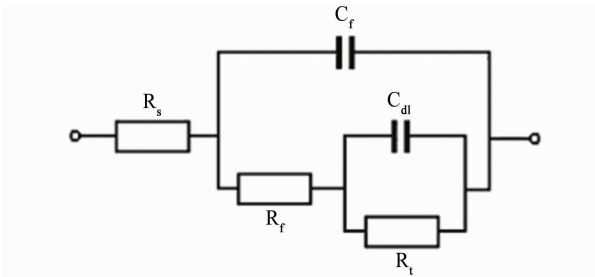


图 6 试样在热自来水中腐蚀的等效电路模型
Fig. 6 Equivalent circuit for the specimen corroded in the hot synthetic tap water

表 2 电化学阻抗谱的拟合结果

Tab. 2 Fitting results of electrochemical impedance spectroscopy

$R_a/\%$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{0-f}/(\text{s}^a \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	α_f	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{0-dl}/(\text{s}^a \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	α_{dl}	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
2.9	248.2	4.953×10^{-5}	0.80	2.185×10^4	9.495×10^{-6}	0.80	2.483×10^5	2.702×10^5
7.0	263.3	5.053×10^{-5}	0.80	1.976×10^4	9.785×10^{-6}	0.87	2.201×10^5	2.399×10^5
13.5	238.2	5.106×10^{-5}	0.85	1.585×10^4	9.988×10^{-6}	0.80	1.723×10^5	1.882×10^5
18.8	251.6	5.469×10^{-5}	0.80	1.764×10^4	1.032×10^{-5}	0.85	1.609×10^5	1.785×10^5
21.4	266.2	5.724×10^{-5}	0.84	9.165×10^3	1.121×10^{-5}	0.86	1.481×10^5	1.572×10^5
23.5	267.3	5.942×10^{-5}	0.81	8.185×10^3	1.321×10^{-5}	0.80	1.275×10^5	1.357×10^5

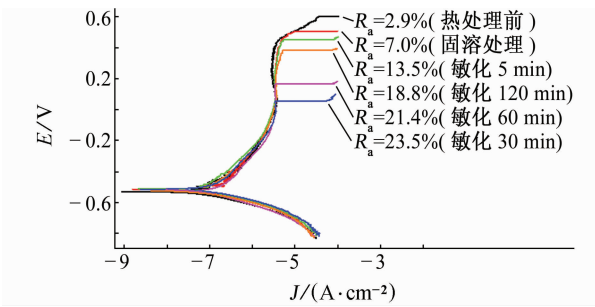


图 7 不同试样在 80 °C 自来水中腐蚀的极化曲线
Fig. 7 Polarization curves of the specimens with different sensitization degrees in the synthetic tap water at 80 °C

表 3 不同敏化度试样的点蚀电位

Tab. 3 Pitting potentials of specimens with different sensitization degrees

敏化度/%	2.9	7.0	13.5	18.8	21.4	23.5
点蚀电位 /mV	614 ± 6	532 ± 14	471 ± 25	375 ± 23	133 ± 44	42 ± 23

23.5%，点蚀电位 (E_p) 从 614 ± 6 mV 降至 42 ± 23 mV，耐点蚀性能显著降低。从敏化热处理制度看，试样经 1 200 °C 固溶处理后的 E_p 值降低约 82 mV，而经 5, 30, 60, 120 min 敏化处理后试样的 E_p 值分别下降约 143, 572, 481, 239 mV。显然，随着敏化时间从 5 min 延长至 30 min 时，试样的耐点

蚀性能下降显著，继续延长敏化时间，试样的耐点蚀性能又逐渐升高。上述试验结果表明，试样的耐点蚀性能 (E_p 值) 与敏化度 (R_a 值) 随敏化时间的演变特征相同，热处理导致试样耐点蚀性能降低，敏化程度越高，其在自来水中的抗点蚀能力越低。

由于敏化程度不断增强，不锈钢在晶界处的析出相增加，贫 Cr 区扩大，这使得晶界区钝化能力下降，其表面钝化膜的保护性降低，腐蚀阻力也随之逐渐减小；此外，与未热处理试样相比，固溶处理试样虽然敏化度低，但腐蚀的极化电阻略有下降，这可能与固溶处理时晶粒长大及钢中 Nb(C, N) 的重新溶解与析出等因素有关^[6-7]。

由图 7 可见：几种试样在热自来水中均能自钝化；随着电极电位的升高，钝化膜会破裂而发生点蚀。由表 3 可见：随着试样敏化度从 2.9% 增加到

由图 8 可见：点蚀主要发生在敏化试样的晶界处。由上述 EIS 数据分析及文献报导^[17-18]可知，敏化态 444 不锈钢晶界处存在析出相和贫 Cr 区，这降低了局部钝化膜的稳定性，溶液中侵蚀性离子 (如 Cl^-) 往往优先吸附在钝化膜的薄弱处，促进钝化膜的溶解破坏，因而点蚀会优先发生于敏化试样的晶界区域。

由图 8 可见：点蚀主要发生在敏化试样的晶界处。由上述 EIS 数据分析及文献报导^[17-18]可知，敏化态 444 不锈钢晶界处存在析出相和贫 Cr 区，这降低了局部钝化膜的稳定性，溶液中侵蚀性离子 (如 Cl^-) 往往优先吸附在钝化膜的薄弱处，促进钝化膜的溶解破坏，因而点蚀会优先发生于敏化试样的晶界区域。

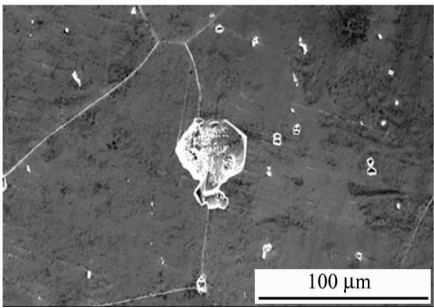


图 8 敏化试样 ($R_a = 13.5\%$) 极化后的典型表面形貌
Fig. 8 Typical surface morphology of the sensitized specimen after polarization measurement

3 结论

(1) 固溶处理+600 ℃保温热处理增大了 444 不锈钢的晶间腐蚀敏感性,随着保温时间的延长,试样的敏化度先增加后减小,保温处理约 30 min 时敏化度达到最大值。

(2) 在 80 ℃模拟自来水中,不同敏化态 444 不锈钢试样均能自钝化,但敏化度增大会降低试样腐蚀的极化电阻,使钝化膜的稳定性下降。试样敏化度越高,在热自来水中的耐点蚀性能越差,点蚀会优先发生在晶界区域。

参考文献:

- [1] 余海峰,王伟明,杨军,等. 宝钢太阳能热水器用低钼超纯铁素体不锈钢[J]. 宝钢技术,2010(2):16-20.
- [2] 秦丽雁,范光伟,孙铭山,等. 超纯铁素体不锈钢耐蚀性能研究[C]//宝钢学术年会. [出版地不详]:[出版者不详],2008.
- [3] 胡方坚,伍玉琴,钟祥玉,等. 铁素体不锈钢的晶间腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(2):110-112.
- [4] SUN J K,SUN L,DAI N W,et al. Investigation on ultra-pure ferritic stainless steel 436L susceptibility to intergranular corrosion using optimised double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2018,53(8):574-581.
- [5] DEVINE T M,RITTER A M. Sensitization of 12 Wt Pct chromium,titanium-stabilized ferritic stainless steel [J]. Metallurgical Transactions A,1983,14(8):1721-1728.
- [6] CHENG P,ZHONG N,DAI N,et al. Intergranular corrosion behavior and mechanism of the stabilized ultra-pure 430LX ferritic stainless steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(8):1787-1796.
- [7] DEVINE T M,RITTER A M,DRUMMOND B J. Influence of heat treatment on the sensitization of 18Cr-2Mo-Ti stabilized ferritic stainless steel[J]. Metallurgical Transactions A,1981,12(12):2063-2069.
- [8] 刘晓杰,徐国平,张燕,等. 地区水质差异性及其对热水器寿命的影响研究[J]. 给水排水,2016,42(11):106-110.
- [9] 方可伟,刘飞华,李岩. EPR 法在评价 304L 不锈钢晶间腐蚀敏感性中的应用[J]. 腐蚀与防护,2012,33(10):867.
- [10] 易雪庆,陆永浩,陈迎锋. 敏化和固溶处理对核级不锈钢 Z3CN20-09M 相间腐蚀敏感性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2013,33(2):141-147.
- [11] 秦丽雁,张寿禄,宋诗哲. 典型不锈钢晶间腐蚀敏化温度的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(1):1-5.
- [12] 武晋花. 用电化学方法测量不锈钢晶间腐蚀的敏感性[J]. 冶金标准化与质量,2001,39(3):12-14.
- [13] 黄子东,魏亮新,洪泽浩,等. 电化学动电位再活化法评价热处理对 430 不锈钢晶间腐蚀敏感性的影响[J]. 腐蚀与防护,2018,39(10):12-18.
- [14] 董方,赵晓辉,杨雷. 钼对 00Cr12 晶间腐蚀影响的试验研究[J]. 稀土,2014,35(1):86-91.
- [15] 张国利,刘星,陈聪聪,等. 中/低铬铁素体不锈钢在消声器冷凝液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2018,39(2):85.
- [16] KOCIJAN A,MERL D K,JENKO M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride[J]. Corrosion Science,2011,53(2):776-783.
- [17] 郭丽芳,李旭晏,孙涛,等. 敏化温度对 SAF2304 双相不锈钢耐局部腐蚀性能的影响[J]. 金属学报,2012,48(12):1503-1509.
- [18] 梁斌,巩建鸣,涂善东,等. 敏化不锈钢在含溴醋酸溶液中的耐腐蚀行为[J]. 石油化工设备,2005,34(6):17-20.

投稿网址: www.mat-test.com