

文章编号:1006-3471(2003)03-0320-07

亚稳态 304 不锈钢应力腐蚀影响因素探讨

张新生,许淳淳,胡 钢

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要: 304 不锈钢通过低温拉伸制得含有不同马氏体相变量的试样,由于冷加工将不可避免地导致位错密度大幅度增加,利用铁素体测量仪和透射电镜(TEM)检测并分析 304 不锈钢位错形态.上述试样在 42 %MgCl₂ 沸腾溶液中用慢应变速率法(SSRT),结合金相显微镜,扫描电子显微镜等表面分析手段,探讨了微观组织变化对 304 不锈钢应力腐蚀的影响.结果表明:由于马氏体相和位错缺陷的交互作用,影响了 304 不锈钢在沸腾 MgCl₂ 溶液中应力腐蚀敏感性,且在不同变形量范围内,影响的主导因素不同.

关键词: 304 不锈钢;应力腐蚀;马氏体相;位错缺陷

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

奥氏体不锈钢具有优越的耐蚀性,被广泛应用于石油、化工、电力以及原子能等领域,但在某些环境中对应力腐蚀开裂比较敏感,使用过程中常常因应力腐蚀开裂引起泄露事故^[1,2].近 20 年来,国内外的一些研究者认为,亚稳态奥氏体不锈钢在设备制造、安装、使用过程中形变诱发和氢致马氏体相变是导致其应力腐蚀的主要原因之一. A. Cigada 等^[3]研究表明,304L, 316L 奥氏体不锈钢在 -196℃ 下冷加工后,其所产生的形变诱发马氏体,于氯离子浓度小于 0.1 %的介质中对应力腐蚀破裂有明显的恶化作用.由于在冷加工过程中引入马氏体相变的同时,还将不可避免地增大位错密度,强化奥氏体相,从而也会对应力腐蚀产生影响.例如,316 钢形变不产生马氏体,但当变形量 > 10 %时,其断裂时间 t_F 将随变形量增加而下降, > 10 %时,则 t_F 随 增大而增加^[4].

本文从微观角度分析因冷加工条件引起的 304 不锈钢微观组织的变化,同时探讨这些微观组织的变化对应力腐蚀的影响.

1 实 验

实验用 304 不锈钢的化学成分(质量分数 wt %)为: C 0.06, Si 0.55, Mn 0.9, S 0.017, P 0.028, Cr 18.46, Ni 8.06. Fe 余量. 试验之前,先将材料于 1050 ±10℃ 下保温 30 min,经水淬

收稿日期:2002-12-15,修订日期:2003-03-29

* 通讯联系人, Tel: (86-10) 64445873, E-mail: chunchunxu @163.com

国家重点基础研究发展规划项目(No. G19990650)资助

固溶处理,以消除残余应力和各向异性后,再将 304 不锈钢加工成长方形板条,尺寸为 220 mm × 25 mm × 3 mm,在 INSTRON-1185 型万能拉伸机上于 -70 (液氮)下以 2 mm/min 的速率按不同变形量进行拉伸.用 TSI-1 A 型铁素体测量仪检测经拉伸后的马氏体相含量.

1.1 位错形貌观测

将上述经低温拉伸后的试样线切割成 10 mm × 10 mm × 0.6 mm 的薄片,用水砂纸在水流下打磨至厚度 80 μm,经 TWIN-JET 型抛光仪电解抛光(抛光液:90 %高氯酸加 10 %乙醇,抛光条件:电压控制 30 V 左右,电流约为 50 mA),最后,用 H-810 型透射电子显微镜(TEM)观察 304 奥氏体不锈钢的位错形貌.

1.2 应力腐蚀测试

试样经低温拉伸后根据其马氏体的含量进行分组,(每组含有两个马氏体相变量尽可能相近的试样)并按照航空工业标准 HB7235-95《慢应变速率应力腐蚀试验方法》加工成板形应力腐蚀试样.用水砂纸从 300 # 至 800 # 逐级打磨工作段再用去离子水,丙酮清洗干净,放在干燥器中备用.应力腐蚀由慢应变速率测定,应变速率 2.113 mm/h,惰性介质为空气,腐蚀介质为 42 %的 $MgCl_2$ 溶液,143 ± 1,沸腾态.

用金相显微镜观察应力腐蚀裂纹扩展特征,由扫描电镜观察应力腐蚀断口形貌.

2 结果与讨论

2.1 冷加工与马氏体相变

众所周知,在不拉伸的自然冷却条件下,马氏体相变有其固定的起始转变温度 M_s 点,即奥氏体自发转变为马氏体的温度,只有当 $T < M_s$ 时才能发生马氏体相变.本文所用 304 不锈钢的 M_s 为 -148.6 [5],在 -148.6 以上,不变形的 304 不锈钢是稳定的.但由于马氏体相变是位移式的,对弹性应力和范性应变很敏感[6],范性形变可以进一步促进马氏体相变的发生.所以,在 -70

下进行拉伸,304 亚稳态奥氏体不锈钢仍会产生形变诱发马氏体.图 1 给出在 -70 (液氮)下拉伸 304 不锈钢,其马氏体相变量随冷加工变形量的变化关系.如图可见,当塑性变形量小于 10 % 时,马氏体相变量随拉伸变形量的增加变化平缓;但如塑性变形量处在 10 % ~ 20 % 之间,则相变量随变形量的增大而增加很快.

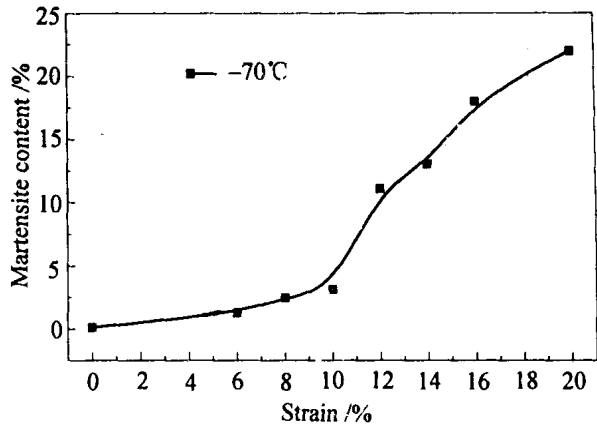


图 1 304 不锈钢马氏体相变量随冷加工变形量的变化关系

Fig. 1 Variation of martensite phase content in the 304 stainless steel with strain

2.2 冷加工与位错密度

晶体中的线缺陷是指晶体中某处有一列或若干列原子发生了规律性的错排现象. 图 2 是 304 奥氏体不锈钢在 -70°C 下经不同程度拉伸后的薄膜透射电镜位错形貌. 如图 2a 所见, 当材料未发生拉伸变形时, 位错线依稀可见, 随着变形量的增加, 位错线出现缠结. 变形量增至 20 % 时 (图 2c), 晶粒内部明显出现许多位错胞, 胞壁上存在大量位错, 形成了以其为界的变形亚晶或变形胞. 由此可见, 冷加工对位错缺陷的产生起到了促进作用. 文献[7]指出, 对充分退火后的金属, 其位错密度范围约为 $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$, 而同一金属经塑性变形之后, 其位错密度可达 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$, 这是因为晶体塑性变形的主要方式是通过位错滑移而实现的, 而在滑移过程中又产生了位错的增殖.

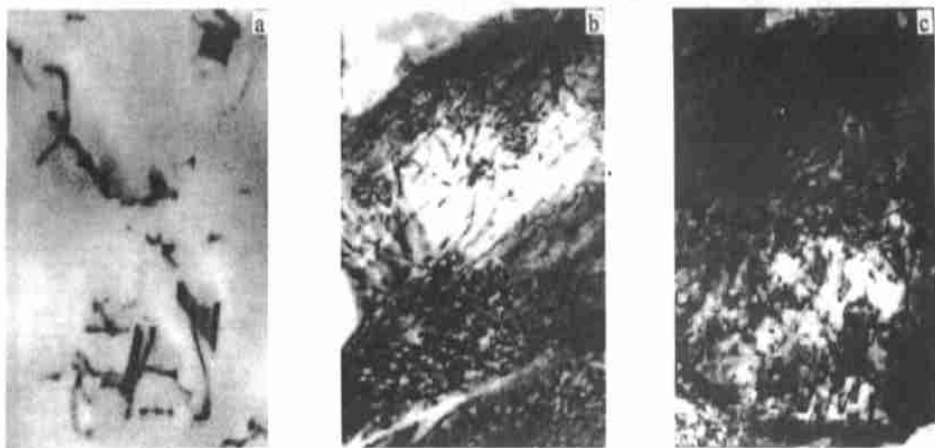


图 2 304 不锈钢在 -70°C 下经不同程度拉伸后的薄膜透射电镜照片

Fig. 2 TEM morphologies of the 304 SS specimens with differently degree of deformation at -70°C , $6000\times$ (strain)/%: a) 0, b) 10, c) 20

2.3 亚稳态奥氏体 304 不锈钢的应力腐蚀影响因素

图 3 示出 304 奥氏体不锈钢在 -70°C 下拉伸后于 42 % MgCl_2 沸腾溶液中的应力腐蚀敏感性变化曲线. 此处, 应力腐蚀敏感性指标定义为 $I_{\text{SCC}} = (1 - \frac{F_W}{F_A}) \times 100\%$, F_A 和 F_W 分别为试样在惰性介质 (空气) 和腐蚀介质 (42 % MgCl_2 沸腾溶液) 中的断裂延伸率. 如图可见, 当拉伸变形量小于 11 % 时, 其应力腐蚀敏感性随变形量的增加而减小; 当拉伸变形量处在 11 % ~ 21 % 范围内, 其应力敏感性随变形量的增加而增大.

关于亚稳态奥氏体不锈钢发生部分奥氏体向马氏体转变后的应力腐蚀影响因素问题, 多年来研究者们较为一致地认为, 马氏体相变是不可忽视的一个重要影响因素. 方智等^[8]的研究表明, 形变诱发马氏体相变不仅有利于应力腐蚀裂纹的形成, 而且它的选择性溶解构成了裂纹扩展的活性通道. 此外, 还有学者指出, 在研究预形变对应力腐蚀敏感性的影响时, 必须考虑形变升高位错密度对应力腐蚀的影响. 随着塑性变形程度的增加, 材料的强度, 硬度显著升高, 而

塑性,韧性显著下降.这一现象称为加工强化,其实质是晶体在塑性变形过程中位错运动受阻^[9].图3表明,上述两种因素的协同作用,决定着304奥氏体不锈钢在42%MgCl₂沸腾溶液中的应力腐蚀敏感性.当拉伸变形量小于11%时,由于马氏体相变量越少,此时冷加工强化效应占主导地位,因此应力腐蚀敏感性随变形量的增大而有所降低.而当拉伸变形量达到11%~21%时,形变诱发的马氏体相变量显著增大,其对应力腐蚀的加剧作用大于冷加工强化作用,从而随变形量增加,应力腐蚀敏感性增大.

2.4 奥氏体 304 不锈钢应力腐蚀裂纹及断口分析

图4是304不锈钢在42%MgCl₂沸腾溶液中应力腐蚀裂纹的金相照片.其中,a为未经拉伸的试样,b为实验前在-70℃下预拉伸变形14%的试样,其马氏体相变量约为10%.从图中裂纹扩展路径的走势看,该应力腐蚀裂纹属沿晶型,且裂纹较深但宽度较窄,与试样受力的方向垂直,不发生塑性变形.

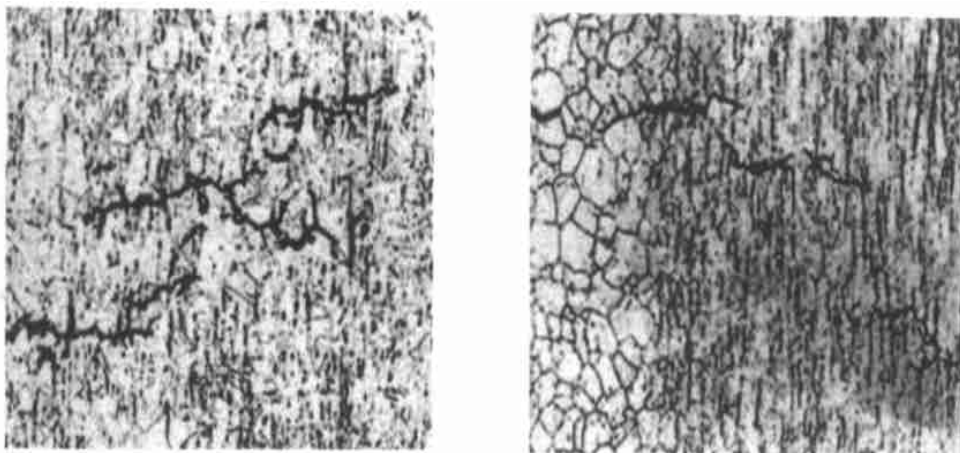


图4 42%MgCl₂ 沸腾溶液中 304 不锈钢应力腐蚀裂纹金相照片

Fig. 4 Stress corrosion cracking of 304SS in 42 % MgCl₂ boiling solution 200 ×
STRAIN of 304 SS/ %: a) 0, b) 14

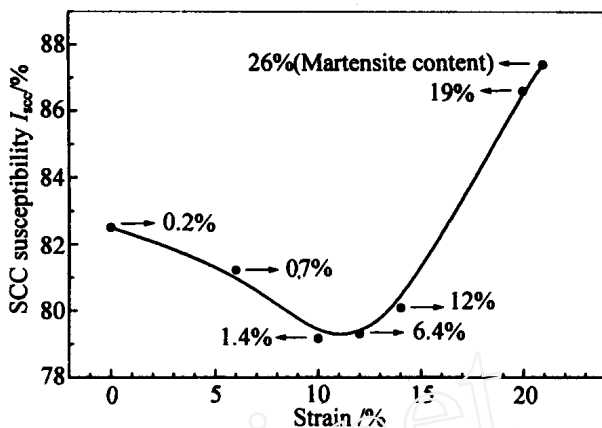


图3 304 不锈钢在 42 % MgCl₂ 沸腾溶液中的应力腐蚀敏感性与变形量的关系

Fig. 3 The relation between STRAIN and SCC susceptibility of 304SS in 42 % MgCl₂ boiling solution

图5和图6依次是实验前未经变形和预先在-70℃下拉伸变形21%(马氏体相变量为

26 %) 的 304 奥氏体不锈钢在 42 % MgCl_2 沸腾溶液中经应力腐蚀断裂后, 试样断口形貌的扫描电镜照片. 对比图 5a 和图 6a 即可看出, 两试样断口均较为平滑, 且呈现明显的脆性断裂特征. 但相对而言, 经拉伸变形后的试样, 其应力腐蚀断口中出现的裂纹和扩展区较少, 宏观撕裂所占比例逐渐提高, 应力腐蚀敏感性显著增大, 这是因为在 -70°C 条件下拉伸 304 不锈钢, 随着变形量的增大, 其马氏体相变量越大, 而马氏体相乃系一种硬化相, 从而材料的脆性亦不断增大. 图 5b 和图 6b 分别是上述两试样的应力腐蚀断口过渡区局部放大图, 由图可见, 在脆性断裂区有很多大的二次裂纹, 裂纹的尺寸很大且纵横交错.

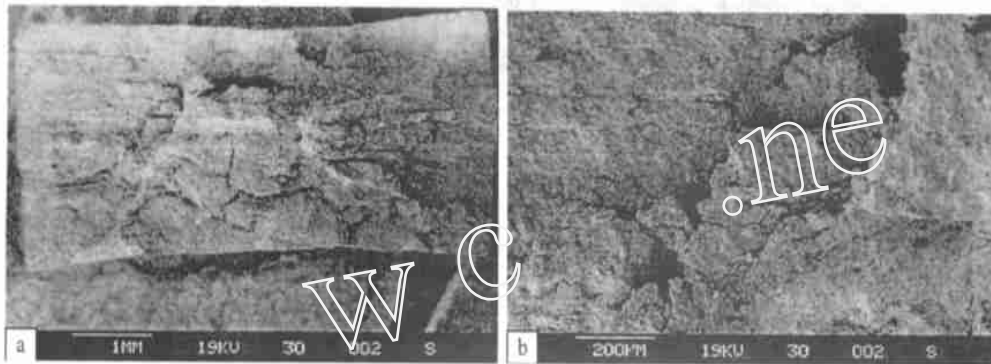


图 5 未经拉伸变形的 304 不锈钢于 -70°C 下的应力腐蚀断口形貌扫描电镜照片

Fig. 5 SEM fractographs of 304SS stretched with no deformation at -70°C ,
a) whole fracture appearance, b) transition part of fracture

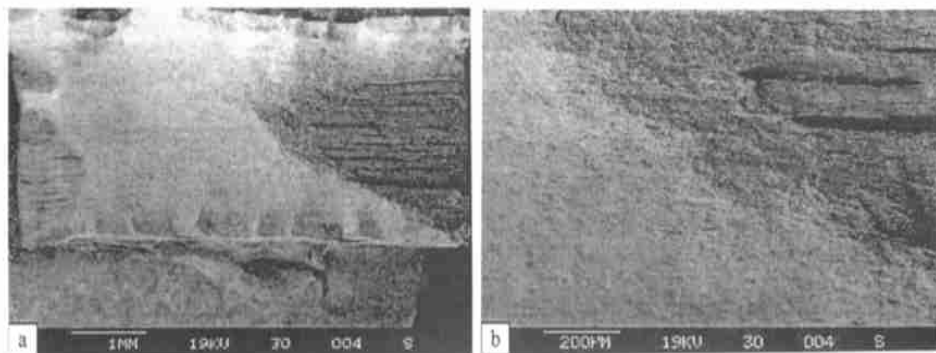


图 6 在 -70°C 下拉伸变形 21 % 后的 304 不锈钢应力腐蚀断口形貌扫描电镜照片

Fig. 6 SEM fractographs of 304SS stretched with 21 % degree of deformation at -70°C ,
a) whole fracture appearance, b) transition part of fracture

3 结 论

1) 在 -70°C 下拉伸 304 亚稳态奥氏体不锈钢, 产生形变诱发马氏体, 其马氏体相变量随冷加工变形量的增加而增大.

2) 冷加工导致 304 奥氏体不锈钢位错增加, 位错密度随冷加工变形量的增加而增大.

3)在 - 70 ℃ 下拉伸的 304 不锈钢,当拉伸变形量小于 11 %时,其于 42 %MgCl₂ 沸腾溶液中的应力腐蚀敏感性随变形量增加而减小,主要受位错影响;如拉伸变形量在 11 % ~ 21 %之间,其应力腐蚀敏感性随变形量的增加而增大,此时形变诱发马氏体相的影响占主导地位。

4)金相分析结果表明,304 不锈钢在 42 %MgCl₂ 沸腾溶液中应力腐蚀裂纹属沿晶型。扫描电镜结果显示,其断口呈现明显的脆性断裂特征。

Discussion on Factors of Unstable 304 Stainless Steel Stress Corrosion Cracking

ZHANG Xin-sheng, XU Chun-chun^{*}, HU Gang

(College of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The 304 stainless steels were stretched at low temperatures to get different martensite phase transformation. Ferrimagnetometer was used to measure the martensite phase content. It was found that the dislocation density of 304 stainless steel was increased unavoidably with increase of deformation. Transmission electron microscope (TEM) was used to study the distribution of the dislocation. The influence of microstructure change on SCC of 304 stainless steel was discussed by slow strain rate testing (SSRT) in 42 % MgCl₂ boiling solution, metallurgical microscope and scanning electron microscope (SEM). The results showed that martensite phase and dislocation flaw act together on the SCC susceptibility of 304 stainless steel in 42 % MgCl₂ boiling solution.

Key words : 304 stainless steel, SCC, Martensite phase, Dislocation flaw

References :

- [1] Wang Zhengqiao (王正樵), Wu Youlin (吴幼林). Stainless Steel (不锈钢) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 100.
- [2] Zuo Jingyi (左景伊). Stress Corrosion Cracking (应力腐蚀破裂) [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1985. 1.
- [3] Cigada A. Stress corrosion cracking of cold-worked austenitic stainless steels[J]. Corrosion Science, 1982, 22 (6): 559 ~ 579.
- [4] Zhu Wuyang (褚武扬), Qiao Lijie (乔利杰), Chen Qizhi (陈奇志), et al. Fracture and Environmental Fracture (断裂与环境断裂) [M]. Beijing: Science Press, 2000. 195.
- [5] XU Chunchun (许淳淳), Zhang Xinsheng (张新生), Hu Gang (胡钢). Microstructure change of AISI304 stainless steel in the course of cold working[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (北京化

工大学学报),2002,29(6):27~31.

- [6] Morris Cohen. Lecture of martensite phase transformation[J]. Material Science and Engineering(材料科学与工程),1984,4:28.
- [7] Chen Jinhua(陈进化). Foundation of Dislocation(位错基础)[M]. Shanghai:Shanghai Science and Technology Publishing House,1984. 115.
- [8] Fang Zhi(方智),Wu Yinshun(吴荫顺),Cao Bei(曹备),et al. Stress corrosion cracking in the active state and martensite phase transformation of type 304 austenitic stainless steel[J]. China Corrosion and Protection Transaction(中国腐蚀与防护学报),1994,14(4):277~281.
- [9] Hu Delin(胡德林). Metal and Heat Treatment(金属学及热处理)[M]. Xi'an:Xibei University of Industry Press,1994. 210.

www.cnki.net