

双回路 EPR 法测定奥氏体不锈钢的敏化

李神速

(上海轻工业高等专科学校 上海 200433)

摘要 采用双回路电化学动电位再活化(EPR)方法对经固溶处理和热处理后的奥氏体不锈钢进行了敏化测试,得到C型TTS图,并与根据化学测试方法建立的相应图对比,发现用双回路EPR方法测定奥氏体不锈钢的敏化更灵敏和准确。

关键词 奥氏体不锈钢 敏化 双回路EPR方法

中图分类号 TG174.3⁺4 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)05-0288-04

EXAMINATION OF SENSITIZATION OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS BY DOUBLE-LOOP EPR TEST METHOD

LI Shensu

(Shanghai Light Industry College, Shanghai 200433)

ABSTRACT Sensitization of austenitic stainless steels, which were traditionally examined by solution and heat treatments, are measured by double-loop EPR test method. The C type TTS curves of various samples are obtained, and then compared with the curves established by the Rocha and Cihal. The results indicate that the EPR technique can detect low degrees of sensitization and can be performed quickly. The areas of sensitization determined by the present method are larger than that by Rocha and Cihal's curves.

KEY WORDS austenitic stainless steels, sensitization, double-loop EPR

奥氏体不锈钢容易产生敏化现象,通常可用较低含碳量或在钢中加入某些比Cr更强的碳化物形成元素如Nb、Ti等来避免敏化现象,加入Nb、Ti等的不锈钢常称为稳定化不锈钢,常见的有1.4541(AISI321)、1.4550(AISI347)等(注:前者为德国标准编号,括号内为相应材料的美国编号)。稳定化不锈钢出厂时已经过固溶处理,所以钢中的碳大部分均以TiC、NbC的形式析出,使形成碳化铬的可能性降至最小,有效地避免了敏化现象的产生。但当对它进行焊接时,由于焊缝附近处于高温,使TiC、NbC重新分解导致碳又返回到固溶体中,在随后冷却时若通过400~870℃温度区间时的冷速较缓慢,或将焊件重新加热到此温度范围以消除焊接应力时,焊缝附

近就可能产生很薄的敏化层,从而在一定的环境中产生晶间腐蚀。

Rocha^[1]和Cihal^[2]建立了奥氏体不锈钢的时间-温度-敏化-稳定度关系图(简称TTS-S图),见图1。这是基于Strauss测试(根据Din 50914标准,相当于ASTM A262 Pract. E)建立的关系图。该图半定量地给出了含18%~20Cr%, 0.01%~0.1%C的奥氏体不锈钢发生敏化的倾向,常被用来估计稳定化不锈钢中的多种因素对材料发生敏化的影响。图中每条C型曲线里面的区域是不锈钢发生敏化的区域,一组平行斜线代表不同的S值,即稳定性数值。它间接地给出了游离碳的概念,如该图用于稳定化不锈钢,则其碳含量应为游离碳含量,通过建立这样的关系图,S值不需要考虑复杂成分不锈钢中的其他合金元素和一些杂质元素如N、S、O等的影响,能帮助预测在不同情况下奥氏体不锈钢是否会发生敏化。

本文采用的双回路 EPR 测试方法是根据日本工业标准 JIS G 0580-1986 进行的. 经过热处理的不锈钢, 截面为 1 cm² 的试样从电流为零的电位开始以 100 mV/min 的速率作阳极极化电位扫描; 然后在 30℃、脱气的 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.01 mol/L KSCN 溶液中以 540 mV 钝化 2 min 后作反方向扫描. 用动电位再活化的比表示样品的敏化程度, 这个比表示为 $I_r/I_a \times 100\%$, I_r 为反向扫描时最大阳极电流, I_a 为正扫描时最大阳极电流. 图 2 是阳极极化路径示意图.

2 结果和讨论

对各试样经预处理和热处理后用双回路 EPR 法分别测得 I_r/I_a 值, 表 4 为 3 号试样测得的 I_r/I_a 值. 根据经验公式^[4], 并经适当的数学处理后得到公式: $\log(\text{Nb}/\text{C})\text{C}^{*2} = -9350/T_s + 4.55$, $\log(\text{Ti}/\text{C})\text{C}^{*2} = -6780/T_s + 2.97$, 式中 T_s 为固溶处理温度; C^* 为游离碳含量. 由此, 计算出各稳定化不锈钢试样在固溶处理后的游离碳含量(C^*), 结果见表 5.

R. Kilian 等人^[5]对经 EPR 测试的试样进行了大

量的金相观察和慢应变速率试验, 得出如下结论: 当 $I_r/I_a < 0.5\%$ 时, 材料不发生敏化; 当 $I_r/I_a \geq 0.5\%$ 时, 材料将发生敏化, 导致在含氧高温水中发生晶间腐蚀. 图 3 是由各试样测得的 I_r/I_a 值, 根据上述结论作为数据选取依据作出的时间-温度-敏化(TTS)C 型曲线图, 例如, 图 3 中 100C=3.4 的曲线是根据表 4 中 3[#] 试样测得的 I_r/I_a 值作出的 C 曲线图. 图中各 C 曲线的内部区域为敏化区.

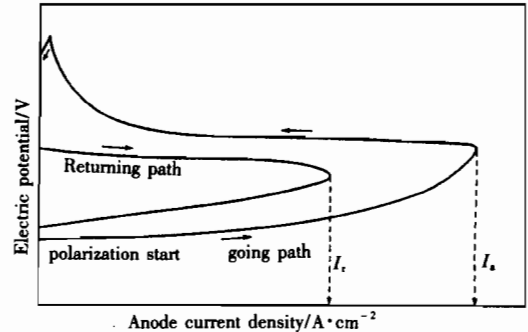


Fig. 2 Drawing of anode polarization curve

Table 4 Reactivation ratio I_r/I_a (%) of sample 3[#]

$t/^\circ\text{C}$	time/h								
	0.1	1	3	10	30	100	300	1000	10000
800	0.44	0.83	0.33	0.03	0.05				
750	0.40	12.6	10.7	18.4	0.05	0.03			
700	0.97	19.3	16.5	19.5	32.9	0.07	0.27		
650	0.56	23.0	18.7	35.4	20.5	46.4	49.9	0.26	
600		0.46	4.39	8.15	21.9	28.8	51.2	41.2	16.0
550			1.44	1.86	2.00	30.3	28.8	61.3	27.0
500				0.02	0.01	0.10	6.39	9.73	22.3
450								0.006	1.15
400								0.007	0.003

Table 5 The free Carbons(C^*) of the stabilized SS

No.	Materials	C(0.01%)	Nb/C	Ti/C	T_s/K	C^* (0.01%)
1	1.4301 (AISI 304)	6.2				
2	1.4550 (AISI 347)	7.7	10.5		1573	6.2
3	1.4541 (AISI 321)	6.9		6.8	1333	3.4
4	1.4541 (AISI 321)	6.4		6.9	1333	3.3
5	1.4550 (AISI 347)	3.8	8.7		1373	2.5
6	1.4541 (AISI 321)	2.4		15	1333	2.3
7	AISI 316 NG	1.9				
8	1.4550 (AISI 347)	3.8	8.7		1323	1.9
9	1.4550 (AISI 347)	7.7	10.5		1323	1.7
10	1.4550 (AISI 347)	1.6	20.6		1573	1.6
11	1.4550 (AISI 347)	4.8	14.0		1323	1.47

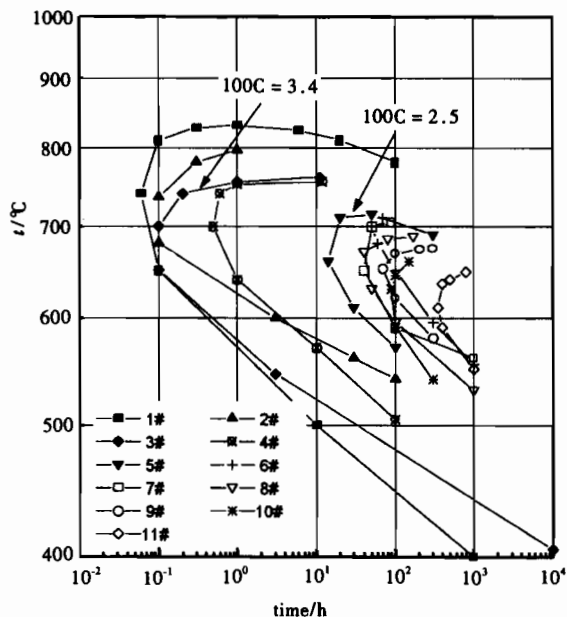


Fig.3 The TTS diagram come from the double-loop EPR test

将图 3 与图 1 对比,可以发现,图 3 中的敏化区域比图 1 中相应碳含量的敏化区域要大,且相应各区域也都前移。例如,5# 试样经 1100℃ 固溶处理后,其游离碳含量为 2.5×10^{-4} ,从图 3 中看出,当其在 400~870℃ 范围内冷却时,最短发生敏化的时间约在 13 h 左右,而含碳量同为 2.5×10^{-4} 的不锈钢根据图 1 所示,将至少推迟到 30 h 以后才发生敏化。又如,4# 试样经 1060℃ 固溶处理后,其游离碳含量为 3.3×10^{-4} ,从图 3 中看出,当其在 400~870℃ 范围内冷却时,最短发生敏化的时间约在 0.5 h 左右,而含碳量同为 3.3×10^{-4} 的不锈钢根据图 1 所示,将至少推迟到 1.5 h 以后才发生敏化。这说明根据

ASTM A262 Pract. E Strauss 测试方法而进行的敏化测试并不能真正反映焊接热影响区的敏化问题,而根据 JIS G 0580-1986 标准进行的双回路 EPR 敏化测试则更灵敏、准确;稳定化不锈钢固溶处理后再进行热处理出现的敏化区域要比 Rocha 和 Cihal 测定的敏化区域更大;因此,有必要对 Rocha 和 Cihal 建立的 TTS-S 图进行修正。

3 结论

用双回路 EPR 方法测定奥氏体不锈钢的敏化比用化学测定方法更灵敏和准确;稳定化不锈钢固溶处理后再进行热处理出现的敏化区域要比 Rocha 和 Cihal 测定的敏化区域更大。

致谢 本文得到了 Renate Kilian 博士 (Siemens AG KWV, Erlangen, Germany) 和 Bernd Pieger 教授 (Georg-Simon-Ohrn Fachhochschule Nuernberg) 的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

参考文献

- (1) Rocha H J. DEW-Technische Berichte, 1962, 2(1): 16
- (2) Cihal V. Intergranular corrosion of steels and alloys. Amsterdam: Elsevier, 1984. 227
- (3) Wachter V O, Wesseling U, Bruns G, Killian R. VGB Kraftwerkstechnik, 1996, 76(6): 514
- (4) Marshall P. Austenitic stainless steels. Amsterdam: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1984. 43
- (5) Kilian R, Brummer G, Ilg U, Meier V, et al. Characterization of Sensitization and Stress Corrosion Cracking Behavior of Stabilized Stainless Steels under BWR Conditions. 7th Inter. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Breckenridge, Colorado, 1995, 1, 529