

17—4PHMo钢的热处理与电化学 腐蚀关系的研究*

黄翠金

肖显东

(农业工程系)

(广州重型机器厂)

提 要

本文讨论了17—4 PHMo(O₂Cr₁₇Ni₄Cu₄Mo₂Nb)钢在含1.8% H₂SO₄和4.5% NaCl的溶液中电化学腐蚀行为。试验表明:经正常热处理的试样,在含Cl⁻和H⁺的溶液中能生成稳定的钝化膜,这种钝化膜只有当金属阳极电位高于20毫伏时才能被击穿。同时,由于E_{pp}值相对较正,即使钝化膜被击穿而产生局部的点蚀,也能重新钝化,恢复完整的钝化膜。本文还讨论了钢热处理后的显微组织,也讨论了热处理工艺与电化学性能之间的关系,从而阐明该钢在较高NaCl含量的酸性溶液中不易产生点腐蚀破坏。

关键词: 17—4PHMo钢, 电化学腐蚀, 正常热处理, 钝化膜, 阳极电位。

前 言

17—4 PHMo钢是广州重型机器厂近年来研制成功的新型材料。它在制造轻工、化工、食品、医疗设备中的DRy—400分离机和SC—550萃取分离机转鼓体的试用中,获得成功。高分离效率要求分离机的转动蝶片和转轴组成的平面与转鼓体底部的距离为0.5毫米。由于被分离的各种乳化液微小颗粒的重力作用以及底部搅拌效果较差,在转鼓体圆柱内壁与底平面相交处常常沉积有一层比乳化液中Cl⁻含量高10倍的糊状物。在这糊状物的下方因双金属的作用和Cl⁻的浓集,常常会出现隐患性极大的点状腐蚀现象。局部的点状腐蚀使2Cr13等不锈钢制造的转鼓体过早失效。而17—4PHMo钢,经加热至1200°C,保温2小时水冷的均匀化处理;经均匀化处理后,又重新加热至1030°C,保温2小时水冷的固溶处理(均匀化处理+固溶处理称H处理,下同);经H处理后,再加热至630°C,保温2小时油冷的时效处理后,置于1.8% H₂SO₄和4.5~6.0% NaCl的静态蒸馏水溶液中,具有良好的抗点蚀和晶间腐蚀能力。经以上热处理后材料的组织为类板条马氏体、δ—铁素体和残余奥氏体;同时,在晶粒内和晶界处有弥散度很大的含铬、钼富铜相微粒^[4]。

* 本校农业工程系林慕婵、伍琰中、黄承桂参加部分工作;又承广州重型机器厂测试中心化验室的大力支持,谨此致谢。

1986年3月26日收稿

材料及设备

(一) 试验材料

试验材料取自重型机器厂制造的转鼓体成品圆柱体上部。材料的化学成分如表 1。

表 1 17—4 PHMo 钢化学成分

元素	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb
含量	0.057	0.12	0.50	0.008	0.027	16.5	4.5	3.45	2.4	0.34

(二) 仪器设备

试样加工成 10×15 毫米的圆柱体，经 H 处理和 630°C 加热油冷的时效处理后，用金刚砂纸磨光至 600° 再抛光成镜面，在 SP 型电子显微镜下观察并拍片，用 X 射线衍射法测量残余奥氏体的相对含量。用相应的试样经丙酮清洗后置于 $1.8\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $4.5\% \text{NaCl}$ 静态蒸馏水溶液中进行阳极极化电化学腐蚀。使用仪器主要有 JH2C 晶体管恒电位仪，六颈反应壶、饱和甘汞电极和氮气等。

结果和分析

把一组经 H 处理的试样，分别加热至 500°C 、 540°C 、 580°C 、 600°C 、 630°C 、 660°C ，保温 2 小时油冷后，测量各试样的机械性能，从中筛选出抗拉强度高 达 $100\text{kg}/\text{mm}^2$ 至 $120\text{kg}/\text{mm}^2$ 试样，其时效温度为 630°C 。然后，用 10×15 毫米圆柱体试样，时效温度固定为 630°C ，观察不同时效时间后基体组织和析出相的变化，并用相应的试样作电化性能的研究。

(一) 时效时间与金相组织的关系

取六组经 H 处理后的试样加热至 630°C ，时效时间分别为 2、4、6、8、10、12 小时，油冷。六组试样的金相观察和电镜拍片表明，17—4 PHMo 钢的基体组织为类板条马氏体、 δ —铁素体和残余奥氏体（图 1—1）。经 X 射线分析，残余奥氏体的量最小为 17%（体积百分比）。组织集中束的类板条马氏体（图 1—2）和铁素体晶粒上微小的含铬、钼富铜相（图 1—3）使 17—4 PHMo 钢的最大抗拉强度达 $120\text{kg}/\text{mm}^2$ ，组织中的铁素体晶块和类板条马氏体内^[1]或类板条马氏体条间^[2]的残余奥氏体使材料具有足够的延伸率和断面收缩率。

由表 1 可知 17—4 PHMo 钢中 Cu 的含量高达 3.45%。铜在铁素体中最大固溶度是： 840°C 时为 1.25%，而 600°C 时只有 0.35%，温度再低没有变化。这说明高温固溶处理时溶于铁素体中的铜，在水中急冷时仍被固定在铁素体晶粒中；时效处理后，溶于铁素体中的铜在时效保温的过程中以极微细的含铬、钼富铜相析出在铁素体的晶粒上，这就成为二次硬化的主要原因^[4]。当时效温度为 630°C ，时效时间为 2 小时者，富铜相只以极小的微粒隐约出现在基底上；时效时间增加，析出相有转变为杆状的趋势。时效时间达到 8 小时，在马氏体与铁素体晶界上，还会析出细小而断续的碳化铬颗粒

(图1—4)。当时效时间增至10~12小时, 这些小的碳化铬颗粒的析出量增加并逐渐长大, 由断续分布转变为连续包围圈, 使铁素体和马氏体晶粒明显分开(图1—5)。以上事实说明, 17—4 PHMo钢经H处理后, 时效温度控制在600~630℃, 时效时间为2~4小时, 能获得最佳的基体组织, 并在基体组织上分布着尽可能多的细微的二次硬化相, 从而使材料具有较高的强韧性和较好的加工工艺性。若时效温度不变, 只要把时效时间延长至8小时以上, 由于晶界上大量析出碳化铬, 使碳化铬周围的区域含铬量显著降低, 这个贫铬区在腐蚀介质中出现严重的晶间腐蚀。

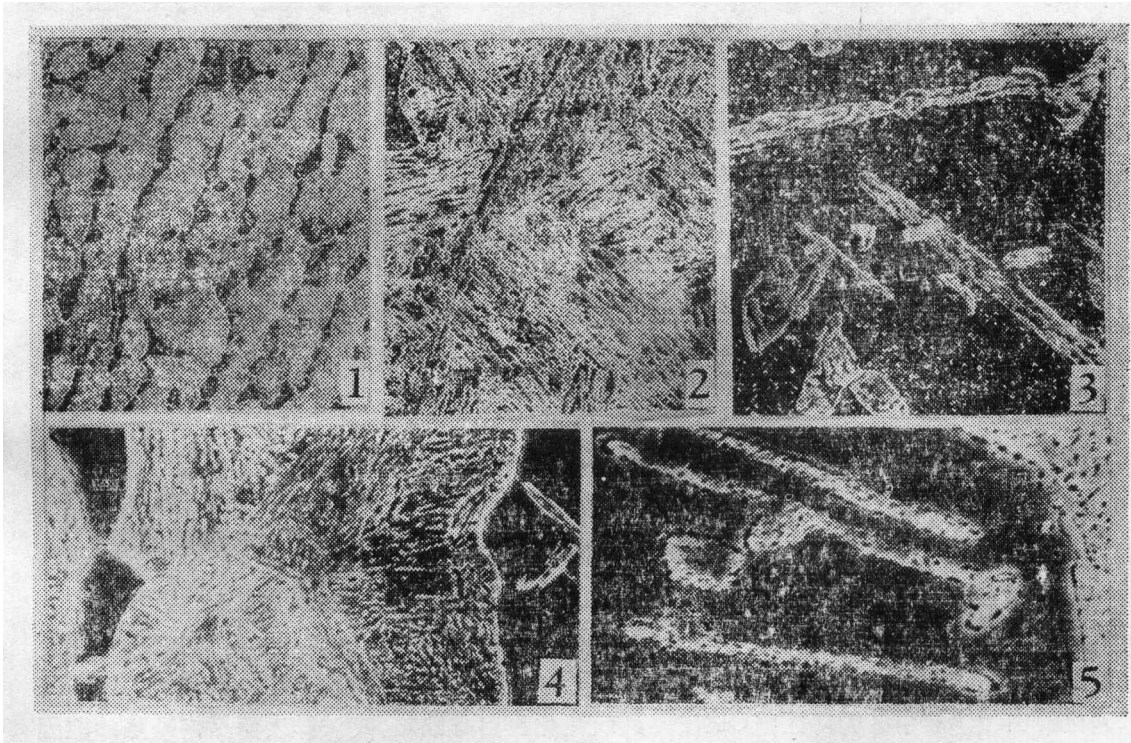


图1 1. H处理+630℃时效2小时油冷(×100); 2. H处理+630℃时效4小时油冷(×1000); 3. H处理+630℃时效6小时油冷(×1500); 4. H处理+630℃时效8小时油冷(×1000); 5. H处理+630℃时效12小时油冷(×1500)。

(二) 时效时间与电化学性能的关系

经以上分析可知, 17—4 PHMo钢经H处理和630℃时效8小时以上的金相组织为过时效组织, 在使用中没有实用意义。为此我们选择了时效时间为2小时、4小时、6小时的试样置于含1.8% H₂SO₄和4.5NaCl的蒸馏水溶液中, 在35℃的温度下进行步进式恒电位法测得阳极极化曲线, 其步进阶梯为3分钟25毫伏, 每个试样重复一次。用该法测量的阳极极化电流密度—阳极极化电位关系曲线如图2所示。有关的实验数据列于表2。

表 2 时效时间与电化学性能的关系

630°C保温时间 (小时)	开路电位 E_0 (mv)	击穿电位 E_b (mv)	钝化电位区 $E_p \sim E_b$ (mv)	保护电位 E_{pp} (mv)	钝化电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
2	-400	20	-124~20	-140	8
4	-400	-8	-110~-8	-150	6
6	-400	0	-115~0	-165	8

试验表明,在含 Cl^- 和 H^+ 的溶液中,时效温度为630°C,时效时间为2、4、6小时的试样其阳极极化曲线均有稳定的钝化区(图2),钝化电位区最大为-124—20mv。在这钝化电位区间试样以最小的速度溶解于腐蚀介质中,其钝化电流密度最小为6微安/平方厘米,并几乎不随电位的升高而增加,此时暴露在溶液中的金属表面被完整的钝化膜(氧化膜)保护着而不被介质所腐蚀,即试样被钝化了。这就是17—4 PHMo钢在腐蚀介质中耐腐蚀的原因。

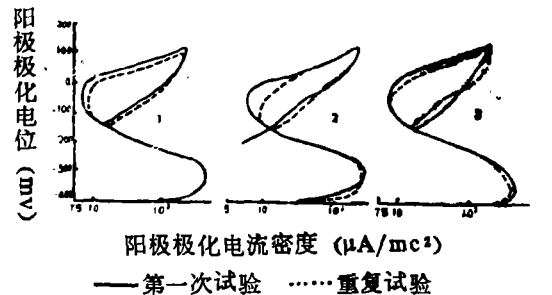


图 2 阳极极化曲线

表 2 表明,在该种试验介质中,2小时时效的试样击穿电位为20毫伏,比其它两个试样的击穿电位值为高,即钝化膜被击穿而产生点腐蚀的电位高,抗点蚀的能力较其它强。

图 2 表明,在该试验溶液中对不同时效时间的金属进行电化学腐蚀,均存在有保护电位 E_{pp} 。而时效时间为2小时的试样保护电位相对较正,这表明,如果非常薄的钝化膜由于溶液中某局部区域 Cl^- 浓集,或钝化膜自身缺陷,或试样表面晶格缺陷等原因造成钝膜被击穿时,其自修复能力最强。同时,从图 2 中还可以看出,当试样由活化进入钝态时,电流密度降低几个数量级,并在较宽的钝化电位区间基本稳定不变,这说明经这种时效处理的材料在腐蚀介质中形成的钝化膜,其电阻较高,金属溶解速度较小。

分析表明,17—4 PHMo钢经H处理后再经630°C时效2小时后,在含1.8% H_2SO_4 和4.5%NaCl的溶液中使用时有较高的抗腐蚀特别是抗点腐蚀的能力。

结 论

17—4 PHMo钢经H处理和630°C时效,组织中的类板条马氏体和 δ -铁素体上微小的含铬、钨富铜相是材料获得较高硬度和强度的主要原因,而组织中的 δ -铁素体和残余奥氏体使材料具有足够的韧性。时效时间超过7小时的材料,抗晶间腐蚀的能力显著

下降。

其次,将H处理和630℃时效2小时的材料,置于含1.8% H_2SO_4 和4.5%NaCl的35℃的静态蒸馏水溶液中能生成完整的钝化膜。此钝化膜即使被击穿,也能够因有相对较正的 E_{pp} 值,重新钝化,所以,此材料的抗点腐蚀能力较强。由此说明,对机械性能要求较高的材料,选用4小时的时效时间为好;若在含 H_2SO_4 和NaCl较高的溶液中使用的材料,选用2小时的时效时间更为合适。

引用文献

- [1] 马逸刃、朱家桢: 15-5PH析出硬化不锈钢时效过程的分析及其中不司相的研究,《铸造》, (4) 1986: 25-27.
- [2] 徐祖耀、李学敏: 低碳马氏体的形成及其应用,《金属学报》, 19(2) 1983: A83-85.
- [3] J·C·斯库(李启中译): 《腐蚀原理》, 112-124, 水利电力出版社, 1984年.

A STUDY OF 17-4 PHMo STEEL OF RELATIONSHIP BETWEEN HEAT TREATMENT AND ELECHEMICAL CORROSION

Huang Cuijin

Xiao Xiandong

(Department of Agricultural Engineering)

(GUANGZHOU Heavy Machineng Plant)

ABSTRACT

This paper discusses and analyses the electro-chemical corrosion of 17-4 PHMo (OCr17Ni4Cu4MO2Nb) steel in 1.8% H_2SO_4 acid and 4.5% NaCl solution. The test revealed that the sample steel under normal heat treatment in Cl^- and H^+ solution having a stable passive film on its surface can be punctured when its anodic potential is higher than 20mV. Due to a relative positive E_{pp} value, self-passivating at the site of corrodent pitting arising from the punctured passive film, the passive film will become perfect again. Besides the microscopic structure of this steel after heat treatment is described, the relationship between heat treatment and its electrochemical property is also shown in this paper. It is concluded that pitting corrosion of this steel is not liable to appear in acid solution with higher content of NaCl.

Key words: 17-4PHMo steel, Electro-chemical corrosion, Normal heat treatment, Stable passive film, Anodic potential.