

316L 不锈钢表面纳米化后腐蚀性能研究

Study on Corrosion Property of 316L Stainless Steel with Nanocrystalline Surface

石继红¹, 武保林¹, 刘 刚²

(1 沈阳航空工业学院, 沈阳 110034;

2 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

SHI Ji hong¹, WU Bao lin¹, LIU Gang²

(1 Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China; 2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

摘要: 对表面纳米化和未经表面纳米化处理的 316L 不锈钢的样品分别进行点蚀实验和应力腐蚀对比实验, 在 3.5% (质量分数) NaCl 水溶液中分别测出它们的极化曲线。结果表明, 316L 不锈钢表面纳米化后抗点蚀性能下降, 抗应力腐蚀性能提高。对应力腐蚀断口的 SEM 分析发现, 316L 不锈钢应力腐蚀断口有明显分区现象, 断裂形式为韧性断裂, 开裂通道既有穿晶型也有沿晶型。

关键词: 316L 不锈钢; 表面纳米化; 点蚀; 应力腐蚀; 断口

中图分类号: TG142 71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 10-0042-05

Abstract: Pitting corrosion and stress corrosion tests have been carried out to the specimens of 316L stainless steel with nanocrystalline surface and non-nanocrystalline surface. Their polarization curves also have been measured in a 3.5% (mass fraction) NaCl solution. The results show that pitting resistance of 316L stainless steel with nanocrystalline surface is reduced but the stress corrosion resistance is improved. The stress corrosion cracked surfaces of the specimens have been observed with SEM. It is found that the cracked surface of the 316L stainless steels has obviously zoned. The cracking shows a ductile fracture. The cracking path is both of intragranular and intergranular characteristic.

Key words: 316L stainless steel; nanocrystalline surface; pitting corrosion; stress corrosion; cracking surface

材料表面纳米化可以提高材料的诸多性能。如表面纳米化的低碳钢表面硬度可以提高两倍以上, 磨损量降低了 2/3~ 1/3^[1]; 表面纳米化的低碳钢板材的整体屈服强度提高约 35%, 同时延伸率下降不大 (< 4%)^[2]; 表面纳米化的 AISI304 不锈钢的表面硬度提高 2.5 倍^[3]; SS400 钢焊态试件, 经表面纳米化后在高寿命区, 疲劳强度远高于相同疲劳寿命下未经处理的试件^[4]。

316L 不锈钢为应用广泛的奥氏体不锈钢之一, 被广泛用于石油、化工、原子能、宇宙航行等很多工业部门。316L 不锈钢表面纳米化后, 表层组织改变, 并有很大的应力应变产生, 这会给材料表面及整体性能带来很大影响。表面纳米化后不锈钢耐蚀性的好坏直接影响到纳米化技术在该类材料上的应用。本工作对表面纳米化后的 316L 不锈钢的腐蚀性

能进行了研究。

1 实验方法

实验采用厚度为 2.8mm 的 316L 不锈钢板材, 化学成分 (质量分数/%) 见表 1。

表 1 316L 不锈钢的化学成分 (质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of 316L stainless steel

(mass fraction/%)

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	S	Fe
0.019	17.07	11.95	2.04	1.68	0.35	1.14	0.07	Bal

316L 不锈钢板材经过 900℃, 1h 真空退火后制成样品。表面纳米化采用表面机械研磨处理法 (SMAT)^[3], 弹丸直径 8mm; 振动频率 50Hz; 处理

时间分别为 5min 和 60min。

采用 M 273 恒电位仪、m352 测试软件测量极化曲线。辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极。测试条件为室温下的 3.5%（质量分数，下同）NaCl 水溶液。自腐蚀电位 150mV 开始扫描，扫描速率为 20mV/min。测试所得的实验数据采用 Origin Pro70 软件进行分析，得到不同样品的极化曲线，并在同一坐标轴中表示。

按 GB4334.7-84（不锈钢 FeCl₃ 腐蚀实验方法）进行点蚀实验。腐蚀液为 6% FeCl₃ 水溶液，温度分别为 35℃和 50℃，时间 24h。通过测定材料的腐蚀率评定材料的抗点蚀性能。腐蚀率按重量法进行测试、计算。

应力腐蚀实验在 FY-500 应力腐蚀实验机上进行。腐蚀液为 6% FeCl₃ 水溶液，温度为室温；采用恒应力拉伸，应力为 248 MPa（80% σ_{b2}）。试样尺寸如图 1 所示。根据至断裂时间评定抗应力腐蚀性能，并用扫描电镜（SEM）观察分析断口。

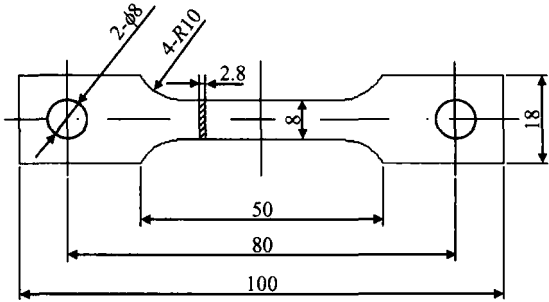


图 1 应力腐蚀试样
Fig 1 Stress corrosion specimen

2 实验结果与讨论

表 2 和表 3 分别为三种 316L 不锈钢样品在 35℃和 50℃下点蚀实验结果。

表 2 三种样品 35℃点蚀实验的腐蚀率 (g/m²·h)

Table 2 Pitting corrosion rate of the three specimens at 35℃ (g/m²·h)

Original	SAMT 5min	SMAT 60min
17.566	22.605	75.872

表 3 三种样品 50℃点蚀实验的腐蚀率 (g/m²·h)

Table 3 Pitting corrosion rate of the three specimens at 50℃ (g/m²·h)

Original	SAMT 5min	SMAT 60min
99.759	112.262	119.085

由表 2, 3 可见，表面纳米化 60min 的样品腐蚀率最大；未经纳米化处理的样品（原始样品）腐蚀率最小。

图 2 为 35℃点蚀实验进行 24h 后，三种样品点蚀坑宏观形貌。

从图 2 中看到，原始样品发生轻微点蚀（图 2a）。表面纳米化 5min 和表面纳米化 60min 的样品都发生了明显的点蚀，而且表面纳米化 60min 样品的点蚀（图 2c）比表面纳米化 5min 样品的点蚀（图 2b）严重，点蚀坑数多，且尺寸大。实验过程中每 0.5h 观察一次，发现原始样品、表面纳米化 5min 和 60min 样品的点蚀坑萌生时间依次为 14.5、1h 和 0.5h。

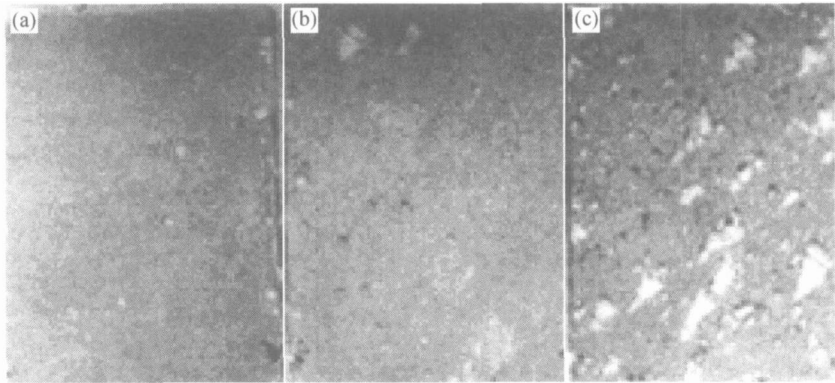


图 2 35℃, 24h 点蚀后样品的宏观形貌 (a)原始样品;(b)SAMT 5min 样品;(c)SMAT 60min 样品
Fig 2 Macrostructure of the specimens after 24h pitting corrosion at 35℃
(a) original specimen; (b)SAMT 5min specimen; (c) SMAT 60min specimen

316L 不锈钢原始样品和 60min 纳米化样品的极化曲线，如图 3 所示。

由图 3 可知，在相同的腐蚀环境下，表面纳米化 60min 样品的腐蚀电流（与 b 点对应的电流）比原始

样品的腐蚀电流（与 a 点对应的电流）要大，两者相差近一个数量级。由于腐蚀电流代表金属的溶解速率（即腐蚀率），因此极化曲线也表明表面纳米化 60min 的样品比原始样品有更大的腐蚀率。

表面纳米化后 316L 不锈钢抗点蚀性能下降的原因主要有以下几点: (1) 材料在表面纳米化的过程中, 弹丸打在材料的表面, 使材料表面具有较大的应力, 且微观上应力分布不均, 会发生电化学腐蚀。应力越大的区域腐蚀速度越快, 从而形成点蚀坑。随着点蚀坑深度的增加, 由于坑底与表面间的应力差别增加, 使两者之间的电极电位差增加, 所形成的腐蚀电池的电流增加, 因此腐蚀率会随点蚀坑深度的增加不断增大。同时表面纳米层作为腐蚀电池的阳极也会发生更快的溶解, 这就造成了表面纳米化试样比原始试样的点蚀坑大很多。(2) 金属的点蚀一般认为是由于表

面钝化膜的破坏发生。表面纳米化后的材料由于表面原子受到弹丸打击, 能量高、活性大不易钝化(见图 3), 或者即使形成钝化膜, 膜也不稳定, 容易破坏形成点蚀坑。(3) 对一个给定的合金-环境体系, 决定合金点蚀电位的主要因素之一是材料表面的光洁度。一般认为表面越光滑, 点蚀发生的几率也就越小^[5]。本工作表面纳米化后样品表面比原始样品表面要粗糙得多, 这就使它更容易发生点蚀。

三种 316L 不锈钢样品应力腐蚀实验结果见表 4。

表 4 三种样品应力腐蚀至断裂时间(h)

Table 4 Stress corrosion cracking times of three specimens(h)

Original	SAMT 5min	SM AT 60min
72	120	148

由表 4 可见, 表面纳米化 60min 的样品抗应力腐蚀性能最好, 原始样品抗应力腐蚀性能最差。

对应力腐蚀实验失效的样品断口分析, 发现表面纳米化 60min 样品的纳米变形层明显比表面纳米化 5min 的要厚, 表面纳米化 60min 的纳米变形层的厚度约为 120 μ m(图 4a); 而表面纳米化 5min 的只有约 40 μ m(图 4b)。

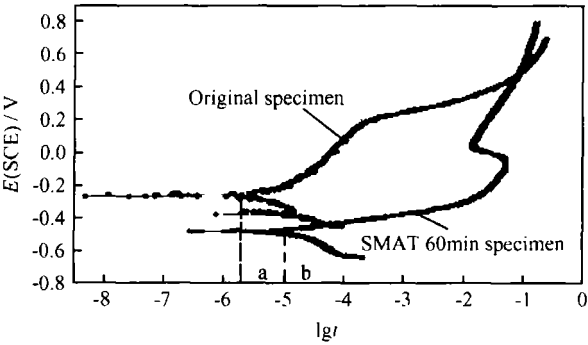


图 3 原始样品和 SMAT 60min 样品的极化曲线
Fig 3 Polarization curves of orignal specimen and SM AT 60min specimen

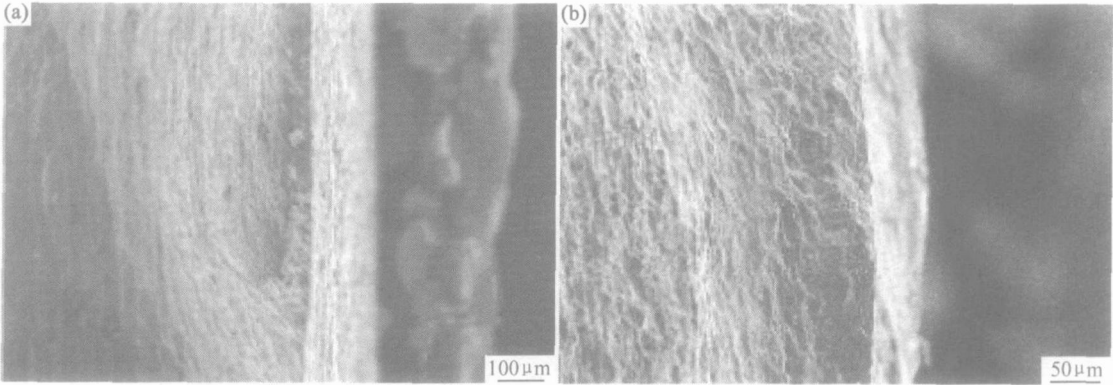


图 4 应力腐蚀断口纳米层的形貌 (a) SMAT 60min 样品; (b) SMAT 5min 样品
Fig 4 Stress corrosion cracking surface of the nanocrystalline layer
(a) SMAT 60min specimen; (b) SMAT 5min specimen

纳米变形层的应力腐蚀断口图像见图 5。从图 5 可以看出, 纳米变形层呈流线状, 但流线有弯曲现象, 这可能是由于轧制状态的组织在表面纳米化过程中受到弹丸的碰撞而变形形成的。

应力腐蚀断口的 SEM 观察发现, 三种样品的断口都有明显的分区现象(如图 6 所示), 但表面纳米化后这种分区现象更为明显。把断口分为四个区: A 纤维区; B 典型应力腐蚀区域; C 蜂窝区; D 混合区。四个区域的高倍图像如图 7 所示。

纤维区 A 是应力腐蚀裂纹扩展早期的区域。可能是由于轧制过程中造成的成分在流线状的晶界组织偏析引起的。在应力腐蚀过程中, 形成了纤维状态的断裂形貌, 这种形貌主要受电化学腐蚀控制。表面纳米化后, 由于增加了电化学腐蚀倾向, 因此这种现象更为明显。典型应力腐蚀区域 B 与一般应力腐蚀失效件的断口图像类似, 是典型的应力腐蚀的沿晶和穿晶断口形貌。分析认为, 在此过程中应力腐蚀裂纹的扩展主要受晶间腐蚀和应力共同控制。蜂窝区 C 是

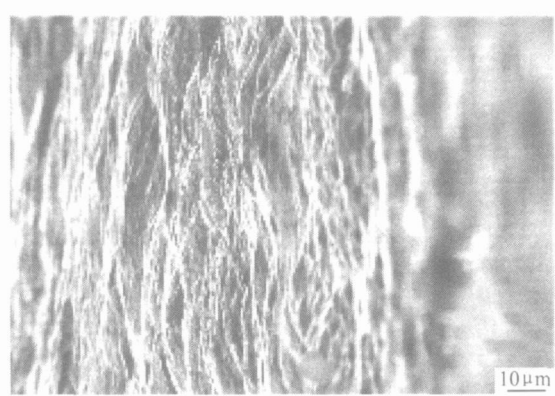


图 5 纳米变形层的 SEM 图像

Fig 5 SEM image of the deformed nanocrystalline layer

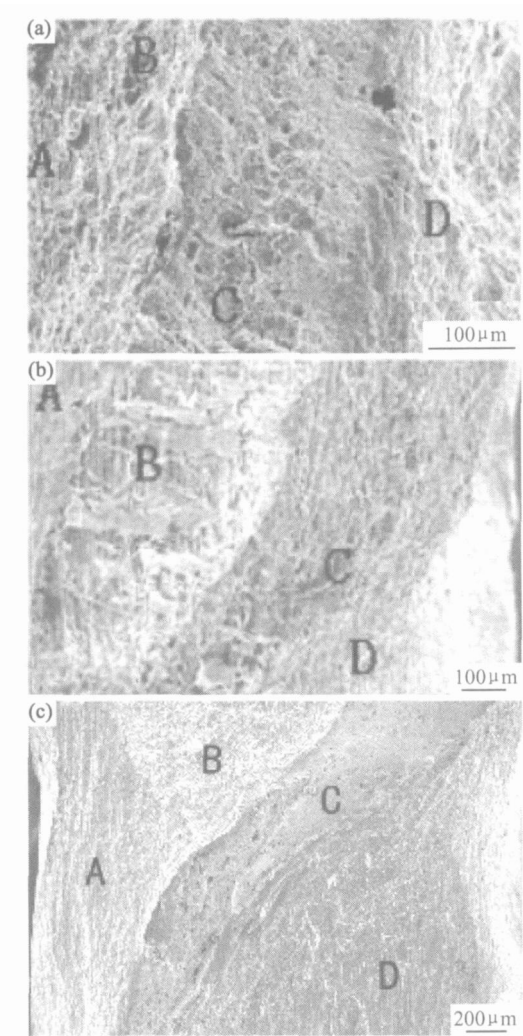


图 6 断口 SEM 照片 (a) 原始样品;

(b) SAMT 5min 样品; (c) SAMT 60min 样品

Fig 6 SEM images of cracking surface (a) original specimen;

(b) SAMT 5min specimen; (c) SAMT 60min specimen

应力腐蚀后期的瞬时断裂区, 呈蜂窝状, 是明显的韧性断裂形貌。混合区 D 是应力腐蚀裂纹推进阶段的区域, 它既有纤维区 A 的特征也有典型应力腐蚀区域 B 和蜂窝区 C 的特征。

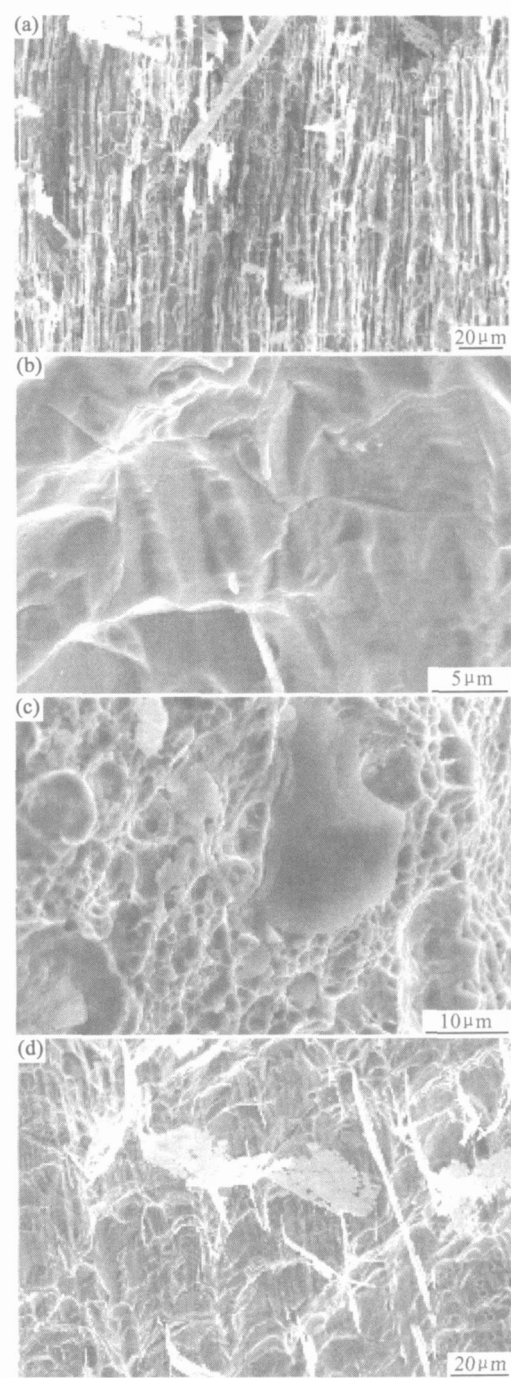


图 7 断口 SEM 照片 (a) 纤维区 A;

(b) 典型应力腐蚀区域 B; (c) 蜂窝区 C; (d) 混合区 D

Fig 7 SEM images of cracking surface

(a) fibre region A; (b) typical stress corrosion region B;

(c) honeycomb region C; (d) mix region D

表面纳米化后 316L 不锈钢抗应力腐蚀性能提高的原因有以下几点: 应力的影响: 减小外加应力将增加材料的至断裂时间。当材料中存在残余拉应力时, 相当于增加了外加应力。使材料的至断裂时间缩短; 当材料中存在残余压应力时(材料经过表面研磨处理或通过精细的喷丸硬化处理等), 相当于减小了外加应力, 可以提高不锈钢抗氯化物开裂的能力^[6]。显微

组织的影响:奥氏体不锈钢的塑性变形会导致有部分奥氏体转变成马氏体^[9]。Truman 对通过冷加工易于转变成马氏体的 301 不锈钢进行的研究结果指出^[6],在类似的外加应力下,经冷加工的和产生了部分组织转变的材料,其至断裂时间比未发生组织转变的材料要长得多。另外,大量的冷变形可延长不锈钢在氯化物环境中的至断裂时间^[6]。316L 表面纳米化后产生形变诱发马氏体^[7],同时材料表面冷变形量是很大的。因此至断裂时间比原始样品有很大提高。晶粒尺寸的影响:一般来说,具有小晶粒尺寸的任何一种金属比具有大尺寸的同种金属更抗应力腐蚀开裂。这种关系无论裂纹是沿晶型扩展还是穿晶型扩展都适用^[8]。表面纳米化后的晶粒尺寸比原始样品的晶粒细的多,这就使表面纳米化的材料具有较好的抗应力腐蚀性。

3 结论

(1) 316L 不锈钢表面纳米化后抗点蚀性能降低。纳米化时间越长,该材料的抗点蚀性能下降越多。

(2) 316L 不锈钢表面纳米化后抗应力腐蚀性能提高。纳米化时间越长,该材料的抗应力腐蚀性能提高越多。

(3) 表面纳米化后,316L 不锈钢应力腐蚀断口分叉现象明显,裂纹扩展既有穿晶型也有沿晶型。

(上接第 37 页)

由此可见,掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜材料光催化性增强主要是肖特基势垒减少了空穴电子的复合作用,从而增加了光催化效果。

4 结论

(1) 在室温下采用射频磁控溅射法制备了掺 Ag 晶粒大小为 60nm 的 TiO₂ 薄膜,掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜表面有效面积增大。

(2) 掺 Ag 的 TiO₂ 吸收光谱发生“红移”,对光的吸收效率高于未掺 Ag 的结构。

(3) 掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜对有机物的降解作用增强。并得出了掺 Ag 对 TiO₂ 薄膜增强光催化作用的机理。

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.

参考文献

- [1] 王振波,雍兴平,陶乃溶,等. 低碳钢表面纳米化处理及结构特征[J]. *金属学报*, 2002, 38(2): 157-160
- [2] LIU G, WANG S C, LOU X F, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high energy shot peening[J]. *Scr Mater*, 2001, (44): 1791-1795
- [3] 张洪旺,刘刚,黑祖昆,等. 机械研磨诱导 AISI304 不锈钢表层纳米化[J]. *金属学报*, 2003, 39(4): 342-346.
- [4] 李东,陈怀宁,刘刚,等. SS 钢对接接头表面纳米化及其对疲劳强度的影响[J]. *焊接学报*, 2002, 23(2): 18-23
- [5] 张德康. 不锈钢局部腐蚀[M]. 北京:科学出版社, 1982. 285
- [6] JOHN, SEDRIKS A. Corrosion of stainless steel[M]. New York: John Wiley and Sons, 1979. 293-336.
- [7] 吕爱强,刘刚,刘春明. 机械研磨诱导 316L 不锈钢表层组织的演变[J]. *金属学报*, 2004, 40(9), 943-949
- [8] HOWARD, BOYOR E. Metals handbook 8th edition vol 10 failure analysis and prevention[M]. Ohio: American Society for Metals, 1975. 986

基金项目:辽宁省自然科学基金项目(2001102004);国家自然科学基金项目(50071016)

收稿日期:2004-12-29;修订日期:2005-04-13

作者简介:石继红(1956-),女,副教授,主要从事金属的腐蚀与防护,金属的组织结构和性能等方面的研究,联系地址:沈阳航空工业学院材料系(110034)。

- [2] ICHIKAWA SHINICHI, DOI RYOTA. Hydrogen production from water and conversion of carbon dioxide to useful chemicals by room temperature photoelectrocatalysis[J]. *Catalysis Today*, 1996, 27: 271-277.

- [3] JIANLI Y, PHIKLLIP E S. Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO₂[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(12): 3191-3194.

- [4] KORMANN C, BAHNEMANN D W, HOFFMANN M R. Preparation and characterization of quantum size titanium dioxide[J]. *Phys Chem*, 1988, 92: 5196-5201.

- [5] 席北斗,孔欣,刘纯新,等. 加铂修饰型催化剂光催化氧化五氯酚[J]. *环境化学*, 2001, 20: 27-30.

- [6] GEORGE P, FOTOU, SOTIRISE, et al. Photocatalytic destruction of phenol and salicylic acid with aerosol made and commercial titania powders[J]. *Chem Eng Comm*, 1996, 151: 251-255.

基金项目:黑龙江省教育厅计划资助项目(10531129)

收稿日期:2005-01-26;修订日期:2005-03-26

作者简介:邱成军(1965-),男,硕士,副教授,主要从事半导体材料及固体电子学方面研究,联系地址:黑龙江大学 130 信箱(150080)。