

06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢晶间腐蚀的解析

张 凯

(四川职业技术学院 建筑与环境工程系, 四川 遂宁 629000)

摘 要:分析了 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢产生晶间腐蚀的原理及影响奥氏体不锈钢晶间腐蚀的因素,介绍晶间腐蚀试验标准和常用试验方法,提出控制和减少奥氏体不锈钢晶间腐蚀的措施.氧化性的酸性腐蚀介质会加剧 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢晶间腐蚀;奥氏体不锈钢的敏化温度大约在 427~816 °C 区间,其中对晶间腐蚀最敏感的温度是在 650 °C;晶间腐蚀的速度会随着奥氏体晶粒度的减小而减小;对晶间腐蚀影响最大的元素是碳元素.为此,合理调控化学组分,严格控制环境温度,进行固溶处理,控制晶粒度,提高其耐蚀性,降低由于晶间腐蚀导致的失效以及由此引发的安全事故.

关键词:奥氏体不锈钢;晶间腐蚀;影响因素;防控措施

DOI:10.13603/j.cnki.51-1621/z.2015.04.005

中图分类号:TG178 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-1785(2015)04-0018-03

06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢具有较好的耐蚀性、耐热性、工艺性和一定的机械性能,被广泛应用于石油化工业、食品工业、装饰建材业、机械工业及餐厨日用品行业等.奥氏体不锈钢在一定条件下也会发生腐蚀,主要有应力腐蚀、点腐蚀、晶间腐蚀、缝隙腐蚀和全面腐蚀等^[1-2],而晶间腐蚀则是一种比较广泛发生且危害性较大的腐蚀,设备或构件常常由于晶间腐蚀而导致失效,不仅影响正常使用还可能引发安全事故.06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢是按照 GB1220-2007 标准生产的一种不锈钢,和 GB1220-92 标准的 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢、美国 ASTM 标准生产的 304 奥氏体不锈钢相对应.本文通过对 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢晶界腐蚀形成机理和影响因素的解析,提出了控制晶间腐蚀的措施.

1 晶间腐蚀及危害

奥氏体不锈钢晶粒之间的晶界面以及晶粒的不同部位化学成分不均或者存在杂质,在特定的环境中可能沿着晶粒边界发生局部腐蚀,这种腐蚀就是晶间腐蚀^[2].

由于奥氏体不锈钢的晶间腐蚀发生在晶粒界面,然后沿着晶粒界面逐步向晶粒内部扩展,而此时材料的表面没有明显的变化,但是由于晶粒与晶粒之间几乎处于分离状态而失去连接强度,导致材料部分或全部失去工作性能,造成结构或者设备在外力作用下突然破坏.晶界腐蚀不容易被检测发现,因此会带来极大的安全隐患^[3].

2 晶间腐蚀形成理论

目前分析形成晶间腐蚀机理的理论主要有“贫化理论”“晶界杂质选择性溶解理论”“晶界吸附理论”“亚稳沉淀相理论”等^[4].奥氏体晶间腐蚀的“贫化理论”是目前被广泛认同的理论.该理论认为:06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢是 C、Cr、Ni 等合金元素在 γ -Fe 中形成的固溶体.由于其含碳量 $\leq 0.08\%$,而碳在奥氏体中的饱和溶解度 $\leq 0.02\%$ ^[4],当 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢从固溶点冷却到常温时,碳的含量处于过饱和状态,也就是说实际上奥氏体不锈钢是碳在 γ -Fe 中的过饱和固溶体.当温度在 427~816 °C 范围时,溶解在中奥氏体内的过饱和碳

会与铬结合形成碳化物 Cr_{23}C_6 , 并且在晶粒边界沉淀析出^[5-6]. 由于碳和铬的扩散速度不同, 铬的扩散速度小于碳, 化合反应形成碳化物 Cr_{23}C_6 , 这种比较复杂而不稳定的间隙碳化物析出后, 会极大的降低晶粒边界及其邻近区域的铬含量, 而此时晶粒内部的铬还来不及扩散到晶粒边界, 这样就在晶界两侧形成厚度约为 10^{-4} mm 左右的贫铬区^[7]. 当贫铬区铬的质量分数小于 12% 后, 就破坏了钝化状态, 导致电位下降, 贫铬区就形成小阳极, 晶粒的其余部分奥氏体仍然处于钝化状态为阴极, 这样晶界区和晶粒体形成腐蚀微电池, 在腐蚀介质和内外应力作用下电化学腐蚀就在晶粒边界面上发生, 从而形成晶界腐蚀^[8].

3 晶间腐蚀的影响因素

3.1 环境介质的影响

氧化性的酸性腐蚀介质会加剧 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢晶间腐蚀^[9]. 这是由于当晶界面的铬含量降低后, 阳极电流密度增大, 氧化性介质加快晶界阳极溶解, 也就是加快了晶界的腐蚀速度. 如充气的海水、 MgCl_2 以及浓硝酸、硫酸等添加有氧化性阳离子 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 及 Cr^{6+} 的介质, 都会加速 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀^[10].

3.2 环境温度的影响

奥氏体不锈钢的敏化温度大约在 $427\sim 816$ °C 区间, 其中对晶间腐蚀最敏感的温度是在 650 °C^[4,11]. 这是因为, 在 427 °C 以下温度不会有碳化物 Cr_{23}C_6 产生并析出, 而当温度超过 816 °C 后, 铬在奥氏体中的扩散速度明显提高, 会有足够多的铬元素扩散到晶界面, 此时不会由于间隙固溶体的产生和析出降低晶界面上铬的含量, 也就不会形成破坏钝化性的贫铬区, 从而大大减少晶间腐蚀的发生^[12-13].

3.3 晶粒度的影响

根据 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢在沸腾的 $\text{H}_2\text{OS}_4\text{-FeOS}_4$ 溶液中发生晶间腐蚀速度的测试表明, 晶间腐蚀的速度会随着奥氏体晶粒度的减小而减小^[14]. 这是由于随着奥氏体晶粒度的减小, 晶粒尺寸越大, 单位体积内奥氏体晶界的面积减小, 在晶界面产生碳化铬的可能性就减小, 所以晶间腐蚀的速度就降低^[15].

3.4 化学组分的影响

06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢的化学组分主要有碳、硅、锰、磷、硫、镍、铬等元素. 其中对晶间腐蚀影

响最大的是碳元素, 随着碳含量的增加, 碳的扩散速度增大, 加大了碳化物 Cr_{23}C_6 的形成, 晶界面铬的贫化就越严重, 晶间腐蚀也就更容易产生, 深入晶内的倾向越明显. 镍、铬和元素的含量可以平衡贫铬区和富铬区, 能减小晶间腐蚀敏感性. 镍元素能降低碳的溶解度加速碳化物 Cr_{23}C_6 的长大和析出, 增大了晶间腐蚀敏感性. 硅元素有增大晶间腐蚀的倾向, 如果晶界面硅的浓度和分布情况达到一定程度, 则可减小在强氧化介质中非敏化状态不锈钢的晶间腐蚀^[3-4,16].

4 晶间腐蚀的试验分析

4.1 晶间腐蚀标准试验方法

我国不锈钢晶间腐蚀标准试验方法目前 2008 年 10 月 10 日发布于 2009 年 5 月 1 实施的 GB/T4334.1-5-2008 标准替代 GB/T4334.1-5-2000 标准. 该标准规定试验方法包括: 方法 A、方法 B、方法 C、方法 D、方法 E 等. 其中方法 A 适用于奥氏体不锈钢晶间腐蚀的筛选试验, 在 10% 草酸溶液中电解浸蚀试样, 然后利用显微镜观察浸蚀表面的金相组织, 如有必要还可进行方法 B、方法 C、方法 D、方法 E 等长时间热酸试验^[17].

4.2 晶间腐蚀的检测试验

晶界腐蚀程度的检测方法有化学腐蚀法和电化学法两种. 化学腐蚀法又叫蚀刻法, 电化学方法又分为动电位阳极极化法和动电位再活化法两种. 对 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢晶间腐蚀试验, 首先采用加热到 (1050 ± 10) °C, 保温再水冷的固溶处理, 然后加热到 (650 ± 10) °C, 保温再空冷的敏化处理^[18]. 采用 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 溶液或 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 溶液作为活化剂, 运用恒电位仪应用 EPR 方法进行电化学实验^[18-19].

5 晶间腐蚀的控制措施

5.1 合理调控化学组分

当含碳量小于 $0.02\%\sim 0.03\%$ 时, 碳全部都溶解在奥氏体中, 不会形成贫铬层, 即使在敏化加热温度也不会产生晶间腐蚀^[8,20]. 因此, 在冶金过程中适当控制碳的含量, 减少磷和硅等杂质元素, 合理增加铌或钛元素, 能够有效减少晶间腐蚀.

5.2 严格控制环境温度

06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢设备或构件的环境温度要严格控制在其晶间腐蚀的敏化温度外. 当环

境温度控制在 427 ℃ 以下或者 816 ℃ 以上时, 出现晶间腐蚀的倾向非常小^[4,21]. 在对奥氏体不锈钢进行热处理时要尽量避开 650 ℃ 这个晶间腐蚀最敏感的温度点, 并且严格控制加热的保温的时间以减少晶间腐蚀的产生^[4,22-23].

5.3 有效进行固溶处理

将 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢加热至 1050 ~ 1150 ℃, 保温一段时间, 让碳化物尽可能均匀充分的溶解于奥氏体中, 然后快速冷却而获得稳定奥氏体, 这就是固溶处理^[17,24]. 由于冷却速度快, 在晶间腐蚀敏化温度区停留的时间很短, 减小或消除了碳和铬形成碳化物 Cr₂₃C₆, 其它合金元素及其沉淀相也相应减少或消除, 在晶界面就不再产生贫铬区^[25-27], 这样就获得组织单一成分均匀的奥氏体, 从而起到消除或减小晶间腐蚀的目的.

5.4 有效控制晶粒度

由于 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀随着奥氏体晶粒度的减小而减小, 通过采取适当的热处理方法及控制热处理工艺过程等措施, 有效控制奥氏体不锈钢的晶粒度, 从而有效的降低晶间腐蚀的速度^[22,28-29].

6 结语

由于 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢是一种应用非常广泛的不锈钢, 在试验条件和工作环境中引起的晶间腐蚀给材料造成较大的破坏, 探讨其晶间腐蚀理论, 分析影响晶间腐蚀的因素, 寻找到防控晶间腐蚀的更有效措施, 从而提高其耐蚀性, 和使用价值.

参考文献:

[1] 岳睿, 潘祖军, 李艳, 等. 不锈钢的腐蚀分析 [J]. 金属世界, 2006(3): 28-29.
 [2] 鲍波. 铜合金管及不锈钢管 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 78-81.
 [3] 张晶莹. 304 奥氏体不锈钢晶间腐蚀的研究及防护 [J]. 装备制造技术, 2012(2): 154-156.
 [4] 罗宏, 龚敏. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 357-360.
 [5] 刘政军, 徐德昆. 不锈钢焊接及质量控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 125-128.
 [6] 张康夫, 黄本元, 王余高等. 暂时防锈手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 58.
 [7] 王建. 晶间腐蚀的危害及原因分析 [J]. 铸造技术, 2011(12): 1756-1759.
 [8] 陈炎. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀 [J]. 化工管理, 2013

(14): 146.
 [9] 马忠灿. 奥氏体不锈钢晶间腐蚀产生原因及处理方法 [J]. 轻工科技, 2012(4): 35-36.
 [10] 张胜寒, 边娜. 奥氏体不锈钢晶间腐蚀研究状况 [J]. 江苏化工, 2008, 36(3): 45-47.
 [11] 严彪. 不锈钢手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
 [12] 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.
 [13] 张胜寒, 贾伟, 郭彦磊, 等. 304 不锈钢晶间腐蚀的研究 [J]. 汽轮机技术, 2011, 53(3): 236-238.
 [14] 查小琴, 邵军, 张利娟. 不锈钢晶间腐蚀测试方法 [J]. 材料开发与应用, 2009, 24(3): 61-65.
 [15] 罗辉, 项东, 郭晓斐, 等. 奥氏体不锈钢晶粒度对晶间腐蚀速度的影响 [J]. 山东建筑大学学报, 2008, 23(5): 406-409.
 [16] 范吉明. 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢球罐的焊接 [J]. 企业技术开发, 2014(7): 86-87.
 [17] GB/T4334-2008. 金属和合金的腐蚀 不锈钢晶间腐蚀试验方法 [S]. 南京: 凤凰出版社, 2009.
 [18] 王泰来. 奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性的研究 [J]. 商品与质量: 学术观察, 2013(8): 141-142.
 [19] 史勤益, 颜余仁, 赵先锐, 等. 304 奥氏体不锈钢的热处理工艺研究 [J]. 科学技术与工程, 2011, 11(2): 5910-5913.
 [20] 冯志猛, 蔡宏图. 奥氏体不锈钢及其复合板热加工与敏化温度 [J]. 石油化工设备, 2002, 31(6): 38-39.
 [21] 屈兴胜, 林成, 刘志林, 等. 奥氏体不锈钢晶间腐蚀 [J]. 辽宁工学院学报, 2007, 27(1): 45-50.
 [22] 王治宇, 韩俭, 江来珠. 304 与 301B 奥氏体不锈钢在线固溶热处理工艺研究 [J]. 宝钢技术, 2007(4): 16-19.
 [23] 姜宇, 於晓博. SUPER304H 奥氏体不锈钢晶间腐蚀试验分析和预防方法 [J]. 电站系统工程, 2012, 28(4): 26-28.
 [24] 林晓云. 不锈钢焊接接头晶间腐蚀性能的控制 [J]. 中国修船, 2006, 20(1): 37-39.
 [25] 黄竣, 刘小光. 电化学动电位再活化法评定不锈钢晶间腐蚀敏感性的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992(4): 242.
 [26] 陈茂敬, 岳好明. 06Cr19Ni10(304) 热轧不锈钢焊管开裂原因分析 [J]. 大型铸锻件, 2009(3): 10-13.
 [27] 李新梅, 张忠文, 邹勇, 等. Super304H 钢和 TP304H 钢晶间腐蚀敏感性研究 [J]. 热加工工艺, 2011, 40(6): 5-7.
 [28] 张春雷, 熊夏华, 郑志军, 等. Super304H 奥氏体不锈钢晶间腐蚀的研究进展 [J]. 特殊钢, 2013, 34(3): 34-38.
 [29] 韩涛, 方晓英, 李宁, 等. 晶界特征分布优化改善 304 不锈钢晶间腐蚀研究 [J]. 热加工工艺, 2011, 40(14): 59-61.
 (下转第 38 页)

[20] 潘虹. 从不同原料中提取果胶工艺的研究综述 [J]. 安

徽农学通报, 2009, 15(3): 73-79.

Combined Extraction of the Pectin from Shaxi Honey Pomelo Peel by Ultrasonic-assisted Cellulase

RUAN Shang-quan, PENG Yu-ming, WU Lin-xin, ZHANG Xin-wen,
CHEN Wen-long, WANG Wei-shu

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang, Sichuan 641199, China;
2. Key Laboratory of Fruit Waste Treatment and Resource Recycling of the Sichuan Provincial Colleges, Neijiang, Sichuan 641199, China)

Abstract: The pectin was extracted from the Shaxi honey pomelo peel by ultrasonic-assisted cellulase. The influence of the solid-liquid ratio, enzyme dosage, enzymolysis time, enzymolysis temperature, extracting pH value, ultrasonic power, ultrasonic extracting time, extracting temperature, on the yield of the pectin, were investigated. The optimal extracting technological conditions were determined by orthogonal experiments, which were listed as followed: the enzyme dosage of 15 U/ml, solid-liquid of 1 : 35, ultrasonic time of 70 min, and the ultrasonic power of 320 W. Under the optimal conditions, the yield of pectin was 20.2%; the galacturonic acid content of the product was 83.8%; the esterification degree was 61.6%; the moisture content was 6.2%; the content of the water-insoluble ash was 2.44%; and the content of acid-insoluble ash was 0.29%.

Key words: ultrasonic; cellulase; pomelo peel; pectin

(责任编辑: 胡 蓉)

(上接第 20 页)

Interpretation of Inter-granular Corrosion of 06Cr19Ni10 Austenitic Stainless Steel

ZHANG Kai

(Department of Construction and Environmental Engineering, Sichuan Vocational and Technical College, Suining, Sichuan 629000, China)

Abstract: This paper gives an introduction to the principles and the influencing factors affecting the inter-granular corrosion of 06Cr19Ni10 austenitic stainless steel and the testing standards and the commonly used testing methods, and then presents some measures to control and reduce the inter-granular corrosion of austenitic stainless steel. The Oxidation of acid corrosive medium will exacerbate the inter-granular corrosion of 06Cr19Ni10 austenitic stainless steel; the sensitization temperature of Austenitic stainless steel falls in the range from 427 °C to 816 °C, and the most sensitive temperature of inter-granular corrosion is at 650 °C; the speed of inter-granular corrosion will decrease with the decrease of the austenitic grain size; Carbon is found to have a maximum impact in causing the inter-granular corrosion. Therefore, the reasonable control of the chemical composition, the strict control of the environment temperature, and the doing of solid solution treatment and the control of grain size so as to improve its corrosion resistance and reduction of the failure resulted from inter-granular corrosion are all crucial to avoid safety accidents.

Key words: austenitic stainless steel; inter-granular corrosion; influencing factors; the preventive and control measures

(责任编辑: 胡 蓉)