

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0212

回火温度对 Cr-13 型马氏体不锈钢晶间腐蚀行为影响

吴梦辉, 鲁思渊*

(宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为探究回火温度对 Cr-13 型马氏体不锈钢 (MSS) 耐晶间腐蚀性能的影响, 使用双环电化学动电位再活化法 (DL-EPR) 对在 2 种回火温度 (300 °C 和 500 °C) 下处理的 MSS 进行检测, 通过 2 组不同测试溶液测定材料的晶间腐蚀敏感性, 筛选出适宜测试溶液, 并利用扫描电子显微镜对不同回火温度下的样品微观形貌进行观察分析。观察发现 300 °C 回火样品在测试溶液中主要呈现均匀腐蚀和细且稀疏的晶间腐蚀裂纹, 而 500 °C 回火样品则是严重的晶间腐蚀形貌, 2 种样品的晶间腐蚀均集中在富 Cr 碳化物和马氏体晶界处。结果表明, MSS 晶间腐蚀主要受回火过程中析出的碳化物控制, 伴随着 Cr_{23}C_6 碳化物的大量析出, 材料晶间腐蚀敏感性升高。

关键词: 晶间腐蚀; 马氏体不锈钢; 回火热处理; 双环电化学动电位再活化法; 析出物

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2025) 05-0080-06

马氏体不锈钢 (MSS) 凭借其优良的强度和耐磨性, 被广泛应用于医疗器械、涡轮叶片等关键结构件制造中^[1-2]。实际应用中, MSS 须经淬火和回火来获得更好的机械性能, 然而回火过程中会析出富铬沉淀相, 而这些沉淀相则被认为是损害材料耐腐蚀性能的因素之一^[3]。研究^[4]表明, 富铬沉淀相倾向于分布在相界面处, 导致材料易发生点蚀和晶间腐蚀, 且不同回火温度对晶间腐蚀敏感性有显著影响。Man 等^[5]通过双环电化学动电位再活化法 (DL-EPR) 和浸泡实验评估了 AM355 MSS 的晶间腐蚀性能, 认为沿马氏体晶界产生的逆转变奥氏体能够提高 MSS 的耐晶间腐蚀能力, 而富铬碳化物则会降低 AM355 的耐晶间腐蚀能力。Falleiros 等^[6]通过草酸蚀刻和 DL-EPR 方法测试了 S41000 MSS 晶间腐蚀性能, 发现随着回火温度升高, 耐晶间腐蚀性能呈现先降低后升高趋势, 并与碳化物的析出和扩散行为密切相关。然而现有研究多集中于低碳不锈钢, 对高碳 MSS 晶间腐蚀行为研究较少, 且高碳条件下的电化学方法难以准确表征其晶间腐蚀特性^[7-8]。因此, 本文提出一种适用于 MSS 晶间腐蚀

敏感性测试方法, 结合 DL-EPR 法和扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 系统研究不同回火温度下高碳材料的微观组织演变及其对耐晶间腐蚀性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 材料及其制备工艺

实验材料为 Cr-13 型 MSS, 其化学成分见表 1。材料表面被防氧化涂层覆盖, 在电阻炉中以升温速率 25 °C/min 加热至 1 030 °C, 并在该温度下保温 2 h, 再在冷却油中降至室温, 然后分批在 300 °C 和 500 °C 电阻炉中保温 2 h, 最后在空气中冷却至室温。本研究使用线切割制造的块体作为实验材料, 尺寸为 10 mm × 10 mm × 3 mm, 线切割在热处理结束后进行。样品表面依次使用 800、1 000、1 500、2 000、10 000 目砂纸打磨, 之后将样品与铜导线焊

表 1 Cr-13 型 MSS 化学成分 单位: %

材料	元素					
	C	Mn	Si	Cr	V	Fe
AISI420	0.38	0.60	0.90	13.60	0.30	余量

收稿日期: 2025-02-25

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省“尖兵领雁”研发攻关计划项目 (2024C01245 (SD2)); 宁波市自然科学基金 (2023J087); 2024 年慈溪市重点研发计划 (CZ2025012)

第一作者: 吴梦辉, 硕士研究生, 主要研究方向为不锈钢应力腐蚀和晶间腐蚀。E-mail: 2211090183@nbu.edu.cn

*通信作者: 鲁思渊, 博士/教授, 主要研究方向为不锈钢及高熵合金的耐腐蚀性能。E-mail: lusiuyan@nbu.edu.cn

接,并使用环氧树脂灌封。所有实验开始前,样品均在乙醇中清洗,并被烘干保温 6 h。

1.2 材料微观组织观察

样品经表面处理后,使用腐蚀液涂抹在光洁面上进行金相腐蚀,腐蚀液成分为硝酸、盐酸、去离子水,并按体积比 1:1:2 进行混合。15 s 后使用去离子水冲洗材料,并在乙醇中超声清洗。腐蚀完成后的样品在配备元素能谱扫描仪的电镜 (SEM-EDS) 下进行观察,使用 X 射线衍射仪 (XRD) 对经过表面处理的样品进行扫描测试。扫描模式为连续扫描,开始角度为 40° ,结束角度为 130° ,步长为 0.02° ,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。实验后得到的数据通过 MDI Jade 软件进行标识和分析。

1.3 电化学测试

使用武汉科斯特 CS350H 型三电极电化学工作站进行电化学测试,以甘汞电极作为参比电极,样品作为工作电极和铂片制作的对照电极。通过 DL-EPR 评估晶间腐蚀敏感性,晶间腐蚀溶液分别为 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol/L KSCN}$ 水溶液 (溶液 1) 和 $0.01 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 (溶液 2) [9]。在溶液中, H_2SO_4 是腐蚀剂,而 KSCN 是反应的催化剂,因此在选用更弱腐蚀性的溶液时,应使用更低浓度的 H_2SO_4 ,并且不再添加 KSCN 。

DL-EPR 测试流程:将样品浸入溶液后,待开路电位稳定时间超过 5 min 后,从开路电位以下 0.05 mV 处开始,以 1.67 mV/s 速率向阳极扫描,并在电位到达 0.5 V 时反扫;对于腐蚀性更高的溶液 1,由于样品会更早到达击穿电位,因此将反扫开始电位下调至 0.25 V。晶间腐蚀敏感性 (DOS) 由式 (1) 进行计算 [10],其中, R_{DOS} 代表 DOS 值, I_a 为阳极扫描峰值电流, I_r 为反向扫描峰值电流。每种参数下的实验重复 3 次,以确保实验结果的准确性。

$$R_{\text{DOS}} = I_r / I_a \quad (1)$$

1.4 腐蚀形貌观察

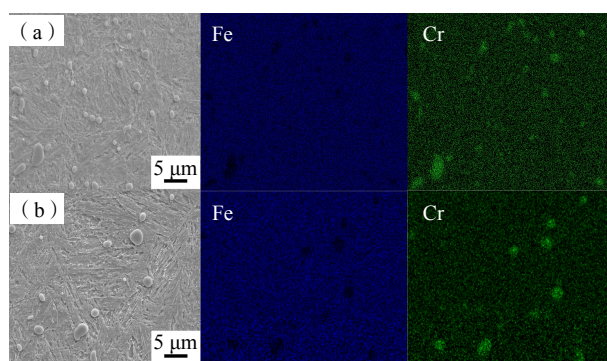
通过 SEM-EDS 进行微观结构分析,在 DL-EPR 实验结束后,使用去离子水和乙醇依次清洗样品,然后观察样品的腐蚀面。

2 结果和讨论

2.1 微观组织分析

由材料的金相观察可见 (图 1), 2 种回火温

度下材料的主要微观组织都是板条状马氏体,同时在晶粒上和晶界处有一些析出物,其中 300°C 回火试样中析出物密度更低,而 500°C 回火试样中析出物分布更密集,且存在一些更小尺寸的颗粒。EDS 面分布扫描显示这些析出物表现出 Cr 富集。



(a) 为 300°C 回火试样; (b) 为 500°C 回火试样。

图 1 不同回火温度下试样的 SEM 图及 EDS 面扫描结果

XRD 测试结果如图 2 所示,结果表明材料主要由 $\alpha\text{-Fe}$ 和 M_{23}C_6 组成,其中 M_{23}C_6 在图中用黑色箭头标出。根据图 1 中的 SEM-EDS 观察结果,材料中只有马氏体组织,且均为板条状结构,因此 XRD 中出现的 $\alpha\text{-Fe}$ 代表材料中的马氏体,而 EDS 面扫描结果表明所有的析出物都由 Cr 组成,因此 M_{23}C_6 可被识别为 Cr_{23}C_6 。

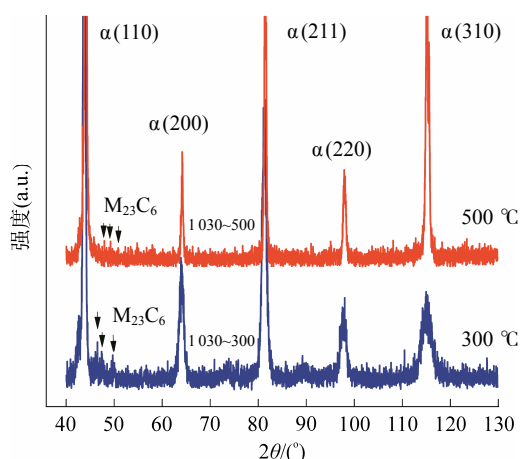


图 2 不同回火温度下试样的 XRD 测试结果

2.2 DL-EPR 分析

图 3 显示了 Cr-13 型 MSS 在溶液 1 环境中的 DL-EPR 实验结果。由图可见, 2 种回火温度下的试样 I_r 均大于 I_a , 说明材料在溶液 1 中发生了严重的晶间腐蚀, 并且图中 2 种材料的阳极扫描和回扫电流峰很接近, 导致从敏感性角度评估它们的晶间

腐蚀抵抗力较为困难。鉴于更大的 I_r 是由于测试中使用了更激进的溶液环境, 因此需要在腐蚀性更低的溶液环境中再进行测量^[11]。

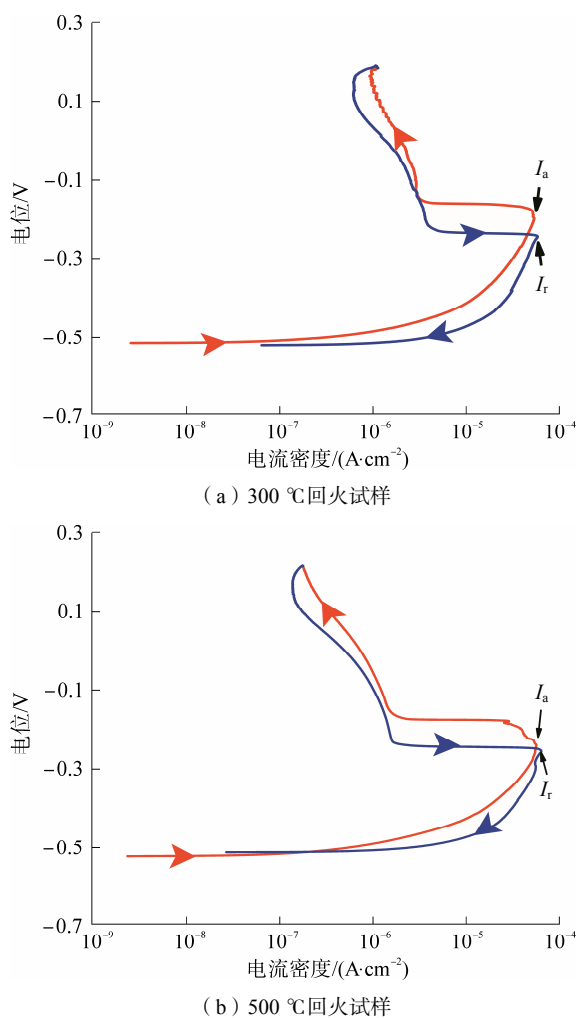


图3 不同回火温度下试样在溶液1中的DL-EPR测试结果

如图4所示, 300 °C和500 °C回火样品DL-EPR曲线呈现显著差异。300 °C回火样品回扫电流峰与阳极扫描电流峰间距较大, 表明其晶间腐蚀敏感性较低; 而500 °C回火样品的2个峰值接近, 反映其晶间腐蚀敏感性较高。电流峰数量方面, 2种回火温度的样品均出现多个电流峰。300 °C回火样品在阳极扫描阶段出现2个峰值, 500 °C回火样品在阳极扫描阶段和回扫阶段各有2个峰值。原因是样品表面发生晶间腐蚀后, 溶液进入样品内部, 造成两次反应, 从而在阴极和阳极扫描中分别产生2个峰值。为准确计算 R_{DOS} 值, 可选取电流峰中的最大值进行定量分析^[7,12]。

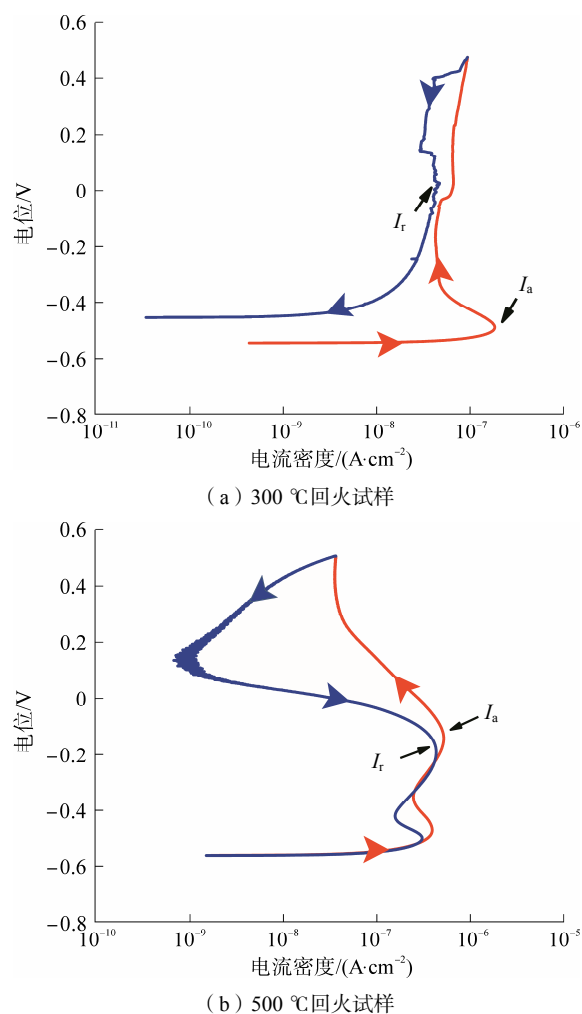


图4 不同回火温度下试样在溶液2中的DL-EPR测试结果

晶间腐蚀敏感性计算结果见表2。由表中数据可见, 溶液1中, 2种回火温度处理的样品均表现出较高晶间腐蚀敏感性, 500 °C回火样品 R_{DOS} 值略高于300 °C回火样品, 反映出的晶间腐蚀敏感性与图1观测结果相同。溶液2中, 300 °C回火样品 R_{DOS} 值只有 $26.03\% \pm 8.29\%$, 而500 °C回火样品 R_{DOS} 值高达 $83.07\% \pm 4.77\%$, 说明2种材料中只有500 °C回火样品对晶间腐蚀有高敏感性, 而300 °C回火样品相较而言有更好的晶间腐蚀抵抗力。

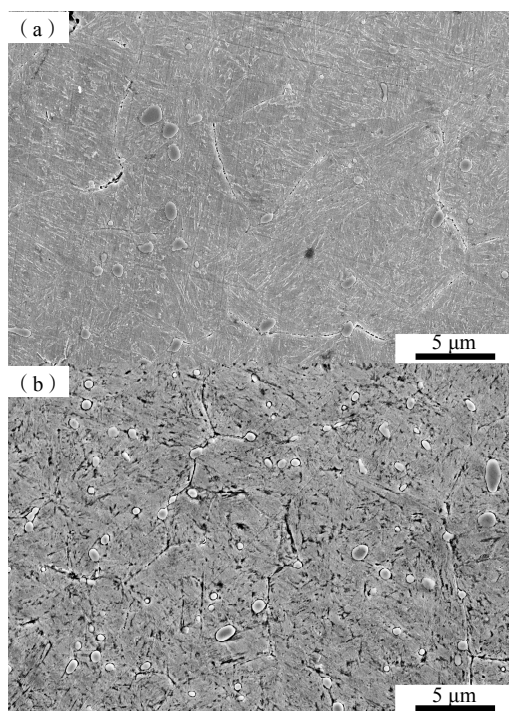
表2 不同回火温度下MSS的 R_{DOS} 值 单位: %

测试环境	300 °C回火	500 °C回火
溶液1	106.68 ± 3.22	114.58 ± 4.05
溶液2	26.03 ± 8.29	83.07 ± 4.77

2.3 晶间腐蚀形貌分析

在溶液1环境中, 测试样品表面形成一层黑色

腐蚀产物层, 该产物为硫酸腐蚀样品所致, 正是由于腐蚀产物层的存在, 无法对测试后的样品进行微观形貌观察。而溶液 2 环境中测试的样品腐蚀形貌较为清晰, 符合晶间腐蚀研究的观察需求, 因此, 选择溶液 2 中经过 DL-EPR 的 2 种材料样品的 SEM 图予以分析。由图 5 可见, 300 °C 回火样品表面较为平整, 晶间腐蚀现象不明显, 仅表面有一些均匀腐蚀的痕迹, 且全部发生在晶界区域; 而 500 °C 回火样品表面则表现出严重的晶间腐蚀特征, 形貌以明显的沿晶裂纹为主, 且主要发生在晶界区域。进一步观察发现 500 °C 回火样品中, 一些马氏体板条内也出现蚀坑, 这些蚀坑有些围绕析出的碳化物产生, 有些呈空洞状, 且引起蚀坑的碳化物体积都较小, 相较而言, 尺寸在 5 μm 左右的碳化物周围则没有出现严重腐蚀。

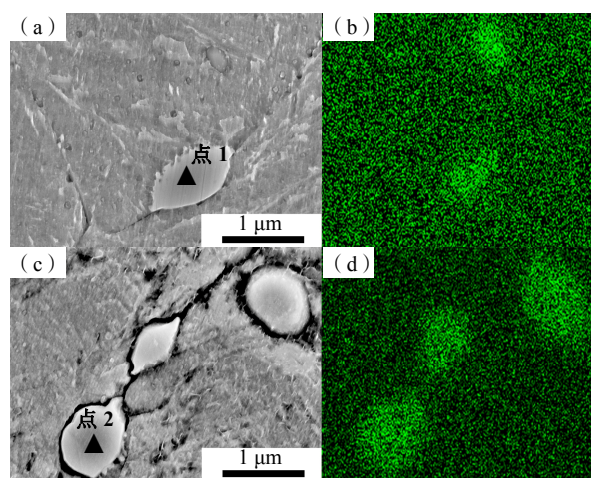


(a) 为 300 °C 回火试样; (b) 为 500 °C 回火试样。

图 5 溶液 2 中 DE-EPR 测试后的样品表面形貌

图 6 展示了高倍率下的晶间腐蚀裂纹。由图可见, 裂纹沿马氏体板条晶界产生, 一些碳化物在晶间析出, 并且因腐蚀而裸露。通过 EDS 面扫描分析, 这些析出相为 Cr 的富集相。进一步对图 6 中三角形标记区域 (点 1 和点 2) 进行 EDS 点扫描分析, 图 7 的结果表明, 这些晶界析出相主要元素为 Fe、Cr、C, 因此结合 Lin 等^[13]的研究和图 2 中的

组织成分可以确定碳化物为 Cr_{23}C_6 。



(a) 为 300 °C 回火试样 SEM 图; (b) 为 300 °C 回火试样 Cr 的 EDS 面扫描图; (c) 为 500 °C 回火试样 SEM 图; (d) 为 500 °C 回火试样 Cr 的 EDS 面扫描图。

图 6 晶间析出物对 Cr 元素的 EDS 扫描结果

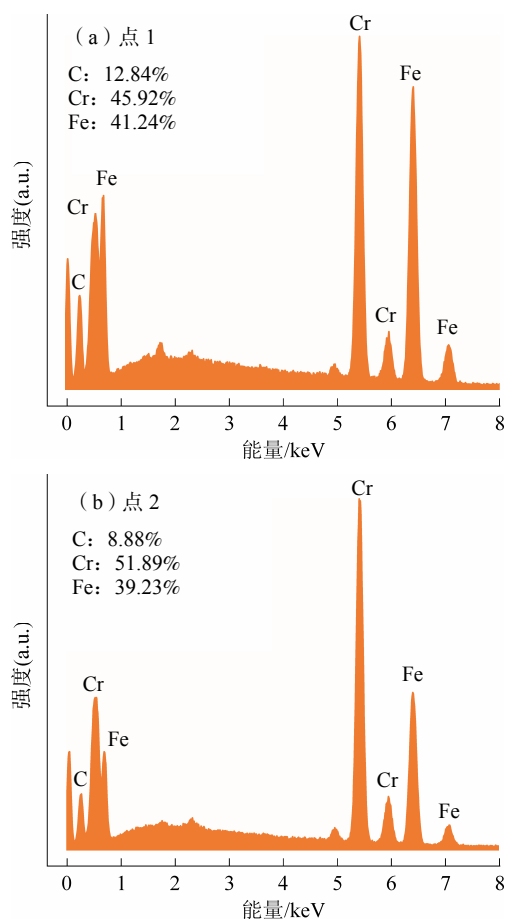


图 7 图 6 中不同 EDS 点的扫描分析

2.4 回火温度对 MSS 的晶间腐蚀性能影响

研究表明, 回火温度对 Cr-13 型马氏体不锈钢

(MSS)的耐晶间腐蚀性能有显著影响,其中,500℃回火下的材料易发生晶间腐蚀。通过SEM-EDS对经过DL-EPR测试的样品表面观察发现,与300℃回火样品相比,500℃回火样品不仅在裂纹宽度和密度上有巨大增加,而且在晶界和晶粒内还能观测到更多碳化物。这些碳化物的形成与回火温度密切相关,当回火温度较低时,碳化物没有发生熔解,且Cr元素无法扩散进入基体,因此析出碳化物时容易诱导腐蚀^[14]。根据对样品的金相观察,发现2种材料主要差异体现在碳化物尺寸和密度上,而Cr-13型MSS的晶间腐蚀性能变化与这些碳化物有密切联系。MSS中碳化物的析出规律:300℃回火时,材料中主要为未熔解的 Cr_{23}C_6 原生碳化物;500℃回火时,析出 Cr_{23}C_6 型次级碳化物;而当回火温度升至600℃以上时,碳化物重新熔解并进入基体,使组织均匀化^[15-16]。500℃回火时析出的次级碳化物会产生贫Cr区,并且在此部分区域中材料的Fe/Cr比显著升高,而Cr的缺失导致钝化膜性能急剧下降,进而诱导腐蚀的发生。因此当腐蚀发生时,会从次级碳化物周围开始形成蚀坑,随后向未熔解的原生碳化物扩展^[14,17]。

综上所述,Cr-13型马氏体不锈钢(MSS)在500℃回火时的高晶间腐蚀敏感性主要归因于次级碳化物的析出。DL-EPR测试结果表明,未熔解的碳化物对晶间腐蚀性能影响有限,因其对基体中Cr元素的分布影响较小;而析出的次级碳化物会极大影响Cr元素的分布,造成在基体中形成贫Cr区,致使贫Cr区的钝化膜稳定性急剧下降,在其薄弱处为晶间腐蚀提供了更多的起始点位,进而诱导更严重的晶间腐蚀。图5观察到的蚀坑即为次级碳化物周围的腐蚀结果,由于次级碳化物尺寸很小,在腐蚀过程中易脱落而形成空洞状蚀坑,而尺寸较大的未熔解碳化物则由于腐蚀的优先级更低,且体积更大,经腐蚀后仍能保留在基体中。

3 结论

(1)采用DL-EPR方法评估了Cr-13型马氏体不锈钢在不同回火温度下的晶间腐蚀敏感性。结果表明,300℃回火样品的晶间腐蚀敏感性较低,SEM显示其晶间裂纹密度和宽度均较小,证实该回火温度下材料具有更优异的耐晶间腐蚀性能。

(2)当测试溶液中的 H_2SO_4 或KSCN浓度增加后,2种回火温度下的MSS均表现出极高的晶间腐蚀敏感性,原因是测试环境并不适用于本研究材料。因此为获取有效的实验数据,提出并验证了一种适用于DL-EPR的溶液配方,0.01 mol/L H_2SO_4 水溶液被证实能准确反映高碳Cr-13型MSS的耐晶间腐蚀性能。

(3)Cr-13型MSS在500℃回火时的晶间腐蚀敏感性骤升,根源在于回火过程中析出的 Cr_{23}C_6 次级碳化物。此类碳化物在晶界析出时,会在基体边缘形成贫Cr区,造成局部耐蚀性减弱,由于大量次级碳化物在晶界析出,最终诱发材料晶间腐蚀敏感性的急剧升高。

参考文献:

- [1] GAO J S, LIN Y M, LIU L H, et al. Failure study of 420 martensitic stainless steel needle holder with Cr coating [J]. Journal of failure analysis and prevention, 2024, 24(6):3005-3019.
- [2] DAS G, GHOSH CHOWDHURY S, KUMAR RAY A, et al. Turbine blade failure in a thermal power plant[J]. Engineering failure analysis, 2003, 10(1):85-91.
- [3] WANG L, DONG C F, MAN C, et al. Effect of microstructure on corrosion behavior of high strength martensite steel: a literature review[J]. International journal of minerals, metallurgy and materials, 2021, 28(5):754-773.
- [4] LUO X F, FANG K, ZHANG W L, et al. Effect of tempering temperature on microstructure and intergranular corrosion property of 2205 duplex stainless steel [J]. Coatings, 2024, 14(6):776.
- [5] MAN C, DONG C F, KONG D C, et al. Beneficial effect of reversed austenite on the intergranular corrosion resistance of martensitic stainless steel[J]. Corrosion science, 2019, 151:108-121.
- [6] ALONSO-FALLEIROS N, MAGRI M, FALLEIROS I G S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests[J]. Corrosion, 1999, 55(8):769-778.
- [7] SUNIL KUMAR B, KAIN V, VISHWANADH B. Effect of tempering treatments on microstructure and intergranular corrosion of 13wt% Cr martensitic stainless steel [J]. Corrosion, 2017, 73(4):362-378.
- [8] MORSHED B K, ZAKERIN N, NAJAFISAYAR P, et al. A survey on the passivity of tempered AISI 420

- martensitic stainless steel[J]. Corrosion science, 2021, 183:109340.
- [9] LOPEZ N, CID M, PUIGGALI M, et al. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels[J]. Materials science and engineering: A, 1997, 229(1/2):123-128.
- [10] ZANOTTO F, GRASSI V, MERLIN M, et al. Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850 °C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel[J]. Corrosion science, 2015, 94:38-47.
- [11] TAVARES S S M, DA SILVA F J, SCANDIAN C, et al. Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17-4PH) stainless steel[J]. Corrosion science, 2010, 52(11):3835-3839.
- [12] AQUINO J M, DELLA ROVERE C A, KURI S E. Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments[J]. Corrosion science, 2009, 51(10):2316-2323.
- [13] LIN Y Y, LIN C C, TSAIL T H, et al. Microstructure and mechanical properties of 0.63C-12.7Cr martensitic stainless steel during various tempering treatments[J]. Materials and manufacturing processes, 2010, 25(4):246-248.
- [14] ANANTHA K H, ÖRNEK C, EJNERMARK S, et al. In situ AFM study of localized corrosion processes of tempered AISI 420 martensitic stainless steel: effect of secondary hardening[J]. Journal of the electrochemical society, 2017, 164(13):C810-C818.
- [15] WEI G Y, LU S Y, LI S X, et al. Unmasking of the temperature window and mechanism for “loss of passivation” effect of a Cr-13 type martensite stainless steel[J]. Corrosion science, 2020, 177:108951.
- [16] LIAN Y, ZHANG J, JI P F, et al. Effect of tempering treatment on atmospheric corrosion behavior of 3Cr13 martensitic stainless steel in marine environment[J]. Journal of materials engineering and performance, 2022, 31(6):4963-4973.
- [17] YUAN F, WEI G Y, GAO S R, et al. Tuning the pitting performance of a Cr-13 type martensitic stainless steel by tempering time[J]. Corrosion science, 2022, 203:110346.

Influence of tempering temperature on the intergranular corrosion of a Cr-13 type martensitic stainless steel

WU Menghui, LU Siyuan

(Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The intergranular corrosion behavior of a Cr-13 type martensitic stainless steel (MSS) tempered at two different temperatures, 300 °C and 500 °C, was investigated in the current work. Double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) method was employed to assess the susceptibility of MSS to intergranular corrosion in solutions, confirming a suitable solution for MSS. Scanning electron microscopy (SEM) observations revealed that the 300 °C tempered sample exhibited primarily uniform corrosion in the solution along with narrow and sparse intergranular corrosion cracks, whereas the 500 °C tempered sample displayed severe intergranular corrosion morphology. In both samples, intergranular corrosion predominantly occurred at the Cr-rich carbides and martensite grain boundaries. The results indicate that the intergranular corrosion of MSS is primarily controlled by the carbides precipitated during the tempering process, with an increase in Cr₂₃C₆ secondary carbides leading to heightened susceptibility to intergranular corrosion.

Keywords: intergranular corrosion; martensitic stainless steel; tempering heat treatment; double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation; precipitation

(责任编辑 章践立)