

热处理温度对 G3 合金耐点蚀性能的影响

李大朋¹, 张雷¹, 张春霞², 陈丽娟³, 张忠铎², 路民旭¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

(3. 中国石油集团工程设计有限责任公司北京分公司, 北京 100085)

摘要: 采用 SEM、EDS、TEM 等方法研究了不同热处理温度对 G3 合金组织形态及晶界析出相的影响; 进而利用浸泡模拟实验和电化学实验, 分析组织变化以及晶界析出相对 G3 合金耐点蚀性能的影响。结果表明: 晶界析出相对 G3 合金耐点蚀性能起着关键的作用。低温退火时由于 G3 合金析出相变少, 组织均匀性增加, G3 合金耐点蚀性能有所增加。而随着退火温度的进一步升高, 在晶界生成大量的析出相。析出相的大量生成使得 G3 合金组织不均匀性增加, 同时造成贫 Mo 区域钝化膜稳定性变差, 容易发生局部活化溶解, 点蚀敏感性明显增加。

关键词: 热处理温度; 晶界析出相; 点蚀

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1777-05

随着高含硫酸性油气田的不断勘探开发, 井下环境的恶劣程度加剧。镍基耐蚀合金因其优越的耐蚀性兼良好的力学及加工性能, 在酸性油气井开发中得到广泛应用^[1-5]。研究表明^[6-10], 镍基合金的优良耐蚀性能是由于其表面形成的钝化膜, 将腐蚀介质与合金隔离开来, 从而提高合金的耐蚀性能。镍基合金的耐腐蚀性能主要取决于其化学成分和显微组织。

在酸性环境中使用的镍基合金都属于固溶强化型冷加工态耐蚀合金, 其在冷加工生产过程中会形成一定的残余应力, 需要进行一系列的热处理, 以消除残余应力和组织缺陷。然而在热处理过程中, 镍基合金容易析出损害其耐蚀性的金属间化合物和碳化物。在实际工况下, 腐蚀性介质使具有敏化析出组织的工件产生严重局部腐蚀的案例很多^[11-15], 而点蚀是破坏性和隐患性最大的腐蚀形态之一。热处理温度能够通过影响元素的扩散速度以及沉淀相的析出与溶解, 而进一步影响镍基合金的耐点蚀性能。

以往的研究多偏重合金的热处理工艺或耐蚀性研究, 而针对热处理工艺对合金耐蚀性影响的相关报道相对较少。本研究通过分析不同热处理工艺对 G3 合金组织特征的影响, 进而在实验室条件下进行腐蚀模拟实验, 研究热处理工艺及相应的组织特征对 G3 合金耐点蚀性能的影响, 以期建立热处理工艺-组织特征-耐点蚀性能三者之间相互影响的关系。

1 实验

实验材料为试制的 G3 镍基合金, 采用真空感应炉冶炼, 其前期加工工艺为: 熔炼+ESR+锻造+挤压+冷轧+650 °C 退火+1100 °C 固溶处理, 其化学成分(质量分数, %)为 Cr 22, Mo 7, Cu 2, Fe 20, Ni 余量。为对比不同热处理温度对 G3 合金耐点蚀性能的影响, 进行的退火处理分别为 500、700 和 900 °C 保温 2 h 然后空冷。

用线切割将试样加工成 10 mm×10 mm×3 mm 的方形试样。用水磨砂纸逐级打磨至 2000# 并抛光, 用去离子水和乙二醇冲洗, 丙酮除油。用 20 mL H₂O₂ (30%)+20 mL HCl 混合液作为侵蚀剂侵蚀试样表面。使用 SEM、TEM、EDS 等手段观察 G3 合金在不同退火态的组织形态以及晶界析出相的形貌与成分, 分析不同热处理工艺对析出相的形成、长大规律的影响。点蚀模拟实验按照 ASTM 48-03 标准进行。试样尺寸为 20 mm×25 mm×1.5 mm。腐蚀介质为 23% H₂SO₄+1.2% HCl+1% CuCl₂+1% FeCl₃ 混合溶液, 实验温度为 75 °C, 实验周期为 72 h。实验结束后取出试样, 使用 SEM 观察 G3 合金腐蚀后表面钝化膜破损情况。采用动电位极化曲线研究不同退火态处理对 G3 合金电化学行为的影响。实验溶液选用 3.5% NaCl, 测试温度为 30 °C。测试装置由 FRA PARSTAT 2273 电化学

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51134011)

作者简介: 李大朋, 男, 1987 年生, 博士生, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-62332458, E-mail: lidapeng0815@gmail.com

测试系统和 1 L 容积的玻璃电解池组成。采用三电极体系，工作电极为试样，辅助电极为铂电极，参比电极选用饱和甘汞电极。动电位极化曲线测试电位范围： $-500\sim+1600\text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$ （自腐蚀电位），动态扫描速率为 0.5 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对 G3 合金组织形态的影响

G3 合金经不同退火态热处理后的金相组织如图 1 所示。G3 合金原始态试样第二相几乎全部溶于基体 γ 相中，且组织均匀单一。500 °C 退火 2 h 后，G3 合金晶界上基本没有发现第二相，只有少数晶界在侵蚀后显示出凹凸不平的形态。700 °C 退火 2 h 后，G3 合金部分晶界上存在析出相颗粒脱落后留下的凹坑，另有相当部分晶界在侵蚀后显示出白亮的衬度，且具有一定宽度，这种现象在晶粒较小的区域更加明显，而晶界宽度较大的区域更容易观察到析出相脱落留下的凹坑。900 °C 退火 2 h 后，晶界被明显侵蚀，晶粒间形成较宽的沟槽，在晶界上分布有白亮的析出相，同时在部分晶界附近出现大量密集的小凹坑。

进一步观察 G3 合金不同退火态的晶界形态以及晶界析出相的形貌与成分。G3 合金原始态试样晶界上未发现明显的析出相，但是晶内存在一定细小的析出相。G3 合金 500 °C 退火 2 h 后，晶界上基本没有发现明显的析出相，在侵蚀后显示与基体类似的衬度，没

有明显的耐蚀性差异。G3 合金 700 °C 退火 2 h 后，晶界具有较宽的衬度，在晶界上分布有尺寸在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 大小的多边形析出相。在晶界和亚晶界附件还可以发现聚集着更小的析出相。利用 [011] 操作矢量获得的衍射斑点表明 G3 合金 700 °C 退火 2 h 后晶界相呈明显的面心立方 (fcc) 结构，其晶格常数约为 $a=0.43\text{ nm}$ 。这些晶界析出相主要为碳化物 M_6C (图 3)。G3 合金 900 °C 退火 2 h 后，晶界上形成大量的枝状析出相，厚度在微米级，而这种大量析出相更容易成簇形成于多个晶粒交界处。这种析出相形貌几乎是连续分布的，已不同于 700 °C 退火时在晶界析出的少量独立的块状析出相。成分分析表明，析出相中 Cr、Mo 的含量明显增加。衍射结果分析表明，这些富 Cr、Mo 相主要为 σ 相 (图 4)。

2.2 热处理温度对 G3 合金点蚀行为的影响

不同退火态的 G3 合金在腐蚀实验后，仅在 500 °C 退火态和 700 °C 退火态试样表面发现了宏观尺寸的点蚀形貌。经 700 °C 退火处理的试样点蚀坑数量较少，尺寸也相对较小，少量腐蚀坑连接长大。经 900 °C 退火处理的试样表面出现了明显的点蚀现象，且弥散分布着尺寸较大的腐蚀坑，其点蚀深度和点蚀密度最大，有一定数量的穿透型点蚀。而固溶态试样和 500 °C 退火态试样表面均没有发现宏观尺寸的点蚀形貌。不同退火态的 G3 合金腐蚀表面 SEM 形貌如图 5 所示。可以发现，固溶态试样表面部分区域钝化膜发生破损。

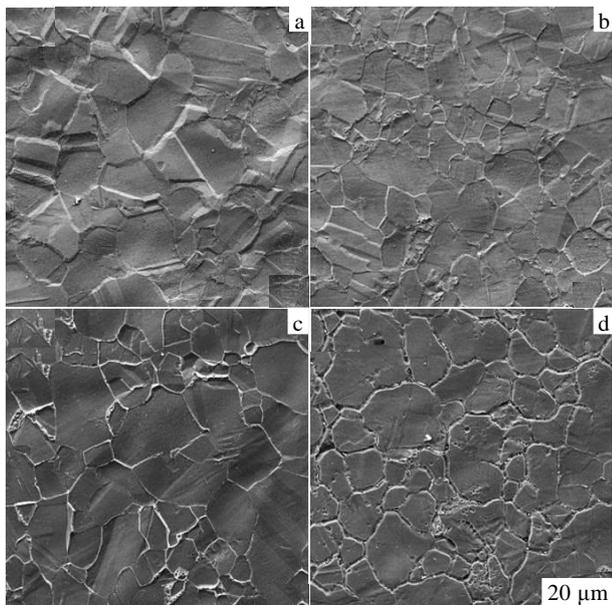


图 1 G3 合金不同退火态下的组织形貌

Fig.1 Microstructure and morphology of G3 alloy after different annealing treatment: (a) original, (b) 500 °C, (c) 700 °C, and (d) 900 °C

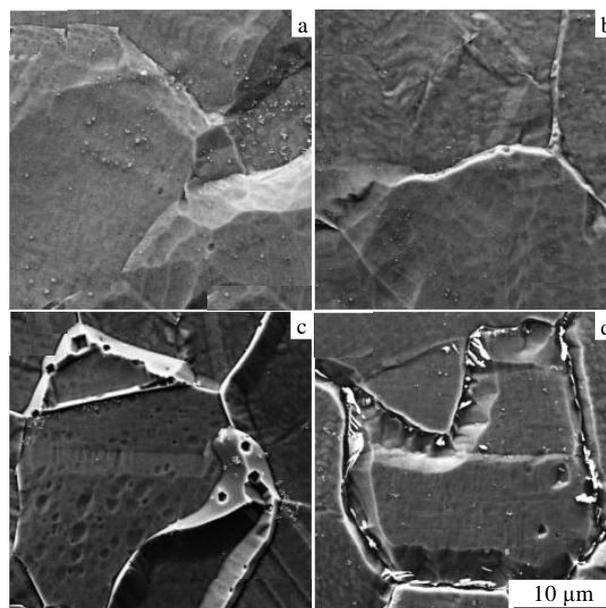


图 2 G3 合金不同退火态下的晶界形态

Fig.2 Grain boundary of G3 alloy after different annealing treatment: (a) original, (b) 500 °C, (c) 700 °C, and (d) 900 °C

(d) 900 °C

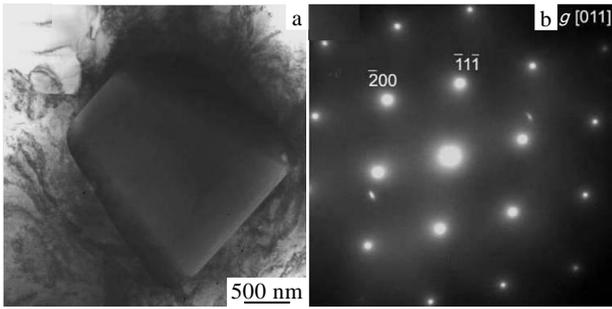


图 3 G3 合金经 700 °C 退火 2 h 后晶界析出相

Fig.3 Precipitate at grain boundary of G3 alloy after annealed at 700 °C for 2 h: (a) TEM micrograph and (b) SAED pattern

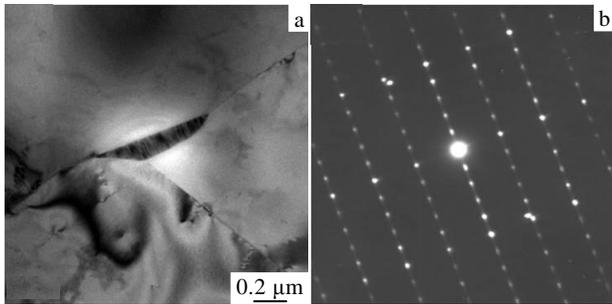


图 4 G3 合金经 900 °C 退火 2 h 后晶界析出相

Fig.4 Precipitate at grain boundary of G3 alloy after annealing treatment at 900 °C for 2 h: (a) TEM micrograph and (b) SAED pattern

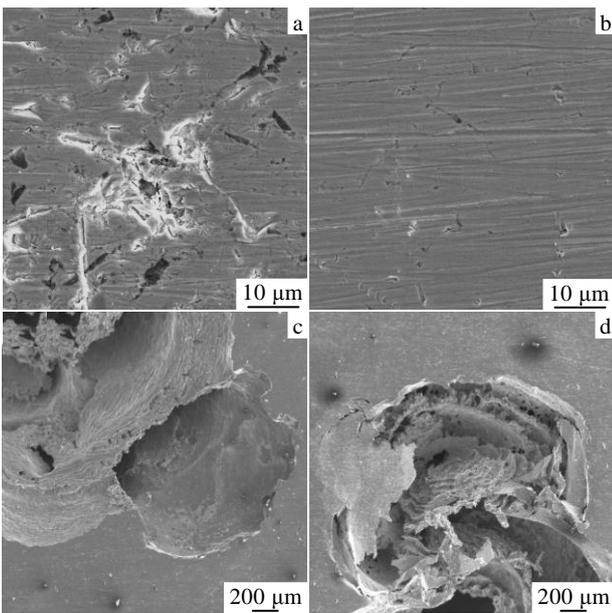


图 5 不同退火态 G3 合金腐蚀表面 SEM 形貌

Fig.5 SEM corrosion morphology of G3 alloy after different annealing treatment: (a) original, (b) 500 °C, (c) 700 °C, (d) 900 °C

°C, and (d) 900 °C

随着腐蚀的进一步发展，这些钝化膜破损处会形成点蚀源，在微电池的作用下，诱使点蚀加速进行。而经 500 °C 退火处理的试样表面的钝化膜依然完整致密。

不同退火态的 G3 合金在 30 °C，3.5% NaCl 溶液中动电位极化曲线如图 6 所示，其相应的点蚀电位如图 7 所示。可以发现，经不同退火处理的 G3 合金在 30 °C，3.5% NaCl 溶液中的极化曲线均存在比较明显的钝化区。这是由于合金中含有大量的 Cr、Mo、W 等抗点蚀元素，抗氯离子穿透能力强，容易发生钝化^[16]。其中，经 500 °C 退火处理后，G3 合金点蚀电位最正，钝化现象最为明显，在钝化区内维钝电流比较稳定，其钝化效果最好。而随着热处理温度的进一步升高，G3 合金点蚀电位逐渐负移，钝化膜对基体的保护性逐渐变差。这一结果与浸泡腐蚀实验得出的规律相一致，即低温退火时试样耐点蚀性能有所增加，而随着退火温度的进一步升高，G3 合金耐点蚀性能明显降低。

2.3 分析与讨论

耐蚀合金发生点蚀是由于侵蚀性离子破坏合金钝化膜，在钝化膜薄弱部位引起局部破坏，合金表面局

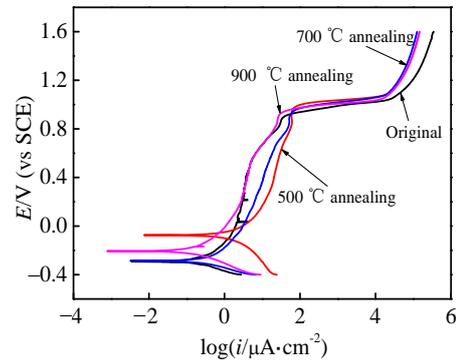


图 6 不同退火态 G3 合金的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of G3 alloy after different annealing treatment

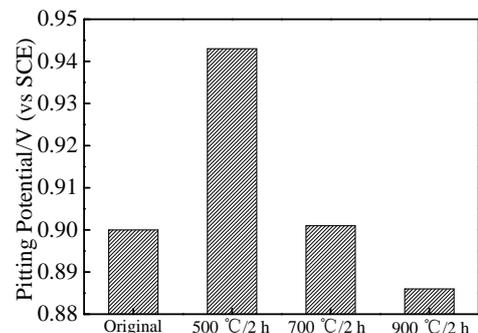


图 7 不同退火态 G3 合金的点蚀电位

Fig.7 Pitting potential of G3 alloy after different annealing

treatment

部区域发生优先活化溶解，形成许多小的腐蚀缺陷，当腐蚀缺陷尺寸超过临界尺寸（数十微米）时便成为点蚀源。这种钝化膜薄弱部位可以是表面暴露有晶界碳化物和金属间相的地方、有硫化物夹杂的地方或钝化膜的缺陷处。因此，合金耐点蚀性能的高低主要取决于其表面钝化膜的均匀性和稳定性。

G3 合金原始态试样第二相几乎全部溶于基体 γ 相中，且组织均匀单一，钝化膜的破损区域较少，故可供点蚀形核的地方很少，耐点蚀性能相对较好。500 °C 退火 2 h 试样析出相极少，同时低温退火部分或全部消除了原始态试样在冷轧生产过程中形成的残余应力，改善了合金的耐点蚀性能，使得 500 °C 退火 2 h 试样的耐点蚀性能优于固溶态试样。

在热处理过程中，C 和 Cr、Mo 等合金元素扩散速率不同，碳向晶界的扩散速度大于铬，在晶界处以及相邻区域由于 MC 碳化物析出使得晶界处 Cr、Mo 元素贫化。同时析出相的大量生成使得组织不均匀性增加，从而造成贫 Mo 区域钝化膜稳定性变差，成为钝化膜的薄弱部位，容易发生局部活化溶解，形成点蚀源。另一方面，由于晶界贫 Mo 区电位下降，从而形成大阴极小阳极的微电池反应，又进一步加速了局部腐蚀的进行^[16, 17]。随着热处理温度的进一步升高，G3 合金晶界析出相逐渐增多。而这些析出相由于合金中 Cr、Mo 的迁移扩散比 500 °C 时更加明显，析出相中 Mo 元素的富集随着热处理温度的升高而明显增加（表 1）。900 °C 退火 2 h 试样析出的 σ 相更是高温合金中的脆性相，使合金断裂强度和塑性降低。

综合以上分析可知，晶界析出相对 G3 合金耐点蚀性能的影响起着关键的作用。低温退火时由于 G3 合金析出相变少，组织均匀性增加，试样耐点蚀性能有所增加。而随着退火温度的进一步升高，析出相增加，耐点蚀性能明显降低。

表 1 G3 合金不同退火态下的晶界析出相成分

Table 1 Compositions of precipitates at grain boundary of G3 alloy after different annealing treatment (wt%)

Element	Compositions of matrix	Annealed at 700 °C for 2 h	Annealed at 900 °C for 2 h
Ni	46.20	40.96	16.51
Cr	24.86	21.7	30.48
Fe	20.75	17.83	12.01
Mo	7.92	9.86	40.55

3 结 论

1) G3 合金经低温退火后耐点蚀性能有所增加，随

着退火温度的进一步升高，合金耐点蚀性能明显下降。

2) 晶界析出相对 G3 合金耐点蚀性能的影响起着关键的作用。500 °C 退火 2 h 试样析出相极少，组织均匀性增加，因而耐点蚀性能最好。900 °C 退火 2 h 试样的晶界生成大量的析出相，析出相的大量生成使得组织不均匀性增加，造成贫 Mo 区域钝化膜稳定性变差，容易发生局部活化溶解，其点蚀敏感性明显增加。

参考文献 References

[1] Zhang Zhonghua(张忠铎), Zhang Chunxia(张春霞), Chen Changfeng(陈长风) *et al. Steel Pipe(钢管)*[J], 2011, 40(4): 23

[2] Song Yisi(宋宜四), Gao Wanfu(高万夫), Wang Chao(王超) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2012, (6): 37

[3] Wang Baoshun(王宝顺), Luo Kunjie(罗坤杰), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. World Iron & Steel(世界钢铁)*[J], 2009(5): 42

[4] Rebak R B. *Advanced Materials and Processes*[J], 2000, 157(2): 37

[5] Yang Ruicheng(杨瑞成), Nie Furong(聂福荣), Zheng Liping(郑丽平) *et al. Journal of Gansu University of Technology(甘肃工业大学学报)*[J], 2002, 28(4): 29

[6] Tian Wei(田伟), Xie Faqin(谢发勤), Zhao Xuehui(赵雪会) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(3): 482

[7] Chen Changfeng(陈长风), Jiang Ruijing(姜瑞景), Zhang Guoan(张国安) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(3): 427

[8] Jiang R J, Chen C F, Zheng S Q *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2011, 658(1-2): 52

[9] Zhang Chunxia(张春霞), Zhang Zhonghua(张忠铎). *Baosteel Technology(宝钢技术)*[J], 2008(5): 35

[10] Cui Shihua(崔世华), Li Chunfu(李春福), Rong Jinfang(荣金仿) *et al. Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2009, 38(6): 29

[11] Anna J, Daniel L, Ulf K. *NACE Corrosion, 2007 Conference & Expo*[C]. Houston: NACE, 2007: 07 101

[12] Hibner E L, Brett C, Puckett. *NACE Corrosion, 2004 Conference & Expo*[C]. Houston: NACE, 2004: 04 110

[13] Ghosh S, Ramgopal T. *NACE Corrosion, 2004 Conference & Expo*[C]. Houston: NACE, 2004: 04 231

[14] Qian Jinsen(钱进森), Chen Changfeng(陈长风), Li Shenyi(李晟伊) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2012, 22(8): 2214

[15] Guenter S, Gerit S, Josef N. *NACE Corrosion, 2011 Conference & Expo*[C]. Houston: NACE, 2011: 11 123

- [16] Guo Jing(郭婧), Geng Zhiyu(耿志宇), Dong Jianxin(董建新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1929
- [17] Zhang Shenghan(张胜寒), Bian Na(边娜), Shi Yanling(史艳玲) *et al. Jiangsu Chemical Industry*(江苏化工)[J], 2008, 36(3): 45

Effect of Heat Treatment Temperature on Pitting Resistance of G3 Alloy

Li Dapeng¹, Zhang Lei¹, Zhang Chunxia², Chen Lijuan³, Zhang Zhonghua², Lu Minxu¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd, Shanghai 201900, China)

(3. China Petroleum Engineering Co., Ltd, Beijing 100085, China)

Abstract: The effect of heat treatment temperature on the microstructure and precipitate at grain boundary of G3 alloy was investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and transmission electron microscope (TEM). And then, the effects of the microstructure change and precipitate at grain boundary on the pitting resistance of G3 alloy were studied by immersion tests and electrochemical measurements. The results show that the pitting resistance of G3 alloy is mainly affected by the precipitates at grain boundary. The pitting resistance of G3 alloy is increased after annealing at low temperature (500 °C), due to fewer precipitates in G3 alloy and the improved microstructure uniformity. With the further increasing annealing temperature, there are a large number of precipitates formed at the grain boundary, which can increase the microstructure inhomogeneity of G3 alloy, and the stability of the passive film in poor Mo region becomes worse. It is prone to local active dissolution in poor Mo region, and the susceptibility to pitting of G3 alloy increases significantly.

Key words: heat treatment temperature; precipitate at grain boundary; pitting

Corresponding author: Zhang Lei, Ph. D., Associate Professor, Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334410, E-mail: zhanglei@ustb.edu.cn