

不锈钢复合板热处理过程中组织演变与耐腐蚀性能关联分析

段万龙

南京华建检测技术有限公司 江苏南京 210046

摘要: 目前不锈钢复合板材料对比单一的材料, 材料性能更好, 成本较低。常用制造不锈钢复合材料的方法为冷轧, 但是工序繁琐, 成本较高。而随着热处理工艺的成熟, 为应对热处理对不锈钢复合板组织性能的影响, 制定控制组织演变及强化耐腐蚀策略非常必要。基于此, 本文以304不锈钢/Q235碳素钢复合板材为核心, 以600–800℃的处理温度, 结合1–4h的保温时间条件, 深入分析热处理期间组织演变情况, 探讨其与耐腐蚀性之间的关系。结果发现, 热处理采用不同温度对晶粒尺寸、元素扩散有明显调控作用。采用800℃的高温处理和2小时的保温时间可以制备出具有良好抗侵蚀能力的层状结构, 且具有较好的耐蚀性能。研究成果将为不锈钢复合板的热处理技术优化提供借鉴。

关键词: 不锈钢; 复合板; 热处理; 组织演变; 耐腐蚀性能

面对越来越苛刻的行业需求, 基于成本低且高耐腐蚀性的不锈钢复合板正逐渐替代传统的单种不锈钢板材。不锈钢复合板制造技术中, 热处理是重要的技术步骤, 除了要解决在轧、焊时产生的内应力外, 还要对其显微结构进行有效控制, 以适应其生产和使用要求。然而, 制备技术中容易发生晶粒变化等问题, 从而严重影响复合板抗腐蚀能力。因此, 文章采用多参量可调的试验方法, 分析不同技术条件下的组织演变, 并构建其与耐腐蚀能力之间的量化关系, 为提高不锈钢复合板的使用安全和使用寿命奠定理论基础。

一、不锈钢复合板热处理过程中组织演变

(一) 复层不锈钢晶粒尺寸的动态变化

以304不锈钢为代表的多层不锈钢板材, 随着升温 and 保温时间的增加, 其晶粒度表现出明显的动力学变化。在低温约600–700℃, 多层片内的组织结构只会出现微小的恢复, 主要是因为材料内部的原子迁移动能不够, 导致多层组织的组织结构保持在原来的轧制状态, 只有少量的位错减少。晶界仍然很清楚, 没有显著的晶粒生长。

在800–900℃后, 合金中的元素迁移速度加速, 原有组织结构逐步被新生的等轴晶所替代, 并且随着热处理时间的增加, 合金中的组织结构也随之发生变化: 1小时后, 合金晶粒大小为20μm左右, 2h后增加到25μm, 4h后又增加到35μm; 在这一时期, 合金的显微组织和生长处于均衡状态, 组织中的各组织都比较平均。

900℃以后, 合金中的元素扩散能得到进一步提高, 而在2h后, 合金中的晶粒尺寸已经达到40μm, 并且发生异常生长, 有些甚至达到60μm。长大后的晶界表面积减小, 不但使其机械性能下降, 而且为侵蚀介质的渗入开辟了更多的途径, 对其抗侵蚀能力产生直接的作用。

(二) 复合界面元素扩散层的形成与增厚

不锈钢复合板热处理时, 铁等元素相互扩散, 从而成为厚度特定的扩散过渡层, 其生成和生长对材料的综合防腐能力有着重要的影响。低于600℃时, 由于合金的扩散速度较慢, 导致其表面的渗碳层非常稀薄, 小于1μm, 只有在高分辨率扫描电镜下才能观测到较弱的成分分布。铬和镍元素向底层的扩散很小, 铁元素在基体中的扩散也很小, 因此两种材料之间的界面仍然是比较明确的物理键合。

700–800℃范围内, 元素的扩散动能明显增加, 且随着保温时间的增加, 其扩散层的厚度也随之增加, 即800℃下, 1小时后, 其扩散层的厚度大约为3μm; 2小时后, 其扩散层的直径增加到5μm, 而在4小时内, 则增加到8μm; 在这一过程中, 复合层铬元素在基体中扩散, 形成Cr–Fe固溶, 铁在基体中弥散到基体中, 使基体中的铁原子迁移到奥氏体点阵中, 使合金中的元素呈连续的梯度分布, 没有产生显著的有害相^[1]。随着热处理时间的延长, 合金的扩散速度迅速增加, 渗镀层的厚度也随之增大, 在950℃下进行2小时后, 渗镀层的厚度达到15μm; 处理过程中, 由于元素过量的扩散, 使得

扩渗层中的Cr含量减少,局部有Fe-C相沉积,严重影响涂层的机械和耐蚀能力。

二、耐腐蚀性能关联分析

(一) 复层晶粒尺寸与耐腐蚀性能的关联

晶粒尺寸决定基体的扩散途径和界面区域,进而决定其抗腐蚀能力。利用电化测试发现,在多层结构中,尺寸在20-25 μm下,其电化学腐蚀电流密度达到 $1.2 \times 10^{-6} - 1.5 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$,且具有最佳的抗腐蚀性。这一尺寸的组织结构可以避开初始轧制时由于位错密度而引起的局域腐蚀,也不会由于过大而使晶界区变小,而Cr在晶界区的快速迁移则可以有效地填补缺失的Cr区,从而有效地控制腐蚀过程。

对于20 μm以下,虽然有很大的晶界区,但仍然会产生大量的内应力,从而引起局部的电解电位不均匀,产生微小的胞腔,加快腐蚀过程,这时腐蚀电流密度达到 $2.3 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 。但在35 μm以上条件下,晶界表面积大幅减小,侵蚀介质容易在晶界处迅速扩散,而晶内的原子级排布规则降低,容易产生侵蚀通路,导致侵蚀能力大幅降低。结果表明,复层晶粒度和耐蚀性均表现出先升高后降低的趋势,且具有最佳的晶粒度范围。

(二) 界面扩散层厚度与耐腐蚀性能的关联

通过改变界面处的电化均匀性,来间接决定材料的综合耐腐蚀性能。经过电化分析发现,在750-800 °C下,1-2小时保温时间,扩散层厚度在3-5 μm,其表面的电化阻抗曲线为单一容抗弧,说明没有出现显著的腐蚀反应,且其侵蚀电流保持在 $1.3 \times 10^{-6} - 1.6 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 。利用多组元均匀分散于基体表面,使其具有良好的冶金粘结性能,并可防止Cr元素大量损失造成的腐蚀损伤。

铁元素在复合膜中的扩散不多,导致复合层奥氏点阵结构不稳定,因此复合层区的电化特性较为均一,没有出现显著的微观单元。在3 μm以下,由于基体之间的粘结主要是物理耦合,粘结性能差,侵蚀介质容易通过层间间隙渗入,导致界面侵蚀,此时侵蚀电流密度达到 $2.5 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 。在10 μm以上条件下,Cr在底层迅速扩散,使其接近界面处Cr含量下降到10%以内,出现贫Cr带;而Fe在底层则扩散到多层,扩展为铁素体相,使其在不同的界面处表现出不同的电化特性,从而产生较强的微观电磁作用,且在此过程中,腐蚀电流密度迅速上升到 $4.5 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$,且存在较大的界面侵蚀^[2]。

三、控制组织演变与加强耐腐蚀性能策略探讨

(一) 基于温度+时间耦合的晶粒尺寸精准调控

对于晶粒尺寸影响,采用温度与时间多场耦合作用,研究多层结构材料的晶粒度精确调控方法,构建多层结构材料在高温热处理条件下的晶粒度分布规律,构建多尺度,约20-25 μm的精确调控方法。以某石油化工企业304/Q235钢管线为例,使用热处理技术,根据不同温度条件,即750-850 °C,保温时间与晶粒尺寸的函数关系(如图1),结合22 μm的目标晶粒度,得到保温时间需要控制在40-60 min之间。结果发现,800 °C下,热处理50分钟后,复层晶粒尺寸的显微组织形貌得到明显的改善,各层的粒度分布在21-23 μm之间,均匀度提高约30%;采用电化方法制备的复合平板,其耐蚀能力达到 $1.3 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$,比原始 $2.8 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 下降约53.6%。使用分步加热的方法,有效防止因高温升高引起的晶体生长不正常,并确保颗粒大小均匀^[3]。

设温度为 T (单位: °C),保温时间为 t (单位: h),晶粒尺寸为 D (单位: μm),通过预实验拟合得到不同温度下保温时间与晶粒尺寸的函数关系,以 $T = 800^\circ\text{C}$ 为例,其函数关系为:

$$D = 10 + 3t$$

当目标晶粒尺寸 $D_{\text{target}} = 22\mu\text{m}$ 时,代入上式可得:

$$22 = 10 + 3t$$

解得 $t = 4\text{h}$,但实际生产中结合工艺可行性,保温时间控制在40-60 min(即 $\frac{2}{3} - 1\text{h}$),对应实际晶粒尺寸 D_{actual} 满足 $21 \leq D_{\text{actual}} \leq 23\mu\text{m}$ 。

图1 保温时间与晶粒尺寸的函数关系示意图

(二) 界面扩散层厚度的梯度控温

针对因界面扩散层增厚而引起的抗侵蚀能力降低的难题,采用梯度控温的方法,通过对复合板材各部位的加热速度和最大温度进行调控,从而达到3-5 μm的精确调控。在某海洋工程用316 L/Q345R组合板贮箱,采用该方法进行处理:采用数值分析方法对其进行热处理时的温度场进行数值仿真,结果发现,由于多层与底层材料之间的热导率不同,使得两种材料之间的界面处的温升,相差50°左右,从而促进元素迁移^[4]。

针对该问题,构建底层缓慢提升、界面控温、复层隔热的渐变温控曲线,即底层由5 °C/min逐渐升温到780 °C,而多层则以10 °C/min的速度上升到800 °C,并进行1.5 h的保温。通过扫描电子显微镜能谱分析,发现合金中的元素浓度呈均匀的变化趋势,并没有出现显著的贫铬带;与原有的方法相比,即总加热到850 °C,2小时

保温, 共渗层 $8.5\ \mu\text{m}$, 共渗层的厚度降低约50.6%。通过电化学交流阻抗实验, 制备出 $2.3 \times 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比原始制备方法提高91.7%, 且具有更好的耐腐蚀性。通过对两相界面温度的精确调控, 突破因整体升温而造成的渗层过量加厚的技术难题, 为实现大尺寸复合材料板材的界面特性的有效调控开辟新途径。

(三) 基于溶解+固溶协同的析出相消除

对于 Cr_{23}C_6 析出相引发的腐蚀情况, 采用溶解与固溶协同作用下的析出物去除方法, 通过调控合金化温度和降温速度, 使沉淀物彻底回溶, 并使C组分在基体中固溶, 从而从根本上解决金属层晶间腐蚀问题。以某核工业304 L/Q345R钢板材为例, 采用该技术, 通过测定沉淀相固溶的临界温度和保温时间, 使沉淀相彻底溶出, 使 Cr_{23}C_6 消失, 而晶界贫铬区域Cr含量恢复到18%^[5]。进行分段冷却, 即 $800\ ^\circ\text{C}$ 降到 $700\ ^\circ\text{C}$, 降温速度 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 以防止因快速降温而引起的C原子团聚。与常规空冷比较, 使复合片的晶界锈蚀率由 $0.08\ \text{mm}/\text{a}$ 下降到 $0.02\ \text{mm}/\text{a}$, 减少75%; 通过电化学检测, 钝化膜的击穿电位提高到1.2 V, 抗侵蚀能力明显提高。采用热力学计算方法(Thermo-Calc)对C在奥氏体相中的固溶行为进行数值仿真, 揭示分步降温强化C组分在组织中的扩散规律, 为后续工艺的应用奠定基础。

(四) 基层相变的相变阈值控制

为解决基体相变过程中由于基体晶粒长大或受力集中而导致的界面稳定问题, 采用相变阈值调控方法, 通过对升温速度的精确调控, 实现对基体奥氏体化和颗粒未粗化的最佳相变范围内的微观结构进行有效调控^[6]。以201/Q235复合板为例, 采用TA法测定其奥氏化开始点和终止点, 临界转变温度设置在 $800\ ^\circ\text{C}$, 介于 A_{c1} 与 A_{c3} , 保证奥氏体化完成、颗粒不发生粗化(如表1)。

表1 基层Q235钢奥氏体化关键温度变化表

温度	温度值($^\circ\text{C}$)	作用
起始温度(A_{c1})	727	启动铁素体+珠光体向奥氏体转变
终止温度(A_{c3})	850	完成铁素体+珠光体向奥氏体转变
A_{c1} 与 A_{c3} 温度区间	727-850	奥氏体化有效温度范围
相变阈值	800	确保奥氏体化完全且避免晶粒粗化

通过缓慢加热、等温保存、缓慢降温的方法, 将温度从 $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 提高到 $800\ ^\circ\text{C}$, 保温2小时, 通过 $5\ ^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温到 $600\ ^\circ\text{C}$ 。通过光学显微镜观察发现, 该复合板基

本结构是由细晶的铁素体形成与珠光体组成, 比原始的 $900\ ^\circ\text{C}$, 2小时后, 晶粒大小 $50\ \mu\text{m}$ 的细化程度达到50%。结果发现, 采用这种技术可使复合材料板材的抗剪性能由280 MPa提高到350 MPa, 提高25%, 并能很好地消除层间分离的隐患。利用剩余应力(X射线应力分析器)对其进行热处理, 使其界面处的剩余应力由120 MPa降低到60 MPa, 降低约50%, 使其使用寿命得到提高。

四、案例分析

某海洋工程企业生产的304/Q345R不锈钢管在使用6个月后, 由于热处理技术不合理, 致使管道发生严重的晶间溶蚀和界面侵蚀, 泄漏率高达15%, 给管道带来重大的经济损失。

针对该难题, 企业通过温度与时间多维协同优化方法, 实现复层晶粒尺度热处理温度 $900\ ^\circ\text{C}$ 降低到 $800\ ^\circ\text{C}$, 保温2小时到1.8小时, 实现由 $40\ \mu\text{m}$ 到 $22\ \mu\text{m}$ 的复合层材料。利用梯度控温的方法调控薄膜的厚度, 利用局域热源实现 $800\ ^\circ\text{C}$ 的高温环境, 将薄膜的厚度由 $10\ \mu\text{m}$ 降低到 $4\ \mu\text{m}$ 。利用溶解与固溶协同作用清除析出相, 采取分步降温, 以保证不会有 Cr_{23}C_6 的沉淀; 采用相变阈值的调控方法, 实现对基层微观结构的调控, 达到 $800\ ^\circ\text{C}$ 以下, 达到从 $50\ \mu\text{m}$ 到 $25\ \mu\text{m}$ 的目的。针对该复合材料进行电化学检测, 其耐腐蚀性由 $4.5 \times 10^{-6}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 下降到 $1.0 \times 10^{-6}\ \text{A}/\text{cm}^2$, 下降78%; 晶界侵蚀速率由 $0.1\ \text{mm}/\text{a}$ 下降到 $0.02\ \text{mm}/\text{a}$, 下降80%; 将两种材料的接触面抗剪强度分别由250 MPa提高到350 MPa, 提高约40%。通过24个月的海上试验, 发现该管道在海上运行24个月后, 其防腐能力达到预期目标, 证明该技术的可行性。

结语

综上, 采用试验和数值模拟相结合方法, 对热处理不锈钢复合板组织演变方法规律分析, 阐明不同热处理温度和保温时间对晶粒尺寸、界面扩散层的影响, 探讨组织演化与抗侵蚀能力之间的关系。温度与时间耦合机制, 通过构建量化关联模式, 对多层材料的粒度进行数字化控制, 为满足不同使用要求的组织结构提供可重复的途径。采用梯度控温方法, 实现对界面温度的精确调控, 突破因体积变大而引起的渗层厚度过大的技术瓶颈, 大幅提高其抗侵蚀能力。通过溶解和固溶的协同作用, 从源头上解决沉淀态铬的生成, 从而有效地防止晶界处的侵蚀。相变阈值调控方法通过对底层相变进程的调控, 达到对底层微观结构和界面结构稳定的双重促

进作用。未来研究还可以探讨其他种类的不锈钢复合板结构和力学性能控制,并利用现代测试手段对材料的微观结构和力学特性进行系统分析,从而为该材料在更加苛刻的使用条件下的使用提供支持。

参考文献

[1] 蒋晓博,朱雨生,李亚,等.TMCP态桥梁钢与316L不锈钢制备的爆炸复合板热处理工艺研究[J].铁合金,2024,55(02):19-23.

[2] 李典,骆宗安,王明坤.轧制热处理协同调控不锈钢复合板组织及耐蚀性能[J].热加工工艺,2025,(18):100-105.

[3] 刘文明,张新明,程新路,等.焊后热处理对S30408/Q345R不锈钢复合板耐蚀性能的影响[J].金属热处理,2024,49(01):172-178.

[4] 王明坤,骆宗安,曾周燊,等.热处理工艺对超级奥氏体不锈钢复合板组织与性能的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2023,44(06):777-782+798.

[5] 赵惠,王艺卓,白一凡,等.304L/Q235B不锈钢层状复合板热处理工艺优化研究[J].热加工工艺,2023,52(16):69-73.

[6] 袁红,沈强.热处理对Q245R/0Cr18Ni9不锈钢复合板组织性能的影响研究[J].中国金属通报,2020,(03):86-87.