

时效时间对 2101 双相不锈钢电化学腐蚀行为的影响 *

韩冬¹⁾ 蒋益明¹⁾ 邓博¹⁾ 张丽华¹⁾ 张伟²⁾ 李劲¹⁾

1) 复旦大学材料科学系, 上海 200433

2) 宝钢股份研究院不锈钢技术中心, 上海 200431

摘要 采用电化学动电位极化曲线和动电位再活化 (EPR) 技术系统研究了时效处理对 2101 双相不锈钢 (DSS 2101) 腐蚀行为的影响。利用扫描电镜 (SEM) 观察了电化学测试之后的样品表面形貌。结果表明: 随着时效时间的增加, 样品耐点蚀和晶间腐蚀能力逐步下降, 分别对应于破裂电位的下降和活化率的升高。对于固溶样品, 点蚀优先发生在铁素体内部; 对于时效态的样品, 点蚀优先发生在氮化物附近, 即二次奥氏体上。对析出动力学与电化学腐蚀行为之间的关系进行了讨论。

关键词 双相不锈钢, 时效, 点蚀, 晶间腐蚀, 二次奥氏体

中图分类号 TG172.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)08-0919-05

EFFECT OF AGING TIME ON ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF 2101 DUPLEX STAINLESS STEEL

HAN Dong¹⁾, JIANG Yiming¹⁾, DENG Bo¹⁾, ZHANG Lihua¹⁾, ZHANG Wei²⁾, LI Jin¹⁾

1) Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433

2) Institute of Stainless Steel, Baosteel Co., Ltd, Shanghai 201900

Correspondent: LI Jin, Professor, Tel: (021)65643648, Fax: (021)65643648, E-mail: jinli@fudan.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50871031), Chinese National Science and Technology Infrastructure Platforms Construction Project (No.2005DKA10400-Z13), Shanghai Science and Technology Development Funds (No.0725nm004) and Shanghai Leading Academic Discipline Project (No.B113)

Manuscript received 2008-12-23, in revised form 2009-04-14

ABSTRACT Duplex stainless steels (DSS) are extensively applied in many fields such as petroleum industry, petrochemistry, desalination service and paper-making industry. They are characterized by a two-phase structure, offering an attractive combination of corrosion resistance and mechanical properties. Their best general properties are obtained by keeping approximately equal volume fractions of austenite and ferrite but averting third harmful phases, such as σ , γ_2 , χ , carbide and nitride, to be precipitated. These harmful phases can be formed from ferrite when DSS are welded or worked at improper high temperatures. Recently, a kind of economical DSS 2101 of typical composition Fe-21.4Cr-1.2Ni-5.7Mn-0.23N-0.31Mo was developed and shows a wide application potential due to its higher yield strength, better pitting corrosion resistance and lower cost than traditional 304 austenite steel. However, limited research has been dedicated to studying the microstructure and mechanical properties of DSS 2101. Especially research on the nature of precipitations and their effects on mechanical properties in DSS 2101 was still lacking in comparison to many researches on the precipitations in DSS 2205 and DSS 2507. In the present work, it aims at investigating how the precipitations can affect the corrosion resistance of DSS 2101. Pitting corrosion resistance of samples aged at 700 °C in 1 mol/L NaCl solution was evaluated by potentiodynamic polarization curve test. The electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) test was also used to evaluate the degree of sensitization to intergranular corrosion. Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM) were used to observe the surface morphology after electrochemical tests. The results demonstrate that both the resistance

* 国家自然科学基金项目 50871031, 国家科技基础条件平台建设项目 2005DKA10400-Z13 及上海市科委纳米专项基金 0725nm004 与上海市重点学科项目 B113 资助

收到初稿日期: 2008-12-23, 收到修改稿日期: 2009-04-14

作者简介: 韩冬, 男, 1986 年生, 硕士生

to pitting (E_b) and intergranular corrosion (R_a) decreases with aging time increasing. Pitting nucleates preferentially in the ferrite phase for the solution-annealed sample, while the initiation of pitting corrosion takes place around Cr_2N , in the newly formed secondary austenite for the aged specimen. EPR tests conducted at room temperature are able to detect the sensitization to R_a due to Cr_2N precipitation. With increasing aging time, more Cr_2N particles are precipitated at phase interfaces and grain boundaries, causing a continuous decrease of resistance to intergranular corrosion.

KEY WORDS duplex stainless steel (DSS), aging, pitting corrosion, intergranular corrosion, secondary austenite phase

双相不锈钢结合了奥氏体和铁素体不锈钢的多种优点, 是一种强度高、耐腐蚀性好的结构、功能一体化材料, 被广泛用于石油、化工、脱盐和造纸等行业^[1]. 由于 Ni 的价格不断攀升, 急需开发可以取代 304 奥氏体不锈钢的新型双相“节镍型”不锈钢. 基于此背景, Outokumpu Stainless 公司于 2000 年研发出了一种经济节约型双相不锈钢 DSS LDX2101^[2], 这种双相不锈钢与 304 系列不锈钢相比具有屈服强度高、耐点蚀性能好、生产成本低等优点, 具有广阔的应用前景^[3].

近年来, 对双相不锈钢的研究有了较大的进展, 但是多集中在对 DSS 2205 和 DSS 2507 的研究^[4,5], 而对 DSS LDX2101 微观结构变化与使用性能之间关系的研究却相对落后. Wang 等^[6]对无镍型双相不锈钢 (Fe-22Cr-10Mn-0.35N) 的微观结构和特性进行了研究, 发现完全可以用 Mn 和 N 替代 Ni 而得到双相结构, 并使不锈钢的屈服强度更高、耐腐蚀性能更好. Merello 等^[7]研究了几种非标准固溶态的低镍高锰高氮双相不锈钢的耐点蚀行为, 并获得了合金元素和耐点蚀能力之间的经验关系式. Zhang 等^[8]研究了 DSS LDX2101 在鼻尖温度 (700 °C) 时效不同时间后析出相与冲击韧性之间的关系, 但是, 对于时效热处理后 DSS LDX2101 析出相的特性及其对材料腐蚀性能的影响却鲜有报道. 典型的双相不锈钢在高温下进行不适当的热处理会产生多种析出相, 如 σ 相、 γ_2 相、 χ 相、碳化物或氮化物, 这些析出相可导致双相不锈钢的韧性大幅度下降^[9,10], 并且严重影响其高温服役性能. 因此, 研究 DSS LDX2101 在制备或使用过程中析出相的特性及其对材料腐蚀性能的影响具有重要意义.

本文采用电化学方法^[11]研究在 700 °C 下时效不同时间时析出物的特性, 及其对 DSS LDX2101 耐点蚀和耐晶间腐蚀能力的影响.

1 实验方法

实验用材料为 2101 双相不锈钢, 其成分 (质量分数, %) 为: C 0.03, Si 0.4, Mn 5.7, P 0.019, S 0.005, Cr 21.4, Ni 1.2, N 0.23, Mo 0.31, Fe 余量. 样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 3 mm. 所有样品首先在 1050 °C 下固溶处理 30 min, 然后水淬以保证样品的均匀性. 随后, 将样品在 700 °C 下时效不同时间 (3, 6, 30 和 120 min). 利用定量金相法分析固溶态样品的奥氏体与铁素体两相的

比例. 为了观察材料的微观组织结构, 将抛光后的样品在 7.6 mol/L KOH 溶液中进行电化学腐蚀后, 用 LOM 4XC 型光学显微镜和 Phillips XL30 FEG 型扫描电镜 (SEM) 进行观察.

采用动电位极化曲线法测试样品的点蚀电位. 测试溶液为 1 mol/L 的 NaCl 溶液, 温度为 (30 ± 1) °C. 扫描从 -300 mV 开始向阳极方向扫描, 扫描速率为 0.5 mV/s, 当腐蚀电流密度突升并超过 100 $\mu A/cm^2$ 后再继续扫描 60 s 停止实验. 定义腐蚀电流密度为 100 $\mu A/cm^2$ 时所对应的电位为点蚀电位 (ASTM G150-99(2004)).

采用动电位再活化的方法测试样品晶间腐蚀敏感性. 测试溶液为 33% H_2SO_4 + 0.1% HCl (质量分数) 的混合溶液, 溶液温度为 (20 ± 1) °C. 实验前对样品表面进行阴极极化以确保其开路电位为 -420 mV (低于自腐蚀电位). 然后从开路电位开始, 以 2.5 mV/s 的速度进行阳极极化扫描, 直到电位达到 300 mV 后, 再以相同速率逆向扫描, 直至开路电位时停止扫描. 利用逆向最大再活化电流密度 I_r 与正向最大活化电流密度 I_a 的比值 R_a ($R_a = I_r/I_a$) 来定量评价材料的晶间腐蚀敏感性^[12]. 电化学测试中, 测量电位的参比电极为饱和甘汞电极 (SCE).

2 实验结果及分析

2.1 微观组织

图 1a 为 1050 °C 固溶处理 30 min 的样品表面形貌, 浅色区域为奥氏体, 呈长条状分布在深色区域的铁素体中, 没有观察到析出物的产生. 利用定量金相法测量得到奥氏体体积分数为 48.5%, 两相比例接近 1:1, 从而保证了样品具有很好的力学和耐腐蚀性能^[13]. 图 1b 为 700 °C 时效 120 min 样品的 SEM 像. 可见, 析出物优先分布在奥氏体与铁素体的相界面处, 并向铁素体内部扩展. 此外, 在铁素体内部也发现少量的析出物. 为了确定析出物的种类, 采用电化学萃取并结合 XRD 的方法进行研究, 确定析出物主要为 Cr_2N ^[8]. Zhang^[8] 等对 Cr_2N 周边的白色区域 (图 1b 中箭头所示) 进行了 EDS 分析, 发现其 Cr 含量为 18.15%, 低于奥氏体中的 Cr 含量, 通常称其为二次奥氏体. 因此, 以上时效过程主要发生的析出过程为: $\alpha \rightarrow \gamma_2 + Cr_2N$.

2.2 时效对 2101 双相不锈钢点蚀行为的影响

图 2 为不同时效样品的动电位极化曲线. 由图可知,

所有的样品均存在明显的钝化区，对应的腐蚀电流在 10^{-6} A 左右，说明样品在钝化区被表面的钝化膜保护免于发生局部腐蚀，随着电压向阳极方向持续扫描到某一位置时，腐蚀电流会突然急剧上升并持续增大，表明在样品表面发生稳态点蚀。对于所有的样品，极化曲线显示钝化区存在大量的亚稳态电流波动，Moayed 和 Newman^[14] 的研究结果表明其形状和幅度与阳极电压和温度存在对应关系。定义腐蚀电流密度为 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所对应的电位为点蚀电位 E_b ， E_b 越低，说明发生点蚀的倾向越大^[15]。表 1 中列出了各试样的 E_b 及自腐蚀电位 E_{corr} 。

从表 1 可以看出，随着时效时间的延长， E_b 逐渐降低，说明样品越容易发生点蚀；自腐蚀电位 E_{corr} 也随着时效时间的延长而降低，说明时效后的样品具有更大的腐蚀倾向，与 E_b 测试结果反映的规律相符。

图 3 是固溶态样品表面的点蚀形貌，可见，点蚀优先萌生在铁素体与奥氏体的相界面处，随后向铁素体相内扩展，表明奥氏体的耐点蚀能力要高于铁素体。这是因为样品中典型合金元素如 Cr, Ni, Mo, N 在固溶处理过程在两相中的分配行为不同，最终导致其耐点蚀能力不同。图 4 为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下时效 120 min 样品的点蚀形貌，可见，点蚀优先在 Cr_2N 周边萌生，即发生在二次奥氏体上。二次奥氏体相对于奥氏体和铁素体而言，由于其 Cr 元素贫乏，因此耐点蚀能力差，点蚀会优先在该相处萌生。随着点蚀的进一步扩展，铁素体相被吞噬，而在奥氏体相处受到阻碍，这

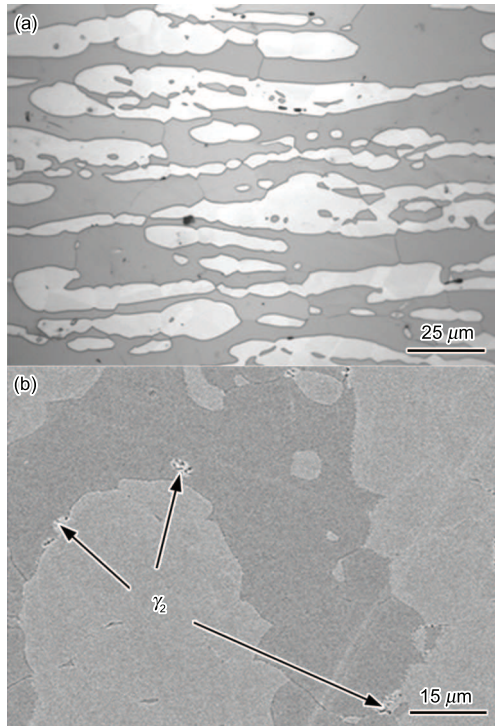


图 1 固溶态形貌及在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时效 120 min 的 2101 双相不锈钢 SEM 像
 Fig.1 Metallograph of DSS 2101 as-annealed (a) and SEM image of DSS 2101 aged at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ for 120 min (b) (γ_2 —secondary austenite)

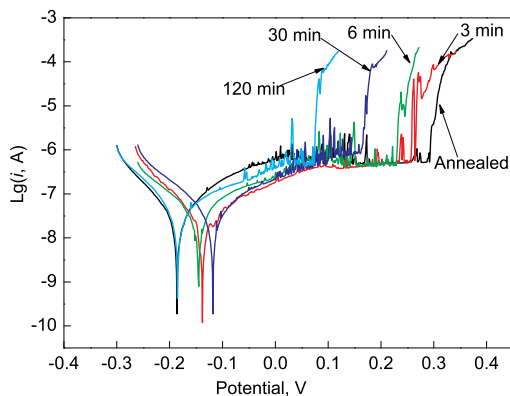


图 2 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下时效不同时间试样的极化曲线
 Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of DSS 2101 specimens aged at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ for different times

表 1 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下时效不同时间试样的极化曲线

Table 1 E_{corr} and E_b of DSS 2101 specimens aged at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ for different times

Aging time, min	E_{corr} , mV	E_b , mV
0	-158	326
3	-173	313
6	-185	263
30	-185	195
120	-186	105

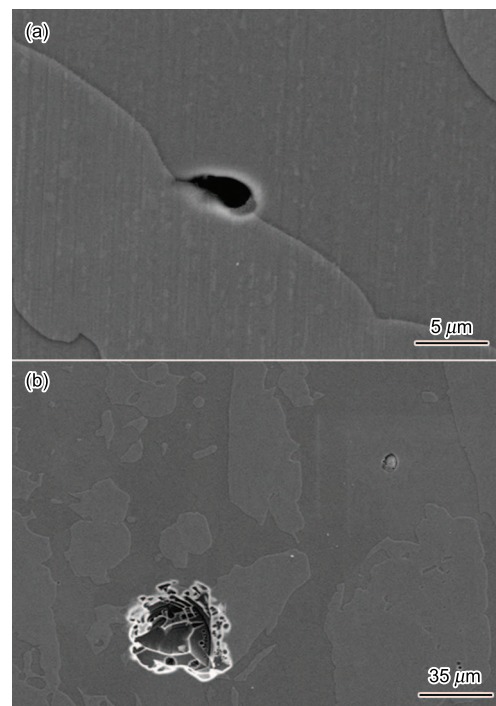


图 3 固溶态 2101 双相不锈钢表面亚稳态点蚀和稳态点蚀状态的 SEM 像
 Fig.3 SEM images of metastable pitting (a) and stable pitting (b) of as-annealed DSS 2101

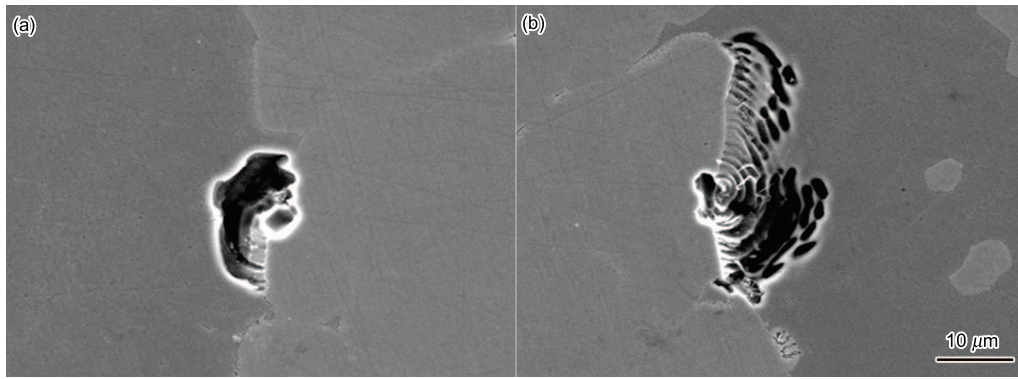


图 4 700 °C 下时效 120 min 的 2101 双相不锈钢试样表面亚稳态点蚀和稳态点蚀状态的 SEM 像

Fig.4 SEM images of metastable pitting (a) and stable pitting (b) of DSS 2101 aged at 700 °C for 120 min

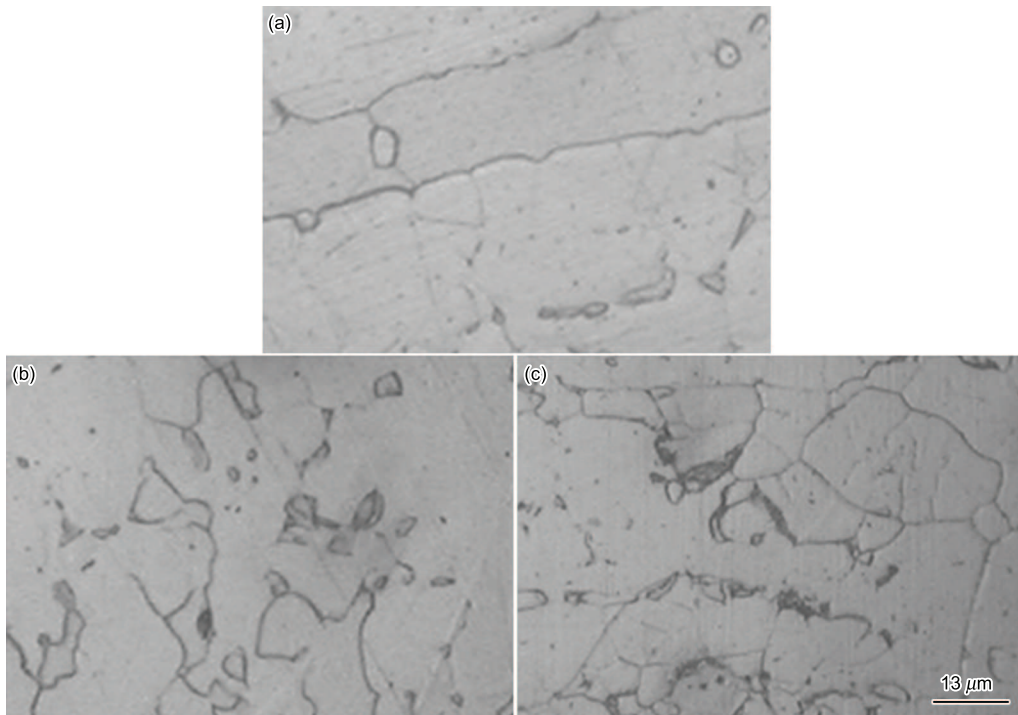


图 5 固溶态及在 700 °C 时效 30 min 和 120 min 的 2101 双相不锈钢表面晶间腐蚀状态的形貌

Fig.5 Metallographs of DSS 2101 specimens as-annealed (a), aged at 700 °C for 30 min (b) and 120 min (c)

一现象与固溶态样品一致。

2.3 时效对 2101 双相不锈钢晶间腐蚀行为的影响

根据 EPR 测试结果可计算得出时效时间为 0, 3, 6, 30 和 120 min 时对应的 R_a 值分别为 0.2%, 0.45%, 2.23%, 6.95% 和 13.41%。 R_a 值越大, 说明样品的晶间腐蚀倾向越明显, 根据 R_a 值可以判定样品在 700 °C 下时效不同时间的晶间腐蚀敏感性: 固溶态样品 R_a 值接近于 0, 不存在晶间腐蚀倾向; 时效 3 min, 由于析出物的产生导致 R_a 值有所上升, 但是仍低于 1%, 不足以出现明显晶间腐蚀; 当时效达到 6 min 时, R_a 值突升到 2.23%, 样品开始发生晶间腐蚀; 之后, 随着时效时间的进一步延长, 析出物逐渐增多, 样品中的贫铬区逐步增大, R_a 值也随之升高。图 5 为样品固溶态及时效 30 min 和 120 min 的样品表面晶间腐蚀状态的形貌。由图可见, 固溶态样品表

面没有发生晶间腐蚀; 时效 30 min 的样品在相界面发生了明显的晶间腐蚀; 当时效达到 120 min, 样品发生了严重的晶间腐蚀, 符合 R_a 测试结果反映的规律。

3 结论

(1) Cr_2N 的析出对 DSS LDX2101 耐点蚀能力有很大影响。由于 Cr_2N 在相界面析出, 在其周围产生贫铬的二次奥氏体, 降低了材料表面点蚀破裂电位 E_b , 使点蚀更容易在二次奥氏体上发生。随着时效的进行, 点蚀电位 E_b 不断降低, 样品点蚀倾向增大。固溶态 DSS LDX2101 双相不锈钢的点蚀发生在铁素体上, 时效后点蚀发生在二次奥氏体上。

(2) 电化学再活化法 (EPR) 测试结果显示在鼻尖温度 (700 °C) 下时效, DSS LDX2101 双相不锈钢晶间腐蚀倾向随着时效时间的延长而逐渐增加。

参考文献

- [1] Westin E M, Brolun B, Hertzman S. *Steel Res Int*, 2008; 79: 473
- [2] Olsson J, Snis M. *Desalination*, 2007; 205: 104
- [3] Fu Y, Lin C J, Cai W D. *Act Metall Sin*, 2005; 41: 302
(付 燕, 林昌健, 蔡文达. 金属学报, 2005; 41: 302)
- [4] Chen T H, Wang K L, Yang J R. *Mater Sci Eng*, 2002; A338: 259
- [5] Garfias-mesias L F, Sykes J M. *Corros Sci*, 1999; 41: 959
- [6] Wang J, Uggowitzer P J, Magdowski R, Speidel M O. *Scr Mater*, 1999; 40: 123
- [7] Merello R, Botana F J, Botella J, Maters M V, Marcos M. *Corros Sci*, 2003; 45: 909
- [8] Zhang W, Jiang L Z, Hu J C, Song H M. *Mater Charact*, 2009; 60: 50
- [9] Michael P, Oliver S, Thomas G. *Mater Charact*, 2007; 58: 65
- [10] Henrik S, Rolf S. *Mater Sci Eng*, 2007; A444: 271
- [11] Loljas M, Johansson P. *Mater Technol*, 2008; 79: 466
- [12] Gui L F. *Handbook of Materials Testing for Mechanical Engineering*. Shenyang: Liaoning Science and Technology Publishing House, 2002: 175
(桂立丰. 机械工程材料测试手册, 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2002: 175)
- [13] Zhang W, Jiang L Z, Hu J C, Song H M. *Mater Sci Eng*, 2008; A497:501
- [14] Moayed M H, Newman R C. *Corros Sci*, 2006; 48: 1004
- [15] Xiong H, Lin H X, Zhao G X. *Nat Gas Oil*, 2007; 25(5):33
(熊 惠, 林红先, 赵国先. 天然气与石油, 2007; 25(5): 33)