

两种热处理工艺对 2205 双相不锈钢腐蚀行为的影响

孟祥娟¹, 孟繁印¹, 宋文文¹, 毛学强¹, 赵密锋¹, 常泽亮¹, 臧晗宇², 张福生², 张涛²

(1. 塔里木油田分公司油气工程研究院, 库尔勒 841000; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 采用动电位极化曲线、显微形貌观察的方法研究了两种热处理工艺对 2205 不锈钢在高 Cl^- 环境中的腐蚀行为。通过金相组织分析观察热处理后样品的组织形貌, 在此基础上建立了显微组织与腐蚀行为之间的相关性。结果表明, 950 °C 热处理+炉冷处理导致 2205 双相不锈钢中 σ 相大量析出, 造成 σ 相周围铬和钼含量的减少, 从而使双相不锈钢的耐腐蚀性能显著降低。

关键词: 2205 不锈钢; 腐蚀规律; 热处理

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2012)07-0563-04

Effect of Two Kinds of Heat Treatment on Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel

MENG Xiang-juan¹, MENG Fan-yin¹, SONG Wen-wen¹, MAO Xue-qiang¹, ZHAO Mi-feng¹,
CHANG Ze-liang¹, ZANG Han-yu², ZHANG Tao²

(1. Tarim Oilfield Branch Oil and Gas Engineering Research Institute, Kuerle 841000, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110000, China)

Abstract: The effect of two kinds of heat treatment on the corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel was investigated by means of polarization curves, immersion testing and morphology observation. The experiment results indicated that the heat treatment at 950 °C for 30 min followed by furnace cooling decreased the corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel significantly, which was attributed to the formation of Cr_{23}C_6 and σ phase.

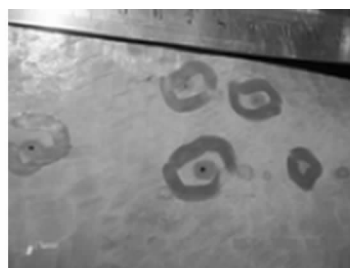
Key words: 2205 duplex stainless steel; corrosion rule; heat treatment

双相不锈钢由于含有奥氏体和铁素体两相因此具有较好的耐腐蚀能力和机械性能, 使其在石油、天然气和海洋环境中得到较为广泛的应用^[1]。塔里木油田克拉 2 气田气液分离器的工作温度为 70 °C 左右, 液相为 10%~20% 的 NaCl 水溶液。出于防腐角度的考虑, 该气液分离器采用 2205 双相不锈钢材质。但是在塔里木油田克拉 2 气田气液分离器的服役过程中, 发现 2205 双相不锈钢材质的分离器内部出现大量点蚀, 点蚀深度从 0.5~6 mm 不等, 如图 1 所示。

由于较高的铬、钼含量, 及其在铁素体中的高扩散速率, 双相不锈钢在 400 °C 到 1000 °C 的高温条件下易于形成一些二次相。双相不锈钢二次相的析出过程被划分为两个明显不同的温度区间^[2]。高温区间为 550~1000 °C 时, 在此温度区间如碳化物、氮化物、 σ 相和 χ 相被明显的分开^[3-4]。在 400 ~

500 °C 这个低的温度区间内, 铬和富 σ' 相由于铁素体的调幅分解而析出^[5], 这些相可以在双相不锈钢焊接或热加工中形成。在所有析出类型中, 由于 σ 相对双相不锈钢耐腐蚀性能和机械性能的不利影响, 一直是研究的热点问题^[6]。 σ 相是一个富含铬和钼的金属间化合物^[6], 由于其高铬和钼的含量, σ 相的析出减少了周围铬和钼的含量, 从而使双相不锈钢的耐腐蚀性能降低^[7]。

而发生严重点蚀的 2205 双相钢恰恰经过了 950 °C 热处理, 热处理过程中所产生的 σ 相可能是导致腐蚀的根源。因此在本工作中, 通过显微形貌观察、浸泡和动电位极化曲线的方法, 研究了两种固



收稿日期: 2012-04-25

通信作者: 孟祥娟, 工程师, seareal@163.net

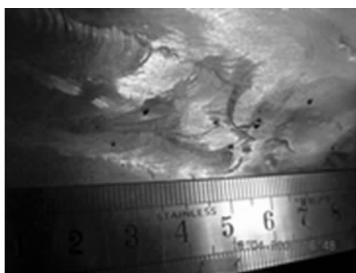


图1 气液分离器壁上的点蚀照片

溶热处理工艺对 2205 双相不锈钢耐腐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 2205 双相不锈钢母材化学成分

通过电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)对现场取得的不锈钢管件进行了成分分析,分析结果如表 1 所示,分析结果表明所采用试样的 Cr 含量符合 2205 不锈钢化学成分要求。

表 1 2205 不锈钢化学成分分析(质量分数) %

Cr	Ni	Mo	C	Si	Fe
21.81	5.95	2.13	0.026	0.47	余量

1.2 试样制备

(1) 热处理试样制备 为了研究不同热影响条件,对 2205 不锈钢耐腐蚀性能的影响,制备了不同热处理条件下的 2205 双相不锈钢的试样。

A:母材试样,不进行任何热处理;

B:950 ℃条件下保温 30 min 后,在空气中冷却(快冷);

C:950 ℃条件下保温 30 min 后,随炉冷却(慢冷)。

(2) 金相样品的制备 将样品试样采用线切割方式,切割成尺寸为 1 cm×1 cm×1cm 的小块,在研磨机上对样品进行研磨处理(依次采用 400 #、800 #、1200 # 和 2000 # 砂纸研磨),研磨合格后进行抛光处理。

样品制备好后进行金相的腐刻处理,将抛光后的样品放入到加热后的腐刻溶液中静置 3~5 min 后取出,用蒸馏水对样品进行清洗,之后再用电吹风将样品吹干。最后,样品即可拿到莱卡光学显微镜下进行金相组织观察。

1.3 浸泡试验

实验室进行了三种试样的、模拟现场条件的浸泡试验。浸泡溶液为 20% 的氯化钠水溶液,浸泡过程中不断通入大量 CO₂ 气体,使溶液中 CO₂ 处于饱和状态。试验温度 70 ℃,试验周期为 360 h

(15 天)。

1.4 电化学试验

电化学试验采用三电极体系,其中对电极为铂电极,参比电极为甘汞电极。电化学试验时,从相对于开路电位 -400 mV 开始扫描,扫描速率 0.5 mV/s。电化学工作站采用 EG&G 公司的 263 型电化学工作站。所采用的溶液与浸泡试验的相同。

2 结果与讨论

2.1 不同固溶热处理工艺对 2205 不锈钢显微组织的影响

2205 不锈钢不同热处理状态下金相组织情况如图 2 所示。

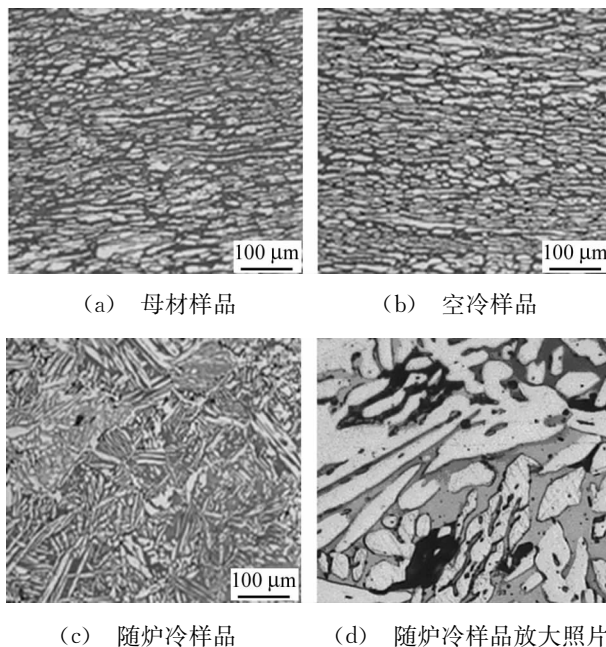


图 2 不同热处理状态下 2205 不锈钢金相组织

双相不锈钢结合了奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢相的优点,具有比奥氏体不锈钢更高的强度和更优良的耐应力腐蚀开裂性能和抗点蚀的能力、优良的抗晶间腐蚀能力。通过观察发现试样中母材的金相组织中由大约 50% 的奥氏体相和大约 50% 的铁素体相组成,二者层状排列。与标准金相图谱中的金相组织一致。空冷状态下的金相组织与基材的差别不大,而随炉冷的照片中金相图谱中出现了很多树枝状组织,这与金相图谱中铬含量 18% 的不锈钢标准图谱较为接近。并且观察金相图谱过程中发现,随炉冷的金相照片中出现了黑色的相。由于在金相观察过程中,是采用蚀刻的方式来观察组织结构的,因此出现的黑色的相是属于不耐蚀的相,黑色部分往往代表了不锈钢中的贫铬区,贫铬区的出现

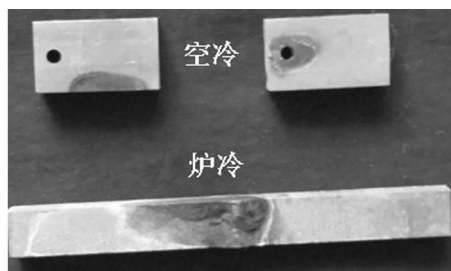
可能与组织中的 σ 相析出有关。双相不锈钢组织中 σ 相是危害性最大的一种析出相,它硬且脆,可明显降低钢的韧性、塑性;同时它富铬,故在其周围往往出现贫铬区或由于它本身的溶解而使钢的耐腐蚀性能降低。

2.2 浸泡试验结果

经过 360 h 浸泡试验后,2205 双相不锈钢母材均未发现明显点蚀,试片表面光亮如新。这说明 2205 双相不锈钢有较高的耐点蚀性能(如图 2 所示)。而经过固溶处理后,无论是空冷还是随炉冷却,2205 不锈钢都发生了一定程度的腐蚀。相比之下,950 °C 热处理+炉冷处理后 2205 不锈钢的腐蚀较 950 °C 热处理+空冷处理的腐蚀更为严重,这表明炉冷处理对 2205 不锈钢的耐蚀性能有着很大的影响。对三种 2205 不锈钢耐蚀性能从高到低可以排序为:母材>950 °C 热处理+空冷>950 °C 热处理+炉冷。



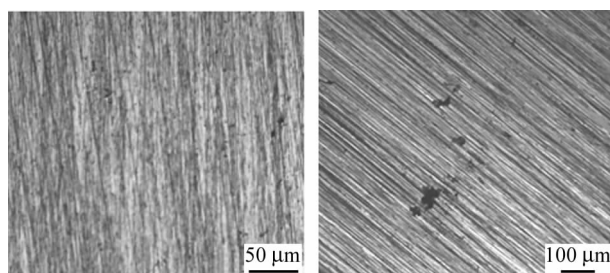
(a) 950 °C 热处理+空冷处理



(b) 950 °C 热处理+炉冷处理

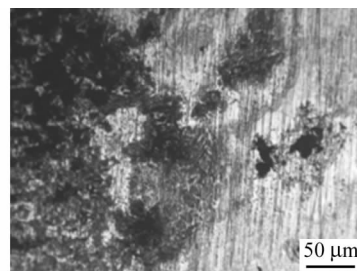
图 3 2205 双相不锈钢经 360 h 浸泡的宏观腐蚀形貌

金相显微镜的腐蚀形貌观察结果如图 4 所示。在金相显微镜下没有发现母材表面存在腐蚀的痕迹;而 950 °C 热处理+空冷处理的不锈钢表面则能够观察到直径为 20~50 μm 的点蚀坑;对于 950 °C 热处理+炉冷处理的不锈钢来说,其表面则遍布着大小深浅不一的点蚀坑,其数量、深度和直径均远远大于 950 °C 热处理+空冷处理的不锈钢。金相显微镜观察的结果同宏观观察的结果一致。



(a) 母材

(b) 950 °C 热处理+空冷处理

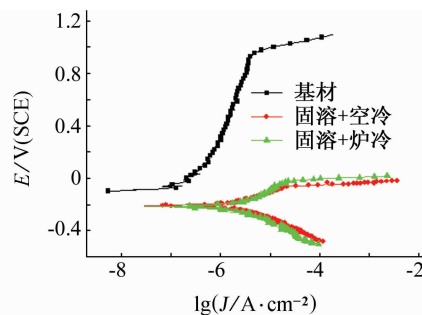


(c) 950 °C 热处理+炉冷处理

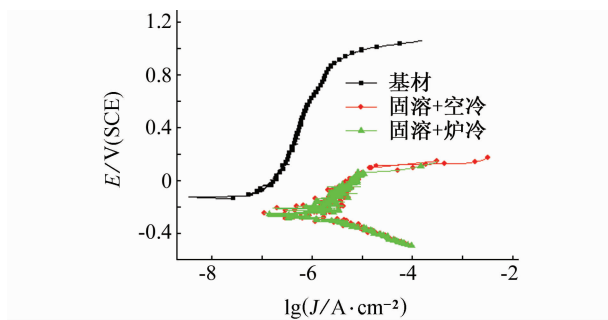
图 4 不同热处理工艺的 2205 双相不锈钢经 360 h 浸泡的显微腐蚀形貌

2.3 动电位极化曲线结果

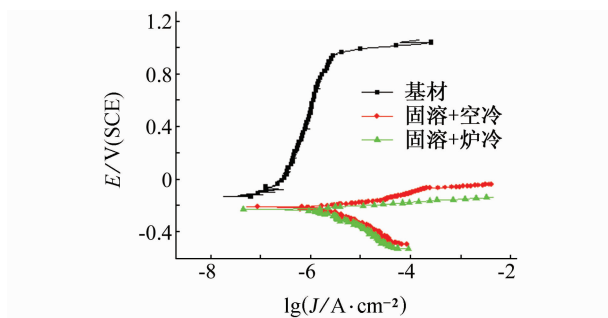
在 70 °C 的模拟溶液中,不同热处理状态的 2205 双相不锈钢的动电位极化曲线如图 5 所示,由图 5 拟合得到的电化学参数列于表 2。从表 2 可见,不同热处理对 2205 双相不锈钢的电化学腐蚀行为有着极大的影响。通常击穿电位越高、维钝电流越低、钝化区宽度越宽,金属的耐蚀性能越高。经过固溶处理之后,在 3.5% NaCl 溶液中,点蚀击穿电位从 975 mV 左右分别下降到 110 mV 和 60 mV,这意味着热处理后不锈钢的钝化膜非常容易破裂;而维钝电流也从 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 左右升高了 20 倍,达到了 $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,这说明固溶处理降低了不锈钢钝化膜的稳定性;以此同时,不锈钢钝化区的宽度也从 1070 mV 下降到 240 mV 左右,说明固溶处理后不锈钢的耐蚀性能明显降低。



(a) 3.5% NaCl



(b) 10% NaCl



(c) 20% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

图5 不同热处理工艺的 2205 双相不锈钢在溶液中的动电位极化曲线

表2 不同热处理工艺 2205 不锈钢
电化学动力学参数

热处理工艺	溶液	孔蚀电位 E_b/mV	维钝电流密度 $J_p/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	钝化区宽度 mV
母材	3.5% NaCl	975	1×10^{-6}	1070
	10% NaCl	960	1×10^{-6}	1085
	20% NaCl	962	1×10^{-6}	1094
2205 不锈钢 空冷	3.5% NaCl	110	2×10^{-5}	239
	10% NaCl	-23	2×10^{-5}	243
	20% NaCl	-65	5×10^{-5}	140
2205 不锈钢 随炉冷	3.5% NaCl	60	2×10^{-5}	247
	10% NaCl	-60	2×10^{-5}	240
	20% NaCl	—	—	—

未经热处理的 2205 不锈钢对 Cl^- 的敏感度不高。随着 Cl^- 浓度从 3.5% 升至 20%，其点蚀击破电位并没有发生明显的降低，反而略有小幅度升高（20% NaCl 溶液中增高了 24 mV）。造成这种现象的原因是：首先，2205 不锈钢种同时具有铁素体和奥氏体组织，自身的耐点蚀性能较高。因此对 Cl^- 浓度的增加不敏感，点蚀击破电位没有明显的变化；其次，由于不锈钢的点蚀具有随机性分布的特征，所以击破电位呈现一定的随机漂移，导致击破电位随着 Cl^- 浓度的增加反而略有升高。热处理处理后，2205 不锈钢对 Cl^- 的敏感度增加。从表中可以看

出：随着 Cl^- 浓度的增加，2205 不锈钢的击破电位、钝化区宽度显著下降，维钝电流升高。特别是随着 Cl^- 浓度的增加，950 °C 热处理+炉冷处理不锈钢的腐蚀行为从钝化行为转变为活性溶解行为，在此条件下不锈钢的表面无法生成致密保护性的钝化膜。

固溶处理造成 2205 不锈钢耐蚀性能恶化的原因主要在于热处理后，如碳化铬、 σ 相等沉淀在铁素体中析出。这些析出物的存在降低了铁素体晶粒边缘 Cr、Mo 等耐蚀金属元素的含量，从而使钝化膜中的 Cr 元素含量降低，恶化了析出物周围的钝化膜。对于固溶+随炉冷却工艺来说，2205 不锈钢在热处理过程中的降温速度比固溶+空冷工艺的降温速度慢，这就给如碳化铬、 σ 相的形核和成长提供了充足的时间，使得如碳化铬、 σ 相在不锈钢中大量地析出和长大，从而导致固溶+随炉冷却工艺不锈钢的耐蚀性能最差。

3 结论

(1) 在模拟气液分离器工况条件下，采用浸泡试验、电化学测试技术研究结果表明，2205 双相不锈钢母材对 Cl^- 具有优良的耐点蚀性能。

(2) 经 950 °C 热处理+空冷处理和 950 °C 热处理+炉冷处理后，由于碳化铬、 σ 相等沉淀在不锈钢内的析出，2205 不锈钢的耐点蚀性能明显降低。由于 950 °C 热处理+炉冷处理的不锈钢降温速度较慢，导致碳化铬和 σ 相的析出量增加，因此其耐蚀性能比 950 °C 热处理+空冷处理的不锈钢更差。

参考文献：

- [1] Muthupandi V, Bala Srinivasan P, Seshadri S K, et al. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds [J]. Mater Sci, 2003, 358: 9—16.
- [2] Dobranszky J, Szabo P J, Berecz T, et al. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel [J]. Spectrochim Acta, 2004, B59: 1781—1788.
- [3] Nilsson J O, Wilson A. Influence of isothermal phase transformation on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507 [J]. Mater Sci Technol, 1993, 9(7): 545—554.
- [4] Angelini E, Benedetti B D, Maizza G, et al. Sensitization phenomena on aged SAF2205 duplex stainless steel and their control by means of EPR tests [J]. Corrosion, 1999, 55(6): 605—615. (下转第 570 页)

出在占空比为 10% 时微弧氧化膜层厚度比较薄, 随占空比的增大, 膜层厚度增加。

表 4 不同占空比的微弧氧化膜层厚度

占空比/%	10	20	40	60
厚度/ μm	12	26	28	28.2

在一个周期内占空比增大, 就会使工件长期处 在高能量的作用下, 在火花放电时, 会使氧化膜局部 发生强烈放电, 其飞溅引起氧化膜表面烧损, 图 7 为 工件在不同占空比的表面形貌图, 随占空比增大, 熔 融物在快速凝固时形成较大气孔, 膜层变得相对比 较疏松, 致密性下降。将微弧氧化工件放进盐雾机 进行盐雾试验, 图 8 是不同占空比膜层的腐蚀速率, 占空比增大膜层的耐腐蚀性下降。

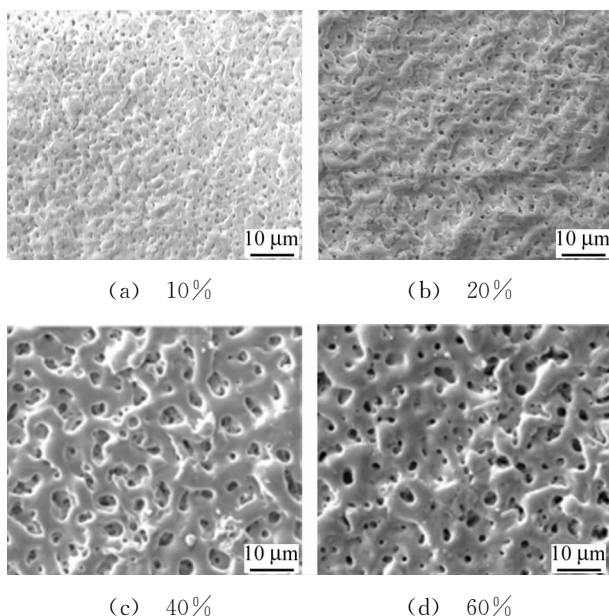


图 7 电压为 200 V 不同占空下膜层形貌

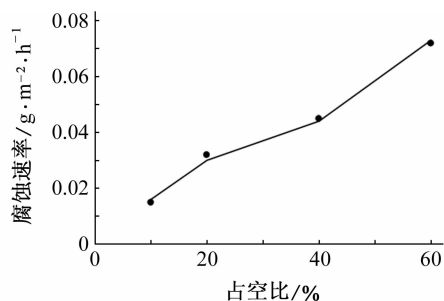


图 8 占空比与微弧氧化膜腐蚀率关系曲线

考虑占空比对膜层厚度和表面形貌(耐腐蚀性)

的影响, 在电压为 200 V, 频率为 1000 HZ 条件下, 占空比选择 20%~40% 膜层既能达到一定厚度又 具有比较高的耐腐蚀性。

3 结 论

(1) 微弧氧化膜层的厚度与微弧氧化反应时作 用在膜层上的总能量有关。不管是通过改变哪个电 源参数, 只要是总能量增大微弧氧化膜层的厚度都 会增加。

(2) 随着占空比的增加, 耐腐蚀性呈增强的趋 势; 电流密度越大, 耐腐蚀性越差; 终止电压的增大, 导致孔隙率增加, 耐腐蚀性下降。在试验条件下, 要 使镁合金轮毂既有一定的微弧氧化膜层厚度又具有 高耐腐蚀性, 电流密度选择在 $15 \sim 25 \text{ mA/cm}^2$, 电 压 $180 \sim 200 \text{ V}$, 占空比 20%~40% 合适。

参考文献:

- [1] Yang G, Lu X, Bai Y, et al. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating [J]. J Alloy Comps, 2000, 345: 96—200.
- [2] Zozulin A J. Anodized coatings for magnesium alloys [J]. Met Finish, 1994, 92(3): 9.
- [3] 郭洪飞, 安茂忠, 徐莘, 等. 电流密度对镁合金微弧氧化过程及氧化陶瓷膜性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1554—1557.
- [4] 张先锋, 蒋百灵. 能量参数对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 141—143.



(上接第 566 页)

- [5] Tavares S S M, Terra V F. Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550 °C) using DLEPR tests [J]. J Mater Sci, 2005, 40(15): 4025—4028.
- [6] Park C J, Rao V S, Kwon H S. Effect of sigma phase on the initiation and propagation of pitting corrosion of duplex stainless steel[J]. Corrosion, 2005, 61: 76—83.
- [7] Adhe K N, Kain V, Madangopal K, et al. Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behaviour of a duplex stainless steel[J]. J Mater Eng Perform, 1996, 5: 500—506.