

冷轧对 2205 双相不锈钢在人工海水中耐蚀性的影响

郭宇^{1,2}, 张钰鑫¹, 宋航¹, 陈吉¹, 王宏臣¹, 彭启强¹

(1. 辽宁石油化工大学机械工程学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中海石油技术检测有限公司, 天津 300452)

[摘要] 为了明确冷轧后 2205 双相不锈钢在人工海水中腐蚀性能的变化,对 2205 双相不锈钢采用不同压下率 ($PCRR=20\%\sim 80\%$) 冷轧,对试样进行金相观察和硬度测量,利用动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究了冷轧 2205 不锈钢在人工海水 (3.5%NaCl 溶液) 中的耐蚀性能。结果发现:2205 不锈钢的硬度和耐蚀性随 $PCRR$ 的增加均呈现非单调性变化; $PCRR=0\sim 40\%$ 时,试样的耐蚀性和硬度随压下率的增加而增强,自腐蚀电位从 -309 mV 增至 -269 mV , $PCRR=40\%\sim 80\%$ 时,试样的耐蚀性随压下率的增加而降低,自腐蚀电位从 -269 mV 减小至 -322 mV ;压下率为 40% 时试样的耐蚀性最高,压下率为 60% 时试样的布氏硬度最大,约为 374 HBW 。适当冷轧引起高密度位错和组织细化,对提高 2205 双相不锈钢的耐蚀性提高有利,但压下率过大易引起 σ 相析出,对耐蚀性不利。

[关键词] 2205DSS; 冷轧压下率; 人工海水; 腐蚀

[中图分类号] TG172 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2023.0083

[文章编号] 1001-1560(2023)04-0054-05

Effects of Cold Rolling on the Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel in Artificial Seawater

GUO Yu^{1,2}, ZHANG Yu-xin¹, SONG Hang¹, CHEN Ji¹, WANG Hong-chen¹, PENG Qi-qiang¹

(1. School of Mechanical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. CNOOC Technology Testing Co., Ltd., Tianjin 300452, China)

Abstract: In order to clarify the change of the corrosion properties of 2205 duplex stainless steel in artificial seawater after cold rolling, 2205 duplex stainless steel was cold-rolled at different reduction rates ($PCRR=20\%-80\%$), and then the sample was studied by metallographic observation and hardness measurement. The corrosion resistance of cold-rolled 2205 duplex stainless steel in artificial seawater (3.5% NaCl) was investigated using dynamic potential polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. Results showed that the hardness and corrosion resistance of 2205 stainless steel presented non-monotonic variation with the increase of $PCRR$. In the interval from 0 to 40%, the corrosion resistance and hardness increased with the increase of the reduction rate, and the self-corrosion potential increased from -309 mV to -269 mV . In the interval from 40% to 80%, the corrosion resistance decreased with the increase of the reduction rate, and the self-corrosion potential decreased from -269 mV to -322 mV . Moreover, the corrosion resistance was highest at the reduction rate of 40%, and the Brinell hardness of the sample with the reduction rate of 60% was the highest, about 374 HBW . Suitable cold rolling could result in high-density dislocation and structure refinement, which was beneficial to the corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. However, an excessive reduction rate would result in the precipitation of σ -phase which was detrimental to corrosion resistance.

Key words: 2205 duplex stainless steel; cold rolling reduction rate; artificial seawater; corrosion

0 前言

固溶处理、析出相及合金元素对 2205 双相不锈钢 (DSS) 耐蚀性的影响显著^[1-7]。周鹏等^[1]发现随固溶温度升高,2205DSS 组织中奥氏体 γ 相由纤维条状逐渐转变为短棒状、岛状并均匀分布,且含量不断减少,耐氯离子点蚀性能增强。陈兴润等^[2]发现随固溶温度

的升高,2205DSS 组织中铁素体 α 相含量逐渐增加, γ 相晶粒度减小,孔蚀数量、孔蚀平均尺寸和腐蚀速率均下降。魏斌等^[3]发现 2205DSS 经 $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 水冷却固溶处理后,在人工海水中表现出良好的耐点蚀性能。龚敏等^[4]发现 2205DSS 中的金属碳化物在固溶处理温度为 $750\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内析出, γ 相含量急剧减少,耐蚀性能严重恶化。孟祥娟等^[5]发现 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理+炉

[收稿日期] 2022-10-23

[通信作者] 陈吉,博士,教授,主要研究方向为石油化工装备材料的腐蚀与防护,电话:13516005504,E-mail:jchen_Lsu@qq.com

冷导致 2205DSS 组织中 σ 相析出,造成 σ 相周围贫铬和钼,耐蚀性能显著降低。杨吉春等^[6]发现当 2205DSS 中 N 含量为 0.11%~0.35%时,其在人工海水中的耐蚀性随 N 含量的升高逐渐增强。郑健超^[7]发现 Mn 和 Mn、Si 氧化物会降低 2205DSS 的耐点蚀性,而 Ti 反而会增强其耐点蚀性。冷轧是工业上常用的材料加工方法^[8,9],可显著增加位错密度来提高材料的强度。关于冷轧对 2205 双相不锈钢在人工海水中耐蚀性的影响的研究尚不多见。因此,本工作对 2205 双相不锈钢采用不同压下率 ($PCRR = 20\% \sim 80\%$) 冷轧,对试样进行金相观察和硬度测量,利用动电位极化曲线测试和电化学阻抗谱研究冷轧 2205DSS 在人工海水 (3.5% NaCl 溶液) 中的耐蚀性能,为 2205DSS 在海洋环境中的应用提供参考。

1 试验

试验材料选用宝钢生产的含氮 2205DSS 热轧板 B2205,其化学成分为(质量分数, %):0.02 C、0.17 N、22.00 Cr、5.50 Ni、3.10 Mo、Fe 余量。使用四辊异步轧机对原始尺寸为 30 mm×60 mm×4 mm 的试样进行轧制,辊速为 300 r/min,压下率分别为 20%、40%、60%、

80%。金相样品用 SiC 砂纸从 400 目打磨至 1 200 目,用 W2.5 金刚石抛光至镜面,选用 80 ℃ 的碱性铁氰化钾溶液^[10]浸蚀金相样品表面,烘干后采用 NK-5000 金相显微镜观察试样表面形貌。硬度测量选取 HV-1000 显微硬度计,直径 2.5 mm 的布氏压头,在 1 839 N 的载荷下保载 10 s,在试样表面重复测量 6 次,结果取平均值。

电化学实验采用传统三电极系统,样品为工作电极,尺寸为 10 mm×10 mm,石墨为辅助电极,参比电极选择饱和甘汞电极。背面用 Cu 导线焊接,用 704 硅橡胶封装,确保电极工作面积为 1 cm²。将试样在人工海水 (3.5%NaCl 溶液) 中浸泡 30 min,然后在 -1 300 mV 下除膜 180 s,进行 1 h 开路电位 (OCP) 测量,待电位稳定后,进行动电位极化曲线测试。起始电位为 -0.5 V (vs OCP),终止电位为 1.3 V (vs RE),扫描速率为 0.5 mV/s。阻抗谱的测量采用的交流扰动电压为 10 mV,频率为 $1.0 \times (10^{-2} \sim 10^5)$ Hz。

2 结果与讨论

图 1 为 2205DSS 原始态及不同压下率冷轧样品的金相组织对比,其中浅色组织为奥氏体 γ 相,深色组织为铁素体 α 相。

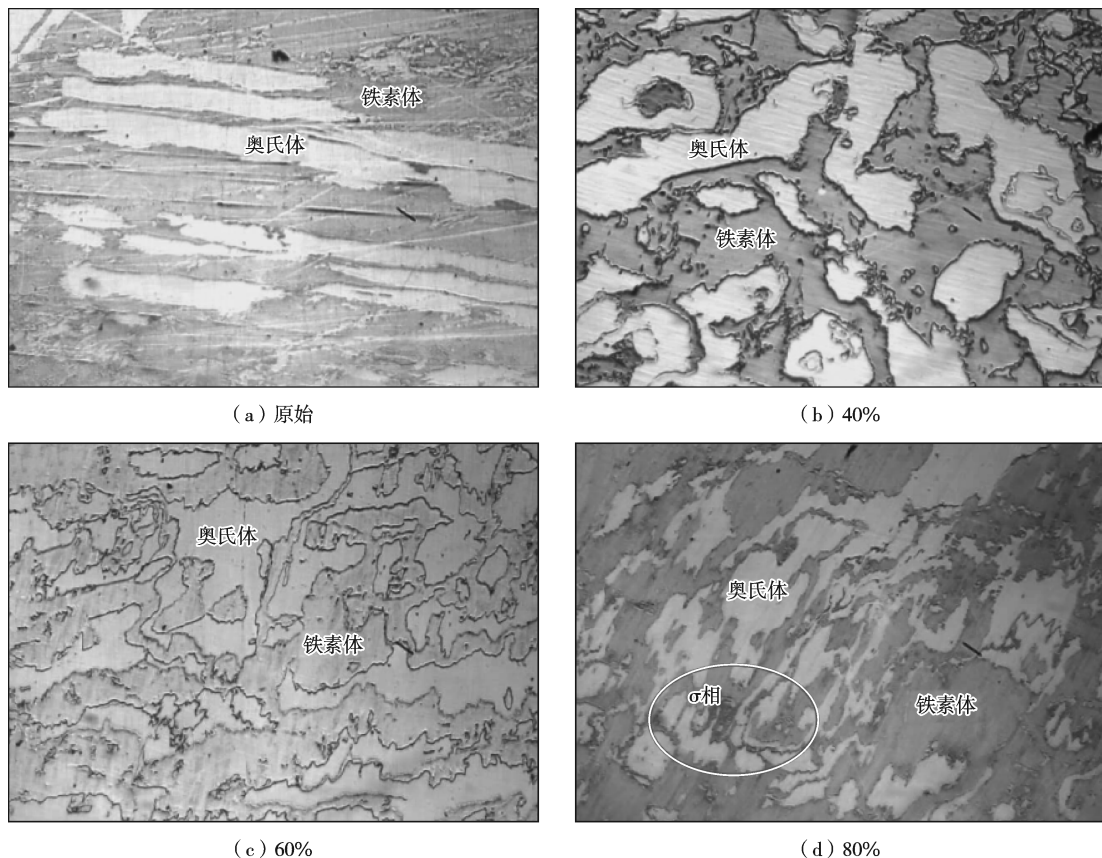


图 1 2205DSS 原始态及不同压下率冷轧样品的金相组织对比 (100 ×)

Fig. 1 Comparison of metallographic structure of raw and as cold-rolled samples of 2205 DSS with different $PCRR$ (100 ×)

由图 1a 可观察到,原始态中 γ 相呈带状平行分布于 α 相基体中,两者比例接近 1 : 1。经压下率 40%冷轧,带状 γ 相转变为岛状组织, α 相内部碎化,有小颗粒状 γ 相分布于岛状组织周围。当压下率达到 60%时,岛状 γ 相边缘变得狭长,出现明显组织破碎,有灰黑色相在两相相界面处析出,为 σ 相^[11-19]。在压下率为 0~60%的区间内,尽管 α 相和 γ 相的形貌发生变化,但 α 相和 γ 相两相比例未见明显改变。在常温冷轧过程中双相不锈钢的 α 相不发生分解,且 B2205 材料中 Cr 的质量分数超过 20%, γ 相在冷轧过程中不容易发生马氏体转变,这与冯志慧等^[20]的研究结果一致。当压下率达到 80%时,试样中 γ 相的边缘变得更加狭长,部分区域连结成网,析出相在两相相界面处萌生并向 α 相内部生长。

图 2 为 2205DSS 试样的布氏硬度值随压下率的变化。由图 2 可知,经过冷轧,样品的硬度明显增加。压下率为 60%的样品的硬度最大,是原始态硬度的 1.4 倍。冷轧引起基体中位错密度增加及组织细化,使位错运动阻力显著增加,导致材料硬度升高。基体中少量弥散分布的 σ 相对硬度提高也有一定贡献。随着压下率增至 80%,样品中 α 相的比例增加,组织细化更加均匀,硬度明显下降,误差范围更小。

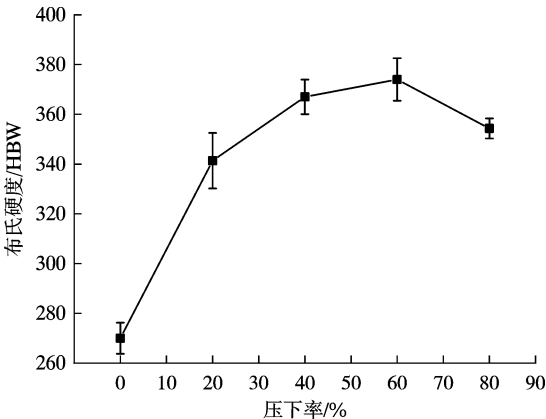


图 2 2205DSS 试样的布氏硬度值随压下率的变化
Fig. 2 Change of Brinell hardness value of 2205 DSS sample with PCRR

图 3 为不同冷轧压下率的 2205DSS 在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线及局部放大。由图 3 可知,随着压下率增加,2205DSS 的自腐蚀电位 E_{corr} 在压下率为 0~40%的区间内向正方向移动,在压下率为 40%~80%的区间内向负方向移动,且在压下率为 80%达到最小值,并低于原始态。动电位极化曲线的拟合参数列于表 1。由表 1 可见,在压下率为 0~40%的区间内,2205DSS 的 E_{corr} 升高,自腐蚀

电流密度 J_0 和腐蚀速率 CR 单调下降;在压下率为 60%~80%的区间内,2205DSS 的 E_{corr} 降低, J_0 呈上升趋势,压下率为 60%时,自腐蚀电位与原始态试样相差不大,但自腐蚀电流密度和腐蚀速率却远超原始态,试样的耐蚀性相较于原始态小幅度降低,当压下率为 80%时,试样的自腐蚀速率、自腐蚀电流密度相较于原始态增加近 3 倍,耐蚀性大幅度降低。

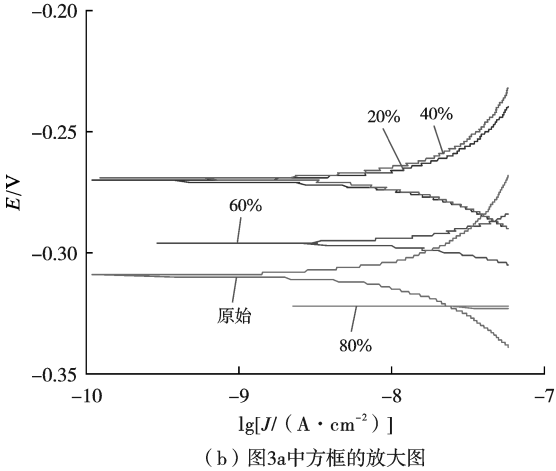
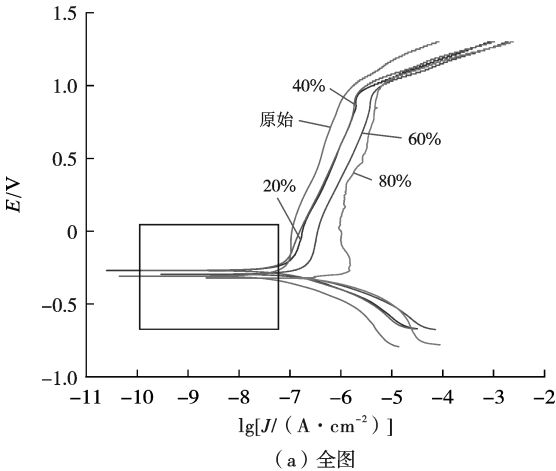


图 3 不同冷轧压下率的 2205DSS 在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线及局部放大
Fig. 3 Potentiodynamic polarization curve and local amplification of 2205 DSS with different PCRR in 3.5% NaCl solution

表 1 不同冷轧压下率的 2205DSS 在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves of 2205 DSS with different PCRR in 3.5%NaCl solution

压下率	E_0/V	$J_0/(A \cdot cm^{-2})$	$CR/(mm \cdot a^{-1})$
0	-0.309	1.482×10^{-7}	3.379×10^{-7}
20%	-0.271	1.459×10^{-7}	3.330×10^{-5}
40%	-0.269	1.449×10^{-7}	3.303×10^{-5}
60%	-0.296	3.674×10^{-7}	9.004×10^{-5}
80%	-0.322	3.697×10^{-7}	9.610×10^{-5}

图4为不同冷轧压下率的2205DSS在3.5%NaCl溶液中的Nyquist谱。由图4可知,各曲线具有相似的形状,均表现出容抗弧特性,在电化学阻抗谱中,容抗弧直径与材料的耐蚀性成正相关,即容抗弧直径越大,材料的耐蚀性能越好。在压下率为0~40%时,随着压下率的增加,材料的径容抗弧半径逐渐增加;在压下率为40%~80%的区间内,随着压下率的增加,容抗弧的曲率半径逐渐减小。随着外部压力的增加,Cr、Mo等合金元素的扩散能力随之逐渐加强,生长于铁素体和奥氏体界面处的σ相的主要形成元素就是Cr、Mo。当压下率过大时,Cr、Mo元素在两相间晶界处富集,形成析出相。组织内部大量的σ相从界面处向铁素体基体内逐渐析出,促进了点蚀的形成,加快了腐蚀,降低了材料的耐腐蚀性能,表明冷轧压下率过大会破坏适量变形引发的晶粒细化,使2205DSS的抗腐蚀能力下降。

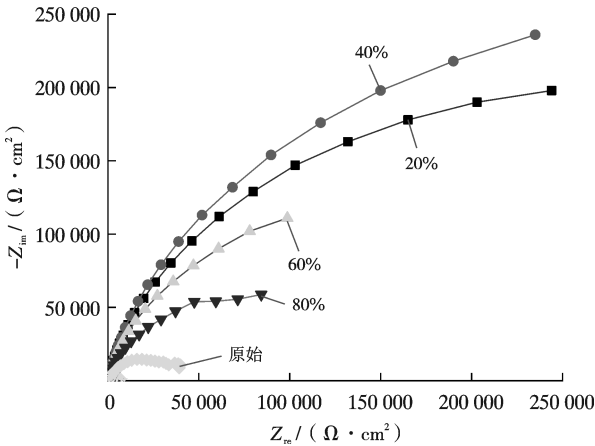


图4 不同冷轧压下率的2205DSS在3.5%NaCl溶液中的Nyquist曲线
Fig. 4 Nyquist curve of 2205 DSS with different PCRR in 3.5% NaCl solution

图5为人工海水中2205DSS电极的等效电路。图5中, R_s 为溶液电阻, R_f 为钝化膜电阻, C_f 为钝化膜电容, C_d 为电极表面双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。其中, R_f 反映了钝化膜表面的紧实程度; R_{ct} 反映了电极反应时电荷转移的难易程度, R_{ct} 越小,电荷转移越容易,电极的腐蚀速率越大;但当 R_f 大于 R_{ct} 时, R_f 为腐蚀速率控制步骤, R_f 的值越大,钝化膜对材料的保护性能越好,电极反应时阻力越大,材料的耐蚀性也越好。利用图5所示的等效电路,通过Zsimp Win软件对电化学阻抗谱数据进行拟合,拟合结果列于表2。从表2中可以看出, R_{ct} 和 R_f 具有相同的变化趋势,即先增加后减小,当压下率为40%,2205DSS试样的 R_f 最大,表明此时的钝化膜更加完整,致密且均匀,钝化膜的耐蚀性最好;当压下率增大到80%时,试样的 R_f 最小,与峰值相比减

小6.4倍,表明此时析出相的产生破坏了钝化膜的完整性,钝化膜厚度减薄,质量变差,加快了材料在溶液中的电极反应速率,促进了点蚀的形成,材料的耐蚀性显著下降,与Nyquist曲线的分析结论相同。适当冷轧可引起高密度位错和组织细化,对提高2205DSS的耐蚀性有利,压下率过高易造成σ相析出,使材料的耐蚀性显著降低。

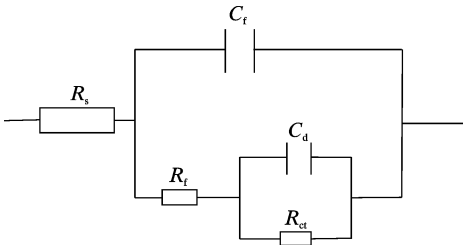


图5 人工海水中2205DSS电极的等效电路
Fig. 5 Equivalent circuit of 2205DSS electrode in artificial seawater

表2 不同冷轧压下率的2205DSS在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗曲线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of electrochemical impedance curve of 2205 DSS with different PCRR in 3.5%NaCl solution

压下率	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
0	12.73	2.34×10^5	2.23×10^5
20%	21.67	5.41×10^5	4.27×10^5
40%	13.231	8.75×10^5	7.46×10^5
60%	41.99	4.90×10^5	2.70×10^5
80%	6.63	1.36×10^5	0.48×10^5

3 结 论

- (1)冷轧压下率值在40%附近时,2205DSS材料的耐蚀性最优。当压下率在0~40%时,材料的耐蚀性随压下率的增加而提高;当压下率在60%~80%时,材料的耐蚀性随压下率的增加而显著降低,耐蚀性相对于原始态大幅度降低。
- (2)适当冷轧可引起高密度位错和组织细化,对提高2205DSS的耐蚀性有利。压下率过高易造成σ相析出,导致材料的耐蚀性显著降低。

[参 考 文 献]

[1] 周 鹏,崔 珊,史洪源.固溶温度对热轧态 2205DSS 组织和点蚀性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(5): 148-152.
ZHOU P, CUI S, SHI H Y. Effect of solution temperature on microstructure and pitting corrosion properties of

- 2205DSS as hot rolled [J]. Steel, Vanadium and Titanium, 2020, 41 (5): 148-152.
- [2] 陈兴润,潘吉祥.固溶温度对 2205DSS 组织和点蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2014, 39(12): 38-42.
CHEN X R, PAN J X. Effect of solution temperature on the structure and pitting performance of 2205DSS [J]. Metal Heat Treatment, 2014, 39 (12): 38-42.
- [3] 魏 斌,白真权,尹成先,等.固溶处理对 2205 双相不锈钢点蚀性能的影响[J].材料热处理学报,2009,30(4): 73-76.
WEI B, BAI Z Q, YIN C X, et al. Effect of solution treatment on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel [J]. Journal of Material Heat Treatment, 2009,30 (4): 73-76.
- [4] 龚 敏,冯 敏,张 豫,等.固溶处理对 2205 双相不锈钢在卤水中点蚀的影响[J].材料热处理学报,2011,32 (7):96-99.
GONG M, FENG M, ZHANG Y, et al. Effect of solution treatment on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel in brine [J]. Journal of Material Heat Treatment, 2011,32 (7): 96-99.
- [5] 孟祥娟,孟繁印,宋文文,等.两种热处理工艺对 2205 双相不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33 (7):563-566.
MENG X J, MENG F Y, SONG W W, et al. Effect of two heat treatment processes on corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel [J] Corrosion and Protection, 2012, 33 (7): 563-566.
- [6] 杨吉春,刘香军,周 莉,等.氮对 2205DSS 在 NaCl 溶液中耐腐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(5): 13-18.
YANG J C, LIU X J, ZHOU L, et al. Effect of nitrogen on corrosion resistance of 2205DSS in NaCl solution [J]. Metal Heat Treatment, 2019, 44 (5): 13-18.
- [7] 郑建超.DSS2205 耐腐蚀性能研究[D]. 北京:北京科技大学, 2019.
ZHENG J C. DSS2205 corrosion resistance research [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2019.
- [8] 杨 斌,陈 吉,耿 越,等.2205 双相不锈钢在水溶液中的疲劳裂纹扩展行为[J].腐蚀科学与防护技术,2018,30 (2):182-186.
YANG B, CHEN J, GENG Y, et al. Fatigue crack propagation behavior of 2205 duplex stainless steel in aqueous solution [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018,30 (2): 182-186.
- [9] 耿 越,陈 吉,杨 斌,等.2205 双相不锈钢高周疲劳诱发的相变行为[J].材料保护,2018,51(1):9-11.
GENG Y, CHEN J, YANG B, et al. Phase transformation behavior induced by high cycle fatigue of 2205 duplex stainless steel [J]. Materials Protection, 2018,51 (1): 9-11.
- [10] 杨 斌,陈 吉,耿 越,等.2205 双相不锈钢在 NaCl 溶液中的疲劳裂纹扩展行为[J].材料保护,2017,50(9): 27-30.
YANG B, CHEN J, GENG Y, et al. Fatigue crack propagation behavior of 2205 duplex stainless steel in NaCl solution [J]. Materials Protection, 2017,50(9): 27-30.
- [11] 黄 澳,陈 吉,张啸尘,等.固溶处理对 2205 双相不锈钢组织与疲劳裂纹扩展规律的影响[J].钢铁研究学报, 2016,28(8):64-68.
HUANG A, CHEN J, ZHANG X C, et al. Effect of solution treatment on the microstructure and fatigue crack growth of 2205 duplex stainless steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016,28 (08): 64-68.
- [12] 朴 楠,陈 吉,尹成江,等.超细晶 304L 不锈钢在含 Cl^- 溶液中点蚀行为的研究[J].金属学报,2015,51(9): 1 077-1 084.
PIAO N, CHEN J, YIN C J, et al. Study on pitting behavior of ultra-fine grained 304L stainless steel in solution containing Cl^- [J]. Journal of Metals, 2015,51(9): 1 077-1 084.
- [13] 韩 啸,陈 吉,孙 成,等.块体超细晶 304L 不锈钢的腐蚀及钝化性能的研究[J].金属学报,2013,49(3): 265-270.
HAN X, CHEN J, SUN C, et al. Study on corrosion and passivation properties of bulk ultra-fine grained 304L stainless steel [J]. Journal of Metals, 2013,49 (3): 265-270.
- [14] 李殊霞,任学平,卢子明.冷轧压下率对 2205DSS 超塑性的影响[J].塑性工程学报,2014,21(4):97-101.
LI S X, REN X P, LU Z M. Effect of cold rolling reduction rate on superplasticity of 2205DSS [J]. Journal of Plastic Engineering, 2014, 21 (4): 97-101.
- [15] 夏 渊. γ 相不锈钢冷轧板材成形性能及耐蚀性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2011.
XIA Y. γ Study on formability and corrosion resistance of phase stainless steel cold-rolled sheet [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011.
- [16] 郑 锋,程挺宇,张巧云.2205 双相不锈钢板带生产工艺[J].上海有色金属,2009,30(1):31-33.
ZHENG F, CHENG T Y, ZHANG Q Y. 2205 Dual-phase stainless steel plate and strip production process [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2009,30 (1): 31-33.
- [17] 王月香,刘振宇,王国栋,等.变形速率对 2205 双相不锈钢形变诱导相变的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2009,30(12):1 731-1 734. (下转第 67 页)