重大工程装备

固溶处理对 S32001 双相不锈钢力学性能 和点蚀敏感性影响

施斌卿¹,胡涌玉¹,刘小钪²,刘厚陶¹,吴劢¹,林鸿亮^{2,*},王长罡³

(1.佛山大学 材料与能源学院, 广东 佛山 528300; 2.广东广青金属科技有限公司, 广东 阳江 529500; 3.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要:目的研究固溶工艺对 S32001 经济型双相不锈钢的微观组织、拉伸力学性能和点蚀敏感性的影响作用。方法 通过光学显微镜、扫描电镜及 EDS 等方法,研究 S32001 双相不锈钢中的双相组织、固溶元素含量及腐蚀形貌。通过万能试验机研究拉伸力学性能随固溶工艺的变化规律,采用电化学工作站研究临界点 蚀电位和临界点蚀温度等与固溶工艺的变化关系。结果 当固溶温度在 1000~1200 ℃时,随着固溶温度的 升高,铁素体相比例逐渐增加,而臭氏体相比例逐渐减小。屈服强度变化很小,而抗拉强度、断裂伸长率 及强塑积等性能呈现逐渐减小的趋势。临界点蚀电位和临界点蚀温度等结果均表明,随着固溶温度的升高,不锈钢的点蚀敏感性呈现先减小、后增大的趋势。结论 S32001 双相钢在不同固溶温度下的力学性能差异应 主要与应变硬化行为有关,这主要与较高固溶温度下相变诱导塑性(TRIP 效应)被抑制有关。当固溶温度 为 1100 ℃时,臭氏体铁素体两相的体积比约 1:1,此时臭氏体相和铁素体相的耐点蚀当量(PREN 值)最 为接近,合金的点蚀敏感性最低,即抗点蚀能力最强。

关键词: S32001 双相不锈钢; 固溶处理; 点蚀敏感性; 力学性能; TRIP 效应

中图分类号: TG142.2; TG156.94 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2024)11-0130-08 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.11.016

Effect of Solid Solution Treatment on Mechanical Properties and Pitting Susceptibility of S32001 Duplex Stainless Steel

SHI Binqing¹, HU Yongyu¹, LIU Xiaokang², LIU Houtao¹, WU Mai¹, LIN Hongliang^{2*}, WANG Changgang³

(1. School of Materials and Energy, Foshan University, Guangdong Foshan 528300, China; 2. Guangqing Research Institute, Guangdong Yangjiang 529500, China; 3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of solid solution treatment on the microstructure, mechanical properties and pit-

*通信作者(Corresponding author)

收稿日期: 2024-07-22; 修订日期: 2024-08-10

Received: 2024-07-22; Revised: 2024-08-10

基金项目:国家自然科学基金(52373322);阳江市合金材料与五金刀剪重点产业人才振兴计划专项企业科技特派员项目(RCZX2022022); 广东省高品质不锈钢技术研发企业重点实验室项目(2023B1212070017);阳江市科技计划省重点实验室资助项目(RCZX2023011)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52373322); Special Enterprise Science and Technology Commissioner Project of Talent Revitalization Plan for Key Industries of Alloy Materials and Hardware Knives And Scissors in Yangjiang (RCZX2022022); Key Laboratory Project for High Quality Stainless Steel Technology R&D Enterprises in Guangdong Province (2023B11212070017); Provincial Key Laboratory of Yangjiang Science and Technology Program (RCZX2023011)

引文格式: 施斌卿, 胡涌玉, 刘小钪, 等. 固溶处理对 S32001 双相不锈钢力学性能和点蚀敏感性影响[J]. 装备环境工程, 2024, 21(11): 130-137. SHI Binqing, HU Yongyu, LIU Xiaokang, et al. Effect of Solid Solution Treatment on Mechanical Properties and Pitting Susceptibility of S32001 Duplex Stainless Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(11): 130-137.

ting susceptibility of S32001 economical duplex stainless steel. The dual phase structure, solid solution element content and corrosion morphology of S32001 economic duplex stainless steel were studied by opticalmicroscope, scanning electron microscope, EDS, etc. Thevariation of tensile mechanical properties under different solution treatment conditions wastested by universal testing machine. The dependence of critical pitting potential and critical pitting temperature on solution treatment was studied by electrochemical polarization test. At higher solid solution temperature in the range of 1 000-1 200 °C, the proportion of ferrite phase increased gradually and the proportion of austenite phase decreased gradually with the increase of the solution temperature. The yield strength changed very little. As a result, the tensile strength, elongation-to-failure and strength-ductility balance showed a decreasing trend. Meanwhile, the results of electrochemical tests such as critical pitting potential and critical pitting temperature showed that the pitting susceptibility of stainless steel decreased first and then increased with the increase of solution temperature. The difference in the mechanical properties of S32001 duplex steel at different solution temperature could be mainly related to strain hardening behavior, due to the inhibition of phase transformation induced plasticity (TRIP)effect at higher solution temperature. When the solution temperature is 1 100 °C, the proportion of austenite and ferrite is about 1.Resultantly, the pitting resistance equivalent (PREN value) of austenite phase and ferrite phase is the closest, and the pitting sensitivity of the alloy is the lowest, that is, the pitting resistance is the strongest.

KEY WORDS: S32001 duplex stainless steel; solid solution treatment; pitting susceptibility; mechanical properties; TRIP effect

双相不锈钢中奥氏体和铁素体的体积比接近1: 1,综合了奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的优良特性, 具有优异的力学性能、耐腐蚀性等综合性能,目前已 经广泛应用于海洋运输、海水淡化、石油化工等强腐 蚀性环境^[1-5]。在强腐蚀环境下,点蚀是双相不锈钢 主要的腐蚀失效形式之一, 点蚀的萌生和发展取决于 奥氏体相和铁素体相的比例和自身的耐蚀性^[3-5]。张 丽华^[6]对双相不锈钢 LDX2101 的点蚀规律研究表明, 固溶温度会影响奥氏体和铁素体的两相比例和分布, 进而影响两相的点蚀敏感性。合金成分对双相不锈钢 的点蚀敏感性有重要影响,常采用耐点蚀当量 PREN 值来表征材料的点蚀敏感性或抗点蚀能力[7-8],其中 Cr、Mo和N元的影响较为显著,并以公式 PREN=Cr+ 3.3%Mo+16%N 表示^[7-8]。PREN 值越大,表明材料的 点蚀敏感性越低,即抗点蚀能力越好^[7]。杨雁泽^[9]对 双相不锈钢 S82441 的研究表明,不同温度固溶处理 会明显影响点蚀敏感性, 包括临界点蚀温度、点蚀萌 生位置和发展规律,类似规律也在关于双相不锈钢 2304 的研究^[10]中报道。白青青等^[11]和谷国超等^[12]对 2507 双相不锈钢的研究结果表明, 1 100~1 250 ℃固 溶处理时,力学性能和腐蚀性能随固溶温度变化规律 并不一致,综合考虑最佳固溶处理温度应控制1100~ 1150℃。综上,现有对双相不锈钢研究多集中于传 统的 Ni-Mo 型双相不锈钢,已有研究表明,固溶处 理直接影响双相不锈钢中奥氏体相和铁素体相两相 比例和尺寸,但双相组织对力学性能和耐腐蚀性能特 别是点蚀敏感性的影响规律并不相同。因此,需要综 合考虑固溶处理对微观组织,及关联的力学性能和耐 腐蚀性能的影响作用。

区别于传统的 Ni-Mo 型 2205 和 2507 双相不锈 钢, S32001 经济型双相不锈钢主要成分特点是节 Ni 无 Mo^[13],是青山不锈钢近年来开发的一种经济型节

镍双相不锈钢,因此具有不同于 Ni-Mo 型双相不锈 钢的耐腐蚀性能及性能特点。目前对 S32001 双相不 锈钢的点蚀敏感性方面的研究较少,对力学性能的研 究也仅限于高温领域^[13],而上述参数对经济型双相不 锈钢的工程应用至关重要。因此,本文重点通过调整 固溶工艺对 S32001 双相不锈钢的双相组织进行调 控,研究微观组织对室温力学性能和点蚀敏感性的影 响,这有助于推动 S32001 双相不锈钢在海洋工程等 对承载和耐腐蚀均有要求的环境中应用。

1 试验

1.1 材料

试验材料为 S32001 经济型双相不锈钢,其化学成分见表 1。该材料取自于广东广青金属科技有限公司生产的冷轧 S32001 双相不锈钢,厚度为 0.5 mm。

表 1 S32001 双相不锈钢的化学成分(质量分数,%) Tab.1 Chemical composition of S32001 duplex stainless steel (mass fraction,%)

С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Cu	Ν
0.025	0.45	4.5	0.03	0.002	19.8	1.2	0.12	0.12

1.2 方法

通过 Thermo-Calc 热力学相图软件,数据库选择 TCFE8: Steels/FeAlloys V8.1 database 数据库,根据 S32001 双相不锈钢的化学成分,计算获得热力学平 衡相图中平衡条件下,所有平衡相的比例随温度的变 化情况。冷轧后的钢板采用线切割加工后进行固溶处 理,固溶温度为1000、1050、1100、1150、1200℃, 保温1h后立即水淬。将固溶处理后的拉伸试样加工 成非标狗骨状拉伸试样,其中标距段的宽度和长度分 别为6、15 mm,测试方向为轧制方向,初始应变速 率设置为1×10⁻³s⁻¹。通过新三思万能试验机,测试材 料的工程应力-工程应变曲线,随后获取屈服强度、 抗拉强度、断裂伸长率及强塑积(抗拉强度和断裂伸 长率乘积)等性能数据。每组试验需要重复3次,对 测试结果取平均值以减少误差。

金相组织样品表面需要通过 180#~5 000#砂纸逐 次研磨后,接着用 1 µm 金刚石研磨膏抛光至镜面, 最后通过无水乙醇清洗、吹干。随后将金相试样在 NaOH 的水溶液中电解抛光 5 s,电压设置为 3 V,最 后用无水乙醇冲洗、吹干表面。采用 AXIO Scope.A1 金相显微镜和 Thermo Fisher Quatro S 扫描电镜对微 观组织进行观察,选择 ImageJ 软件对铁素体和奥氏 体两相比例进行统计,其中所选择的视场不少于 10 个,求算术平均值以减少误差。采用 EDS 分析 α 相 和 γ 相中的合金元素含量,其中所测量的点不少于 10 个,对测试结果求平均值以减少误差。

电化学测试所用试样的尺寸为 11 mm×11 mm, 测试前要对样品进行封装。封装的步骤如下:首先在 非工作面焊接铜芯导线,此后在环氧树脂中冷镶封 装,并对样品进行研磨抛光,最后用乙醇冲洗、吹干 表面。电化学测试前,需要用硅橡胶对样品工作面边 缘进行密封处理,以避免样品和环氧树脂之间发生缝 隙腐蚀,此时留出样品工作面尺寸为 10 mm×10 mm。 电化学测试选择武汉科思特 CS310 电化学工作站, 采用标准三电极系统,其中 Pt 片为辅助电极,双相 不锈钢为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电 极。测试溶液选择质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液。

临界点蚀电位测试方法参考 GB/T 17899—1999。 试验前需要连续通入 30 min 高纯氩气除氧,同时试 验过程中持续通气,通过水浴锅来维持试验溶液温度 (30±1) ℃。随后进行开路测试,测试时间为 30 min, 目的是使测试体系达到相对稳定状态。开路测试后, 进行动电位扫描,设定扫描范围为-0.5~0.5 V (vs. SCE),扫描速率为 0.33 mV/s。最后在动电位极化曲 线上,取电流密度为 100 μA/cm² 对应的电位值为临 界点蚀电位。每组试验重复 3 次,对测试结果取平均 值以减少误差。

临界点蚀温度测试方法参照 ASTM G150—99, 试验前需要连续通入 30 min 高纯氩气除氧,同时试 验过程中保持连续通气^[9-10]。工作电极首先在–0.9 V (vs. SCE)下阴极极化 120 s,以去除表面钝化膜, 然后进行开路测试 10 min,随后对样品施加 750 mV 的恒电位^[9-10]。与此同时,恒温水槽初始设定温度为 0 °C,升温速率为 1 °C/min,记录电流随时间变化关 系。当电流密度达到 100 μ A/cm²时,此时溶液温度 即为临界点蚀温度。每组试验重复 3 次,对测试结果 取平均值以减少误差。

2 结果及分析

2.1 固溶处理对微观组织影响

对表 1 中 S32001 双相不锈钢的化学成分进行计 算,获得热力学平衡相图,如图 1 所示。从图 1 中可 以看出,当温度低于 1 025 ℃时,金属间化合物(如 Cr₂N、 σ)等第二相开始析出,其中 σ 相的析出温度 范围为 662~1 006 ℃。 α 和 γ 两相区的温度范围为 1 025~1 313 ℃,其中温度在 1 080 ℃附近时, α 相和 γ 相的体积分数接近,各占约 50%。



图 1 Thermal-Calc 计算的 S32001 双相不锈钢中 不同相的相组成随温度变化 Fig.1 Phase composition vs. temperature of S32001 duplex

stainless steel calculated by Thermal-calc.

S32001 双相不锈钢经过1000~1200 ℃固溶处理 1 h 后,沿轧向-法向面的微观组织如图 2a~e 所示, 其中奧氏体相标注为"γ",铁素体相标注为"α"。可 以看出,随着固溶温度的升高,铁素体相含量逐渐上 升,而奧氏体的含量逐渐减少。当固溶温度低于 1050 ℃时,奧氏体和铁素体两相均呈现典型的带状 特征,交叉分布于组织中。随着固溶温度升高,特别 是高于1150 ℃时,铁素体和奥氏体的晶粒均发生明 显长大,其中奧氏体组织由带状转变为岛状。铁素体 和奧氏体相比例随固溶温度的变化情况如图 2f 所示。 随固溶温度升高,铁素体相比例从 46.1%逐渐增加至 54.5%,而奧氏体相比例由 53.9%逐渐减少至 45.5%。 当固溶温度在 1100 ℃时,铁素体和奥氏体相的体积 比接近 1:1,这也与前面相图的计算结果基本一致。

2.2 固溶处理对拉伸力学性能影响

不同固溶处理后,S32001 沿轧向拉伸的工程应 力-工程应变曲线如图 3a 所示,屈服强度、抗拉强度、 断裂伸长率和强塑积(抗拉强度×断裂伸长率)等力 学性能数据见表 2 和图 3b。从表 2 和图 3b 可以看出, 随着固溶温度升高,屈服强度呈现微弱减小的趋势, 而抗拉强度、断裂伸长率和强塑积均呈现明显减小的 趋势。选取典型较低固溶温度(1000 ℃)和较高固



d 1 150 ℃

e 1 200 °C

图 2 经过不同温度固溶处理后 S32001 双相不锈钢沿轧向-法向面的金相组织 Fig.2 Microstructure of S32001 duplex stainless steel along the RD-ND plane after different solution temperature: a) 1 000 °C; b) 1 050 °C; c) 1 100 °C; d) 1 150 °C; e) 1 200 °C; f) fraction of each phase changes with solution temperature



图 3 固溶处理后 S32001 双相不锈钢的工程应力-工程应变曲线(a)和力学性能随固溶温度的变化情况(b) Fig.3 Engineering stress-engineering strain curve (a) and change in the mechanical properties with solution temperature for S32001 duplex stainless steel after solution temperature(b)

表 2 不同固溶温度下 S32001 双相不锈钢拉伸力学性能 Tab.2 Uniaxial tensile mechanical properties of S32001 dunlex stainless steel after different solution treatments

presi stamiess steer after afferent solution treatments						
固溶温 度/℃	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	断裂伸长 率/%	强塑积/ GPa%		
1 000	367.9	828.7	68.0	56.4		
1 050	361.3	781.8	71.7	56.1		
1 100	363.9	747.8	68.0	50.9		
1 150	360.2	702.9	62.6	44.0		
1 200	356.8	658.2	61.8	40.7		

溶温度(1200℃)下力学性能数据作对比,前者的 屈服强度、抗拉强度、断裂伸长率和强塑积数值分别 为 367.9 MPa、828.7 MPa、68.0%和 56.4 GPa%,均 高于后者的屈服强度(356.8 MPa)、抗拉强度 (658.2 MPa)、断裂伸长率(61.8%)和强塑积 (40.7 GPa%)。当应变量低于 0.25 时,不同温度固

溶处理样品的拉伸曲线几乎重合,即固溶处理对屈服 阶段的变形影响较小。当应变量超过 0.25 后,不同 条件下的拉伸曲线呈现截然不同的加工硬化特征。因 此,不同固溶温度对力学性能的影响作用应该主要与 塑性变形阶段加工硬化行为有关。

从图 3 中可以看出,除固溶温度为 1 200 ℃的拉 伸曲线外,其他固溶温度的拉伸曲线均呈现典型的 S 形特征,这是塑性变形过程时双相钢中发生奥氏体-马氏体相变,即相变诱导塑性(TRIP效应)的主要 特征^[14]。随着固溶温度升高,这种S形特征逐渐减弱, 这表明固溶温度升高会抑制 TRIP 效应^[14]。固溶温度 为1000℃时, 典型的"三阶段"加工硬化率曲线如 图 4a 所示^[14]。第一阶段,随着应变量增加(小于 0.14),加工硬化率迅速下降,主要对应于塑性变形 的开始阶段。第二阶段,随着应变量增加(0.14 到 0.31),加工硬化率逐渐增加。在这一阶段,随着应

变量增加,会发生应变诱导马氏体相变,其中加工硬 化率上升的应变即对应相变起始点 $\epsilon_s^{[14]}$ 。此时,发生 马氏体相变的区域会显著硬化,导致塑性变形向未发 生相变的区域发展,促进相变产生。以此反复,会推 迟"颈缩"现象产生,促进加工硬化率提高。在这一 阶段,马氏体相变会随着变形逐渐饱和,此时加工硬 化率达到最大值。第三阶段,当应变大于 0.31 后, 加工硬化率随应变增加而逐渐降低。在这一阶段,已 经达到马氏体相变终止点 ϵ_r ,此时材料会发生塑性失 稳(即颈缩),直至断裂。不同固溶温度下,拉伸曲 线中的马氏体转变起始点(ϵ_s)、终止点(ϵ_r)和相变 持续应变Δε (Δε=ε_Γ-ε_s)及均匀伸长率的变化见表 3。 从表 3 中可以看出,随着固溶温度升高,相变持续应 变Δε 呈现减小的趋势。当固溶温度为 1 200 °C时, TRIP 效应甚至消失,表明较高的固溶温度会抑制 TRIP 效应发展。李文权^[15]在对双相不锈钢的研究中 也发现类似规律,即拉伸时相变持续的应变范围随着 固溶温度升高而缩小。可能原因是,TRIP 效应与亚 稳奥氏体稳定性有关,而在高温固溶或退火时,会提 高亚稳奥氏体稳定性^[16]。另外,测得的均匀伸长率与 相变持续应变Δε 有明显的对应关系,即Δε 越大,均 匀伸长率越大。



图 4 固溶温度为 1 100 ℃的 S32001 双相不锈钢中典型的三阶段加工硬化曲线(a)和不同固溶温度下加工硬化曲线(b) Fig.4 Typical three-stage work hardening curve of S32001 duplex stainless steel after solution temperature of 1 100 ℃ (a) and work hardening curve at different solution temperature(b)

at different solution temperature						
固溶		相变	相变		均匀	
	温度/℃	起始点/ε _s	终止点/ε _f	$\Delta \varepsilon$	伸长率/%	
	1 000	0.143	0.435	0.292	43.5	
	1 050	0.168	0.440	0.272	44.0	
	1 100	0.167	0.440	0.273	44.0	
	1 1 5 0	0.163	0.390	0.227	39.0	
	1 200		0.259	_	25.9	

表 3 不同固溶温度下 S32001 双相不锈钢力学性能参数 Tab.3 Mechanical properties of S32001 duplex stainless steel

2.3 固溶处理对电化学腐蚀性能的影响

不同固溶温度下,S32001 不锈钢的典型动电位 极化曲线及临界点蚀电位变化情况如图 5 所示。不锈 钢极化曲线主要特征参数包括自腐蚀电位阶段、钝化 区、亚稳态点蚀区和稳态点蚀区。其中,自腐蚀电位 表明不锈钢材料发生腐蚀的倾向性。从图 5 中可以发 现,随着固溶温度的升高,自腐蚀电位先增大、后减 小。其中,1150 ℃固溶处理时,自腐蚀电位最高 (-0.320 V)。当扫描电位继续升高,双相不锈钢材 料开始进入钝化区,此时材料表面应该形成一层较致 密的钝化膜。在此之后,极化曲线的电流密度开始大 幅度地波动,表明此时形成的钝化膜并不稳定,亚稳 态点蚀开始发生,并且其处于萌生和再钝化相互交替 迭代的过程,点蚀坑无法进一步长大。当扫描电位达 到点蚀电位附近后,可以发现电流密度会迅速增大, 此时点蚀坑可以稳定生长,即形成了稳态点蚀。根据 GB/T 17899—1999 规定,处于过钝化区电流密度为 10⁻⁴A/cm²对应的腐蚀电压定义为临界点蚀电位。临 界点蚀电位越高,表明不锈钢的点蚀敏感性越低, 即抗点蚀能力越强。从图 5b 中可以看出,随着固溶 温度升高,临界点蚀电位先增大、后减小。其中, 固 溶 温 度 为 1100 ℃时,临界点蚀电位最高 (0.188 V),表明此温度下材料的点蚀敏感性最低, 即抗点蚀能力最佳。

另一方面,通过临界点蚀温度测试方法评价了固 溶温度对 S32001 双相不锈钢点蚀敏感性的影响,获 得的电流密度-温度曲线如图 6a 所示。对于临界点蚀 温度测试样品,试验开始阶段,电流密度都较低或处 于微小波动中。随着溶液温度不断升高,到某一温度 时,电流密度会迅速增加,表明这时样品表面形成了 稳态点蚀。根据标准要求,临界点蚀温度对应电流密 度为 100 μA/cm²时溶液的温度。随着固溶温度升高, 临界点蚀温度先增大、后减小,其中 1 100 ℃固溶处 理的 S32001 合金的临界点蚀温度为 17.9 ℃,此时点 蚀敏感性最低,即抗点蚀能力最佳。从图 6a 中还可 以看出,临界点蚀温度随固溶温度的变化规律与临界 点蚀电位基本一致。



图 5 不同固溶温度下 S32001 双相不锈钢的动电位极化曲线(a)及获得的临界点蚀电位随固溶温度变化(b) Fig.5 Polarization curve of S32001 duplex stainless steel after solution treatment at different temperature(a)and change of critical pitting potential with solution temperature(b)



图 6 不同固溶温度下 S32001 不锈钢的临界点蚀温度(a)及其与不同相的耐点蚀当量(PREN 值)的关系(b) Fig.6 Critical pitting temperature (a) and relationship between critical pitting temperature and pitting resistance equivalent (PREN) of different phases of S32001 stainless steel at different solution temperature (b)

研究结果表明,合金元素含量对元素含量变化对 不锈钢耐蚀性的影响,主要通过耐点蚀当量(PREN 值)来进行衡量。对于双相不锈钢而言,组织中两相 的 PREN 值越高, 材料整体的点蚀敏感性越低, 抗点 蚀能力越好^[4,17-19]。另外,N元素对不锈钢的抗点蚀 能力有关键作用,部分研究表明,N元素的比例系数 为 16 时,可以建立 PREN 值与合金耐蚀性能之间的 关系^[18-19]。因此,本研究选择 PREN 值关系式为: PREN=wt.%Cr+3.3 wt.%Mo+16wt.%N^[18-19]。通过 EDS 对不同固溶温度时样品中α相和γ相的主要合金成分 进行测试, 然后采用上述关系式分别计算 α 相和 γ 相 的 PREN 值,并将计算结果进行对比。由于 EDS 对 N元素定量分析结果不准确,所以在本文中采用文献 中报道的近似计算来获得两相中的 N 元素含量, 即 α 相中 N 元素饱和(饱和浓度为 0.5%)^[18-19]。由于 γ 相中对 N 元素的固溶度较大,此时认为剩余的 N 元 素被固溶于 γ 相中^[18-19]。相同固溶温度下, Cr 元素 优先在 α 相中富集, 而 Ni 元素和 N 元素则优先在 γ 相中富集^[18-19]。双相不锈钢中两相的 PREN 值及临界 点蚀温度随固溶温度的变化如图 6b 所示。可以看出, 随着固溶温度升高, α 相 PREN 值在固溶温度低于 1 150 ℃时变化很小,然后逐渐下降,而γ相 PREN 值呈现先增加、然后基本不变的趋势。固溶温度为 1 000 ℃时, α 相的 PREN 值略高于 γ 相的 PREN 值,

表明此时 α 相的点蚀敏感性弱于 γ 相。固溶温度达到 1 050 ℃及更高温度时, α 相的 PREN 值均低于 γ 相 的 PREN 值,表明此时 α 相的点蚀敏感性强于 γ 相。 当固溶温度在 1 050~1 100 ℃时, α 相和 γ 相之间的 PREN 值差值相对最小。

不同条件下 S32001 双相不锈钢经过动电位极化 电化学测试后,样品表面形成的典型稳态点蚀形貌如 图 7 所示。统计结果表明,当固溶温度为 1 150 ℃时, 约 71%(15/21)的点蚀优先发生在铁素体相,表明 此时铁素体相的点蚀敏感性高于奥氏体相。当固溶温 度为1000℃时,约73%(11/15)的点蚀优先发生在 奥氏体相,表明此时奥氏体相的点蚀敏感性高于铁素 体相。从点蚀萌生位置对比可以看出,在较高固溶温 度时铁素体相耐蚀性低于奥氏体相,较低固溶温度时 则与此相反,这与前面 PREN 值的计算结果趋势一 致。在双相不锈钢中发生点蚀时, 点蚀萌生初期为典 型的圆形点蚀坑(如图 7 中箭头所示)。随着点蚀进 一步发展,转变为典型的花边盖点蚀形貌(如图 7b 所示),这一现象也被较多研究人员关注[4,20-22]。雷哲 缘等[4]曾对双相不锈钢中花边盖点蚀形貌的形成过 程做了详细阐述,可能的过程为点蚀发生后,腐蚀坑 侧壁活化溶解,向宽度方向发展,进而点蚀坑会向表 面发展,形成新的蚀坑,坑口附近坑壁钝化,蚀坑再 次向宽度方向扩展。上述过程不断循环,最终获得了

表面覆盖花盖的宽而浅的点蚀坑形貌^[4]。综上所述, 双相不锈钢材料整体的点蚀敏感性主要取决于双相 组织中的弱相^[23-26]。当固溶温度为1100℃时,双相 之间的 PREN 值差值最小,且耐蚀较差的弱相——α 相的 PREN 值也较高(如图 6b 所示),此时材料整体的点蚀敏感性最低,即抗点蚀能力最佳。



a 1 150 °C



b 1 000 ℃

图 7 典型固溶温度下 S32001 不锈钢经过动电位极化测试后的点蚀形貌 Fig.7 Pitting morphology of s32001 stainless steel after polarization test at typical solution temperature

3 结论

1)S32001 经济型双相不锈钢经过1000~1200 ℃ 固溶处理后,随着固溶温度升高,铁素体相含量逐渐 增大,奥氏体相含量逐渐较小,同时两相尺寸逐渐长 大。固溶温度在1100 ℃附近时,两相的体积比接近 1:1。

2)随着固溶温度升高,S32001 双相不锈钢屈服 强度的变化很小,抗拉强度、断裂伸长率和强塑积呈 现逐渐减小的趋势,这种力学行为的差异主要与 TRIP 效应诱发的不同的加工硬化行为有关。固溶温 度较高时,可能会提高亚稳奥氏体稳定性,进而抑制 TRIP 效应,导致马氏体相变持续应变逐渐减小,S 形应变硬化阶段持续减弱,直至消失。

3)临界点蚀电位和临界点蚀温度电化学测试结 果均表明,随着固溶温度升高,点蚀敏感性呈现先减 小、后增大的趋势。其中,固溶温度为 1 100 ℃时, 点蚀敏感性最低,即抗点腐蚀能力最佳。这与不同固 溶温度下奥氏体相和铁素体相的耐点蚀当量(PREN 值)变化密切相关。当固溶温度较低(如 1 000 ℃) 时,点蚀多发生在奥氏体相,此时 γ 相的 PREN 值 小于 α 相的 PREN 值;当固溶温度较高时,点蚀多 发生在铁素体相,此时 γ 相的 PREN 值大于 α 相的

PREN 值。

参考文献:

- [1] 幸雪松, 邢希金, 张俊莹, 等. 渤海油田中深层低含 H₂S 气井油套管选材研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(1): 50-56.
 XING X S, XING X J, ZHANG J Y, et al. Study on Tubing and Casing Material Selected for Low H₂S Gas Well in Middle-Deep Layers of Bohai Oilfield[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(1): 50-56.
- [2] 宋志刚, 丰涵, 吴晓涵,等. 中国双相不锈钢的发展及研究进展[J]. 中国冶金, 2022, 32(6): 2-14.
 SONG Z G, FENG H, WU X H, et al. Development and Research Progress of Duplex Stainless Steel in China[J]. China Metallurgy, 2022, 32(6): 2-14.
- [3] 高丽飞, 杜敏. 2205 双相不锈钢在淡化海水中的点蚀行为[J]. 装备环境工程, 2017, 14(2): 11-18.
 GAO L F, DU M. Pitting Corrosion Behaviors of 2205 Duplex Stainless Steel in Desalination Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(2): 11-18.
- [4] 雷哲缘, 汪毅聪, 胡骞, 等. 组织配分对 2002 双相不锈 钢点蚀萌生及扩展的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 837-842.
 LEI Z Y, WANG Y C, HU Q, et al. Effect of Microstructure Distribution on Pitting Initiation and Propagation of

2002 Duplex Stainless Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(6): 837-842.

[5] 刘铠瑜,朱加雷,李丛伟,等. S32101 双相不锈钢单道
 多层激光填丝熔覆层研究[J]. 精密成形工程, 2022, 14(12): 176-183.
 LIU K Y, ZHU J A L, LI C W, et al. Study on Single Pass

Multilayer Laser Filament Cladding of S32101 Duplex Stainless Steel[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(12): 176-183.

- [6] 张丽华. 经济型双相不锈钢 2101 的腐蚀行为研究[D]. 上海:复旦大学,2010.
 ZHANG L H. Study on corrosion behavior of economical duplex stainless steel 2101[D]. Shanghai: Fudan University, 2010.
- [7] HÄNNINEN H. Corrosion Properties of HNS[J]. Materials Science Forum, 1999, 318/319/320: 479-488.
- [8] RONDELLI G, VICENTINI B, CIGADA A. Influence of Nitrogen and Manganese on Localized Corrosion Behaviour of Stainless Steels in Chloride Environments[J]. Materials and Corrosion, 1995, 46(11): 628-632.
- [9] 杨雁泽.资源节约型双相不锈钢点蚀和缝隙腐蚀行为研究[D].上海:复旦大学,2013. YANG Y Z. Study on Pitting Corrosion and Crevice Corrosion Behavior of Resource-Saving Duplex Stainless Steel[D]. Shanghai: Fudan University, 2013.
 [10] 韩冬.双相不锈钢局部电化学失效行为与机理的研究
- [D]. 上海: 复旦大学, 2012. HAN D. Study on Local Electrochemical Failure Behavior and Mechanism of Duplex Stainless Steel[D]. Shanghai: Fudan University, 2012.
- [11] 白青青, 张志宏. 固溶处理温度对 2507 超级双相不锈 钢相比例及力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(9): 123-127.
 BAI Q Q, ZHANG Z H. Effect of Solution Treatment

Temperature on Phase Ration and Mechanical Properties of 2507 Super Duplex Stainless Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(9): 123-127.

[12] 谷国超,李瑞芬,辛振民,等. 固溶温度对 2507 双相不
 锈钢力学性能及耐蚀性的影响[J]. 金属热处理, 2022, 47(6): 1-6.
 GU G C, LI R F, XIN Z M, et al. Effect of Solution Tem-

perature on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel 2507[J]. Heat Treatment of Metals, 2022, 47(6): 1-6.

[13] 楼国彪,杨未,陈武龙,等. S32001 双相型不锈钢高温 力学性能试验[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2022, 50(6): 831-840.
LOU G B, YANG W, CHEN W L, et al. Experimental Investigation on Mechanical Properties of S32001 Du-

plex Stainless Steel at Elevated Temperatures[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2022, 50(6): 831-840.

 [14] 彭程. 冷轧退火工艺对节约型双相不锈钢组织和力学 行为的影响[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2021.
 PENG C. Effect of Cold Rolling Annealing Process on Microstructure and Mechanical Behavior of Economical Duplex Stainless Steel[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2021.

- [15] 李文权. 亚稳奥氏体相特征对节约型双相不锈钢 TRIP效应的影响研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2019. LI W Q. Study on the Influence of Metastable Austenite Phase Characteristics on TRIP Effect of Economical Duplex Stainless Steel[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019.
- [16] PAPULA S, ANTTILA S, TALONEN J, et al. Strain Hardening of Cold-Rolled Lean-Alloyed Metastable ferritic-Austenitic Stainless Steels [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 677(20): 11-19.
- [17] GARFIAS-MESIAS L F, SYKES J M, TUCK C D S. The Effect of Phase Compositions on the Pitting Corrosion of 25 Cr Duplex Stainless Steel in Chloride Solutions[J]. Corrosion Science, 1996, 38(8): 1319-1330.
- [18] VANNEVIK H, NILSSON J O, FRODIGH J, et al. High Nitrogen Steels. Effect of Elemental Partitioning on Pitting Resistance of High Nitrogen Duplex Stainless Steels[J]. ISIJ International, 1996, 36(7): 807-812.
- [19] 汪毅聪, 胡骞, 黄峰, 等. 组织配分对双相不锈钢微区 极化行为及点蚀抗性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(5): 667-672.
 WANG Y C, HU Q, HUANG F, et al. Effect of Microstructure Partition on Micro-Polarization Behavior and Pitting Resistance of Duplex Stainless Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(5): 667-672.
- [20] ERNST P, NEWMAN R C. Pit Growth Studies in Stainless Steel Foils. II. Effect of Temperature, Chloride Concentration and SulphateAddition[J]. Corrosion Science, 2002, 44(5): 943-954.
- [21] ERNST P, NEWMAN R C. Pit Growth Studies in Stainless Steel Foils. I. Introduction and Pit Growth Kinetics[J]. Corrosion Science, 2002, 44(5): 927-941.
- [22] SCHEINER S, HELLMICH C. Stable Pitting Corrosion of Stainless Steel as Diffusion-Controlled Dissolution Process with a Sharp Moving Electrode Boundary[J]. Corrosion Science, 2007, 49(2): 319-346.
- [23] KIM S T, JEON S H, LEE I S, et al. Effects of Rare Earth Metals Addition on the Resistance to Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel – Part 1[J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 1897-1904.
- [24] DENG B, WANG Z Y, JIANG Y M, et al. Evaluation of Localized Corrosion in Duplex Stainless Steel Aged at 850°C with Critical Pitting Temperature Measurement[J]. ElectrochimicaActa, 2009, 54(10): 2790-2794.
- [25] JIANG Y M, SUN T, LI J, et al. Evaluation of Pitting Behavior on Solution Treated Duplex Stainless Steel UNS S31803[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(2): 179-183.
- [26] JEON S H, KIM S T, LEE I S, et al. Effects of Sulfur Addition on Pitting Corrosion and Machinability Behavior of Super Duplex Stainless Steel Containing Rare Earth Metals: Part 2[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3537-3547.