

试验研究

DOI: 10. 11973/fsyfh-201512001

## 2205 双相不锈钢奥氏体铁素体两相间的电偶作用

郭秋实<sup>1</sup>, 赵晋斌<sup>2</sup>, 程学群<sup>1,3</sup>, 王奕<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083; 2. 南钢研究院, 南京 210035;  
3. 腐蚀与防护教育部重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 利用选择性腐蚀原理制备双相不锈钢(DSS)单相试样,研究了在 3.5% NaCl(质量分数)溶液和 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L HCl 溶液中铁素体( $\alpha$ )、奥氏体( $\gamma$ )单相试样的电化学行为差异。结果表明: $\alpha$ 相开路电位比 $\gamma$ 相的低,但钝化膜阻抗值比 $\gamma$ 相的高;通过宏观电化学方法、微电极及 XPS 试验对双相不锈钢中 $\alpha$ 、 $\gamma$ 单相间电偶作用进行了研究,研究发现双相不锈钢两相间存在相互作用, $\alpha$ 相促进 $\gamma$ 相表面钝化膜稳定性的提升,且这种作用效果与距离相关。

**关键词:** 双相不锈钢;奥氏体;铁素体;电偶作用;微电极;钝化

**中图分类号:** TG171      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-748X(2015)12-1119-05

### Galvanic Effect between Ferrite and Austenite in 2205 Duplex Stainless Steel

GUO Qiu-shi<sup>1</sup>, ZHAO Jin-bin<sup>2</sup>, CHENG Xue-qun<sup>1,3</sup>, WANG Yi<sup>1</sup>

(1. Corrosion & Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. Institute of Nangang, Nanjing 210035, China;  
3. Key Laboratory of Corrosion and Protection, Ministry of Education, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The exclusive ferritic phase ( $\alpha$ -phase) and austenitic phase ( $\gamma$ -phase) specimens were prepared on duplex stainless steel (DSS) on the basis of selective dissolution method. The electrochemical behaviors of  $\alpha$ -phase and  $\gamma$ -phase in 3.5% NaCl solution and 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L HCl solution were investigated. The results show that the open circuit potential of  $\alpha$ -phase was lower than that of  $\gamma$ -phase, while the impedance of  $\alpha$ -phase was higher. An electrochemical method, a micro-electrolytic cell arrangement and XPS testing were used for the electrochemical measurements to study the galvanic effect between two phases in DSS. It was found that  $\alpha$ -phase contributed to the formation of passive film on  $\gamma$ -phase, so as to improve the corrosion resistance of the duplex stainless steel. The effect between two phases was related to the distance between them.

**Key words:** duplex stainless steel; austenite; ferrite; galvanic effect; micro-electrolytic cell; passivation

双相不锈钢由铁素体和奥氏体双相组织构成,综合性能明显优于铁素体钢和奥氏体钢<sup>[1]</sup>,其中铁素体、奥氏体相紧密相邻,两相化学组成及组织结构的差异导致两相电极电位不同<sup>[2-3]</sup>,进而引起相之间的电偶作用,对双相不锈钢耐蚀机理产生影响。因此双相不锈钢中相的腐蚀行为与机理成为了一个重要的研究方向。有研究发现,含氯溶液体系中双

相不锈钢的铁素体相通常表现出更好的耐点蚀性<sup>[4]</sup>,碱性溶液中点蚀则优先形成于奥氏体相<sup>[5]</sup>。Namurata 将扫描凯尔文探针显微技术与磁力显微技术结合起来标定了双相不锈钢的两相组织,发现空气中奥氏体电位高于铁素体电位<sup>[6]</sup>。然而由于双相不锈钢晶粒尺寸达微米级,受研究手段所限,很难直接深入到微观尺寸对双相不锈钢两相的耐蚀机制及相互作用机制进行有效研究。

双相不锈钢在溶液体系中极化,两相组织会发生选择性溶解<sup>[7]</sup>,利用这种机制可制备双相不锈钢铁素体、奥氏体的单相试样<sup>[8]</sup>,这为双相不锈钢各相的耐蚀机理以及两相间相互作用机制研究提供了新的方法。Tsai<sup>[9]</sup>比较了还原性、氧化性酸溶液中两

收稿日期:2014-12-06

基金项目:国家自然科学基金(51271023);国家基础研究计划项目(2014CB643300)

通信作者:程学群(1977-),副教授,博士,从事耐蚀合金腐蚀机理研究,18901388796,chengxuequn@ustb.edu.cn

种单相试样间的电偶作用电流,发现溶液成分的改变可能导致两单相极性的转变,但并未对两相间接电偶作用机制进行深入研究。本工作利用选择性腐蚀原理制备出双相不锈钢单相试样,比较了不同溶液体系中两种单相试样的电化学行为差异;利用宏观电化学和微电极技术对不同溶液体系中双相不锈钢两相间接电偶作用进行了研究;并通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)对电偶作用进行进一步分析。

## 1 试验

### 1.1 试样

试验材料为瑞典 Avesta 公司提供的双相不锈钢板,将钢板切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  的正方形小块,并置于热处理炉中在  $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  进行 4 h 的固溶处理,随后水冷。将铜导线焊接于试样背面,然后用环氧树脂对试样进行固封,裸露出  $1\text{ cm}^2$  的试样表面作为工作表面,并用硅胶封装缝隙区域,试样用金相砂纸逐级打磨并抛光。在  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$  溶液中对抛光后的试样进行  $-255\text{ mV}$  或  $-320\text{ mV}$  的恒电位极化,极化 10 h 后即可制备出铁素体( $\alpha$ )或奥氏体( $\gamma$ )相单独裸露在工作表面的试样。将环氧树脂涂覆于试样表面,并立刻放入真空干燥箱进行干燥,温度设定为  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,干燥时间 24 h。干燥过程中缝隙中的空气会迁移到试样表面,缝隙即被环氧填满。用 2 000 号砂纸仔细打磨试样,使铁素体相或奥氏体裸露在试样表面。于  $-255\text{ mV}$  恒电位极化制得铁素体试样,而于  $-320\text{ mV}$  恒电位极化制得奥氏体试样。

为研究双相不锈钢中  $\alpha$  和  $\gamma$  两相之间的相互作用,用  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚绝缘片将制备好的  $\alpha$  和  $\gamma$  单相试样隔开并用环氧树脂固封,两单相试样经选择性腐蚀处理后表面裸露出来作为工作表面。两试样导线末端用一双向开关连接,开关闭合时两试样间导电,开关断开时绝缘,在本研究中这种试样简称双相偶接样。图 1 为采用 Keyence VHX-2000 型体式学显微镜观察到的双相偶接样偶接区域附近微观形貌图。

### 1.2 宏观电化学试验

使用普林斯顿公司生产的 2273 电化学工作站在  $3.5\%$  NaCl 溶液和  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$  溶液中对  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样以及双相偶接样进行宏观电化学测试。控制阴极极化电位为  $-0.8\text{ V}$ ,对试样极化 10 min 以去除试样表面在空气中形成的氧化层,随后记录开路电位随时间(OCP)的变化

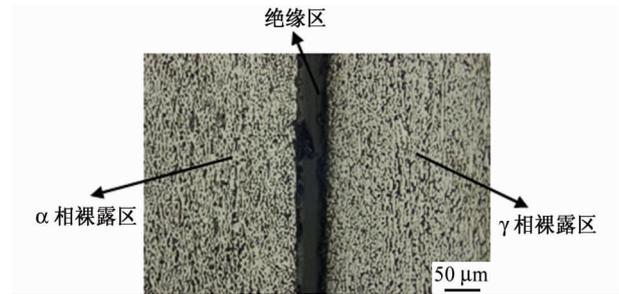


图 1 双相偶接样微观形貌

曲线。在开路电位下对试样进行电化学阻抗(EIS)测试,测试频率为  $10\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$ ,扰动电位为  $10\text{ mV}$ 。电化学测试采用三电极体系,双相不锈钢试样作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂片作为辅助电极。

### 1.3 微电极试验

采用电化学工作站结合微电极技术对双相偶接样局部区域进行电化学阻抗的测试以研究两相间接电偶作用。如图 2 所示,使用微电解池进行电化学测试,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片作为辅助电极,选用  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$  溶液为测试液。取两个双相偶接样,将开关闭合并控制阴极极化电位为  $-0.8\text{ V}$ ,对试样极化 10 min 以去除表面氧化膜,将两个试样分别闭合和断开开关浸泡 3 h 后,利用微电极技术在开路电位下对试样表面不同位置进行电化学阻抗(EIS)测试。测试频率为  $10\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$ ,扰动电位为  $10\text{ mV}$ 。

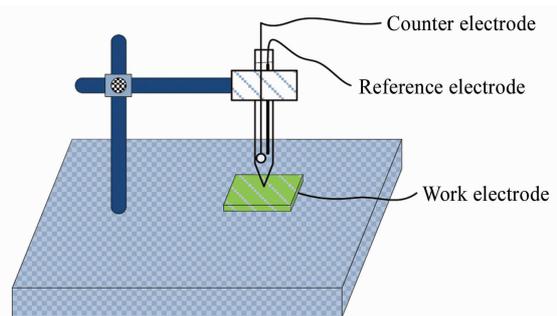


图 2 微电极电化学测试技术示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup for electrochemical test of micro-electrolytic cell

### 1.4 XPS 分析

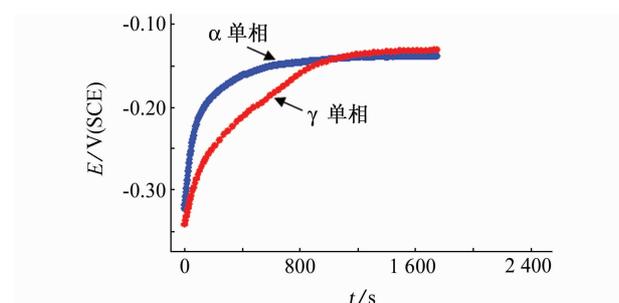
为进一步分析各相间相互作用对双相不锈钢表面钝化膜元素和价态组成的影响,采用 XPS 技术对制备的  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样及 2205 双相不锈钢试样表面钝化膜进行测试。XPS 试验采用美国 Thermo

Fisher Scientific 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪分析试样表面钝化膜的组成。采用 Xpspeak 4.1 软件对 XPS 能谱数据进行拟合分析。

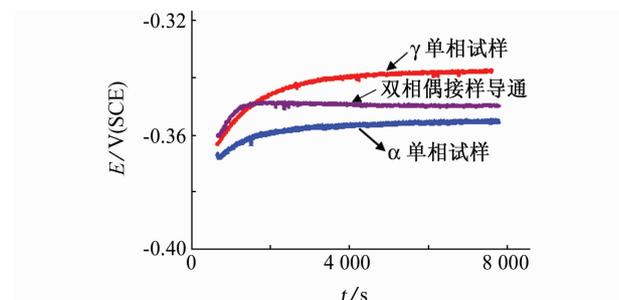
## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观电化学测试

图 3 为在不同溶液中,  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样及两种试样连通后的 OCP 曲线。由图 3 可知, 在  $-0.8\text{ V}$  下对试样阴极极化后, 由于表面钝化膜的形成, 开路电位随时间逐渐正移。在  $3.5\%$  NaCl 溶液中浸泡  $800\text{ s}$  后,  $\alpha$  试样在  $5\text{ min}$  内的电位波动小于  $10\text{ mV}$ , 即达到稳定, 开路电位为  $-0.144\text{ V}$ ;  $\gamma$  单相试样的开路电位在  $1\ 200\text{ s}$  时稳定在  $-0.139\text{ V}$ , 比  $\alpha$  单相试样正  $5\text{ mV}$ 。可见,  $\alpha$  单相试样在  $3.5\%$  NaCl 溶液中开路电位回升较快, 这表明除膜后其表面再钝化能力更强。在  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$  溶液中浸泡  $3\ 000\text{ s}$  后,  $\alpha$  单相试样的开路电位为  $-0.354\text{ V}$ , 比  $\gamma$  单相试样的开路电位 ( $-0.324\text{ V}$ ) 负  $30\text{ mV}$ 。其中  $\alpha$  单相试样开路电位  $5\ 000\text{ s}$  后达到稳定;  $\gamma$  单相试样开路电位  $6\ 000\text{ s}$  后达到稳定; 当双相偶接试样导通时, 开路电位  $2\ 000\text{ s}$  后即可达到稳定。可见, 两种试样导通后开路电位稳定所需时间明显减小, 且开路电位在上升阶段的增长速率显著增加。由于开路电位表征了试



(a)  $3.5\%$  NaCl



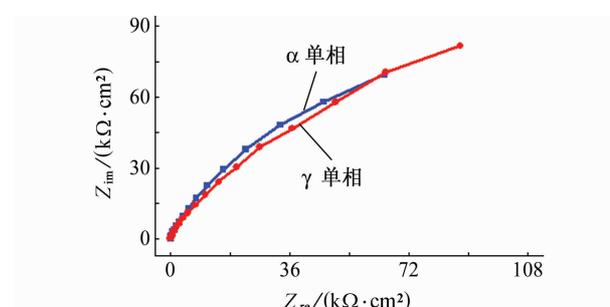
(b)  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$

图 3 不同试样在两种溶液中的 OCP 曲线

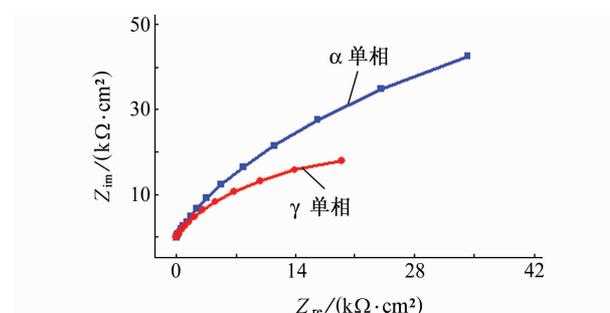
Fig. 3 OCP curves of different samples in two solutions

样表面钝化膜的形成过程, 因此可推断出在  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$  溶液中两单相间存在相互作用, 导致双相不锈钢再钝化能力提高, 促进双相不锈钢表面钝化膜的形成, 从而提高双相不锈钢的耐蚀性。

由图 4 可知, 两种试样的 Nyquist 曲线都呈现出单半圆容抗弧, 这表明它们的耐蚀机制相似; 容抗弧半径反映了钝化膜阻抗的大小, 在这两种溶液中  $\alpha$  单相试样相比于  $\gamma$  单相试样都显示出了较大半径的容抗弧, 这表明  $\alpha$  单相钝化膜的阻抗值比  $\gamma$  单相的大。由于钝化膜阻抗值表征了电极表面钝化膜的稳定性, 因此  $\alpha$  单相表面形成的钝化膜对溶液中侵蚀性离子有着更好的抵抗能力, 对基体的保护性也较强。



(a)  $3.5\%$  NaCl



(b)  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$

图 4  $\alpha$  和  $\gamma$  单相试样在不同溶液中的 Nyquist 曲线

Fig. 4 Nyquist plots of  $\alpha$ -phase and  $\gamma$ -phase samples in different solutions

在  $3.5\%$  NaCl 溶液中两种单相试样的开路电位、电化学阻抗差值相对较小, 而在  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$  溶液中明显增大。这是由于  $\alpha$ 、 $\gamma$  元素含量不同, 导致两种单相试样在不同溶液中形成的钝化膜存在差异, 且溶液介质对两种单相试样的钝化膜产生不同程度的影响, 因此两种单相试样在不同溶液介质中电化学行为存在不同程度的差异。  $2\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol/L HCl}$  溶液中离子

活性较强且  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样开路电位差较大, 因此在这种溶液体系中两相间电偶作用会更强。也有研究发现在还原性酸溶液中两单相间的电偶作用比在氧化性酸溶液中的更强烈<sup>[9]</sup>。

取两个双相偶接样并阴极极化去除氧化膜, 分别在开关断开和闭合状态下浸泡 3 h, 然后保持开关断开并对  $\alpha$  和  $\gamma$  单相分别进行电化学阻抗测试。图 5 为 3.5% NaCl 溶液中  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样开关闭或断开状态下浸泡 3 h 后测得的 Nyquist 曲线及单相试样在该溶液体系中对应的等效电路图, 其中  $CPE_{dl}$  代表双电层电容,  $CPE_{film}$  代表钝化膜的电容,  $R_{ct}$  代表电荷转移电阻,  $R_{film}$  代表钝化膜电阻,  $R_s$  代表溶液电阻。采用该等效电路对测得的 Nyquist 图进行拟合。由拟合结果可知, 开关断开状态下, 两单相试样间绝缘, 浸泡后  $\alpha$  相的  $R_{film} = 117 \text{ k}\Omega$ ,  $\gamma$  相的  $R_{film} = 100 \text{ k}\Omega$ ; 开关闭合状态下, 试样间导通, 浸泡后  $\alpha$  相的  $R_{film} = 113 \text{ k}\Omega$ ,  $\gamma$  相的  $R_{film} = 107 \text{ k}\Omega$ 。即当  $\alpha$  和  $\gamma$  单相试样导通时, 在溶液中浸泡后  $\alpha$  相的阻抗值相比于在绝缘状态下浸泡后测得的阻抗值有所下降, 而  $\gamma$  相的阻抗值升高。可见在 3.5% NaCl 溶液中两相存在相互作用:  $\alpha$  相促进了  $\gamma$  相表面钝化膜稳定性的提高, 使其阻抗模值增大;  $\alpha$  相钝化膜受到影响阻抗模值减小。即  $\alpha$  相增强了  $\gamma$  相的耐蚀能力, 但自身耐蚀性减弱。

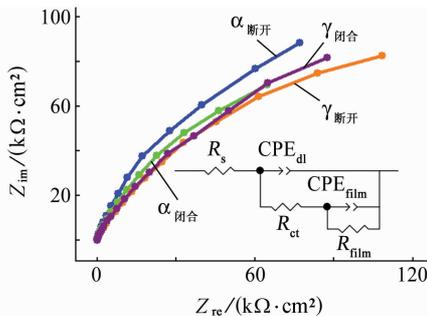


图 5 3.5% NaCl 溶液中  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样间导电或绝缘浸泡 3 h 后测得的 Nyquist 曲线及等效电路

Fig. 5 Nyquist plots and equivalent circuit of  $\alpha$ -phase and  $\gamma$ -phase electrodes after immersing in 3.5% NaCl for 3 h when two electrodes are conductive or insulated

## 2.2 微电极试验

由于上述宏观电化学方法只能将整个电极作为研究对象获得有关信息的平均值, 而双相不锈钢两相间的电偶作用影响区可能只存在于试样表面部分区域, 因此结合微电极技术进行电化学测试能够更加有针对性的表征试样表面钝化膜微小区域的相关

信息, 可作为研究双相不锈钢两相间电偶作用的一种有效方式。由前述试验可知, 在 2 mol/L  $H_2SO_4$  + 0.5 mol/L HCl 溶液中  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样间电偶作用较强, 因此选用 2 mol/L  $H_2SO_4$  + 0.5 mol/L HCl 为测试溶液。微电极测试区域如图 6 所示, 图中 A~H 8 个位置分别为微电极试验测试点。

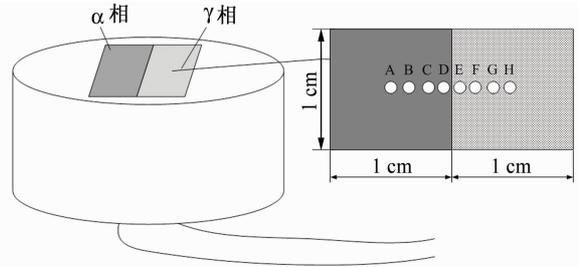


图 6 双相偶接样微电极试验测试示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of two-phase-coupled specimen for microelectrode measurements

图 7 表示单相偶接样在开关断开或闭合状态下, 浸泡后表面不同位置  $R_{film}$  拟合值的变化规律。从图中可看到, 当开关断开时,  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样间绝缘, 浸泡 3 h 后,  $\alpha$  单相试样表面各区域阻抗值基本相同, 平均值为 334.1  $k\Omega$ ;  $\gamma$  单相试样表面各区域的阻抗值基本相同, 平均值为 134.5  $k\Omega$ 。可见当两试样接触而不导通时, 在浸泡过程中并未产生相互影响, 且  $\alpha$  单相试样表面阻抗值较大, 钝化膜表现出更好的稳定性, 这与前述宏观电化学试验测试结果相符合。

由图 7 可知, 开关闭合后,  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样间导通, 浸泡 3 h 后,  $\alpha$  单相试样表面的 A 处与 B 处阻抗值相近, 与开关断开状态下的测试结果相差较小; C 处的阻抗值高于 D 处, C、D 处的阻抗值均明显低于试样间绝缘浸泡测得的阻抗值。在  $\gamma$  单相试样表

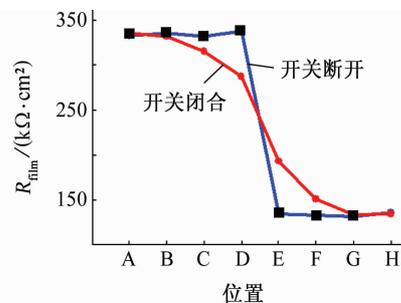


图 7 双相偶接样开关闭合或断开状态下浸泡后表面不同位置  $R_{film}$  拟合值的变化规律

Fig. 7 Fitted value of impedance of passive film on different positions of the two-phase-coupled specimen switched to close or open

面,阻抗值呈现出相似的规律:在远离两试样交界线的 G、H 两处,阻抗值与开关断开状态下的测试结果相近;随着与试样交界处距离的减小,阻抗值逐渐变大,表现为 E、F 两处阻抗明显升高。结果显示,导通的两单相试样间的相互作用对试样表面钝化膜的阻抗值产生了影响,这种影响随着与两试样间交界线距离的增大而逐渐减弱。在交界线附近的影响最为强烈,阻抗值变化较大;远离交界线的区域几乎不受到影响,阻抗值变化较小。前述开路电位-时间曲线测试中测得 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L HCl}$  溶液中  $\alpha$  单相试样电位比  $\gamma$  单相试样低 30 mV,结合微电极试验测试结果,分析可知电位较高的  $\gamma$  单相与电位较低的  $\alpha$  单相接触后电位下降,阳极反应受到抑制,腐蚀速率减小,表现为阻抗值的增加;电位较低的  $\alpha$  单相同电位较高的  $\gamma$  单相接触后电位升高,阳极反应加强,腐蚀速率加快,表现为阻抗值的减小。这与利用宏观电化学方法对两单相试样间相互作用研究得到的结论一致。

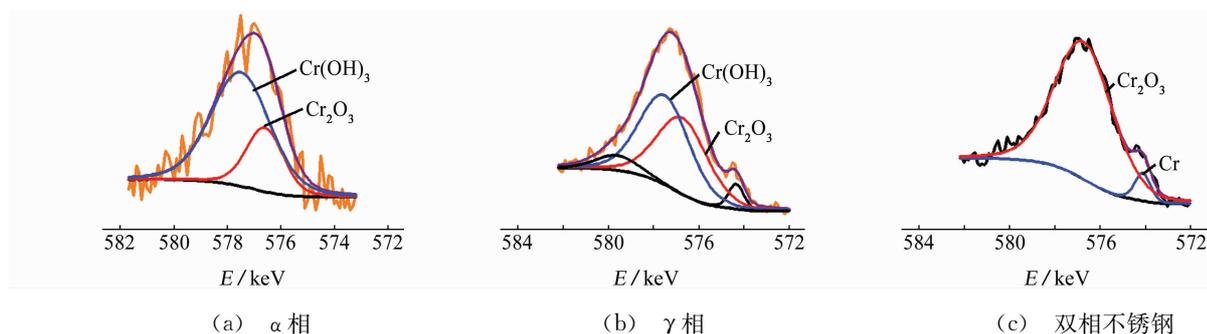


图 8  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样和双相不锈钢试样中 Cr 2p 分谱拟合图

Fig. 8 The detailed XPS spectra of Cr 2p of  $\alpha$ -phase,  $\gamma$ -phase and dual-phase stainless steel

的关键原因。当  $\alpha$ 、 $\gamma$  单独存在时,试样表面钝化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量较低;而当试样为双相组织结构时,钝化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量明显升高,因此双相不锈钢两相间作用会促进钝化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的生成。这与前述电化学试验结论相一致。

### 3 结论

(1) 在 3.5% NaCl 溶液、2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L HCl}$  溶液中,与  $\gamma$  单相试样比, $\alpha$  单相试样开路电位较低、电化学阻抗值较高。两种试样在 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L HCl}$  溶液中的电化学行为差异较大。

(2)  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样间电偶作用影响了试样表面钝化膜的形成,提高了双相不锈钢的钝化率。两单相试样接触后, $\gamma$  单相阻抗值增加, $\alpha$  单相阻抗值降

### 2.3 XPS 分析

如图 8 为  $\alpha$ 、 $\gamma$  单相试样和双相不锈钢试样钝化膜中铬元素的分峰拟合图。从图中可以看出,双相不锈钢钝化膜中的铬元素主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形式存在,所占比例高达 94.6%;而由同种双相不锈钢试样制得的  $\alpha$  和  $\gamma$  单相试样钝化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量相对较低,且  $\alpha$  单相试样表面钝化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量高于  $\gamma$  单相试样的。

通常认为不锈钢钝化膜的微观结构分为两层<sup>[10]</sup>,最外层由铁的氧化物及少量铬的氧化物组成,疏松多孔,通常通过溶解或沉淀机制形成;内层主要为铬的氧化物,致密少孔,对不锈钢起着主要的防护作用。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  作为一种中间氧化物,与铬元素的其他氧化物(如  $\text{CrO}_2$  和  $\text{CrO}_3$ )、氢氧化物[如  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ]相比,更稳定,能够形成非晶态氧化物,并且是网状 Cr-O-Cr 和修饰性氧化物的组成部分。因此,双相不锈钢钝化膜中高含量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  可能是其耐蚀性能优于奥氏体相和铁素体相

低,且试样表面钝化膜再生速率明显升高;这种作用效果随两试样间距离增大而逐渐减弱。

(3) 双相不锈钢表面钝化膜中铬元素的主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的形式存在,双相不锈钢两相间作用会促进钝化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的形成,从而提高耐蚀性。

#### 参考文献:

- [1] TSAI W T, DHEN M S. Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution[J]. Corros Sci, 2000, 42(3): 545-599.
- [2] CONRADIA M, SCHÖNB P M, KOCIJANA A. Surface analysis of localized corrosion of austenitic 316L and duplex 2205 stainless steels in simulated body solutions[J]. Mater Chem Phys, 2011, 130(1/2): 708-713.

(下转第 1128 页)