

Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢与 TWIP 钢组织和 腐蚀性能的比较研究

郭大山, 肖春江, 王通, 莫德敏

(河钢集团舞钢公司, 河南 舞钢 462500)

摘要: 目的 重点探究 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在中国 3 块不同油田采出水模拟液中的腐蚀行为, 为其在石油管材上的应用提供理论指导。方法 在 Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢中添加 Cr 和 Mo 元素, 降低 Mn 元素含量, 设计制备 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢。采用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的微观组织进行分析。利用电化学工作站测试 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种油田采出水模拟液中的极化曲线和电化学阻抗谱, 并使用扫描电子显微镜(SEM)对腐蚀产物进行微观分析。同时, 以相同环境中 Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢的腐蚀行为作为对照。结果 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢组织以奥氏体为主, 其晶粒中含有大量层错、退火孪晶和高密度位错结构的马氏体。通过分析极化曲线可知, 与 Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢相比, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种油田采出水模拟液中均发生了钝化, 腐蚀电位提高, 腐蚀电流密度明显降低, 分别为 1.7、0.08、2.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。通过分析电化学阻抗谱可知, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种油田采出水模拟液中均呈现单一的电容回路, 极化电阻 R_p 分别为 3 111、5 322、3 582 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢在 3 种油田采出水模拟液中呈现 1 个电容回路和 1 个电感回路, 相应的极化电阻 R_p 仅为 530、273、528 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 远小于 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢。在 3 种油田采出水模拟液中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢试样表面仅存在少量腐蚀产物, 而 Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢试样表面存在大量的腐蚀产物, 并形成了腐蚀产物膜。**结论** Cr 与 Mo 元素的添加和 Mn 元素含量的减少, 降低了 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的堆垛层错能, 导致晶粒中形成了大量层错、退火孪晶和少量马氏体。在 3 种油田采出水模拟液中, Cr 与 Mo 元素的添加、Mn 元素含量的减少和晶粒中退火孪晶的形成有效提高了 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的耐蚀性。

关键词: Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢; SFE 值; 退火孪晶; 耐蚀性

中图分类号: TG142.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0301-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.024

Comparative Study on Microstructure and Corrosion Property of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo Steel and TWIP Steel

GUO Da-shan, XIAO Chun-jiang, WANG Tong, MO De-min

(HBIS Group Wusteel Company, Henan Wugang 462500, China)

ABSTRACT: With the gradual increase of oilfield production costs, the corrosion resistance of oil pipelines has received more

收稿日期: 2022-06-28; 修订日期: 2023-01-10

Received: 2022-06-28; Revised: 2023-01-10

作者简介: 郭大山(1995—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为高锰钢的腐蚀性能。

Biography: GUO Da-shan (1995-), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: corrosion behavior of high manganese steel.

引文格式: 郭大山, 肖春江, 王通, 等. Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢与 TWIP 钢组织和腐蚀性能的比较研究[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 301-308.
GUO Da-shan, XIAO Chun-jiang, WANG Tong, et al. Comparative Study on Microstructure and Corrosion Property of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo Steel and TWIP Steel[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 301-308.

and more attention. In order to obtain oil pipelines with excellent corrosion resistance, based on the Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP steel, Cr and Mo were added, Mn content was reduced to design and produce Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel. According to the difference of oilfield environment in China, this paper focused on the corrosion behavior of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel in three oilfield produced water simulation liquids, and provide theoretical guidance for its application in oil pipelines. Firstly, the microstructure of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel was analyzed by XRD and TEM. Then, the polarization curve and EIS of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel were investigated in three oilfield produced water simulation liquids by Electrochemical Workstation. The scanning range of the polarization curve was -1.15 V to -0.3 V , and the scanning rate was 0.001 V/s . The EIS measurements were performed at open circuit potential and the spectra were acquired in the frequency range 10^{-2} Hz to 10^5 Hz with an amplitude of 10 mV . The corrosion products were analyzed by SEM after the electrochemical test. Meanwhile, the corrosion behavior of Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP steel in the same environment was used as a control experiment. The results showed that the microstructure of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel was dominated by austenite, and the grains contained a large number of stacking faults, annealing twins and martensite with a high-density dislocation structure. The addition of Cr and Mo, and the reduction of Mn content reduced the stacking fault energy of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel, resulting in the formation of a large number of stacking faults, annealing twins and a small amount of martensite in the grains. The polarization curves analysis showed that compared with Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP steel, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel was passivated in three oilfield produced water simulation liquids, the corrosion potential was increased, and the corrosion current density was significantly reduced, which were 1.7 , 0.08 and $2.1\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. The EIS analysis showed that Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel revealed a single capacitive loop in three oilfield produced water simulation liquids, and the polarization resistance (R_p) values were $3\ 111$, $5\ 322$ and $3\ 582\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, respectively, while Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP steel revealed a capacitive loop and an inductive loop in three oilfield produced water simulation liquids, and the corresponding polarization resistance (R_p) values were only 530 , 273 and $528\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, much smaller than those of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel. In three oilfield produced water simulation liquids, a large amount of corrosion products existed on the surface of Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP steel, and a corrosion product film was formed, while only a few corrosion products existed on the surface of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel. The addition of Mo and Cr, the reduction of Mn content and the formation of a large number of annealing twins in the grains effectively reduced the corrosion reaction rate, and improved the corrosion resistance of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel in three oilfield produced water simulation liquids.

KEY WORDS: Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel; SFE value; annealing twin; corrosion resistance

TWIP 钢以其优异的综合力学性能受到了业界的广泛关注^[1-3]。高含量的 Mn 元素稳定了室温下的奥氏体组织^[4],使得 TWIP 钢具有良好的塑韧性和较低的屈服强度,极其适用于制造石油管材。与常规大气环境相比,在油田采出水中通常含有 HCO_3^- 和 Cl^- 等阴离子。 HCO_3^- 作为二氧化碳的一级电离产物,会增大溶液的 pH 值,而 Cl^- 半径较小,极易破坏管材表面腐蚀生成的钝化膜,从而增大管材的腐蚀速率,缩短管材的使用寿命。此外, Mn 元素在提高 TWIP 钢塑韧性的同时,也使 TWIP 钢具有较高的溶解速率和电化学活性,在腐蚀反应过程中难以形成稳定且致密的钝化膜,导致其耐蚀性较差^[5-6]。对于石油管材,除了材料的力学性能需满足工业要求外,其耐蚀性也是衡量材料能否正常使用的关键因素。

在以往的研究中,一些学者发现通过添加适量的 Cr 和 Mo 元素,配合相应的热机械工艺,可以有效提高材料的耐蚀性^[7-12]。例如,Guo 等^[8]研究含 Cr 钢在高压 CO_2 南海凝析气田地层水中的腐蚀性能时发现,与无 Cr 钢相比,含 Cr 钢的腐蚀速率明显较低,且腐

蚀速率随着 Cr 元素含量的增加而降低。Kermani 等^[10]在油田用耐蚀性良好的低碳 Cr-Mo 钢的开发中指出, Cr 和 Mo 元素通过限制 Mn 元素在钝化膜中的掺入,提高了钝化膜的保护能力,且 Mo 元素的添加有助于非晶钝化膜的形成和稳定,该膜对 Cl^- 侵蚀具有较高的抵抗力,从而提高材料的耐蚀性。孙建波等^[11]在研究低铬 X65 管线钢在高压 CO_2 PY30-1 油气田采出水中腐蚀产物膜的特征时发现, Cr 元素含量较高的合金的平均腐蚀速率较低,高含量 Cr 元素提高了腐蚀产物膜中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的含量,导致腐蚀形态发生改变,从而降低了材料的腐蚀速率。以上研究表明, Cr 和 Mo 元素可以有效提高材料的耐蚀性。鉴于此,文中在 Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢中添加 Cr 和 Mo 元素,并降低 Mn 元素的含量,设计制备 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢。通过极化曲线和电化学阻抗谱试验,研究 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在国内不同地区 3 种油田采出水模拟液中的腐蚀性能,并与 Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢进行对比,拟为 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在国内石油管材上的应用提供理论依据和技术支持。

1 实验

1.1 材料

通过返回吹氧法, 将实验所用 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在碱性电弧炉中进行熔炼, 在熔炼完成后将其铸入 $\phi 120\text{ mm}\times 180\text{ mm}$ 的低碳钢模具中。在浇铸完成后, 对铸锭进行扩散退火, 以减少铸造缺陷和偏析现象。随后对坯料进行热锻, 在锻轧完成后将板材在 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 40 min , 然后水冷至室温。Fe-25Mn-3Si-3Al TWIP 钢(以下简称 TWIP 钢)和 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢具有相似的熔炼和热处理工艺, 2 种钢的化学成分如表 1 所示。

1.2 方法

利用 X 射线衍射仪对 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和

TWIP 钢板材进行 X 射线衍射 (XRD) 试验, 管电压为 40 kV , 电流为 40 mA , 扫描角度为 $40^{\circ}\sim 100^{\circ}$, 步长为 $0.02\text{ }(^{\circ})/\text{s}$ 。分别从 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢板材上切取透射试样, 经电解双喷减薄后, 在透射电子显微镜下观察 2 种钢的微观组织。

在室温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下测量 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在国内不同地区 3 种油田采出水模拟液中的腐蚀性能。从 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢板材上切取 $\phi 11.29\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的圆柱试样, 用砂纸打磨试样两侧底面。将铜线固定在试样一侧底面, 使用环氧树脂进行密封, 仅留另一侧底面作为工作面。腐蚀介质分别为长庆油田、辽河油田和西南油气田的采出水模拟液, 使用去离子水和化学试剂配制而成, 与油田采出水保持完全相同的成分, 分别记作溶液 A、溶液 B 和溶液 C, 具体化学成分如表 2 所示。

表 1 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel and TWIP steel

	wt.%								
Steel	C	Mn	Si	Cr	Mo	Nb	V	Al	Fe
Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo	0.11	20.20	0.82	6.85	0.85	0.32	0.31		Bal.
TWIP	0.08	24.92	2.8			0.30		2.82	Bal.

表 2 3 种腐蚀介质的化学成分
Tab.2 Chemical composition of three corrosive media

	mg/L									
Solution	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
A	200.5	2 020	2 576	133.9	40.98	110	6 927	1 614	0.02	38.56
B		2 300	58.78	17.85		149.4	3 564.5	88.12		
C	7 286.8	11 785.2	3 075.21	319.06		701.56	30 694.6	149.75		

在电化学试验过程中, 为了确保开路电位处于稳定状态, 在试验开始前将试样在腐蚀介质中浸泡约 1 h 。采用标准的三电极系统, 工作电极为 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢试样, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和 Ag/AgCl 电极。极化曲线扫描范围为 $-1.15\sim 0.3\text{ V}$, 扫描速率为 0.001 V/s , 在频率 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ 下进行内阻抗谱测量, 并施以 10 mV 的交流信号幅值。在测量完毕后, 通过扫描电子显微镜观察腐蚀产物的形貌。

2 结果与分析

2.1 微观组织

Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢的 X 射线衍射图如图 1 所示。Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的衍射曲线中出现了 γ -奥氏体、 ε -马氏体、 α' -马氏体的衍射峰, 表明 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢由 γ -奥氏体、 ε -马氏体和 α' -马氏体组成。其中, γ -奥氏体的含量较高, ε -马氏体和 α' -马氏体的含量较低。相对而言, TWIP 钢的组织

较单一, 在室温下保持单相奥氏体组织。Tewary 等^[13]在研究冷轧变形对 Fe-20Mn-2.5Si-0.3Al-0.06C 钢组织和性能的影响时发现了类似现象, 经固溶处理后, Fe-20Mn-2.5Si-0.3Al-0.06C 钢中含有 92% (均为体积分数) 的 γ -奥氏体、5% 的 ε -马氏体和 3% 的 α' -马氏体。

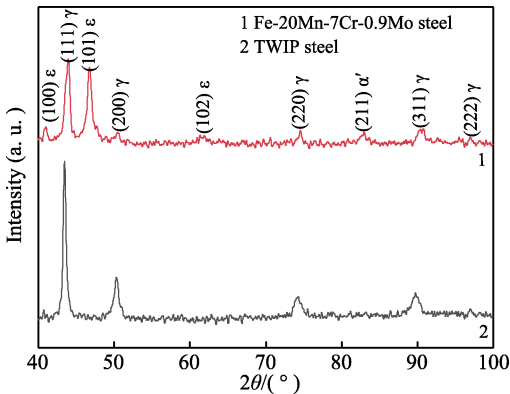


图 1 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢的 X 射线衍射图
Fig.1 X-ray diffraction patterns of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel and TWIP steel

Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢的 TEM 图如图 2 所示。从图 2a、b 可知, 在 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢中含有大量层错和退火孪晶, 退火孪晶和层错均平行分布, 在相邻的 2 个退火孪晶之间夹杂着少量层错。 ϵ -马氏体和 α' -马氏体以高密度位错形成的条状结构存在于晶粒中, 将层错或退火孪晶隔断。如图 2c、d 所示, 右上侧选区电子衍射斑点的标定证明了 ϵ -马氏体和 α' -马氏体的存在。TWIP 钢奥氏体晶粒中的位错密度较低, 含有退火孪晶, 如图 2e、f 所示。与 TWIP 钢相比, 在 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢中退火孪晶的厚度明显较薄, 但数量较多、密度较大。

从 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢的 XRD 和 TEM 图可知, 随着合金元素种类和含量的改变, 材料的微观组织发生了明显变化, 这主要与材料的堆垛层错能 (Stacking fault energy, SFE) 发生改变有关。以往的研究表明, 添加 Cr 和 Mo 元素可以有效降低材料的 SFE 值, Mn 元素含量的增加则会导致材料的 SFE 值随之增加^[14-16]。由表 1 可知, 相较于 TWIP 钢, 在 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢中添加了质量分数分别为 6.85% 和 0.85% 的 Cr 和 Mo 元素, 并将 Mn 元素的质量分数从原来的 24.92% 减少到 20.20%, 有效地降低了 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的 SFE 值。随着 SFE 值的降低, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢晶粒中形成了大量层错。一方面, 从 Mahajan^[17-18]的研究可知, fcc 合金中退

火孪晶的形核必须依赖层错, 层错的多重组合最终形成了退火孪晶, 且退火孪晶只能在 SFE 值较低的材料中形成, 过高的 SFE 值会导致 Shockley 部分位错环崩溃, 致使退火孪晶无法形成。Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢晶粒中丰富的层错为退火孪晶的形成提供了有利条件。另一方面, Tang 等^[19]在研究中发现, 层错和退火孪晶可以作为 Fe-Mn-Si-Al 钢中 ϵ -马氏体的形核位置。此外, 高含量的 C 元素会导致 ϵ -马氏体在奥氏体晶界处发生偏析, 从而形成条状 ϵ -马氏体^[20]。对材料进行固溶处理时, 一小部分 ϵ -马氏体因应力松弛在冷却后会转变为 α' -马氏体, 因此经固溶处理后 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢晶粒中含有 ϵ -马氏体和 α' -马氏体。

2.2 腐蚀性能

Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的极化曲线如图 3 所示。Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中发生了钝化, 且在溶液 A 和溶液 C 中的钝化区间较长。TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中均未发生钝化, 其阳极极化曲线显示电流随着电位呈单调增加。与 TWIP 钢相比, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的腐蚀电位均向阳极方向移动。一般而言, 腐蚀电位越高, 表明材料的化学稳定性越好, 腐蚀倾向性越弱。

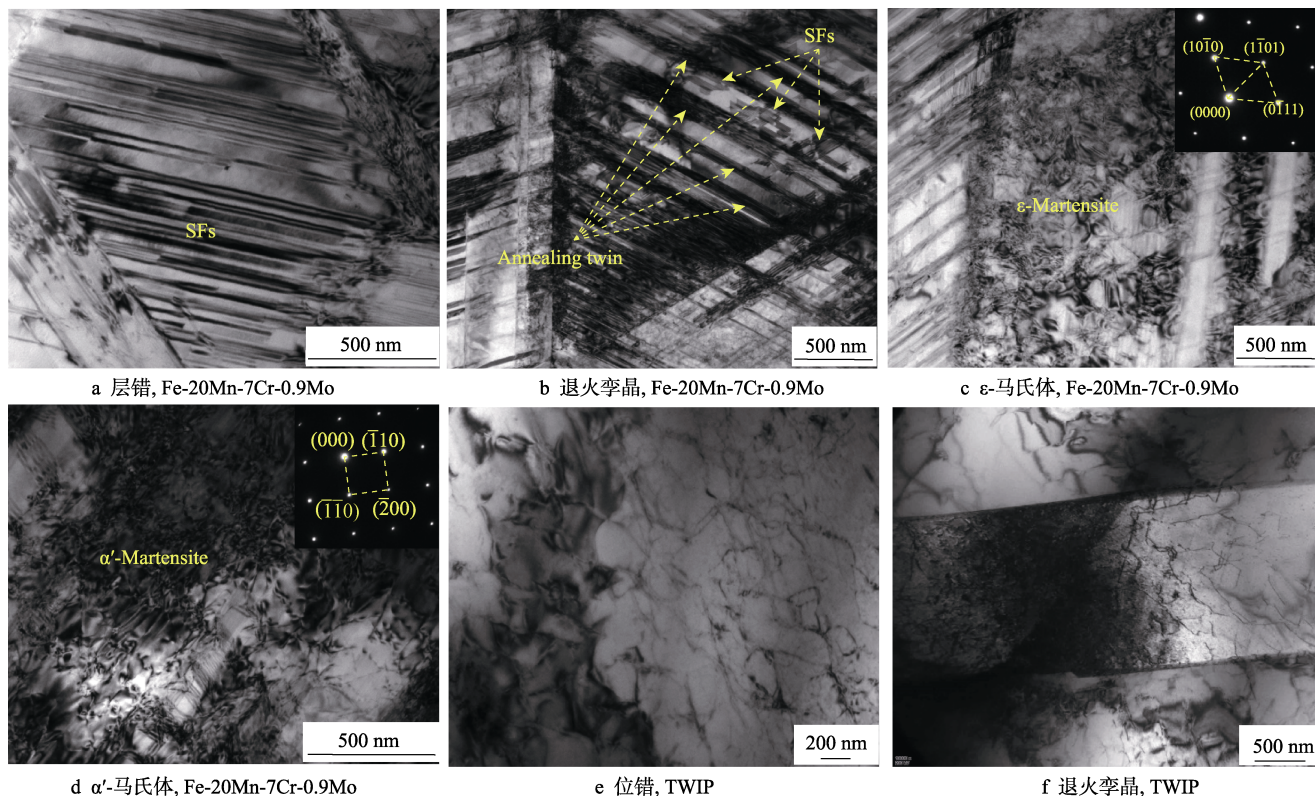


图 2 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢的 TEM 图

Fig.2 TEM diagram of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel and TWIP steel: a) fault, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel; b) annealing twin, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel; c) ϵ -Martensite, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel; d) α' -Martensite, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel; e) dislocation, TWIP steel; f) annealing twin, TWIP steel

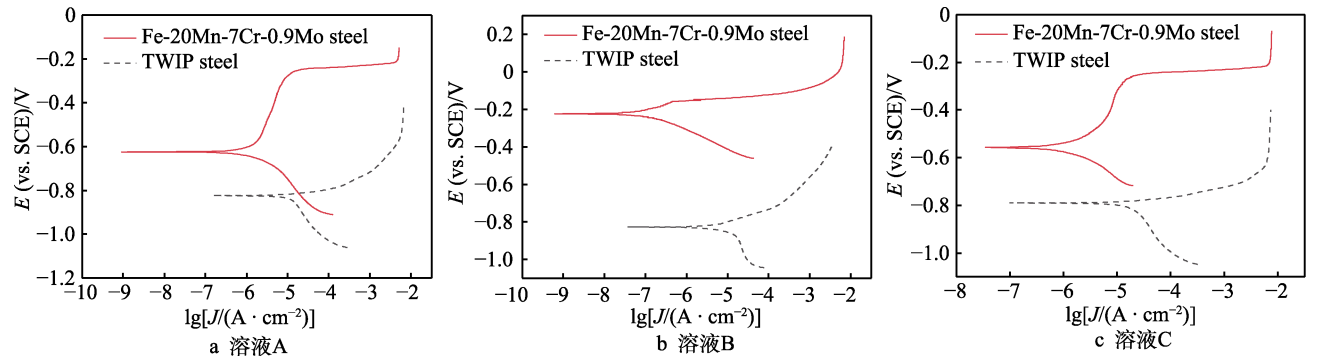


图 3 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的极化曲线
Fig.3 Polarization curves of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel and TWIP steel in three corrosion media: a) solution A; b) solution B; c) solution C

通过 Tafel 斜率外推法确定相应的极化曲线参数, 如表 3 所示。其中, E_{corr} 为腐蚀电位, J_{corr} 为腐蚀电流密度。腐蚀电位和腐蚀电流密度决定了材料在特定电解液中的稳定性, 对于具有优异耐蚀性的材料, 腐蚀电位应为更正的值, 腐蚀电流密度应尽可能低^[21]。从表 3 可知, 相较于 TWIP 钢, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的腐蚀电位较大, 腐蚀电流密度较小, 表明 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的耐蚀性远高于 TWIP 钢。此外, 与溶液 A 和溶液 C 相比, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在溶液 B 中具有最大的腐蚀电位和最小的腐蚀电流密度, 表明 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在溶液 B 中的耐蚀性最好, 这可能与溶液 B 中元素种类和含量均较少有关。

表 3 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的极化曲线参数
Tab.3 Polarization curve parameters of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel and TWIP steel in three corrosive media

Solution	Steel	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
A	Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo	-624.5	1.7
	TWIP	-823.8	13.9
B	Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo	-223.5	0.08
	TWIP	-827.4	14.1
C	Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo	-556.9	2.1
	TWIP	-790.2	13.2

Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的 Nyquist 曲线和 Bode 图如图 4 所示。Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的 Nyquist 曲线呈现单一电容回路, 仅有 1 个时间常数。TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的 Nyquist 曲线呈现电容回路和电感回路, 存在 2 个时间常数。在 3 种腐蚀介质中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的电容回路直径远大于 TWIP 钢。高频电容回路的直径可用表征电荷转移电阻, 电容回路直径越大, 电荷转移电阻越大, 材料的耐蚀性越好^[22]。这表明在 3 种腐蚀介质中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的耐蚀性远高于 TWIP 钢。此外, 从 Bode

图可知, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的相位角峰值均大于 TWIP 钢。Al-mobarak^[23]研究表明, 较高的相角是材料表现出被动行为的典型特征, 将为底层金属提供更好的腐蚀保护。相位角峰值较大, 表明 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的腐蚀反应速率较小、耐蚀性较好。

由于 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的 Nyquist 曲线仅有 1 个电容回路, 而 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的 Nyquist 曲线同时含有 1 个电容回路和 1 个电感回路, 因此分别使用如图 5a、b 所示的等效电路来量化电化学阻抗谱中的参数。其中, R_s 为溶液电阻, n 为弥散指数, R_{ct} 为电荷传递电阻, L 为电感, R_L 为电感电阻, Q_{dl} 表示双电层电容的恒相位角元件, 其行为归因于工作电极的不均匀电位、表面粗糙度、电流分布和电极孔隙率^[24]。各等效元件参数如表 4 所示。在 3 种腐蚀介质中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的极化电阻 R_p 远高于 TWIP 钢, 表明 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的耐蚀性远高于 TWIP 钢。此外, 从表 4 可知, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在溶液 B 中的极化电阻 R_p 高于在溶液 A 和 C 中的极化电阻 R_p , 表明相较于溶液 A、C, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在溶液 B 中的腐蚀反应速率最小、耐蚀性最好。

Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中腐蚀产物的形貌如图 6 所示。由于 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的浸泡时间较短, 因此试样表面的腐蚀产物较少, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢试样表面未形成钝化膜。在溶液 A 中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢试样表面布满了细小的腐蚀产物, 从图 6a 右上侧的放大图可知, 腐蚀产物呈颗粒状; 与 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢相比, TWIP 钢试样表面形成了腐蚀产物膜, 腐蚀产物膜上存在裂纹, 并分布着尺寸较大的颗粒状腐蚀产物。在溶液 B 中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢试样表面砂纸打磨的划痕清晰可见, 仅有极少的絮状腐蚀产物; TWIP 钢在溶液 B 中形成了致密的腐蚀产物膜, 其腐蚀程度较重。在溶液 C 中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢试样表面形成了少量颗粒状腐蚀产物, 数量较少; 与 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo

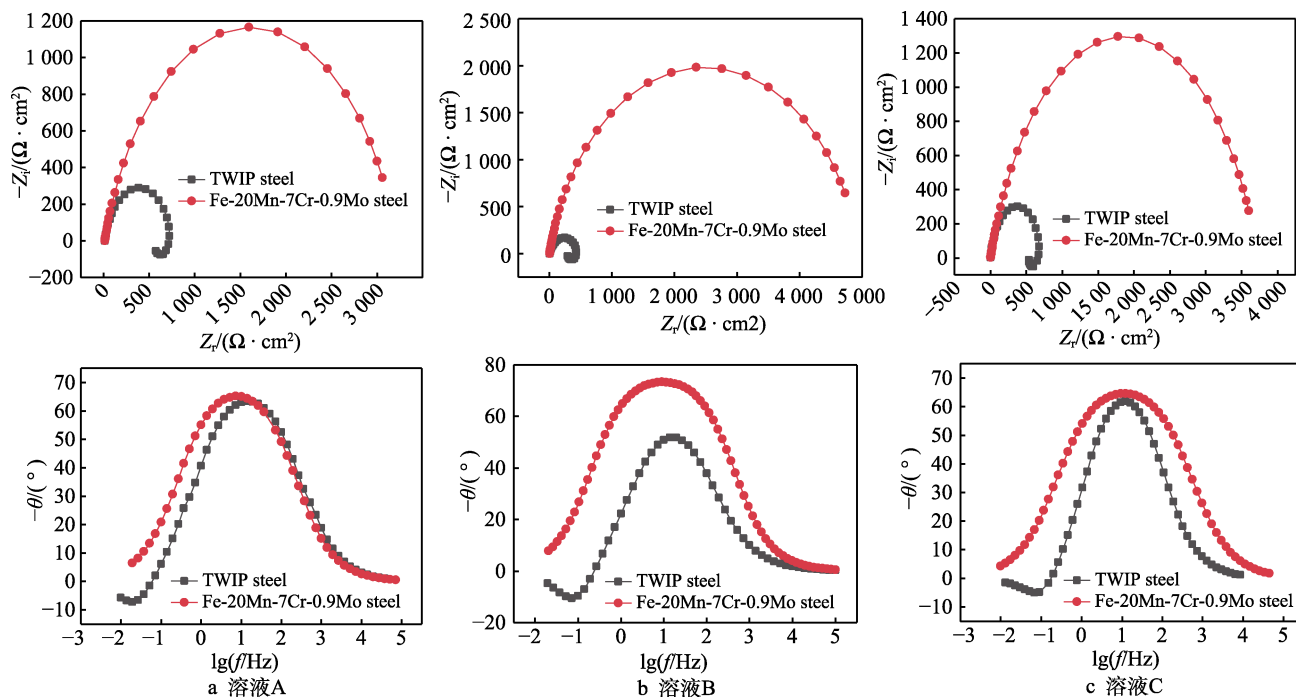


图 4 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的 Nyquist 曲线和 Bode 图

Fig.4 Nyquist curve and Bode diagram of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel in three corrosive media: a) solution A, b) solution B, c) solution C

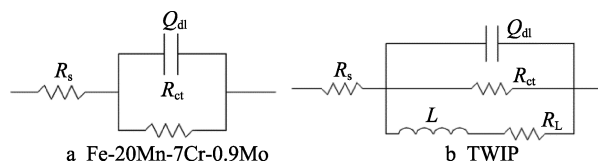


图 5 阻抗谱稳定后的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit after impedance spectroscopy stability

钢相比, TWIP 钢试样表面的颗粒状腐蚀产物明显增多, 且有少量大尺寸颗粒状腐蚀产物夹杂其中。通过对比 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的腐蚀产物形貌可知, 相较于 TWIP 钢, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中腐蚀产物的数量较少。表明 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种腐蚀介质中的腐蚀反应速率较小, 耐蚀性较好。

以上实验结果表明, 在 3 种腐蚀介质中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢均具有较好的耐蚀性。由表 1 可知, 相较于 TWIP 钢, 在 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢中添

加 Cr 和 Mo 元素, 并减少 Mn 元素含量, 一方面 Mo 和 Cr 元素的加入普遍提高了材料的腐蚀电位^[25], 降低了材料的腐蚀倾向性; 另一方面, 以往的研究表明, Mn 元素会形成不稳定的氧化物, 降低材料的耐蚀性^[26]。Mn 元素的含量越高, 材料的腐蚀反应速率越大, 耐蚀性越差。此外, 合金元素的改变, 有效地降低了 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的 SFE 值。从图 2 可知, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢晶粒中含有的退火孪晶数量明显多于 TWIP 钢。退火孪晶越多, 与退火孪晶形成有关的 $\Sigma 3$ 晶界比例越大^[27]。许多研究表明, 低 Σ CSL 边界, 特别是相干孪晶 $\Sigma 3$ 边界, 可以在抗晶间腐蚀方面发挥积极作用^[28]。虽然 ϵ -马氏体和 α' -马氏体的存在导致 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢晶粒中局部区域的位错密度较高, 但显然合金元素和退火孪晶在提高材料耐蚀性方面起着更为重要的作用。由此可见, 在 3 种腐蚀介质中, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的耐蚀性远高于 TWIP 钢。

表 4 等效电路中等效元件参数

Tab.4 Equivalent component parameters in equivalent circuits

Solution	Steel	R_s/Ω	$Q_{dl}/(10^{-4} \text{ F})$	n	R_{ct}/Ω	$L/10^3 \text{ H}$	R_L/Ω	R_p/Ω
A	Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo	14.44	2.021	0.812	3 111			3 111
	TWIP	14.55	3.956	0.830	770	14.14	1 826	530
B	Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo	4.34	1.806	0.833	5 322			5 322
	TWIP	4.31	2.949	0.788	459	1.602	704	273
C	Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo	4.43	1.885	0.780	3 582			3 582
	TWIP	4.54	2.113	0.868	732	3.039	1 834	528

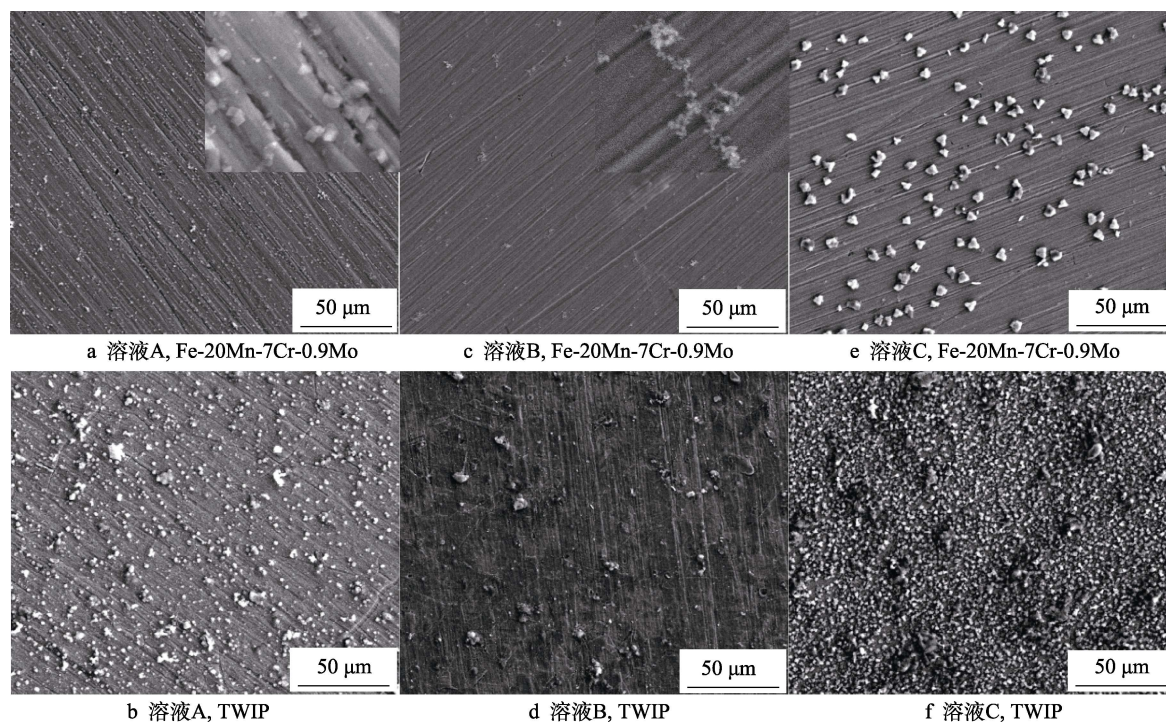


图 6 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢和 TWIP 钢在 3 种腐蚀介质中的腐蚀产物形貌

Fig.6 Morphology of corrosion products of Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo steel and TWIP steel in three corrosion media: a) solution A, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo; b) solution A, TWIP; c) solution B, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo; d) solution B, TWIP; e) solution C, Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo; f) solution C, TWIP

3 结论

系统地研究了 Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的微观组织, 以及在 3 种油田采出水模拟液中的腐蚀性能, 并与 TWIP 钢进行了对比, 结果如下。

1) Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢的 SFE 值相对较低, 其组织由奥氏体、马氏体, 以及大量层错和退火孪晶组成, 奥氏体含量较高, 马氏体以高密度位错形成的条状结构存在于晶粒中。

2) Fe-20Mn-7Cr-0.9Mo 钢在 3 种油田采出水模拟液中发生了钝化, 腐蚀电流密度极小, 极化电阻 R_p 较大, 具有优异的耐蚀性。

参考文献:

- [1] 王励钊, 李春福, 曹文豪. 电化学充氢条件下 TWIP 钢应力腐蚀敏感性的研究[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 39-41.
WANG Li-zhao, LI Chun-fu, CAO Wen-hao. Study on Stress Corrosion Sensitivity of TWIP Steel on the Electrochemical Hydrogen Charging Condition[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 39-41.
- [2] 郭大山, 李德君, 任凤章, 等. 变形对石油膨胀管用 TWIP 钢力学性能和耐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(6): 136-143.
GUO Da-shan, LI De-jun, REN Feng-zhang, et al. Effect of Plastic Deformation on Mechanical Properties and

Corrosion Resistance of TWIP Steel for Oil Expansion Tubular[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(6): 136-143.

- [3] 李烨, 夏鹏成, 谢鲲, 等. 退火温度对 Fe-Mn-Al-C 钢组织和拉伸性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(4): 77-82.
LI Ye, XIA Peng-cheng, XIE Kun, et al. Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Tensile Properties of Fe-Mn-Al-C Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(4): 77-82.
- [4] ALLAIN S, CHATEAU J P, BOUAZIZ O, et al. Correlations between the Calculated Stacking Fault Energy and the Plasticity Mechanisms in Fe-Mn-C Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 388/389: 158-162.
- [5] KANNAN M B, SINGH RAMAN R K, KHODDAM S, et al. Corrosion Behavior of Twinning-Induced Plasticity (TWIP) Steel[J]. Materials and Corrosion, 2013, 64(3): 231-235.
- [6] RAZAVI G R, MONAJATI H. Corrosion Behavior of TWIP Steels in 3.5% NaCl Solution[J]. Advanced Materials Research, 2012, 457/458: 334-337.
- [7] WEI Liang, GAO Ke-wei. Understanding the General and Localized Corrosion Mechanisms of Cr-Containing Steels in Supercritical CO₂-Saturated Aqueous Environments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 328-340.
- [8] GUO Shao-qiang, XU Li-ning, ZHANG Lei, et al. Corrosion of Alloy Steels Containing 2% Chromium in CO₂ Environments[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 246-258.

- [9] 田永强, 付安庆, 胡建国, 等. 低 Cr 钢在 CO₂/H₂S 环境中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2019, 48(5): 49-57.
TIAN Yong-qiang, FU An-qing, HU Jian-guo, et al. Corrosion Behavior of Low Cr Steel in CO₂/H₂S Environment[J]. Surface Technology, 2019, 48(5): 49-57.
- [10] KERMANI B, DOUGAN M, GONZÁLEZ J, et al. Development of Low Carbon Cr-Mo Steels with Exceptional Corrosion Resistance for Oilfield Applications[C]// 56th NACE Annual Conference. Houston: Omnipress, 2001: 65.
- [11] 孙建波, 柳伟, 常炜, 等. 低铬 X65 管线钢 CO₂ 腐蚀产物膜的特征及形成机制[J]. 金属学报, 2009, 45(1): 84-90.
SUN Jian-bo, LIU Wei, CHANG Wei, et al. Characteristics and Formation Mechanism of Corrosion Scales on low-Chromium X65 Steels in CO₂ Environment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(1): 84-90.
- [12] 孙建波, 苏鑫, 张勇. 高温高压 H₂S/CO₂ 腐蚀产物膜对低铬钢氢渗透行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 17-23.
SUN Jian-bo, SU Xin, ZHANG Yong. Effect of H₂S/CO₂ Corrosion Scales on the Hydrogen Permeation Behavior of Low Chromium Steels[J]. Surface Technology, 2018, 47(6): 17-23.
- [13] TEWARY N K, GHOSH S K, CHAKRABARTI D, et al. Deformation Behaviour of a Low Carbon High Mn TWIP/TRIP Steel[J]. Materials Science and Technology, 2019, 35(12): 1483-1496.
- [14] 郎东, 黄维刚. Fe-Mn-C-Si-Cr 高锰钢中的层错能和实验研究[J]. 铸造技术, 2021, 42(7): 575-578.
LANG Dong, HUANG Wei-gang. Stacking Fault Energy in Fe-Mn-C-Si-Cr High Manganese Steels and Experimental Investigation[J]. Foundry Technology, 2021, 42(7): 575-578.
- [15] WEI Dai-xiu, LI Xiao-qing, SCHÖNECKER S, et al. Development of Strong and Ductile Metastable Face-Centered Cubic Single-Phase High-Entropy Alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 181: 318-330.
- [16] 李欣, 马涛, 曹玉鹏, 等. TWIP 钢层错能及机理的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(16): 13-17.
LI Xin, MA Tao, CAO Yu-peng, et al. Research Progress of Stacking Fault Energy and Mechanism of TWIP Steel[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(16): 13-17.
- [17] MAHAJAN S. Formation of Annealing Twins in F.C.C. Crystals[J]. Acta Materialia, 1997, 45(6): 2633-2638.
- [18] MAHAJAN S. Critique of Mechanisms of Formation of Deformation, Annealing and Growth Twins: Face-Centered Cubic Metals and Alloys[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(2): 95-99.
- [19] TANG Z Y, MISRA R D K, MA M, et al. Deformation Twinning and Martensitic Transformation and Dynamic Mechanical Properties in Fe-0.07C-23Mn-3.1Si-2.8Al TRIP/TWIP Steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 624: 186-192.
- [20] SEOL J B, JUNG J E, JANG Y W, et al. Influence of Carbon Content on the Microstructure, Martensitic Transformation and Mechanical Properties in Austenite/ε-Martensite Dual-Phase Fe-Mn-C Steels[J]. Acta Materialia, 2013, 61(2): 558-578.
- [21] CHEMBATH M, BALARAJU J N, SUJATA M. Surface Characteristics, Corrosion and Bioactivity of Chemically Treated Biomedical Grade NiTi Alloy[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 56: 417-425.
- [22] MA H, CHEN S, NIU L, et al. Inhibition of Copper Corrosion by Several Schiff Bases in Aerated Halide Solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(1): 65-72.
- [23] AL-MOBARAK N A. In Situ Impedance Spectroscopy Study of the Electrochemical Corrosion of Orthopedic Ti-6Al-7Nb in Simulated Body Fluid[J]. Advanced Materials Letters, 2012, 3(5): 433-440.
- [24] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, et al. Determination of Effective Capacitance and Film Thickness from Constant-Phase-Element Parameters[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(21): 6218-6227.
- [25] MOON J, HA H Y, PARK S J, et al. Effect of Mo and Cr Additions on the Microstructure, Mechanical Properties and Pitting Corrosion Resistance of Austenitic Fe-30Mn-10.5Al-1.1C Lightweight Steels[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 1136-1146.
- [26] FAJARDO S, LLORENTE I, JIMÉNEZ J A, et al. Effect of Mn Additions on the Corrosion Behaviour of TWIP Fe-Mn-Al-Si Austenitic Steel in Chloride Solution[J]. Corrosion Science, 2019, 154: 246-253.
- [27] KOBAYASHI S, KOBAYASHI R, WATANABE T. Control of Grain Boundary Connectivity Based on Fractal Analysis for Improvement of Intergranular Corrosion Resistance in SUS316L Austenitic Stainless Steel[J]. Acta Materialia, 2016, 102: 397-405.
- [28] SHIMADA M, KOKAWA H, WANG Z J, et al. Optimization of Grain Boundary Character Distribution for Intergranular Corrosion Resistant 304 Stainless Steel by Twin-Induced Grain Boundary Engineering[J]. Acta Materialia, 2002, 50(9): 2331-2341.

责任编辑: 彭颀