

# 富 Cu 相对双相不锈钢堆焊层电化学腐蚀及点蚀性能的影响

郭林坡, 包晔峰, 谢秉铄, 柳昱, 王子睿, 曹冲, 许楠, 宋亓宁

(河海大学机电工程学院, 江苏常州 213022)

**摘要:**采用光学显微镜、扫描电镜、动电位扫描试验及点蚀浸泡试验研究了时效处理对含 Cu 双相不锈钢堆焊层组织及耐蚀性能的影响。结果表明,经 1170 °C 固溶后,两种双相不锈钢堆焊层主要由铁素体相( $\alpha$ )、奥氏体相( $\gamma$ )和少量  $MnO \cdot Cr_2O_3$  氧化物组成。其中 4Cu 堆焊层试样经 580 °C 时效 60 min 后,在  $\alpha$  相中析出了尺寸约为 1  $\mu m$  的  $\epsilon$ -Cu 相。Cu 元素的添加促进了堆焊层试样钝化区的形成。此外,由于  $\gamma$  相相比  $\alpha$  相具有更高的点蚀当量值,点蚀优先在  $\alpha$  相中萌生,而点蚀的扩展则受到  $\gamma$  相的抑制。短时时效处理形成的大量富 Cu 团簇降低了堆焊层的点蚀性能,时效 60 min 后,由于富 Cu 团簇发生粗化转变为稳定的  $\epsilon$ -Cu 相,耐点蚀性能有所提高。

**关键词:**双相不锈钢; 堆焊; 时效处理; 点蚀

**中图分类号:** TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2022)01-0157-09

## Effect of Cu-rich phase on electrochemical corrosion and pitting properties of duplex stainless steel surfacing layer

GUO Lin-po, BAO Ye-feng, XIE Bing-qi, LIU Yu, WANG Zi-rui, CAO Chong,  
XU Nan, SONG Qi-ning

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, China)

**Abstract:** Effect of aging treatment on microstructure and corrosion resistance of Cu containing duplex stainless steel surfacing layer was studied by means of optical microscope, scanning electron microscopy, potentiodynamic test and pitting immersion test. The results show that after solid solution at 1170 °C, the microstructure of the two duplex stainless steel surfacing layers is mainly composed of ferrite phase ( $\alpha$ ), austenite phase ( $\gamma$ ) and a small amount of  $MnO \cdot Cr_2O_3$  oxide. After aging at 580 °C for 60 min, the  $\epsilon$ -Cu precipitates with the size of about 1  $\mu m$  are observed in the ferrite matrix of the 4Cu surfacing layers. The addition of Cu promotes the formation of passivation zone of the surfacing layer sample. In addition, compared with  $\alpha$  phase,  $\gamma$  phase has higher pitting resistance equivalent numbers, so pitting is preferentially initiated in  $\alpha$  phase, and  $\gamma$  phase can inhibit the propagation of pitting. A large number of Cu-rich clusters formed by short-time aging treatment reduce the pitting corrosion performance of the surfacing layer. After aging for 60 min, the Cu-rich clusters change to stable  $\epsilon$ -Cu phase, the pitting corrosion resistance of the surfacing layers is improved.

**Keywords:** duplex stainless steel; surfacing welding; aging treatment; pitting

双相不锈钢(Duplex stainless steel,简称 DSS)是由铁素体相( $\alpha$ )和奥氏体相( $\gamma$ )两相组成,且最少相的含量一般不应小于 30%的不锈钢<sup>[1]</sup>。双相不锈钢通常具有较高的机械强度、良好的焊接性能以及较高

的耐点蚀和应力腐蚀性能<sup>[2-4]</sup>。因其优良的综合性能,近年来被广泛应用于石油化工、造纸印刷及海洋装备等各种工业环境中<sup>[5-6]</sup>。其中,由于双相不锈钢具有良好的耐蚀性尤其是在卤素离子浓度较高的海

收稿日期: 2021-07-24; 修订日期: 2021-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(51879089)

作者简介: 郭林坡(1995—),男,硕士研究生,主要从事双相不锈钢的耐腐蚀性能研究,E-mail: 1965447253@qq.com。

通信作者: 包晔峰(1966—),男,教授,博士,主要从事焊接材料及焊接设备方面的研究工作,发表论文 200 余篇,E-mail: baoyf@hhuc.edu.cn。

引用格式: 郭林坡,包晔峰,谢秉铄,等.富 Cu 相对双相不锈钢堆焊层电化学腐蚀及点蚀性能的影响[J].材料热处理学报,2022,43(1):157-165.

GUO Lin-po, BAO Ye-feng, XIE Bing-qi, et al. Effect of Cu-rich phase on electrochemical corrosion and pitting properties of duplex stainless steel surfacing layer[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2022, 43(1):157-165.

洋环境中,其在海洋运输及海洋石油平台上的应用逐年增多。

Cu 作为一种强时效化元素,经时效处理后可显著提高材料的硬度。经时效处理后析出的纳米级  $\epsilon$ -Cu 相可显著提升 17-4PH 马氏体不锈钢的硬度<sup>[7-8]</sup>。类似地,ASTM A890 1B 含 Cu 双相不锈钢经 450~600 °C 时效处理后也产生了明显的时效硬化现象,由固溶态的约 235 HV 最高可增至约 280 HV<sup>[9]</sup>。这是由于在时效处理后,可形成大量与基体保持共格关系的亚稳态的富 Cu 团簇。这些富 Cu 团簇因与基体的晶格常数存在差异,将会产生共格应变应力场<sup>[10-11]</sup>。应力场的存在将阻碍位错的运动,进而产生时效强化。此外,一些商用双相不锈钢通常含有少量的 Cu 元素,以此来提高不锈钢在非氧化性酸中的耐腐蚀性能<sup>[12-13]</sup>。如添加 1.65 mass% 的 Cu 元素后,QN1803 钢在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀溶液中,表面生成一层保护基体的富 Cu 膜,从而使其在稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐腐蚀能力达到 S30408 钢的 6.6 倍<sup>[14]</sup>。此外,Cu 元素的添加还可促进奥氏体不锈钢在稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的钝化,进而提高耐腐蚀性能<sup>[15]</sup>。

但有关经时效处理后形成的富 Cu 相对节镍型双相不锈钢电化学腐蚀性能及耐点蚀性能的报道较少。因此本文使用 TIG (Tungsten insert gas) 粉末堆焊在 Q235 基板上制备了含 Cu 节镍型双相不锈钢堆焊层。研究了固溶处理及 580 °C 时效处理后富 Cu 相对双相不锈钢堆焊层的电化学腐蚀性能及耐点蚀性能的影响。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

使用雾化铁粉、微碳铬铁、镍铁、钼铁、氮化铬铁、低碳锰铁及纯铜粉来配置用于制备含 0 mass%、4 mass% Cu 的双相不锈钢堆焊层的合金粉。堆焊前,为保证合金粉混合均匀,使用 VH-2 型混粉机混粉 2 h。表 1 为所制备的双相不锈钢堆焊层的名义化学成分。

表 1 不锈钢堆焊层的名义化学成分(质量分数,%)

Table 1 Nominal chemical composition of stainless steel surfacing layers (mass fraction, %)

Surfacing layers	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	C	Fe
0Cu	21.0	0.5	2.5	0.2	5.0	0.0	0.06	Bal.
4Cu	21.0	0.5	2.5	0.2	5.0	4.0	0.06	Bal.

选用 Q235 作为基板,将其切割成尺寸为 200 mm

×50 mm×5 mm 的板形。制备堆焊层前,用直径为 1.2 mm 的 H10Cr17 作为填充焊丝,采用 MIG (Melt inert-gas) 焊接方法在 Q235 基体上制备过渡层。以减小 Q235 对双相不锈钢堆焊层的稀释作用。随后使用 TIG (Tungsten inert gas) 粉末堆焊制备标号为 0Cu 及 4Cu 的双相不锈钢堆焊层,共堆焊 3 层,以确保堆焊层厚度至少达到 5 mm。图 1 为堆焊层制备示意图,表 2 为 TIG 粉末堆焊的焊接参数。

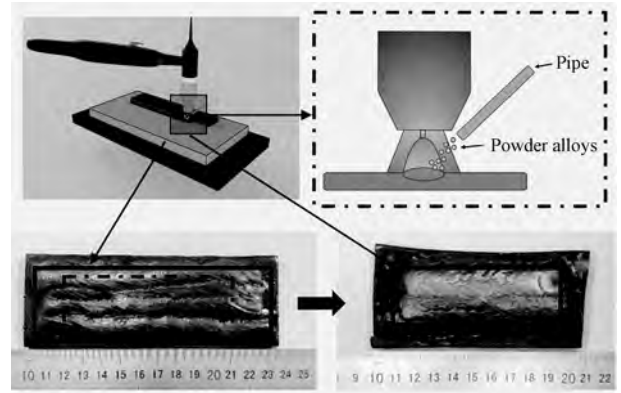


图 1 TIG 粉末堆焊示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the TIG powder surfacing welding

表 2 TIG 粉末堆焊参数

Table 2 Parameters of the TIG powder surfacing welding

I/A	V/(mm·min <sup>-1</sup> )	Protective gas	Gas flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )
200	150	Ar	20

### 1.2 试验方法

**固溶处理:**使用 TCXC-1700 型高温箱式炉对试样进行固溶处理。升温速率为 10 °C/min,试样随炉升温,固溶处理温度为 1170 °C,保温 60 min,随后水冷。

**时效处理:**将经固溶处理后的试样使用 TCXC-1700 型高温箱式炉进行时效处理。升温速率为 10 °C/min,待炉内温度稳定在 580 °C 后,将试样放于高温箱式炉内。先前的研究表明,4Cu 堆焊层试样经 580 °C 时效 3 min 硬度即达到峰值硬度。故将两种堆焊层试样在 580 °C 时效 3 和 60 min 后取出并水冷。

**显微组织观察:**使用电火花切割设备将双相不锈钢堆焊层切割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的试样。使用砂纸和抛光膏对试样进行打磨及抛光后,用 20 mass% KOH 水溶液作为电解腐蚀液。电解腐蚀电压为 5 V,腐蚀时间为 15 s。随后使用光学显微镜及 JSM-6510 A 型配备有能谱仪 (EDS) 的扫描电镜

(SEM)分析试样的显微组织及元素分布。

动电位扫描试验:采用 CS2350H 型电化学工作站对样品进行动电位扫描测试。试样的测试面积为  $1\text{ cm}^2$  ( $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ )。电化学工作站为典型的三电极系统,即工作电极、辅助(铂片)电极和参比电极(饱和甘汞电极,SCE,下文未标明的电位均是相对于 SCE 电极的电位)。测试介质为 3.5 mass% NaCl 溶液。进行动电位扫描测试前,先将试样浸泡在 3.5 mass% NaCl 溶液中,待开路电位稳定后进行测试。动电位扫描范围为  $-1\sim 2\text{ V}$ ,扫描速度为  $0.5\text{ mV/s}$ ,由阴极向阳极方向进行扫描。

点蚀试验:参考 GB/T 17897—2016《金属和合金的腐蚀 不锈钢三氯化铁点蚀腐蚀试验方法》,设计了三氯化铁浸泡点蚀试验。使用符合 GB-T622 规定的优级盐酸溶液(HCl)和符合 HG/T3474 规定的分析纯六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),配置 500 mL 的 6%  $\text{FeCl}_3+0.16\%$  HCl 溶液。用于点蚀浸泡试验的表面积为  $1\text{ cm}^2$  ( $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ )。浸泡时长达 120 min 时取出试样,用酒精冲洗,随后使用热风机进行干燥。使用 DYJ-201C 型倒置光学显微镜(OM)观察点蚀形貌,图 2 为点蚀试验示意图。

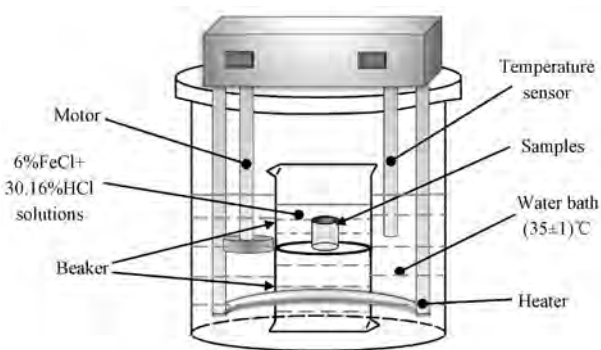


图 2 点蚀试验示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the pitting test

## 2 试验结果

### 2.1 时效处理对堆焊层显微组织的影响

图 3 为 0Cu 堆焊层试样经不同热处理后的光学显微组织。如图 3(a) 所示,经固溶处理后堆焊层试样主要由奥氏体( $\gamma$ )、铁素体( $\alpha$ )及少量黑色析出相(Precipitates,图中以 P 进行标注)组成。这与双相不锈钢的典型组织相一致<sup>[16]</sup>。其中  $\gamma$  相呈较为白亮的树枝状及短棒状,这是由于堆焊过程冷速较快,熔池中存在较大的温度梯度,因而由液相先析出的  $\gamma$  相主要以树枝状生长。0Cu 堆焊层试样经 580 °C 时效 3 及 60 min 后试样的显微组织如图 3(b) 和 3(c) 所示。通过对比可以发现,试样的显微组织并未发生明显变化,且时效 60 min 后也未观察到沿  $\alpha/\gamma$  相界析出的  $\sigma$  相。这是由于双相不锈钢的敏化区间通常在 800~850 °C<sup>[16-18]</sup>,而试样的时效温度为 580 °C,因此  $\sigma$  相的形核及长大将会受到抑制。图 4 为 4Cu 堆焊层试样经不同热处理后的光学显微组织。从图 4 中可以看出,添加 4 mass% 的 Cu 元素后, $\gamma$  相的体积分数有所增加,这是因为 Cu 元素为弱奥氏体化元素。此外,经 580 °C 时效后,并未观察到  $\epsilon$ -Cu 相的存在。这主要是由于经时效处理后析出的  $\epsilon$ -Cu 相尺寸较小,故仅使用光学显微镜无法观察到  $\epsilon$ -Cu 相的存在<sup>[19]</sup>。为进一步分析黑色析出相的成分并验证  $\epsilon$ -Cu 相的存在,使用配备 EDS 的 SEM 对不同热处理条件下的 4Cu 堆焊层试样进行分析。

图 5 为使用 SEM 观察到的 4Cu 堆焊层试样经不同热处理后的表层显微组织。经固溶处理后  $\alpha$ 、 $\gamma$  相及析出相的化学成分如表 3 所示。其中,Cr、Mo 作为  $\alpha$  相稳定元素,在  $\alpha$  相中存在轻微偏聚现象。而作为  $\gamma$  相稳定元素的 Mn、Cu 则在  $\gamma$  相中存在偏聚现象。此外,Mn、Cr 和 O 元素主要富集于黑色析出相中。

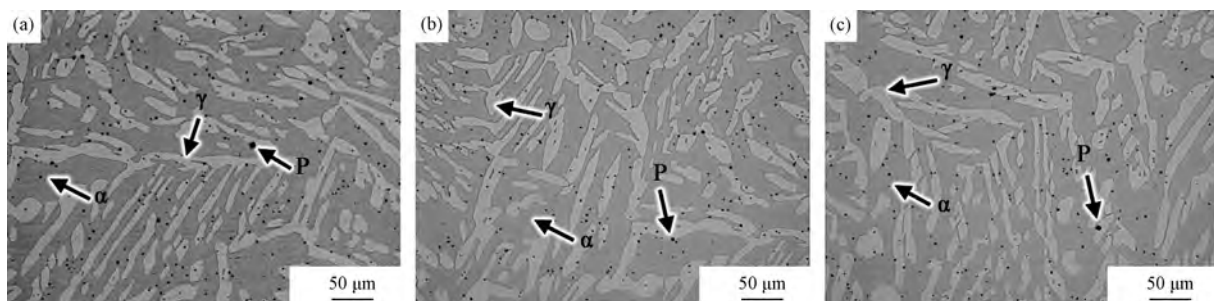


图 3 0Cu 堆焊层试样经不同热处理后的显微组织 (a) 1170 °C 固溶 60 min; (b) 580 °C 时效 3 min; (c) 580 °C 时效 60 min

Fig. 3 Microstructure of the 0Cu surfacing layer sample after different heat treatments

(a) solution at 1170 °C for 60 min; (b) aging at 580 °C for 3 min; (c) aging at 580 °C for 60 min

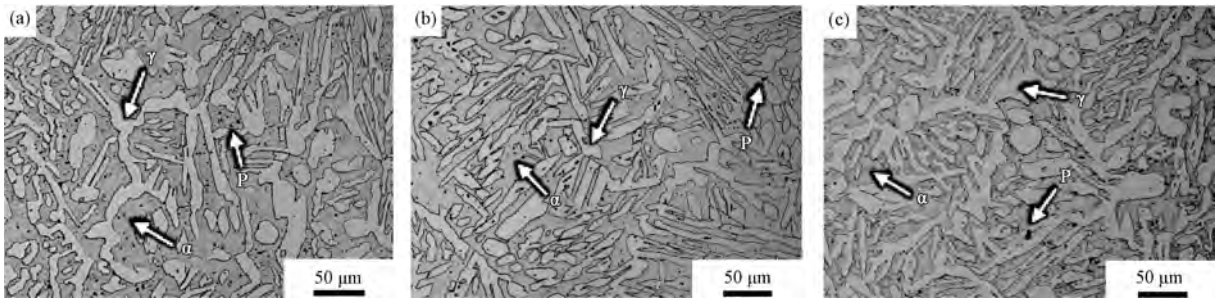


图4 4Cu堆焊层试样经不同热处理后的显微组织 (a) 1170 °C固溶60 min; (b) 580 °C时效3 min; (c) 580 °C时效60 min

Fig. 4 Microstructure of the 4Cu surfacing layer sample after different heat treatment

(a) solution at 1170 °C for 60 min; (b) aging at 580 °C for 3 min; (c) aging at 580 °C for 60 min

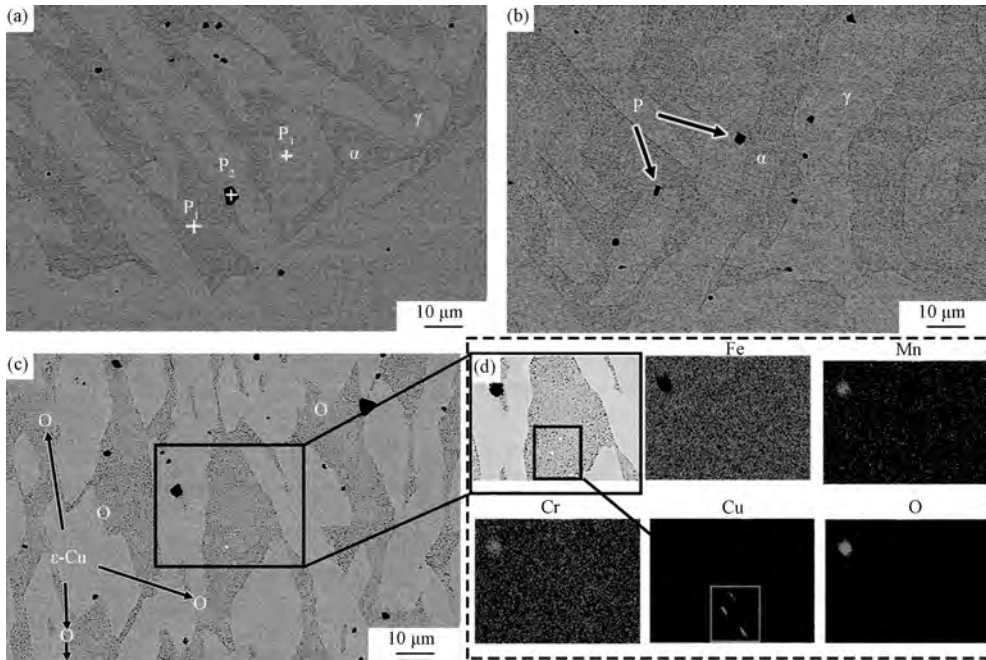


图5 4Cu堆焊层试样经不同热处理后的SEM形貌及分析 (a) 1170 °C固溶60 min;

(b) 580 °C时效3 min; (c) 580 °C时效60 min; (d) Fe、Mn、Cr、Cu和O元素的面扫描结果

Fig. 5 SEM microstructure of the 4Cu surfacing layer sample after different heat treatment (a) solution at 1170 °C for 60 min; (b) aging at 580 °C for 3 min; (c) aging at 580 °C for 60 min; (d) surface scanning maps of elements Fe, Mn, Cr, Cu and O

表3 4Cu堆焊层试样经固溶处理后各区域的化学成分  
(质量分数, %)

Table 3 Chemical composition of each area of the 4Cu surfacing layer sample after solution treatment  
(mass fraction, %)

Areas	Cr	Mn	Mo	Cu	O	Fe
P1( $\alpha$ )	20.89	3.74	2.78	4.17	-	65.14
P2(P)	46.64	24.38	-	-	25.97	1.68
P3( $\gamma$ )	19.70	4.33	2.01	4.57	-	65.88

相关研究表明 2205 双相不锈钢中的夹杂物一般为氧化物夹杂<sup>[20]</sup>,同时结合析出相中 Cr、Mn 和 O 的原子比可推断该类黑色析出相为  $MnO \cdot Cr_2O_3$ 。

4Cu堆焊层经 580 °C 时效 3 min 后的显微组织如图 5(b) 所示。从图 5(b) 中可以看出,试样的显微组织未发生明显变化,仍由  $\gamma$  相、 $\alpha$  相及少量黑色析出相组成。这主要是由于时效时间较短,各元素未能充分扩散。而当时效时间达到 60 min 时,从图 5(c) 可以看出,试样的 SEM 形貌中除  $\gamma$  相、 $\alpha$  相及黑色析出相外,还出现了白色颗粒状的析出相。这些白色颗粒状的析出相全部分布于  $\alpha$  相中,未在  $\gamma$  相发现类似的析出相。进一步对图 5(c) 中方框区域进行 EDS 分析。结果表明, Mn、Cr 和 O 元素主要富集于黑色析出相中,这与固溶处理后黑色析出相的化学成分相一致,说明该类黑色析出相仍为

$\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 。此外,还可以看出 Cu 元素主要富集于颗粒状的白色析出相中。依据 Fe-Cu 二元相图可知,600 °C 时 Cu 在  $\alpha$  相中的固溶度不足 0.5 mass%。从表 3 可知,经固溶处理后  $\alpha$  相中 Cu 含量为 4.17 mass%,表明 Cu 在  $\alpha$  相中处于过饱和状态,时效处理过程中易于析出形成富 Cu 相。同时向红亮等<sup>[21]</sup>的研究结果表明,经 540 °C 时效 4 h 后, $\epsilon$ -Cu 仅析出于  $\alpha$  相中,而  $\gamma$  相中未发现其他析出相。此外,通常稳定存在的  $\epsilon$ -Cu 相的尺寸在 100 nm 以内<sup>[19]</sup>,而观察到的  $\epsilon$ -Cu 相尺寸在 1  $\mu\text{m}$  左右。故而,该白色析出相即为充分长大后的  $\epsilon$ -Cu 相。相关研究表明  $\epsilon$ -Cu 相在 BCC 结构的  $\alpha$  相基体中的析出可大致分为 4 个过程<sup>[10]</sup>:首先形成 BCC 结构的团簇,该团簇与  $\alpha$  相基体保持共格关系,无明显的界面。随着 Cu 原子的不断偏聚,BCC 结构的富 Cu 团簇转变为非孪晶的 9R 结构,该结构的化学成分主要为 Fe 和 Cu。随时效时间的继续增加,9R 结构的富 Cu 团簇逐渐转变为亚稳态的 FCC 结

构的富 Cu 团簇,最终转变为稳态的 FCC 结构的  $\epsilon$ -Cu 相。试样在 580 °C 时效时间 60 min 后,可以发现  $\epsilon$ -Cu 相已充分长大,尺寸在 1  $\mu\text{m}$  左右,因此使用 SEM 即可观察到其存在。

## 2.2 $\epsilon$ -Cu 相对堆焊层电化学腐蚀性能的影响

图 6(a)、6(b)分别为标号为 0Cu、4Cu 堆焊层试样经固溶处理及时效处理后在 3.5 mass% NaCl 溶液中的极化曲线。从图 6 中可以看出,经固溶处理后 0Cu 及 4Cu 堆焊层试样均具有较宽的钝化区。结合表 4 中给出的两种堆焊层经固溶及时效处理后的自腐蚀电位、自腐蚀电流及点蚀电位可知,固溶处理后两种堆焊层的钝化区约为 0.3 ~ 1.3 V。此外,固溶态下 4Cu 堆焊层试样的自腐蚀电位负于 0Cu 堆焊层试样,而自腐蚀电流则大于 0Cu 堆焊层试样。自腐蚀电位值越负,说明材料发生腐蚀的倾向越大;而自腐蚀电流越大,表明材料发生腐蚀时的速率越快。故而 Cu 元素的添加,使得固溶态下双相不锈钢堆焊层的耐腐蚀性能下降。

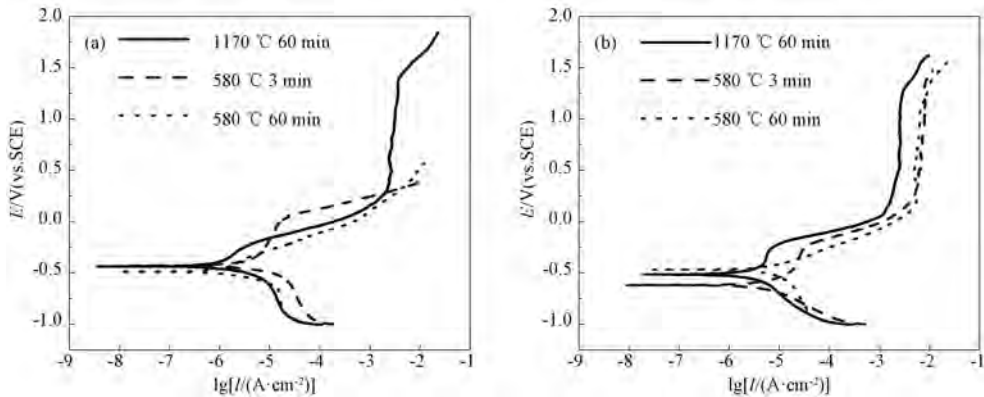


图 6 堆焊层试样经不同热处理后在 3.5 mass% NaCl 溶液中的极化曲线 (a) 0Cu 堆焊层; (b) 4Cu 堆焊层

Fig. 6 Polarization curves of the surfacing layers samples after different heat treatment in 3.5 mass% NaCl solution

(a) 0Cu surfacing layer; (b) 4Cu surfacing layer

表 4 堆焊层试样经不同热处理后的极化参数

Table 4 Polarization parameters of the surfacing layers after different heat treatment

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$		$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$		$E_{\text{pit}}/\text{V}$	
	0Cu	4Cu	0Cu	4Cu	0Cu	4Cu
1170 °C × 60 min	-433.5	-514.0	$3.5354 \times 10^{-6}$	$1.4172 \times 10^{-5}$	1.36	1.28
580 °C × 3 min	-427.6	-616.7	$1.2251 \times 10^{-5}$	$1.5375 \times 10^{-5}$	0.01	1.30
580 °C × 60 min	-485.3	-466.2	$3.9444 \times 10^{-6}$	$1.5692 \times 10^{-5}$	-	1.08

当时效 3 min 时,相较于固溶态,0Cu 堆焊层试样的钝化区消失,同时点蚀电位下降至 0.01 V,试样的自腐蚀电位未发生明显变化,而自腐蚀电流明显增大。这是由于经 580 °C 短时效, $\alpha$  相会发生调幅分解产生富 Fe 铁素体区和富 Cr 铁素体<sup>[22]</sup>。破坏了不

锈钢表面钝化膜的致密性,故而自腐蚀腐蚀电流显著增大。而 4Cu 堆焊层试样时效 3 min 时,仍保留较宽范围的钝化区,点蚀电位略有提高,为 1.30 V,但维钝电流密度及自腐蚀电流有所增加。这是因为,在含  $\text{Cl}^-$  的中性介质中,试样中的 Cu 原子将发生溶解生成

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{CuCl}_2^-$ 及 $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,这会降低试样局部表面的 $\text{Cl}^-$ 浓度,减弱 $\text{Cl}^-$ 对不锈钢钝化膜的侵蚀作用<sup>[23]</sup>。同时Cu可与 $\text{Cl}^-$ 发生反应生成含Cu的氯化物薄膜,并沉积于试样表面<sup>[24]</sup>,对试样起到一定的保护作用,因而试样仍保留着较宽的钝化区。当时效时间达到60 min时,0Cu堆焊层试样的钝化区则完全消失,同时自腐蚀电位继续负移,表明长时时效后,试样的耐点蚀性能严重下降。这是因为经长时时效处理后,在 $\alpha/\gamma$ 相界面处可析出少量 $\text{Cr}_2\text{N}$ 相<sup>[25]</sup>。由于 $\text{Cr}_2\text{N}$ 相富含Cr元素,易使其周围出现贫Cr微区,贫Cr微区受到 $\text{Cl}^-$ 侵蚀后无法及时修复,故而易于萌生点蚀,因而耐点蚀性能下降,钝化区消失。但由于时效温度较低为580℃,此时 $\text{Cr}_2\text{N}$ 相尚未长大,尺寸较小,故使用扫描电镜并未观察到其存在<sup>[26]</sup>。而4Cu堆焊层试样仍存在较宽的钝化区,维钝电流密度及自腐蚀电流密度略微增大。而从图5(c)中可以看出,在580℃时效60 min时, $\alpha$ 相中的 $\epsilon\text{-Cu}$ 相已充分长大并粗化,这表明虽然 $\epsilon\text{-Cu}$ 已发生粗化,但 $\epsilon\text{-Cu}$ 与 $\text{Cl}^-$ 反应生成的含Cu的氯化物薄膜仍能起到保护作用。

### 2.3 $\epsilon\text{-Cu}$ 相对堆焊层点蚀性能的影响

图7和图8分别为0Cu和4Cu试样经固溶处理及580℃时效处理后在6%  $\text{FeCl}_3 + 0.16\%$  HCl溶液浸泡120 min后的点蚀形貌。从图中可以看出,经不同条件的热处理后,两种堆焊层的点蚀坑主要出现在 $\alpha$ 相和 $\alpha/\gamma$ 相界面处,而在 $\gamma$ 相中未能观察到点蚀坑的存在。此外, $\alpha$ 相中的点蚀坑主要呈球状,而 $\alpha/\gamma$ 相界面处的点蚀坑则主要呈半球状,且 $\alpha/\gamma$ 相界面处的点蚀坑在尺寸上大于 $\alpha$ 相中的点蚀坑。综合上述现象可以推断出,点蚀坑优先在 $\alpha$ 相中萌生,并不断在 $\alpha$ 相中扩展,因而 $\alpha$ 相中的点蚀坑呈球状。当点蚀坑

扩展至 $\alpha/\gamma$ 相界面处时,将会受到 $\gamma$ 相的阻碍并沿 $\alpha/\gamma$ 相界面继续扩展,故 $\alpha/\gamma$ 相界面处的点蚀坑呈现出半球状,并且该点蚀坑在尺寸上要大于 $\alpha$ 相中的点蚀坑。通常依据点蚀当量(PREN)判断双相不锈钢的点蚀性能<sup>[27]</sup>,式(1)为PREN的表达式:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 30\% \text{N} - \% \text{Mn} \quad (1)$$

N作为强烈的奥氏体稳定元素,一般认为N元素主要固溶于 $\gamma$ 相中。同时,考虑到室温下N在 $\alpha$ 相中的固溶度约为0.05 mass%,当组织中没有氮化物存在时,可假设 $\alpha$ 相中的N含量为0.05 mass%,其余的N元素以间隙原子的形式固溶于 $\gamma$ 相中<sup>[28]</sup>。使用图像处理软件分析5个不同视场下4Cu堆焊层组织中两相的体积分数,见表5,可知 $\alpha$ 相的体积分数( $\varphi_\alpha$ )为56.3%。因此 $\gamma$ 相中的N含量( $\omega_N^\gamma$ )可以使用公式(2)计算得到:

$$\omega_N^\gamma = \frac{0.20 - 0.05\varphi_\alpha}{1 - \varphi_\alpha} \quad (2)$$

表5 4Cu堆焊层试样经固溶处理后两相的体积分数、N元素含量及点蚀当量

Table 5 Volume fraction, N element content, and pitting PREN value of the  $\alpha$  and  $\gamma$  phase of the 4Cu surface layers after solid solution treatment

4Cu surfacing layer	Volume fraction/%	$(\omega_N^\alpha, \omega_N^\gamma)/\%$	PREN
$\alpha$	56.3	0.05	27.8
$\gamma$	43.7	0.39	33.7

经计算可知, $\omega_N^\gamma$ 为0.39,根据表3中两相的元素含量使用式(1),进一步计算得到两相的PREN值如表5所示。可见 $\gamma$ 相的PREN值明显高于 $\alpha$ 相的PREN值,说明 $\alpha$ 相相较于 $\gamma$ 相更易于发生点蚀,这与图8中得到的点蚀试验结果相一致。

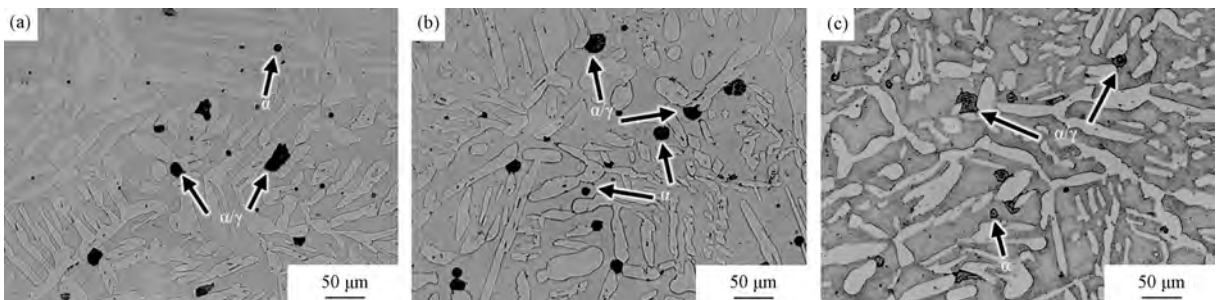


图7 0Cu堆焊层试样经不同热处理后点蚀浸泡后的显微形貌

(a) 1170℃固溶60 min; (b) 580℃时效3 min; (c) 580℃时效60 min

Fig. 7 The pitting morphology of the 0Cu surfacing layer sample after different heat treatment

(a) solution at 1170 °C for 60 min; (b) aging at 580 °C for 3 min; (c) aging at 580 °C for 60 min

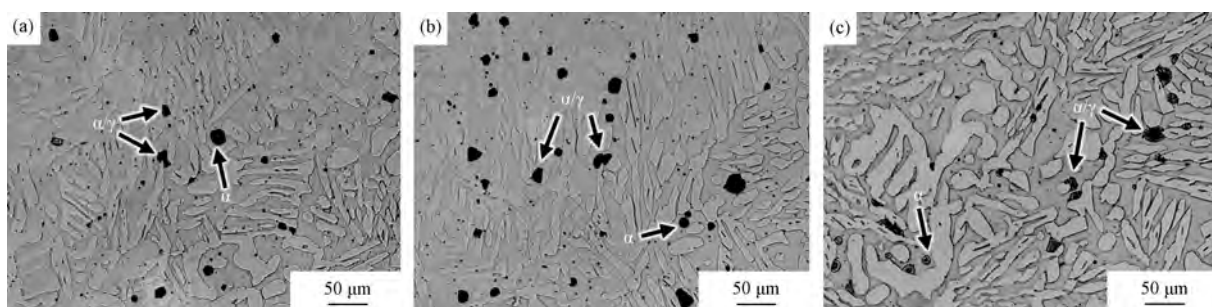


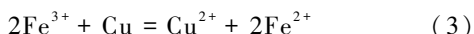
图 8 4Cu 堆焊层试样经不同热处理后点蚀浸泡后的显微形貌

(a) 1170 °C 固溶 60 min; (b) 580 °C 时效 3 min; (c) 580 °C 时效 60 min

Fig. 8 The pitting morphology of the 4Cu surfacing layer sample after different heat treatment

(a) solution at 1170 °C for 60 min; (b) aging at 580 °C for 3 min; (c) aging at 580 °C for 60 min

图 9 为经点蚀浸泡后统计了 200 倍放大倍数下 5 个不同视场下得到的平均点蚀坑数量。从图 9 中可以看出,两种堆焊层经时效处理后点蚀坑数量较固溶态均有所增加,结合表 4 给出的各试样的点蚀电位也可发现,经时效处理后,两种堆焊层的点蚀电位均出现了不同程度的下降。说明时效处理使得堆焊层的点蚀性能下降。其中 4Cu 堆焊层试样经 580 °C 时效 3 min 后点蚀坑数量要明显多于时效 60 min 后的。相关研究表明<sup>[23]</sup>,含 3.19 mass% Cu 的 15-5PH 马氏体不锈钢经 500 °C 时效 15 min 即在马氏体基体中形成尺寸约 10 nm 的富 Cu 团簇。同时结合 4Cu 堆焊层  $\alpha$  相中的 Cu 元素含量为 4.17 mass%,且时效温度为 580 °C,进而推测 4Cu 堆焊层时效 3 min 时即在  $\alpha$  相中产生大量的富 Cu 团簇。这些富 Cu 团簇与  $\alpha$  基体存在电势差,加速点蚀的萌生。此外,由于点蚀介质为 6%  $\text{FeCl}_3 + 0.16\%$  HCl 溶液,溶液中存在大量的  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  可与富 Cu 团簇发生如下反应:



Cu 原子与  $\text{Fe}^{3+}$  发生反应生成  $\text{Cu}^{2+}$ ,进而导致富 Cu 团簇优先受到侵蚀并发生溶解。富 Cu 团簇的溶解使基体裸露于点蚀介质中,进一步加速了点蚀破坏。因而,经 580 °C 时效 3 min 后试样中的点蚀坑主要出现于  $\alpha$  相中,且点蚀坑的数量要明显高于固溶态的。

当时效时间达到 60 min 时,从图 7 中可以看出,点蚀浸泡 120 min 后点蚀坑的数量明显少于经 580 °C 时效 3 min 后的试样,而点蚀坑的分布情况则无明显变化。这是因为 580 °C 时效 60 min 后试样中的富 Cu 团簇已充分长大并发生粗化,形成尺寸约为 1  $\mu\text{m}$  的稳定的  $\epsilon$ -Cu 相。尽管  $\epsilon$ -Cu 相中的 Cu 原子仍可与  $\text{Fe}^{3+}$  发生反应生成  $\text{Cu}^{2+}$ ,进而导致  $\epsilon$ -Cu 相发

生溶解,但由于粗化后的  $\epsilon$ -Cu 相的数量要明显少于富 Cu 团簇,故而经 580 °C 时效 60 min 后试样的点蚀数量要明显少于 580 °C 时效 3 min 后的。

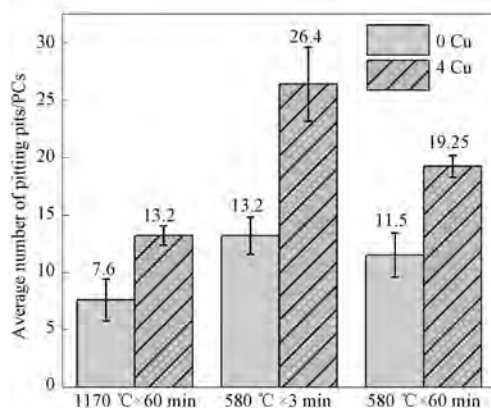


图 9 两种堆焊层试样经点蚀浸泡后组织中心点蚀坑的平均数量

Fig. 9 The average number of pitting pits in the microstructure of two kinds of surfacing layer samples after pitting immersion

### 3 结论

1) 使用 TIG 粉末堆焊制备了两种双相不锈钢堆焊层;经固溶处理后,两种双相不锈钢堆焊层的显微组织主要由  $\alpha$ 、 $\gamma$  相和  $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物组成;其中 4Cu 堆焊层试样经 580 °C 时效 60 min 后,在  $\alpha$  相中析出了颗粒状的  $\epsilon$ -Cu 相,其尺寸在 1  $\mu\text{m}$  左右;

2) 固溶处理后两种双相不锈钢堆焊层均保留较宽的钝化区,约为 0.3 ~ 1.3 V;580 °C 时效处理后,0Cu 堆焊层的钝化区消失,而 4Cu 堆焊层仍保留较宽的钝化区,维钝电流密度有所增加;Cu 元素含量的加入,有益于促进双相不锈钢堆焊层钝化区的形成;

3) 由于  $\gamma$  相具有更高的点蚀当量值,点蚀坑首先在  $\alpha$  相中萌生及扩展,且点蚀的扩展受到  $\gamma$  相的抑制;添加 Cu 元素后,时效 3 min 时,4Cu 堆焊层中

形成的富 Cu 团簇使得堆焊层的点蚀性能下降,当时效 60 min 时,由于富 Cu 团簇发生粗化,形成了稳定  $\varepsilon$ -Cu 相,因而耐点蚀性能有所提高。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Mameng S H, Pettersson R, Jonson J Y. Limiting conditions for pitting corrosion of stainless steel EN 1.4404 (316L) in terms of temperature, potential and chloride concentration[J]. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 2017, 68(3):272-283.
- [ 2 ] Smiderle J, Pardal J M, Tavares S S M, et al. Premature failure of superduplex stainless steel pipe by pitting in sea water environment[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2014, 46:134-139.
- [ 3 ] Yoon H, Ha H Y, Kim S D, et al. Effects of carbon substitution for nitrogen on the pitting corrosion resistance of type UNS S32205 duplex stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2020, 164:108308.
- [ 4 ] Yoon H, Ha H Y, Lee T H, et al. Pitting corrosion resistance and repassivation behavior of C-bearing duplex stainless steel[J]. *Metals*, 2019, 9(9):930.
- [ 5 ] 杜海. 双相不锈钢的研究与发展[J]. *四川水泥*, 2018(8):322.  
DU Hai. Research and development of duplex stainless steel[J]. *Sichuan Cement*, 2018(8):322.
- [ 6 ] 黄澳, 陈吉, 宋见, 等. 经济型双相不锈钢焊接的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2016, 45(5):7-10.  
HUANG Ao, CHEN Ji, SONG Jian, et al. Research progress of economic type duplex stainless steel welding[J]. *Hot Working Technology*, 2016, 45(5):7-10.
- [ 7 ] 解文飞, 吴文云, 汪东红, 等. 17-4PH 不锈钢 480 °C 时效组织的动态演变规律[J]. *金属热处理*, 2020, 45(8):22-27.  
XIE Wen-fei, WU Wen-yun, WANG Dong-hong, et al. Microstructure dynamic evolution of 17-4PH stainless steel aged at 480 °C [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2020, 45(8):22-27.
- [ 8 ] 王泽民. 17-4 PH 不锈钢中纳米相协同析出机制及强化行为[D]. 上海:上海大学, 2020.  
WANG Ze-min. Synergistic precipitation mechanism and strengthening behavior of nanoprecipitates in 17-4PH stainless steel[D]. Shanghai:Shanghai University, 2020.
- [ 9 ] De Lima H M L F, Tavares S S M, Araujo W S, et al. Characterization of a cast duplex stainless steel with 3.0%Cu and modeling of precipitation hardening[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(4):2421-2426.
- [ 10 ] Heo Y U, Kim Y K, Kim J S, et al. Phase transformation of Cu precipitates from bcc to fcc in Fe-3Si-2Cu alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(2):519-528.
- [ 11 ] 贺吉白, 刘宏玉, 符铎潇, 等. LJ338ESR 钢富铜纳米相引起的微应变、硬度和耐蚀性变化[J]. *钢铁研究学报*, 2019, 31(9):848-853.  
HE Ji-bai, LIU Hong-yu, FU Duo-xiao, et al. Changes in microstrain, hardness and corrosion resistance caused by Cu-rich nanophases in LJ338ESR steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2019, 31(9):848-853.
- [ 12 ] Zhao L P, Liu Y Y, et al. Effect of Cu addition to 2205 duplex stainless steel on the resistance against pitting corrosion by the pseudomonas aeruginosa biofilm[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2017, 33(7):723-727.
- [ 13 ] Jeon S H, Kim H J, Kong K H, et al. Effects of copper addition on the passivity and corrosion behavior of 27Cr-7Ni hyper duplex stainless steels in sulfuric acid solution[J]. *Materials Transactions*, 2015, 56(1):78-84.
- [ 14 ] 蒋一, 程满浪, 姜海洪, 等. 高强度含 N 节 Ni 奥氏体不锈钢 08Cr19Mn6Ni3Cu2N (QN1803) 的显微组织及性能[J]. *金属学报*, 2020, 56(4):642-652.  
JIANG Yi, CHENG Man-lang, JIANG Hai-hong, et al. Microstructure and properties of 08Cr19Mn6Ni3Cu2N (QN1803) high strength nitrogen alloyed low nickel austenitic stainless steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(4):642-652.
- [ 15 ] Oguzie E E, Li J, Liu Y, et al. The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(17):5028-5035.
- [ 16 ] 柳昱, 包晔峰, 宋元宁, 等. 敏化处理对 2209 双相不锈钢堆焊层点蚀行为的影响[J]. *焊接学报*, 2020, 41(9):33-38.  
LIU Yu, BAO Ye-feng, SONG Qi-ning, et al. Influence of sensitization on pitting corrosion in surfacing layer of 2209 duplex stainless steel[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2020, 41(9):33-38.
- [ 17 ] 宾远红, 黄甦, 李培芬, 等.  $\sigma$  相的消除对双相不锈钢组织和性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(16):180-183.

- BIN Yuan-hong, HUANG Shu, LI Pei-fen, et al. Effects of  $\sigma$  phase elimination on microstructure and properties of duplex stainless steel[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(16):180-183.
- [18] 张晓柏, 唐小华, 罗昌森, 等. 敏化处理对 CHS2209 双相不锈钢焊条熔敷金属晶间腐蚀的影响[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(12):191-194.
- ZHANG Xiao-bo, TANG Xiao-hua, LUO Chang-sen, et al. Effect of sensitization on intergranular corrosion of deposited metal of CHS2209 duplex stainless steel electrode[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(12):191-194.
- [19] Ressel G, Gsellmann M, Brandl D, et al. Copper and its effects on microstructure and correlated tensile properties of super duplex stainless steels[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 821:141544.
- [20] 张耀华, 刘静, 黄峰, 等. 2205 双相不锈钢中氧化物夹杂的成分和尺寸对点蚀萌生的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2018, 30(2):105-112.
- ZHANG Yao-hua, LIU Jing, HUANG Feng, et al. Effect of composition and size of oxide inclusions on pitting initiation of 2205 duplex stainless steel[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2018, 30(2):105-112.
- [21] 向红亮, 范金春, 刘东, 等. 抗菌时效处理对含 Cu 双相不锈钢组织和性能的影响 I. 富 Cu 相的微观结构及演变规律[J]. *金属学报*, 2012, 48(9):1081-1088.
- XIANG Hong-liang, FAN Jin-chun, LIU Dong, et al. Effects of antibacterial aging treatment on microstructure and properties of copper-containing duplex stainless steel I. Microstructure and evolution of copper-rich phase[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(9):1081-1088.
- [22] 王海波, 石树坤, 孙青竹. 500 °C 长期时效对 2205 不锈钢组织及韧性的影响[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(1):135-139.
- WANG Hai-bo, SHI Shu-kun, SUN Qing-zhu. Effect of long-term aging at 500 °C on microstructure and toughness of 2205 stainless steel[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2014, 35(1):135-139.
- [23] Zhang T, Han Y, Wang W, et al. Influence of aging time on microstructure and corrosion behavior of a Cu-bearing 17Cr-1Si-0.5Nb ferritic heat-resistant stainless steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters*, 2020, 33(9):1289-1301.
- [24] 沈文兴. Cu 对 6Mo 超级奥氏体不锈钢组织与性能的影响[D]. 昆明:昆明理工大学, 2018.
- SHEN Wen-xing. Effect of Cu on microstructure and properties of 6Mo super austenitic stainless steel[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [25] 韩冬, 蒋益明, 邓博, 等. 时效时间对 2101 双相不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2009, 45(8):919-923.
- HAN Dong, JIANG Yi-ming, DENG Bo, et al. Effect of aging time on electrochemical corrosion behavior of 2101 Duplex stainless steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(8):919-923.
- [26] 武栋才, 韩培德. 中温时效处理对 SAF2304 双相不锈钢耐蚀性的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2020, 40(1):51-56.
- WU Dong-cai, HAN Pei-de. Effects of moderate temperature aging treatment on corrosion resistance of SAF2304 duplex stainless steel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, 40(1):51-56.
- [27] 文超. 2205 双相不锈钢成分及 TIG 焊接工艺对焊接接头耐点蚀性能的影响研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2020.
- WEN Chao. Effects of composition and TIG self-fusion welding on pitting corrosion resistance of welded joints[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020.
- [28] 陈培红, 曹岸春, 段佳圣. 超低碳高铬高氮双相不锈钢 CD3MN 双联法冶炼工艺研究[J]. *山西冶金*, 2019, 42(4):25-26.
- CHEN Pei-hong, CAO An-chun, DUAN Jia-sheng. Study on smelting process of CD3MN ultra-low carbon high chromium and high nitrogen duplex stainless steel[J]. *Shanxi Metallurgy*, 2019, 42(4):25-26.