

UNS S32304 双相不锈钢等离子弧焊接头的组织 及其耐点蚀性能*

洪巨锋¹⁾ 谭华¹⁾ 陈林豆¹⁾ 李劲¹⁾ 李莉²⁾ 蒋益明¹⁾

1) 复旦大学材料科学系, 上海 200433

2) 复旦大学分析测试中心, 上海 200433

摘要 采用恒电位临界点蚀温度 (CPT) 法, 利用 OM, SEM, EDX 和恒电位极化技术等研究了等离子弧焊接对双相不锈钢 UNS S32304 焊接接头微观组织及其耐点蚀性能的影响. 结果表明, 焊接接头热影响区和熔合区微观组织较母材相比发生了显著变化, 两相比例严重失衡, 铁素体所占比例均大于 70%; 两区域微观组织形态发生明显变化, 且在铁素体晶粒内及两相相界面析出大量氮化物; 焊接接头的耐点蚀性能明显下降, 点蚀优先发生在高温热影响区所在的铁素体晶粒内.

关键词 双相不锈钢, 等离子弧焊, 微观组织, 点蚀

中图分类号 TG142.33, TG401 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2011)11-1445-05

MICROSTRUCTURE AND PITTING CORROSION RESISTANCE OF UNS S32304 DUPLEX STAINLESS STEELS WELDED JOINT WITH PLASMA-ARC WELDING

HONG Jufeng¹⁾, TAN Hua¹⁾, CHEN Lindou¹⁾, LI Jing¹⁾, LI Li²⁾, JIANG Yiming¹⁾

1) Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433

2) The Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433

Correspondent: JIANG Yiming, associate professor, Tel: (021)65643648, E-mail: ymjiaing@fudan.edu.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50871031, 51071049, 51131008 and 51134010), and Shanghai Principal Project of Advanced Technology Industry

Manuscript received 2011-05-17, in revised form 2011-07-07

ABSTRACT Microstructure and pitting corrosion resistance of UNS S32304 duplex stainless steels welded joint with plasma-arc welding (PAW) were studied by means of OM, SEM, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and potentiostatic electrochemical technique. The results show that the microstructures of the heat-affected zone (HAZ) and fusion zone differ from the base metal greatly, with ferrite fraction greater than 70%. Furthermore, a lot of nitrides are precipitated at the interface between ferrite and austenite phases and inside the ferrite grains. Consequently, pitting corrosion resistance of the welded joint declines obviously and pitting preferentially occurs at ferrite phase in the high temperature HAZ near the fusion line.

KEY WORDS duplex stainless steel, plasma-arc welding, microstructure, pitting corrosion

双相不锈钢是指微观组织由铁素体和奥氏体两相组成的不锈钢, 两相组织的特征使得双相不锈钢兼顾铁素体

不锈钢和奥氏体不锈钢的优点. 与铁素体不锈钢相比, 其韧性高, 脆性转变温度低, 焊接性能好, 同时保留了铁素体不锈钢导热系数大、膨胀系数小的优点; 与奥氏体不锈钢相比, 其屈服强度、耐氮化物应力腐蚀开裂能力、耐点蚀和缝隙腐蚀的能力明显较优. 由于双相不锈钢具有优良的机械性能和腐蚀性能, 因此被越来越多地应用于海洋、建筑、核电、石油、化工以及造纸等领域^[1-3].

在工业应用中, 焊接是双相不锈钢加工中不可或缺的工序. 在熔合焊接过程中, 双相不锈钢的母材在热循环过

* 国家自然科学基金项目 50871031, 51071049, 51131008 和 51134010 及上海市高新技术产业重点项目资助

收到初稿日期: 2011-05-17, 收到修改稿日期: 2011-07-07

作者简介: 洪巨峰, 男, 1987 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00314

程中将产生有害的热影响区 (HAZ) 和熔合区 (FZ) 微观组织. 在 HAZ, 尤其是靠近熔合线 (FL) 的高温热影响区, 母材在短时间内被加热到 1300 °C 以上保温约 5 s 后速冷, 在加热和保温过程中, HAZ 母材中的大部分奥氏体相转变成铁素体, 同时铁素体晶粒不断长大; 在随后的冷却过程中, 奥氏体相重新在铁素体的晶界或晶粒内部析出. 在 FZ, 母材或焊料发生熔化, 之后完全凝固为组织均匀的铁素体, 在后续的冷却过程中通过固相变析出奥氏体. 由于焊接过程是一个快速冷却的过程, 因此, HAZ 和 FZ 中铁素体向奥氏体的转变受到抑制, 较常规冷却形成的奥氏体含量减少, 这一不平衡的微观组织将直接导致合金的腐蚀性能 (如点蚀抗力) 及机械性能 (如冲击韧性) 严重下降^[4-7]. 另外, 焊接过程中在 HAZ 和 FZ 可能析出的碳化物, σ 相, χ 相, Cr 的氮化物和二次奥氏体等二次相也同样会严重影响双相钢的耐腐蚀性能及机械性能^[8-13]. 这些有害的析出相的形成主要是由于焊接过程中瞬时高温及焊接接头处较大的温度梯度导致的. 为了使焊接后铁素体/奥氏体两相的比例达到平衡, 往往需要高的热输入, 然而, 高的热输入将导致慢的冷却速率, 冷却过程中, 合金长时间处于 600 °C 以上温度将可能导致金属间化合物 σ 相和 χ 相的析出, 尤其是对于高合金含量的超级双相不锈钢而言更加明显^[8,10]. 由于铁素体内 N 的溶解度随温度下降而迅速减少, 研究^[4,6] 证明了在双相钢焊接过程中存在 Cr 的氮化物析出的可能性. Ramirez 等^[14] 对不同的双相钢进行了焊接过程的热模拟, 继而对 Cr₂N 以及它与二次奥氏体之间的关系进行了研究, 结果表明, 经过 1350 °C 淬火后富 Cr 氮化物在铁素体内及 α/γ 相界析出, 由于氮化物与奥氏体相界面的低界面能导致二次奥氏体相倾向于在氮化物与奥氏体相界面形成. 二次奥氏体相 γ_2 中的 Cr, Mo 和 N 含量比原始奥氏体少, 它主要在焊后微观组织的再次热循环过程中形成, 如多道焊或焊后热处理^[13].

双相不锈钢焊接常用的等离子弧焊能在小范围内提供很高的能量, 具有高的焊接速率和熔池深宽比, 从而可限制 HAZ 的尺寸; 等离子弧能量密度大, 弧柱温度高, 穿透能力强, 10—12 mm 厚度钢材可不开坡口, 能一次焊透双面成形, 焊接速度快, 生产效率高, 应力变形小^[15-17]. 但等离子弧焊对双相不锈钢组织和耐蚀性能的影响的研究目前鲜有报道.

本文采用无填料等离子弧焊对双相不锈钢 UNS S32304 进行焊接后, 采用光学显微镜 (OM) 和扫描电镜 (SEM) 观察焊接接头的微观组织, 同时采用恒电位临界点蚀温度 (critical pitting temperature, CPT) 法研究焊接前后试样耐点蚀性能的变化, 确定焊接接头耐蚀性最弱区域, 进一步分析点蚀性能变化与合金成分在两相中的分布的关系.

1 实验方法

实验用材料为厚 4 mm 的 2304 (UNS S32304) 双相不锈钢板, 其化学成分 (质量分数, %) 为: Cr 23.23, Mo 0.42, Ni 4.8, Mn 1.49, Cu 0.3, N 0.12, C 0.016, Si 0.38, S 0.001, P 0.025, Fe 余量. UNS S32304 双相不锈钢经热轧后在 1040 °C 固溶处理 4 min 后的屈服强度为 610 MPa, 拉伸强度为 655 MPa, 拉伸延伸率为 26%.

采用无填料等离子体弧焊对 UNS S32304 双相不锈钢进行焊接, 焊接电流 165 A, 喷嘴直径 3.2 mm, 焊接速率 3.0 cm/min, 等离子气为流量为 4.8 L/min 的 Ar-2% H₂ 混合气, 保护气和背底气体均为 Ar, 流量分别为 15 和 20 L/min.

电化学测试在 PAR-STAT 2273 电化学工作站上进行, 采用标准的三电极体系, 辅助电极为 Pt, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 工作电极为焊接接头材料 (包括 FZ 和 HAZ). 在电化学实验前, 先将试样依次用 1000 和 1500 号砂纸打磨后再抛光, 用酒精擦洗并用清水洗涤后吹干备用, 为了防止在测试过程中出现缝隙腐蚀, 按文献 [18] 中的方法对试样进行了处理. 试样的耐点蚀性能通过其在 1 mol/L 的 NaCl 溶液中的 CPT 来评价, 定义阳极电流密度为 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所对应的温度为 CPT^[19]. 首先将工作电极浸入 1 mol/L NaCl 溶液中, 在 -0.9 V 的电位下阴极极化 5 min, 以还原工作电极表面的氧化物; 待试样在自腐蚀电位下稳定 10 min 后, 将工作电极在 750 mV 恒电位下阳极极化, 同时将溶液以 (1±0.3) °C/min 的速率升温, 记录阳极电流密度-温度曲线, 当阳极电流密度上升至 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 继续实验 1 min 后停止. 实验前及实验过程中持续向溶液中通高纯 N₂ 除 O₂. 对同一个试样, 至少重复 3 次实验, 取 CPT 的平均值作为实验结果.

采用 OM 和 Phillips XL30 FEG 型 SEM 观察试样的微观组织形貌. 在 30% KOH (质量分数) 溶液中用 2 V 电压对试样进行电化学腐蚀 15 s 后, 用 OM 观察双相钢中的铁素体相和奥氏体相. 将试样浸入 10% (体积分数) 的草酸溶液中用 7 V 电压电化学腐蚀 30 s 后, 用 SEM 观察 Cr 的氮化物^[20]. 采用 X 射线能谱仪 (EDX) 测量 Cr, Mo 和 Ni 的含量. 用 Fischer Feritscope MP3-FE 铁素体仪测定焊接接头 FZ, HAZ 和母材中的铁素体相含量 (体积分数).

2 实验结果与讨论

2.1 微观组织形貌

图 1 给出了经等离子弧焊后 2304 双相不锈钢不同区域的微观组织形貌. 可见, 母材微观组织由白色的奥氏体和颜色相对较深的铁素体两相组成, 两相晶粒都沿热轧

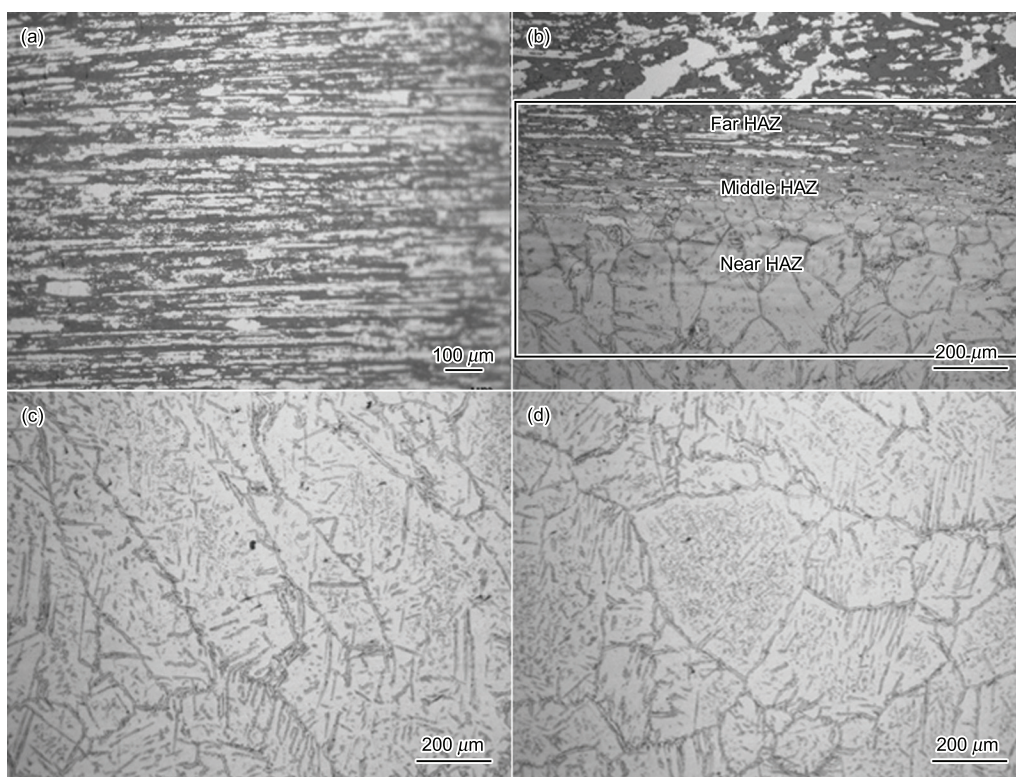


图 1 2304 双相不锈钢 PAW 接头不同区域的微观组织

Fig.1 Microstructures of different zones of DSS 2304 PAW welded joint

(a) base metal (b) HAZ (c) FZ near the fusion line (d) centre of the FZ

方向生长,形成长条形的树枝状晶粒(图 2a);HAZ 宽度为 500—600 μm ,如图 2b 中方框所示,根据 FL 与 HAZ 之间的距离,可将 HAZ 分为远 HAZ、中 HAZ 和近 HAZ 三部分,它们在焊接过程中经历的热循环过程(峰值温度,持续时间,加热和冷却速率)不同,因而微观组织不同,近 HAZ 由于最靠近 FL,其峰值温度最高,当达到峰值温度时,该区域全部转化为铁素体,同时铁素体晶粒不断长大,在冷却过程中,奥氏体重新在铁素体的晶界或晶粒内析出;在 FL 附近的 FZ,晶体发生取向生长,形成柱状铁素体晶粒,而在 FZ 中心区域,则形成等轴铁素体晶粒,另外,还可发现,在 FZ 中存在铁素体晶界形成的晶界奥氏体(GBA),由晶界奥氏体向铁素体晶粒内呈树枝状生长的 Widmanstätten 奥氏体(WA)以及在铁素体晶粒内部形成的晶粒内奥氏体(IGA)3 种以不同的形式从铁素体相中析出的奥氏体(图 2c 和 d).2304 双相不锈钢焊接接头 FZ,HAZ 和母材的平均铁素体含量分别为 76.0%,68.9% 和 47.7%,可见,在 FZ 和 HAZ,铁素体的含量明显偏高,尤其是在 FZ,铁素体含量达到了 76%,母材中两相含量相对较平衡,铁素体的含量为 47.7%.

2.2 耐点蚀性能

图 2 示出了 2304 双相不锈钢母材及焊接接头的恒电位极化曲线.可见,母材 CPT(对应电流密度为 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)为 $33 \text{ }^\circ\text{C}$,而焊接接头的 CPT 为 $23 \text{ }^\circ\text{C}$,表

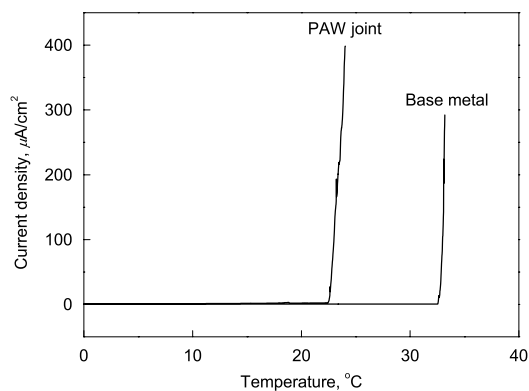


图 2 母材及焊接接头的恒电位极化曲线

Fig.2 Potentiostatic polarization curves of the as-received DSS 2304 and PAW joint (potential is 750 mV, solution is 1 mol/L NaCl, heating rate is $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

明材料经过 PAW 焊接后耐腐蚀性能明显下降.为了对焊接后点蚀进行深入的研究,采用 SEM 观察了近 HAZ 中的点蚀形貌,结果如图 3 所示.在图 3a 所示的铁素体晶粒内中可以看到一个直径大约为 $100 \mu\text{m}$ 的稳态点蚀坑,同时还可见一些亚稳态点蚀坑;由图 3b 所示的稳态点蚀坑放大像可以看到,在点蚀发生处,铁素体全部发生溶解,只留下条状的奥氏体,说明在近 HAZ 中,奥氏体具有比铁素体更好的耐点蚀性能.

图 4 给出了一些典型亚稳态点蚀的形貌. 从图中可以发现, 有两类典型的亚稳态点蚀, 一类是形成于铁素体晶粒内部的亚稳态点蚀 (图 4a), 另一类则形成于两相的相界面处, 与文献 [21] 中报道的结果一致.

2.3 稳态点蚀与局部化学组成的关系

双相不锈钢的腐蚀性能与其化学组成有关, 通常用点

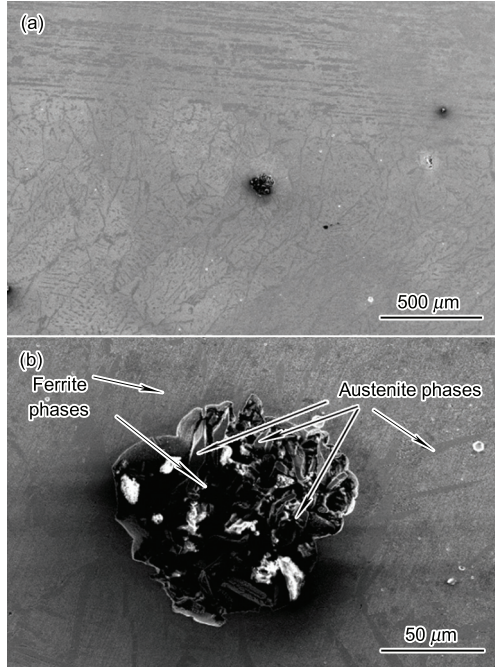


图 3 近熔合线 HAZ 中的稳态点蚀形貌
Fig.3 Morphology of stable pits in HAZ near fusion line (a) and its magnified image (b)

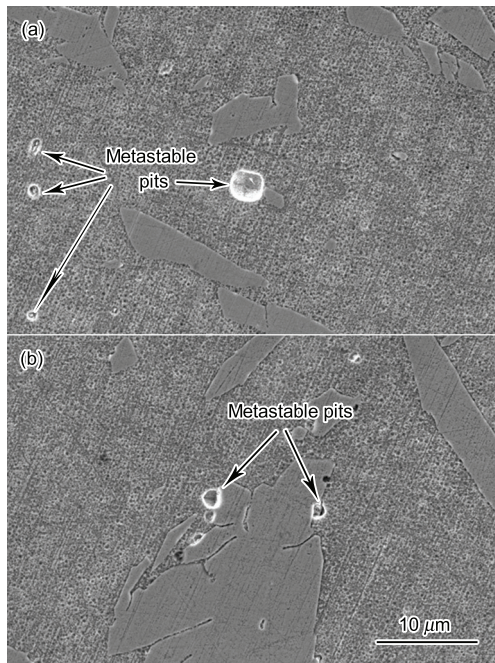


图 4 亚稳态点蚀形貌

Fig.4 Morphologies of metastable pits in ferrite (a) and at the boundary between ferrite and austenite (b)

蚀当量 $C_{pre} = C_{Cr} + 3.3C_{Mo} + 20C_N$ (C_{Cr} , C_{Mo} 和 C_N 分别为 Cr, Mo 和 N 的质量分数, %) 来表示合金成分对点蚀性能的影响. 由于合金元素在两相中的分布不同, 铁素体相富 Cr 和 Mo, 奥氏体相则富 Ni 和 N, 因此铁素体和奥氏体相的 C_{pre} 一般不同, 整个双相不锈钢的耐蚀性由 C_{pre} 值较低的一相所决定 [19,22,23]. 表 1 给出了 2304 双相不锈钢焊接接头不同区域奥氏体和铁素体中合金元素含量的 EDX 结果. 由于 EDX 对 N 测量的灵敏度低, 因此, 本文在不考虑 N 含量的前提下对合金元素含量与材料的耐点蚀性能的关系作定性分析. 由表 1 可知, 在 FZ 和 HAZ 中, 由于材料的升温 and 冷却速率都非常快, Cr, Ni 和 Mo 在这些区域中的分配没有达到平衡 (与母材比较), Cr 和 Mo 在奥氏体相中含量较高, 而且 N 在奥氏体中的溶解度也高于铁素体, 因此, 由 C_{pre} 可知, 焊接接头中的奥氏体相具有比铁素体相更好的耐点蚀性能, 与文献 [24] 的结果相同. 此外, 比较 FZ 和 HAZ 的铁素体中 Cr 和 Mo 的含量, 可以推断 FZ 比 HAZ 具有更高的耐点蚀性能.

2.4 Cr 的氮化物

在经济型双相不锈钢中, 添加 Mn 和 N 代替 Ni 来稳定奥氏体相, 其中 N 含量的增加一方面能够提高双相不锈钢的强度, 另一方面还能提高不锈钢的耐腐蚀性能. 然而, N 的增加将可能导致焊接过程中在 HAZ 和 FZ 中析出氮化物 [4,6,25].

由于在 30%NaOH 溶液中电化学腐蚀不能观察到氮化物的析出 (图 2a—d), 因此选择经 10% 的草酸溶液中进行电化学腐蚀后用 SEM 观察, 结果如图 5 所示. 从母材的 SEM 像中可以清晰地观察到晶界形貌, 没有明显的点蚀或选择性溶解 (图 5a), 表明不存在析出的氮化物; 而从 HAZ 的 SEM 像中可以清晰地观察到在铁素体晶粒内和铁素体/奥氏体相界面处存在大量点蚀坑 (图 5b), 表明在这些位置存在氮化物的析出. 对比亚稳态点蚀形貌图 (图 4), 可以发现亚稳态点蚀和氮化物析出的位置存在相似之处, 可以推断亚稳态点蚀可能萌生于这些氮化物析出相 [6,26].

表 1 2304 双相不锈钢焊接接头不同区域奥氏体和铁素体中合金元素的含量

Table 1 Alloying element concentrations in austenite and ferrite in DSS 2304 welded joint

		(mass fraction, %)				
Position	Phase	Cr	Mo	Ni	Mn	Si
FZ	Austenite	22.65	0.37	4.89	1.55	0.45
	Ferrite	23.42	0.43	4.77	1.35	0.31
HAZ near fusion line	Austenite	23.08	0.39	5.45	1.50	0.38
	Ferrite	23.30	0.40	4.54	1.36	0.36
Base metal	Austenite	21.69	0.34	5.59	1.61	0.44
	Ferrite	24.89	0.45	3.99	1.32	0.36

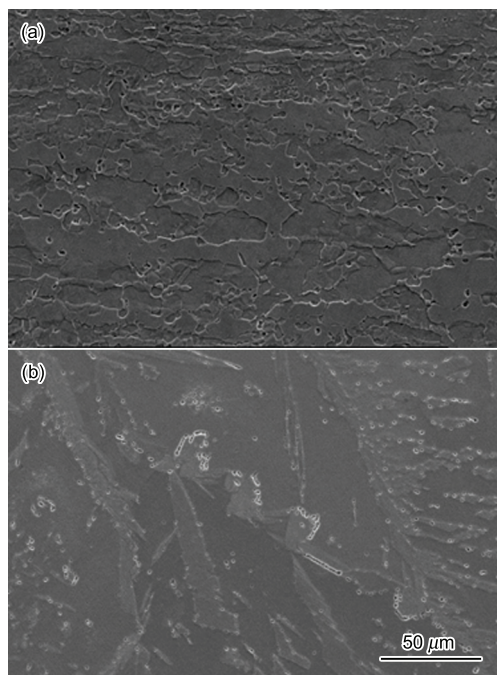


图 5 经草酸腐蚀的母材和 HAZ 的 SEM 像

Fig.5 SEM images of base metal (a) and HAZ (b) after oxalic acid etching

3 结论

(1) UNS S32304 双相不锈钢等离子弧焊接 (PAW) 接头的微观组织与母材相比发生了很大变化, 在热影响区 (HAZ) 和熔合区 (FZ) 铁素体含量超过了 70%, 微观组织比例严重失衡, 同时, 铁素体晶粒变粗大, 在铁素体晶界和铁素体内部有细小奥氏体相形成。

(2) 由于 PAW 焊接是一个快速冷却过程, 合金元素 Cr, Mo 和 Ni 等来不及扩散, 合金元素在焊接接头的两相中含量差异不大, 不存在富集现象。

(3) 焊接接头恒电位临界点蚀温度 (CPT) 为 23 °C, 而母材的 CPT 为 33 °C, 说明 PAW 焊接使双相不锈钢的耐点蚀性能明显恶化, 在靠近熔合线的 HAZ 中, 稳态点蚀优先发生在铁素体晶粒内, 亚稳态点蚀则在铁素体与奥氏体晶界或铁素体晶粒内形核。

参考文献

[1] Cvijovic Z, Radenkovic G. *Corros Sci*, 2006; 48: 3887
 [2] Liou R Y, Hsieh R I, Tsai W T. *Corros Sci*, 2002; 44: 2841

[3] Xu J L, Deng B, Sun T, Li J, Jiang Y M. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 380
 (徐菊良, 邓博, 孙涛, 李劲, 蒋益明. 金属学报, 2010; 46: 380)
 [4] Gooch T G. In: Lula ed., *Duplex Stainless Steels*. Metals Park, Ohio: ASM, 1983: 573
 [5] Baeslack III W A, Lippold J C, Nelson D E. *Weld J*, 1986; 66: 241
 [6] Ogawa T, Koseki T. *Weld J*, 1989; 68: 181
 [7] Sridhar N, Flasche L H, Kolts J. *Mater Perform*, 1984; 23: 52
 [8] Capello E, Chiarello P, Previtali B, Vedani M. *Mater Sci Eng*, 2003; A351: 334
 [9] Deng B, Wang Z Y, Jiang Y M, Sun T, Xu J L, Li J. *Corros Sci*, 2009; 51: 2969
 [10] Nowacki J, Lukojc A. *Mater Charact*, 2006; 56: 436
 [11] Sathirchinda M, Pettersson R, Wessman S, Pan J S. *Corros Sci*, 2010; 52: 179
 [12] Nilsson J O, Huhtala T, Jonsson P, Karlsson L, Wilson A. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 2196
 [13] Garzon C M, Ramirez A J. *Acta Mater*, 2006; 54: 3321
 [14] Ramirez A J, Lippold J C, Brandi S D. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 1575
 [15] Craig E. *Weld J*, 1988; 67: 19
 [16] Wang Y, Chen Q. *J Mater Process Technol*, 2002; 120: 270
 [17] Urena A, Otero E, Utrilla M V, Múnez C J. *J Mater Process Technol*, 2007; 182: 624
 [18] Deng B, Jiang Y M, Liao J X, Hao Y W, Zhong C, Li J. *Appl Surf Sci*, 2007; 253: 7369
 [19] Tan H, Jiang Y M, Deng B, Sun T, Xu J L, Li J. *Mater Charact*, 2009; 60: 1049
 [20] Tavares S S M, Scandian C, Pardal J M, Luz T S, Silva F J. *Eng Fail Anal*, 2010; 17: 1500
 [21] Liou H Y, Hsieh R I, Tsai W T. *Mater Chem Phys*, 2002; 74: 33
 [22] Weber L, Uggowitzer P J. *Mater Sci Eng*, 1998; A242: 222
 [23] Perren R A, Suter T A, Uggowitzer P J, Weber L, Magdowski R, Böhni H, Speidel M O. *Corros Sci*, 2001; 43: 707
 [24] Kordatos J D, Fournalis G, Papadimitriou G. *Scr Mater*, 2001; 44: 401
 [25] Cervo R, Ferro P, Tiziani A, Zuzzi F. *J Mater Sci*, 2010; 45: 4378
 [26] Ha H Y, Kwon H S. *Electrochim Acta*, 2007; 52: 2175