固溶处理对Cr-Ni-Co-Mo马氏体时效不锈钢显微组织及耐腐蚀性能的影响

杨佳伟[1] 周德凯[1] 赵利媛[1] 王天宇[1] 李小琳[1] 杨洪波[2] 王海丰[1]

1 西北工业大学 材料学院 凝固技术全国重点实验室 西安 710072
2 西安建筑科技大学 冶金工程学院 西安 710055

摘 要 为了提高Cr-Ni-Co-Mo马氏体时效不锈钢的耐腐蚀性能，本工作设计了高温固溶+时效(HS)、低温固溶+时效(LS)和循环固溶+时效(CLS) 3种热处理工艺，研究了固溶处理方式对马氏体时效不锈钢晶粒尺寸、逆转变奥氏体体积分数的影响，并探究特征组织对马氏体时效不锈钢在3.5%NaCl (质量分数)溶液中的耐腐蚀性能的影响。结果表明，相比于高温固溶处理，低温固溶处理显著细化了马氏体板条块的尺寸(2.1 μm→943 nm)，逆转变奥氏体体积分数增加至7.8%。循环固溶处理通过引入高密度位错和残余奥氏体，为时效过程中逆转变奥氏体的形成提供了形核位点和元素扩散通道，逆转变奥氏体体积分数提高至33%。周期浸润腐蚀实验表明，晶粒细化和逆转变奥氏体体积分数的增加显著提高了材料的耐腐蚀性能。晶粒细化通过增加晶界密度，促进表面钝化膜的形成，降低材料的晶间腐蚀敏感度。逆转变奥氏体通过增加钝化膜的稳定性和厚度，提高点蚀区的电荷转移电阻，显著增强了材料在含Cl^-环境中的抗点蚀能力。

关键词 马氏体时效不锈钢，晶粒细化，逆转变奥氏体，耐腐蚀机理
中图分类号 TG142.24 **文章编号** 0412-1961(2025)11-1715-12

Effect of Solution Treatment on Microstructure and Corrosion Resistance of Cr–Ni–Co–Mo Maraging Stainless Steel

YANG Jiawei [1], ZHOU Dekai [1], ZHAO Liyuan [1], WANG Tianyu [1], LI Xiaolin [1], YANG Hongbo [2], WANG Haifeng [1]

1 State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

2 School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

Correspondent: LI Xiaolin, associate professor, Tel: 13386873464, E-mail: xiaolinli@nwpu.edu.cn
WANG Haifeng, professor, Tel: (029)88460311, E-mail: haifengw81@nwpu.edu.cn

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2022YFB3705300), National Natural Science Foundation of China (Nos.52374403, U23A20613, 52004224), Research Found of the State Key Laboratory of Solidification Processing (No.2021-TS-10), Graduate Innovation Ability Cultivation Fund of Northwestern Polytechnical University (No.PF2025040), and Research Fund of the Analytical & Testing Center (No.2023-T-009)

资助项目 国家重点研发计划项目No.2022YFB3705300，国家自然科学基金项目Nos.52374403、U23A20613和52004224，凝固技术全国重点实验室项目No.2021-TS-10，西北工业大学研究生创新能力培育基金项目No.PF2025040，及分析测试中心研究基金项目No.2023-T-009

收稿日期 2025-03-04 **定稿日期** 2025-04-11

作者简介 杨佳伟，男，2001年生，硕士生

通讯作者 李小琳，xiaolinli@nwpu.edu.cn，主要从事极端服役环境材料成分设计、组织调控及强韧化和腐蚀机理研究
王海丰，haifengw81@nwpu.edu.cn，主要从事亚稳金属材料相变理论及金属材料开发应用研究

DOI 10.11900/0412.1961.2025.00062

Manuscript received 2025-03-04, in revised form 2025-04-11

ABSTRACT Maraging stainless steel has extensive applications in aerospace, marine, and other demanding fields because of its high strength. However, its susceptibility to pitting corrosion in Cl^--containing environments considerably limits its practical applications under corrosive conditions. This study investigates the effects of three solution treatments—high temperature solution (HS), low temperature solution (LS), and cyclic low temperature solution (CLS)—on grain size and reversed austenite formation in Cr-Ni-Co-Mo maraging stainless steel. Furthermore, it explores the relationship between its microstructure and corrosion resistance in a 3.5%NaCl (mass fraction) solution. The results revealed that the LS treatment refines the martensite block size from 2.1 μm to 943 nm and increases the reversed austenite content from 1.9% to 7.8% compared with the HS treatment. The CLS treatment introduces a high density of dislocations and retained austenite, which provide favorable nucleation sites and diffusion pathways for elemental redistribution during aging, thereby leading to a substantial increase in reversed austenite content to 33%. Cyclic infiltration corrosion tests and electrochemical measurements confirm that grain refinement and the enhanced reversed austenite content considerably improve the corrosion resistance. Grain refinement increases the density of grain boundaries, facilitates the formation of a passivation film on the surface and reduces susceptibility to intergranular corrosion. Compared with LS-treated steel, CLS-treated steel exhibits a 109 mV_{SCE} increase in corrosion potential, an 86.25 μA/cm^2 decrease in corrosion current density, and a 26.82 mV_{SCE} increase in pitting potential. As the reversed austenite content increases, the total resistance of solution and the passivation film thickness increase, thereby improving the stability and protective performance of the passivation film. Concurrently, pitting charge transfer resistance increases, which improves resistance to pitting corrosion.

KEYWORDS maraging stainless steel, grain refinement, reversed austenite, corrosion resistance mechanism

马氏体时效不锈钢是一类高强度低碳钢，广泛应用于航空航天、汽车工业、海洋及船舶等领域[1,2]。Cr-Ni-Co-Mo 马氏体时效不锈钢是在析出强化型马氏体时效不锈钢基础上通过增加 Co、Mo 和 Si 等元素含量，并降低 Ti 元素含量而发展起来的固溶强化型马氏体时效不锈钢，其室温屈服强度可以达到 1100~1300 MPa。同时，以固溶强化代替析出强化，在保证高强度的同时避免析出相作为裂纹源损伤材料的韧性。然而，与高强度低合金(HSLA)钢相比，马氏体时效不锈钢的组织演化复杂且在实际服役环境中易发生晶间腐蚀或点蚀[3,4]。因此，合理地设计热处理工艺，调控马氏体时效不锈钢多级组织形态，阐明显微组织与耐腐蚀性能间的内在关联，对于其在恶劣环境下的长期服役具有重要意义。

影响金属材料耐腐蚀性能的因素包括：(1) 合金元素的种类及含量，如添加 Cr、Mo、Al 等元素有助于提高表面钝化膜的致密性和稳定性，提高对基体的保护作用[5~7]；(2) 晶粒尺寸，晶界可作为离子运动的快速通道，加速钝化膜的形成[8,9]或促进晶间腐蚀的发生[10]；(3) 物相组成，如析出相周围形成贫 Cr 或 Mo 区，导致材料的选择性腐蚀[11]。为改善马氏体时效不锈钢的耐腐蚀性能，研究人员[12~14]针对组织演变与耐腐蚀性能的关系展开了广泛研究，发现晶粒细化和逆转变奥氏体的引入可提高马氏体时效不锈钢的抗 Cl^- 侵蚀能力。Zhang 等[12]通过添加 Co 元素使得马氏体时效不锈钢的原始奥氏体晶粒尺寸降低 1/2，马氏体板条块尺寸细化至纳米级，自腐蚀电流降低(2.47 μA→2.01 μA)，点蚀电位提高(0.12 V→0.27 V)。Wang 等[13]研究了两步时效处理对 13Cr 马氏体时效不锈钢逆转变奥氏体体积分数及耐 Cl^- 腐蚀性能的影响，发现随逆转变奥氏体体积分数的增加，材料的抗点蚀能力提高。Song 等[15]研究了时效温度对 6Cr13 马氏体时效不锈钢逆转变奥氏体稳定性及耐腐蚀性能的影响，发现耐腐蚀性能与逆转变奥氏体稳定性呈正相关。然而，这种通过增加时效时间或提高时效温度来提高逆转变奥氏体体积分数的方法往往会引起组织软化，导致材料强度降低[16]。

固溶处理作为马氏体时效不锈钢的关键工艺，能够直接影响原始奥氏体的晶粒尺寸、位错密度及逆转变奥氏体形成能力等。邱旭扬帆等[17]研究了固溶温度对 Cr-Ni-Mo-Ti 马氏体时效不锈钢晶粒尺寸的影响，发现当固溶温度高于再结晶温度时，晶粒尺寸增大，基体内位错密度降低，时效后逆转变奥氏体体积分数降低。Zhang 等[18]采用低温两步固溶工艺在析出强化型马氏体时效不锈钢(00Cr12Ni10MoTi)中引入了 50% (体积分数)的逆转变奥氏体，发现两步固溶处理后的残余奥氏体可作为时效过程中逆转变奥氏体的形核位点，加速了逆转变奥氏体的生成。

Leem 等[19]指出，逆转变奥氏体的形成由 Ni 元素的扩散控制，Ni 的富集为逆转变奥氏体形核和长大提供驱动力。此外，相关研究[20,21]表明，高密度位错可以提供短程扩散通道，加速元素配分。因此，通过在马氏体时效不锈钢基体中引入高密度位错可加速时效过程中逆转变奥氏体的形成。近期，循环固溶处理因其独特的“相变-缺陷累积”效应受到关注[22,23]，通过多周期相变可调控基体缺陷密度与元素扩散行为，为逆转变奥氏体的形成提供动力学条件，但相关机制及其对耐腐蚀性能的影响规律仍不明确。

本工作以 Cr-Ni-Co-Mo 马氏体时效不锈钢为对象，研究了固溶处理工艺对时效后晶粒尺寸、逆转变奥氏体的体积分数及其形成机制的影响，探究了具有不同特征组织的马氏体时效不锈钢的抗 Cl^- 腐蚀性能，揭示了逆转变奥氏体与钝化膜稳定性和保护性的关联性，以期为开发具有高耐腐蚀性能的马氏体时效不锈钢提供理论依据和工艺指导。

1 实验方法

采用电渣重熔+真空自耗工艺制备 Cr-Ni-Co-Mo 马氏体时效不锈钢，其化学成分(质量分数，%)为：Cr 10.75，Ni 8.09，Co 6.64，Mo 2.99，Mn 0.21，Si 0.26，C 0.023，Fe 余量。采用 Thermo-Calc 软件的 TCFE 9 数据库计算马氏体时效不锈钢的平衡态相图，如图 1a 所示。当温度为 675 ℃时，平衡相图中开始出现马氏体相。继续降温至 500 ℃时，奥氏体体积分数约为 17%。主要析出相(即 Laves 相)的开始形成温度为 800 ℃，其体积分数在 500 ℃时可达 5%。在 Ar 气氛下采用 Linseis L78/RITA 膨胀计进行热膨胀分析，如图 1b 所示。奥氏体化开始温度(A_{c1})和奥氏体化完成温度(A_{c3})分别为 584 和 746 ℃，马氏体转变开始温度(M_s)为 118 ℃。如图 1c 和 d 所示，根据上述计算结果，设计了 3 种不同固溶处理的工艺路线。高温固溶处理工艺为：1000 ℃、2 h、水冷 + 500 ℃、8 h，制备出的试样命名为 HS 试样；低温固溶处理工艺为：750 ℃、2 h、水冷 + 500 ℃、8 h，命名为 LS 试样；循环固溶处理工艺为：750 ℃保温 0.5 h 后淬火，循环 4 次，随后在 500 ℃时效 8 h，命名为 CLS 试样。只进行低温固溶和循环固溶而不进行时效的试样分别命名为 LST 和 CLST 试样。

采用 D8 X 射线衍射仪(XRD)分析试样的相组成，扫描角度(2θ)为 40°~110°，扫描速率为 2°/min，靶材为 CoK_α (波长 λ = 1.79021 × 10^{-1} nm)。使用高氯酸酒精溶液(体积比 $HClO_3$∶CH_3CH_2OH = 1∶7)对电子背散射衍射(EBSD)试样进行电解抛光以去除表面应力。采用配有 EBSD 系统的 Helios G4 CX 扫描电子显微镜(SEM)表征试样的微观组织形貌，电压为

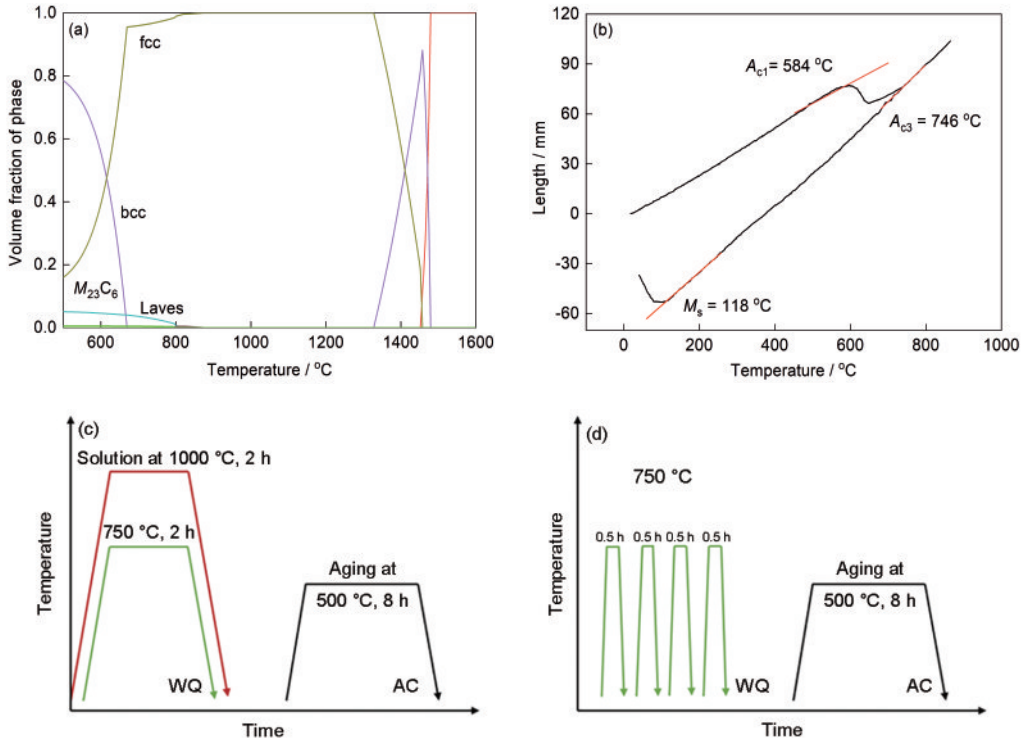


图 1 马氏体时效不锈钢的平衡相图、热膨胀曲线及热处理工艺流程示意图

Fig.1 Equilibrium phase diagram (a), thermal expansion curves (b), and schematics of high/low temperature (c) and cyclic (d) heat treatment processes of maraging stainless steel (A_{c1}—austenitizing start temperature, A_{c3}—austenitizing completion temperature, M_s—martensite transformation start temperature, WQ—water quenching, AC—air cooling)

20 kV，加速电流为5.5 nA，步长为0.10 μm，识别率至少为85%。采用Aztec Crystal软件处理EBSD数据。采用配有能谱仪(EDS)的F200X透射电子显微镜(TEM)表征马氏体基体的形态、奥氏体分布和成分等。TEM试样制备过程为：通过机械研磨将试样减薄至50 μm，随后采用Struers双喷抛光机进行电解双喷，电解液为9% (体积分数)高氯酸酒精溶液，电压为38 V，温度为–20 ℃。

周期浸润实验的试样尺寸为20 mm × 10 mm × 2 mm，电化学腐蚀实验的试样尺寸为直径15 mm、厚度2 mm。采用FL-65周期浸润腐蚀试验机进行周期浸润实验，温度为50 ℃，空气湿度70%，浸润溶液为3.5%NaCl (质量分数)溶液，每周次循环1 h (其中浸润时间12 min，烘干时间48 min)。采用IVIUN.C.EIS电化学工作站进行电化学腐蚀实验，采用三电极测试方法进行电化学性能测试，其中工作电极为电极支撑体，有效工作面积为1 cm^2，参比电极为KCl电极，对电极为铂片电极，电解液为3.5%NaCl溶液。首先监测试样浸泡3600 s后的开路电位(OCP)，待OCP趋于稳定后进行电化学阻抗谱(EIS)测试。动电位极化曲线测试参数为：扫描起始电位–0.3 V (阴极)，扫描速率0.2 mV/s，电流密度达到1 mA/cm^2时终止测试。

2 实验结果与分析

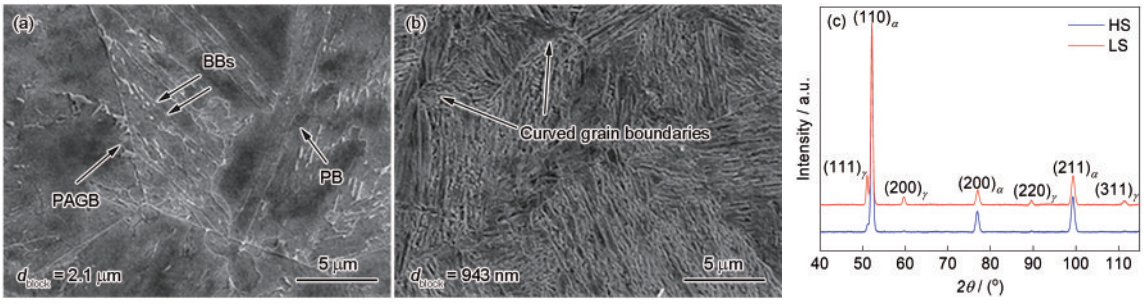
2.1 固溶温度对显微组织的影响

图2a和b分别为HS和LS试样的显微组织。由图可知，时效后的马氏体基体由原始奥氏体晶界、马氏体板条束和马氏体板条块的多级结构组成，2种试样的马氏体板条块尺寸(d_{block})分别为2.1 μm和943 nm。HS试样中的原始奥氏体晶界具有“笔直”形貌，这表明在高温固溶处理(1000 ℃)过程中试样发生了再结晶及晶粒长大，因此冷却后马氏体板条块尺寸较大；而在低温固溶处理(750 ℃)过程中，试样通过剪切逆相变形成奥氏体(马氏体$\alpha\rightarrow\gamma$)，未发生再结晶，晶界仍保持锻造态的“弯曲”特征，因此马氏体板条块尺寸保持为纳米级。图2c为2种试样的XRD谱。LS试样中出现了明显的奥氏体峰，奥氏体体积分数可根据式(1)计算[24]：

$$f_\gamma / f_\alpha = \frac{1}{n_\gamma}\sum_0^{n_\gamma}\frac{I_\gamma}{R_\gamma} \Big/ \frac{1}{n_\alpha}\sum_0^{n_\alpha}\frac{I_\alpha}{R_\alpha} \tag{1}$$

式中，f_γ和f_α分别为逆转变奥氏体体积分数和马氏体体积分数；n_γ和n_α分别为奥氏体和马氏体衍射峰数量；I_γ和I_α分别为奥氏体峰和马氏体峰的衍射强度；R_γ和R_α分别为奥氏体和马氏体衍射峰的对强度参数，$(111)_\gamma$、$(200)_\gamma$、$(220)_\gamma$、$(110)_\alpha$、$(200)_\alpha$和$(211)_\alpha$衍射峰的对强度参数分别为1196.8、566.7、326.7、1628、251.4和457.9。计算结果表明，HS和LS试样的f_γ分别为1.9%和7.8%，均低于10%，可见仅进行一次固溶处理的试样在时效过程中的奥氏体逆转变回复速率较慢。

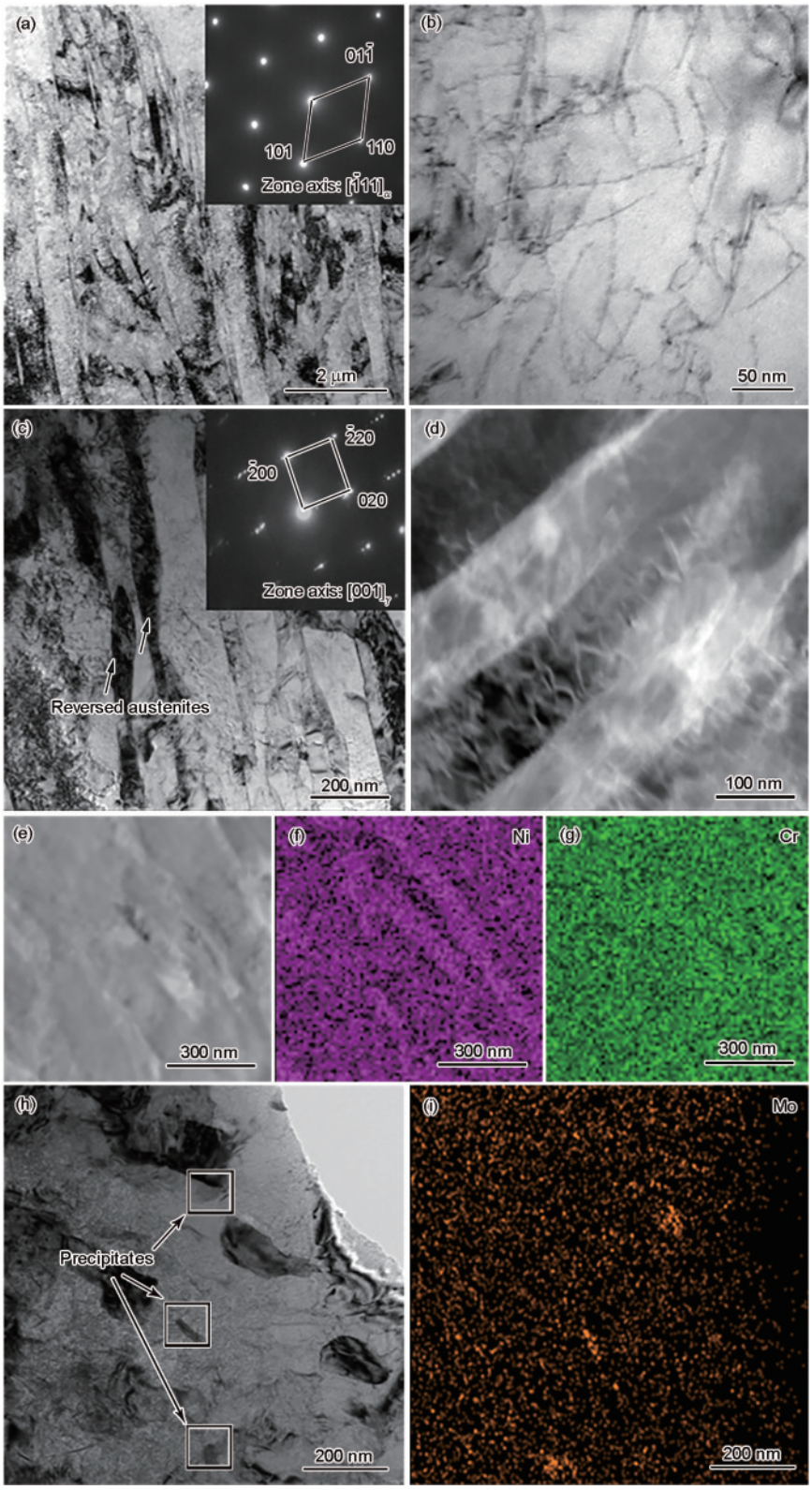
图3为HS和LS试样的TEM分析结果。HS和LS试样中均可观察到典型的板条马氏体(图3a和c)。在垂直于板条长度方向对马氏体板条宽度进行测量，HS和LS试样马氏体板条宽度分别约为(326 ± 20)和(130 ± 15) nm，与图2a和b中马氏体板条块尺寸变化趋势一致。不同温度固溶处理后试样中位错的分布状态不同，HS试样中位错在高温(1000 ℃)下能快速滑移或攀移，当不同方向和类型的位错相遇时，形成了大量的位错缠结(图3b)；LS试样中位错具有弥散、杂乱的分布状态(图3d)。LS试样中逆转变奥氏体主要分布在马氏体板条间，Ni元素在奥氏体与马氏体板条间呈非均匀分布(图3e~g)，这是由于时效过程中Ni元素向板条界扩散，随Ni含量增加，逆转变奥氏体的稳定性增加，冷却到室温后得以保留[19]。此外，从图3h和i[25]中可观察到少量椭球状



Color online

图2 高温固溶+时效(HS)和低温固溶+时效(LS)试样的SEM像和XRD谱

Fig.2 SEM images of HS (a) and LS (b) samples and corresponding XRD spectra (c) (HS—high temperature solution + aging, LS—low temperature solution + aging, PAGB—prior austenite grain boundary, PB—packet boundary, BB—block boundary, d_{block}—block size of martensite lath)



Color online

图 3 HS、LS 试样及 Cr-Ni-Co-Mo 马氏体不锈钢[25]的 TEM 分析

Fig.3 TEM analyses of HS (a, b) and LS (c−g) samples and Cr−Ni−Co−Mo maraging stainless steel[25] (h, i)

(a, c) bright field (BF) TEM images and selected area electron diffraction (SAED) patterns (insets)

(b, d) details of dislocation distributions

(e−g) high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image (e) and corresponding EDS elemental maps (f, g)

(h, i) BF image (h) and corresponding EDS elemental map (i) of precipitates[25]

富Mo析出相，这主要是由于实验材料为固溶强化型马氏体时效不锈钢，其设计思路主要是去除Ti以避免析出高密度Ni_3Ti金属间化合物，添加Si、Mo等元素降低Laves相的析出速率[26,27]，同时通过添加Co、Mo元素提高固溶强化，在保证高强度的基础上避免析出相作为裂纹源损伤材料的韧性和疲劳性能。因此，固溶处理对析出相的影响基本可以忽略。

2.2 循环固溶处理对显微组织的影响

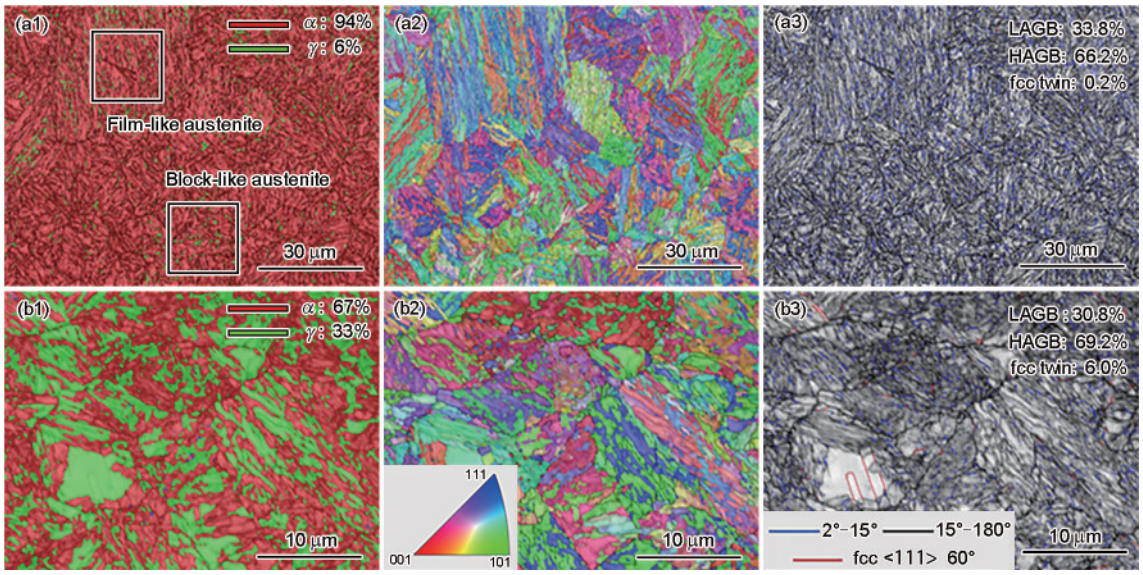
图4为LS和CLS试样的相分布图、反极图和晶界图。由图可知，2种试样的逆转变奥氏体体积分数分别为6%和33%，表明循环固溶处理促进了逆转变奥氏体的加速生成。需要说明的是，由于逆转变奥氏体尺寸较小且空间分辨率有限，因此由EBSD测得的逆转变奥氏体体积分数略小于XRD统计结果。根据生成位置的不同，逆转变奥氏体可分为沿原始奥氏体晶界或马氏体板条块界分布的块状奥氏体和沿马氏体板条界分布的薄膜状奥氏体。LS和CLS试样组织内部无择优取向，晶粒随机分布。CLS试样的d_{block}为746 nm，这是因为逆转变奥氏体的生成可以细化马氏体板条。当时效温度在A_{c3}温度以下时，奥氏体稳定化元素Ni、Cr等向板条界等缺陷密度高处扩散，由于成分起伏使得逆转变奥氏体的热稳定性增加[28]，在马氏体板条界面形成γ-α相界[29]。随时效时间增加，逆转变奥氏体相界向马氏体板条界推移，逆转变奥氏体宽度增加，马氏体板条尺寸降低[30]。LS和CLS试样中大、小角度晶界的比例无显著差异，CLS试样中退火孪晶界占比为6.0%，这表明奥氏体的回复驱动力增加。因此，循环固溶处理可以增加逆转变奥氏体体积分数，而逆转变奥氏体会促进马氏体板条细化。

逆转变奥氏体的加速生成通常与元素扩散[31]和成核质点[32]有关，为了探究逆转变奥氏体加速生成的原因，基于局部取向差(KAM)图分析试样中基体缺陷密度变化[33]。图5为LST和CLST试样的KAM图及其分布。使用对数正态(logNormal)函数计算得到2试样的平均KAM分别为0.54°±0.03°和0.68°±0.02°。CLST试样的KAM较大，表明其缺陷密度较高[34]。此外，通过Williamson-Hall修正方法(即选用衍射峰$(211)_\alpha$的半高峰宽(full-width at half-maximum，FWHM))对固溶处理后试样的位错密度进行半定量评估[35]，如式(2)所示：

$$\rho = \beta^2 / (4.35 \times b^2) \tag{2}$$

式中，ρ为位错密度，β为衍射峰的半高峰宽，b为Burgers矢量模(≈ 0.25 nm[36])。LST和CLST试样的位错密度分别为4.3×10^{14}和5.5×10^{14} m^{-2}，表明循环固溶处理可增加位错密度。

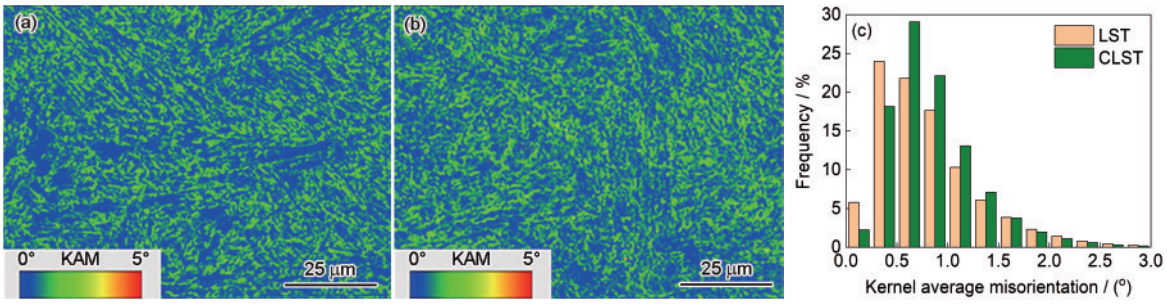
图6为LST和CLST试样的XRD谱及相分布图。如图6b和c所示，LST试样的马氏体基体中基本不存在残余奥氏体，而CLST试样中分布着约3%的纳米级残余奥氏体，与图6a的XRD谱结果一致。在循环固溶处理过程中发生4次非扩散型马氏体相变，因此后一次切变的奥氏体会继承前一次马氏体的高位错密度，奥氏体和马氏体间的Gibbs自由能(ΔG)可表示为[37]：



Color online

图4 LS和循环固溶+时效(CLS)试样的EBSD分析

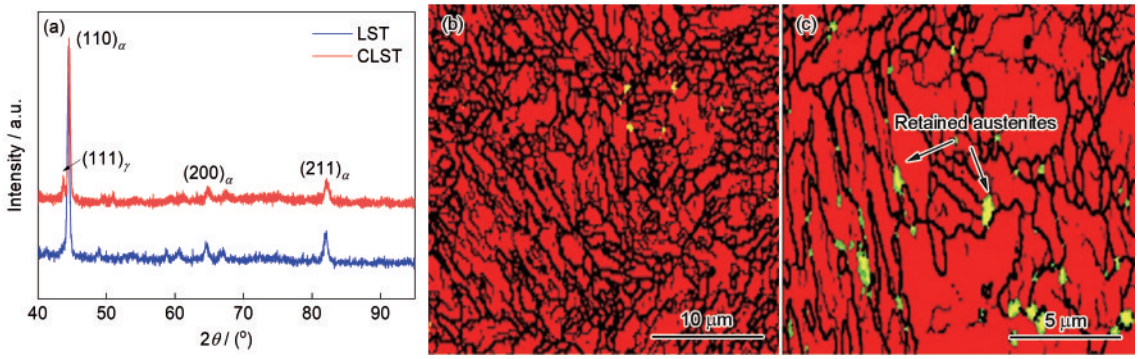
Fig.4 Phase maps (a1, b1), inverse pole figures (IPFs) (a2, b2), and grain boundary maps (a3, b3) of LS (a1−a3) and CLS (b1−b3) samples (CLA—cyclic solution + aging, LAGB—low angle grain boundary, HAGB—high angle grain boundary)



Color online

图 5 低温固溶处理(LST)和循环固溶处理(CLST)试样的局部取向差(KAM)及其分布

Fig.5 Kernel average misorientation (KAM) maps of LST (a) and CLST (b) samples and corresponding distributions (c) (LST and CLST samples represent samples with low temperature and cyclic solution treatment, respectively)



Color online

图 6 LST 和 CLST 试样的 XRD 谱和相分布图

Fig.6 XRD spectra (a) and phase maps of LST (b) and CLST (c) samples (Red and yellow areas represent martensites and austenites, respectively)

$$\Delta G = \Delta G_{\mathrm{S}} + \Delta G_{\mathrm{SV}} + \Delta G_{\mathrm{t}} - \Delta G_{\gamma\to\alpha} - \Delta W_{\mathrm{e}} - \Delta W_{\mathrm{p}} \quad (3)$$

式中，ΔG_{S}、ΔG_{SV}、$\Delta G_{\gamma\to\alpha}$分别为表面能、弹性变形能和化学驱动力，作为相变中的本征能力变化[38]；ΔW_{e}和ΔW_{p}分别为应力引起的弹性及塑性功；ΔG_{t}为剪切转变功，与奥氏体的屈服强度(σ_{s})成正比。由图 6 可知，循环固溶处理可通过位错继承从而增加ΔG_{t}，进而抑制马氏体转变。因此，相比于 LST 试样，CLST 试样中残余奥氏体体积分数更大。残余奥氏体和高密度位错为时效过程中逆转变奥氏体生成提供了形核位点和元素扩散通道，导致时效后 CLST 试样的逆转变奥氏体体积分数相比于 LST 试样增加约 5 倍。

2.3 特征组织对马氏体时效不锈钢耐腐蚀性能的影响

通过上述高温固溶、低温固溶及循环固溶 3 种热处理工艺，制备了具有不同组织特征的马氏体时效不锈钢，即晶粒尺寸粗大的 HS 试样(d_{block} = 2.1 μm，f_γ = 1.9%)、晶粒尺寸细小且逆转变奥氏体体积分数较少的 LS 试样(d_{block} = 943 nm，f_γ = 7.8%)、晶粒尺寸细小且奥氏体体积分数较多的 CLS 试样(d_{block} = 746 nm，f_γ = 33.0%)，HS 和 LS 试样的主要差异为晶粒尺寸不同，LS 和 CLS 试样的主要差异为逆转变奥氏体体积分数不同。通过周期浸润和电化学实验评估上述 3 种试样的耐腐蚀性能，并探究晶粒尺寸和逆转变奥氏体体积分数对马氏体时效不锈钢耐腐蚀性能的影响机制。在 3.5%NaCl 溶液中循环 142 和 284 cyc 后的腐蚀速率(R，mm/a)可根据式(4)计算[39]：

$$R = (8.76 \times 104 \times \Delta w)/(A \times T \times D) \quad (4)$$

式中，Δw为浸润前后试样重量之差，g；A为试样的表面积，cm^2；T为周期浸润时间，h；D为材料密度，g/cm^3。计算得到的腐蚀速率如图 7 所示。HS 试样的腐蚀速率约为 LS 试样的 1.3~1.5 倍，表明晶粒细化有助于提升材料的耐腐蚀性能。此外，CLS 试样的腐蚀速率低于 LS 试样，表明逆转变奥氏体体积分数增加有助于提升材料的耐腐蚀性能。

图 8 为 HS 和 LS 试样在 3.5%NaCl 溶液中循环 284 cyc 后的 SEM 像和 EDS 元素面扫描图。HS 试样表面的腐蚀裂纹沿晶界扩展，发生了明显的晶间腐蚀，晶界贫 Fe、Ni 和 Co，富 Cr、Mo、O 和 Cl 元素(图 8a、b1−b7)。通常，马氏体时效不锈钢表面会形成一层钝化膜，防止基体腐蚀[40]。由于 Cl^-半径小且穿透

能力强，能够破坏钝化膜并形成可溶性的氯化物，如$FeCl_2$、$FeCl_3$或$CrCl_3$等，造成晶界贫化且容易发生晶间腐蚀[41]。当新鲜基体暴露在表面后，又重新生成具有保护性质的钝化膜，如Cr_2O_3和MoO_3等，增加局部的耐腐蚀性能。如此往复，材料最终发生腐蚀失效。不同于HS试样，LS试样并未发生明显的晶界腐蚀，而是主要发生了点蚀，其表面出现了少量由富Mo夹杂物引起的点蚀坑(图8c、d1~d7)。点蚀通常起源于夹杂物或钝化膜局部破裂处[42]。当钝化膜被Cl^-局部破坏后，暴露的基体与介质反应形成局部微电池，阳极反应和阴极反应如下：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (5)$$

$$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^- \quad (6)$$

$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^- \quad (7)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (8)$$

由于金属溶解产生的Fe^{2+} (或Fe^{3+})造成局部酸化，点蚀中心电流密度较高，进一步加剧了腐蚀进程。此外，当金属表面重新与O元素接触时发生钝化膜再生(Cr_2O_3和MoO_3)，钝化膜溶解与再生周期性进行，导致腐蚀进一步发展，形成更大的点蚀[43]。He等[44]指出，晶粒细化有利于材料表面形成致密且稳定的钝化膜，提高材料的耐腐蚀性能。此外，位错密度和分布状态显著影响材料的耐腐蚀性能[45]，固溶温度较低的LS试样中位错密度高，且弥散、均匀分布(图3d)，高能量态位错为钝化膜的形成提供了额外的驱动力，使

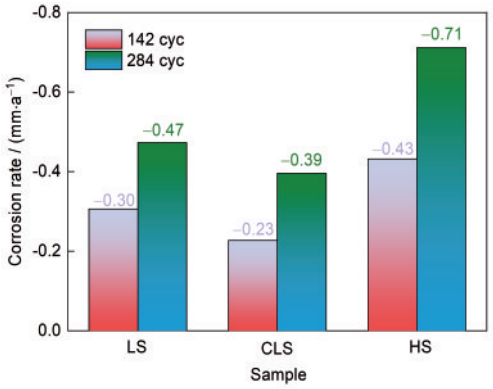
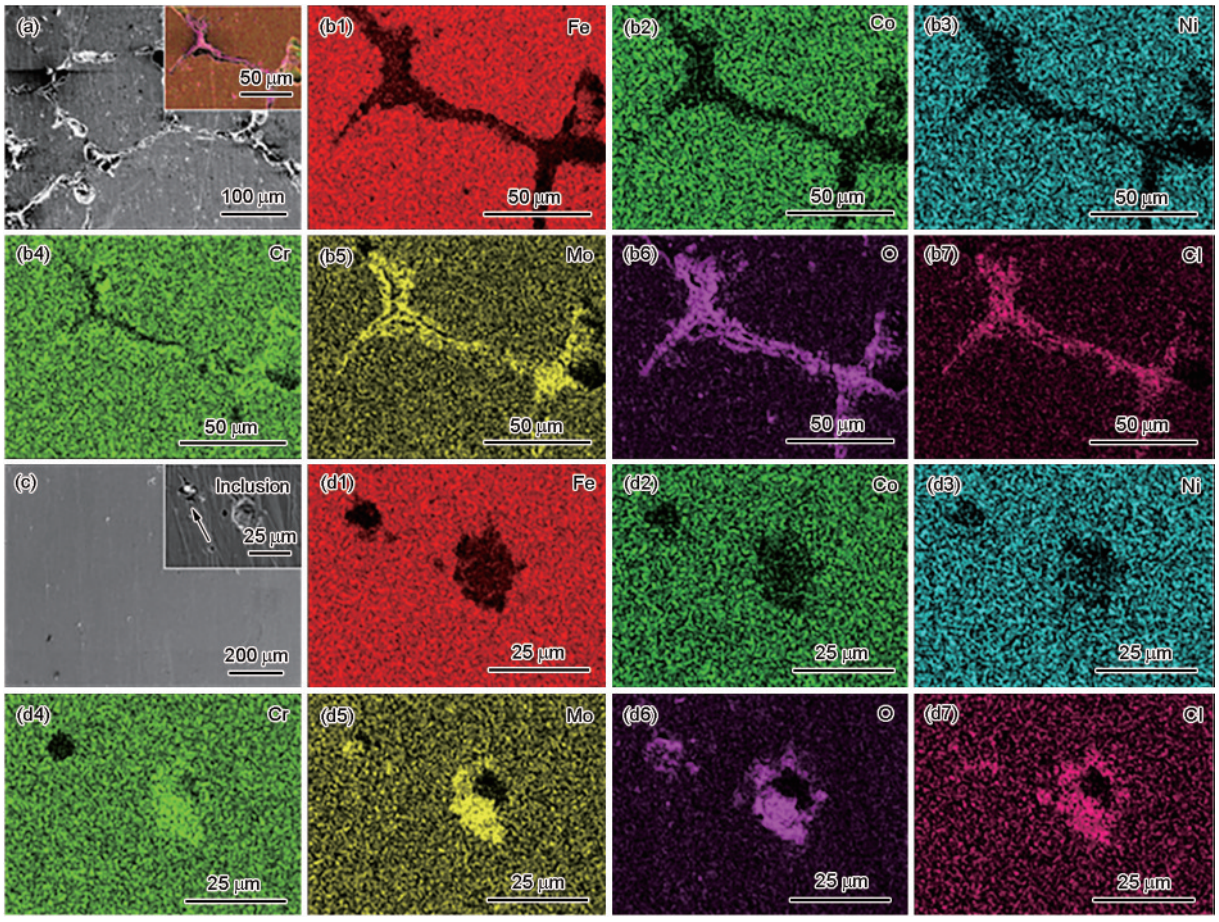


图7 各试样在3.5%NaCl (质量分数)溶液中的腐蚀速率

Fig.7 Corrosion rates of HS, LS, and CLS samples in 3.5%NaCl solution (mass fraction) with different cycles



Color online

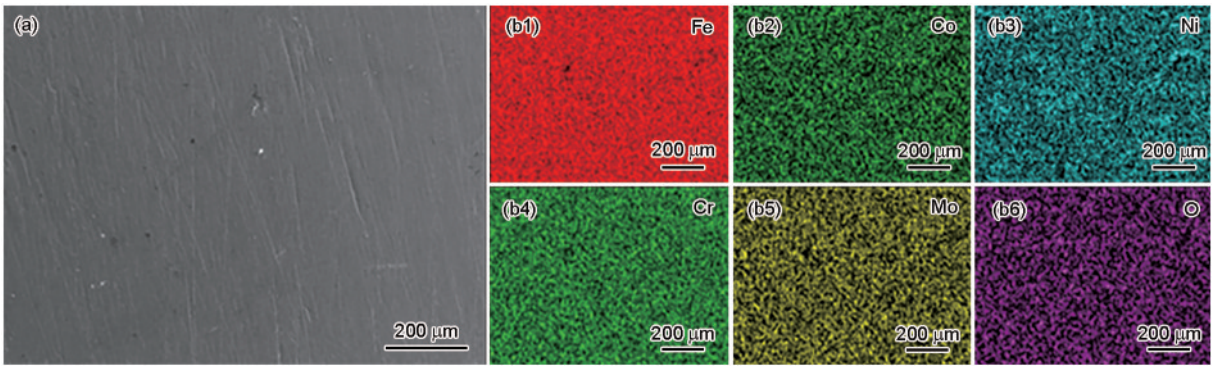
图8 HS和LS试样在3.5%NaCl溶液中循环284 cyc后的SEM像和EDS元素面扫描图

Fig.8 Low and high (insets) magnified SEM images (a, c) and EDS elemental mappings (b1−b7, d1−d7) of HS (a, b1−b7) and LS (c, d1−d7) samples after 284 cyc in 3.5%NaCl solution (Arrow in Fig.8c inset represents pit caused by inclusion)

得钝化膜能够快速地在表面形核[46,47]。

图 9 为 CLS 试样在 3.5%NaCl 溶液中循环 284 cyc 后的 SEM 像和 EDS 元素面扫描图。由图可知，试样表面无明显点蚀坑，且没有明显的元素富集，这表明试样发生均匀腐蚀。钝化膜的溶解和再生维持平衡状态，腐蚀更加均匀，腐蚀速率也较小。

为了进一步探究逆转变奥氏体对马氏体时效不锈钢耐腐蚀机理的影响，将 LS 和 CLS 试样在 3.5%NaCl 溶液中进行电化学实验，结果如图 10 所示。图 10a 为 2 种试样的动电位极化曲线，采用 Tafel 斜率法拟合的特征参数列于表 1。可见，随逆转变奥氏体体积分数增加，与 LS 试样相比，CLS 试样的自腐蚀电位(E_{corr})提高了 109 mV_{SCE} (SCE 为饱和甘汞电极)，自腐蚀电流密度(i_{corr})降低了 86.25 μA/cm^2，表明马氏体时效不锈钢在自发状态下的耐腐蚀性能得到改善[48]。2 种试样均具有明显的钝化区间，逆转变奥氏体体积分数较高的 CLS 试样钝化时的电流密度更小且点蚀电位(E_{pit})增加了 26.82 mV_{SCE}，



Color online

图 9 CLS 试样在 3.5%NaCl 溶液中循环 284 cyc 后的 SEM 像和 EDS 元素面扫描图

Fig.9 SEM image (a) and corresponding EDS elemental mappings (b1−b6) of CLS sample after 284 cyc in 3.5%NaCl solution

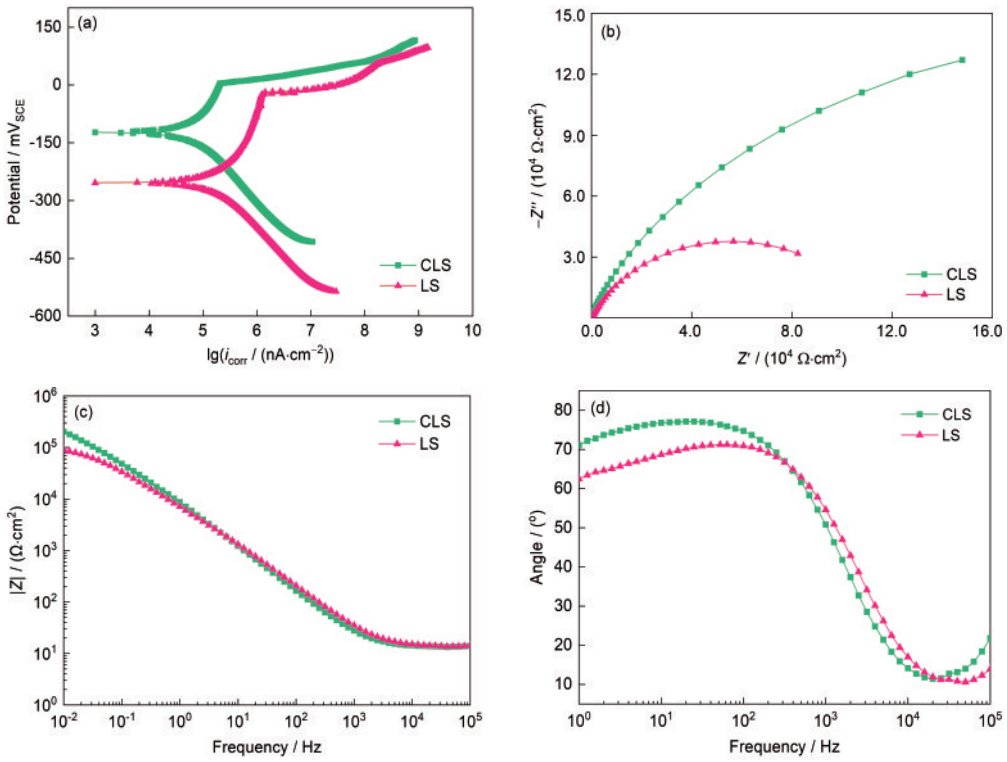


图 10 LS 和 CLS 样品在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学性能

Fig.10 Electrochemical polarization curves (a), Nyquist plots (b), and Bode plots (c, d) of LS and CLS samples in 3.5%NaCl solution (Z' and Z''—real part and imaginary part of alternating current (AC) impedance Z, respectively, $|Z|$—magnitude of AC impedance Z, i_{corr}—self corrosion current)

(c) $|Z|$−frequency plot　　(d) phase angle−frequency plot

表明其耐点蚀能力更高。图10b为2种试样的Nyquist图。由图可知，2种试样都由一个容抗弧组成，表明其均能形成钝化膜。CLS试样的容抗弧半径更大，对应于界面处的电荷转移更加困难，钝化膜对基体的保护作用增强[49]。图10c为2种试样的阻抗-频率图，当频率为0.01 Hz时，随逆转变奥氏体体积分数从7.8%增加到33.0%，对应的阻抗从89900 Ω·cm^{2}增加至203000 Ω·cm^2，增幅约2.3倍。图10d为2种试样的相位角-频率图。由图可知，CLS试样的中频(10^1~10^2 Hz)相位角范围为70°~80°，说明溶液与试样界面不是纯电容界面。此外，CLS试样的相位角峰值高、宽度大，表明钝化膜更加稳定[50]。

图11为用于分析材料腐蚀机理的等效电路图。根据钝化膜的完整性，溶液与试样界面接触方式可分为2种情况。(1) 马氏体时效不锈钢表面钝化膜具有良好的保护作用。等效电路中包括电荷转移电阻(R_{pass})和钝化膜电容(C_{pass})，考虑到非均匀表面，用钝化恒定相位元件(CPE_{pass})代替C_{pass}。(2) 由于溶液中含有大量Cl^-，钝化膜易被破坏。等效电路中包括局部腐蚀区电阻(R_{el})、电荷转移电阻(R_{pit})和点蚀坑恒定元件(CPE_{pit})。基于等效电路拟合出的不同试样交流阻抗特征参数如表2所示。试样表面钝化膜的整体保护能力可用总电阻(R_{total})表示[13]，其表达式为：

$$R_{total}=\frac{(R_{pit}+R_{el})R_{pass}}{R_{pit}+R_{el}+R_{pass}} \tag{9}$$

计算结果表明，R_{total}与R_{pass}接近，且随逆转变奥氏体体积分数增加而增大。根据Helmholtz模型[51]，钝化膜的厚度(δ)可由下式计算：

$$Y_{0-pass}=\frac{\varepsilon_0\varepsilon}{\delta}A \tag{10}$$

式中，Y_{0-pass}、ε_0和ε分别为CPE_{pass}的比例因子、真空介电常数和试样介电常数。计算得到的2种试样的总电阻和钝化膜厚度如图12所示。CLS试样的钝化膜厚度约为LS试样的2倍，增加了对基体的保护能力。R_{pit}用于表征离子穿越双电层的能力，CLS试样的R_{pit}约为LS试样的4倍，表明随逆转变奥氏体体积分数的增加，点蚀区的电荷转移电阻增加，材料的抗点蚀能力增强。因此，在马氏体时效不锈钢中引入

表1 LS和CLS样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线特征参数

Table 1 Polarization curve characteristic parameters of LS and CLS samples in 3.5%NaCl solution

Sample	E_{corr} / mV_{SCE}	i_{corr} / (μA·cm^{-2})	E_{pit} / mV_{SCE}
LS	–253	141.20	–23.70
CLS	–144	54.95	3.12

Note: E_{corr}—self corrosion potential, E_{pit}—pitting potential

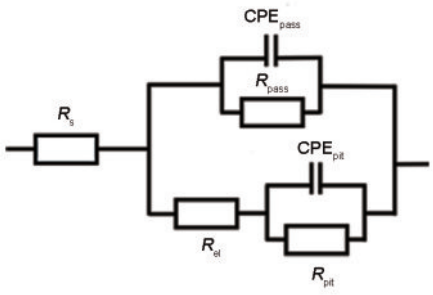


图11 马氏体时效不锈钢的等效电路图

Fig.11 Equivalent circuit map of maraging stainless steel (R_{pass}—passivation charge transfer resistance, R_{el}—local corrosion region resistance, R_{pit}—pitting charge transfer resistance, R_s—solution resistance, CPE_{pass}—passivation constant phase element, CPE_{pit}—pitting constant phase element)

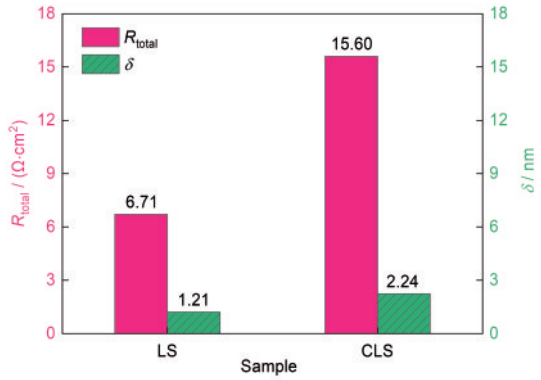


图12 LS和CLS试样的总电阻和钝化膜厚度

Fig.12 Total resistances (R_{total}) and passivation film thicknesses (δ) of LS and CLS samples

表2 由等效电路拟合出的交流阻抗特征参数

Table 2 Electrochemical impedance characteristic parameters of different samples fitted by equivalent circuit

Sample	R_{pass} Ω·cm^2	R_{el} Ω·cm^2	R_{pit} Ω·cm^2	CPE_{pass}		CPE_{pit}	
				$Y_{0\text{-pass}}$ μF·cm^{-2}	b_p	$Y_{0\text{-pass}}$ μF·cm^{-2}	b_p
LS	6.71	0.01	126500	29.3	0.911	7.1	0.655
CLS	15.60	3.34	485400	15.8	0.909	2.9	0.571

Note: b_p—phase shift, $Y_{0\text{-pass}}$—scale factor of CPE_{pass}

逆转变奥氏体可有效改善材料在含Cl^-溶液中的耐腐蚀性能，逆转变奥氏体体积分数越高，R_{total}和钝化膜厚度增加，钝化膜的稳定性和保护性增强。同时，点蚀区R_{pit}增加，材料耐点蚀能力增加。

3 结论

(1) 相比于高温固溶处理，低温固溶处理显著细化了马氏体板条块尺寸(2.1 μm→943 nm)。循环固溶处理通过多次$\gamma\rightarrow\alpha$相变在CLST试样基体内引入高位错密度(5.5×10^{14} m^{-2})和3%残余奥氏体，加速时效过程中逆转变奥氏体形核和稳定化元素配分。500 ℃时效8 h后，CLS试样中逆转变奥氏体体积分数达33%，较LS处理试样提升4倍。

(2) 在3.5%NaCl溶液中的HS试样(晶粒尺寸粗大)、LS试样(晶粒尺寸细小)及CLS试样(晶粒尺寸细小且逆转变奥氏体体积分数高)的腐蚀类型分别为晶间腐蚀、点蚀和均匀腐蚀。

(3) 晶粒细化有利于降低晶间腐蚀敏感性，通过增加晶界密度，促进表面钝化膜的形成；逆转变奥氏体体积分数的增加有利于提高材料的抗点蚀能力。随逆转变奥氏体体积分数增加，溶液总电阻和钝化膜厚度增加，钝化膜的稳定性和保护性提高。此外，点蚀区溶液转移电阻提高4倍，材料耐Cl^-侵蚀能力增强。

参 考 文 献

[1] Guo L L, Zhang L N, Andersson J, et al. Additive manufacturing of 18% nickel maraging steels: Defect, structure and mechanical properties: A review [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2022, 120: 227

[2] Tian Y, Palad R, Aranas Jr C. Microstructural evolution and mechanical properties of a newly designed steel fabricated by laser powder bed fusion [J]. Addit. Manuf., 2020, 36: 101495

[3] Man C, Dong C F, Kong D C, et al. Beneficial effect of reversed austenite on the intergranular corrosion resistance of martensitic stainless steel [J]. Corros. Sci., 2019, 151: 108

[4] Dos Santos Jr A G, Biehl L V, Antonini L M. Effect of chemical passivation treatment on pitting corrosion resistance of AISI 410 and 17-4 PH stainless steels [J]. Mater. Corros., 2017, 68: 824

[5] Tian J L, Li Y C, Wang W, et al. Alloying element segregation effect in a multi-phase strengthened maraging stainless steel [J]. Acta Metall. Sin., 2016, 52: 1517
(田家龙, 李永灿, 王 威等. 多相强化型马氏体时效不锈钢中的合金元素偏聚效应 [J]. 金属学报, 2016, 52: 1517)

[6] Li Y T, Li X L, He Y, et al. Multiple oxidation mechanism of Al and Ti doping Haynes244 alloy under elevated temperature [J]. Surf. Coat. Technol., 2025, 498: 131826

[7] Si Y L, Xue J T, Wang X F, et al. Effect of Cr addition on the corrosion behavior of twinning-induced plasticity steel [J]. Acta Metall. Sin., 2023, 59: 905
(司永礼, 薛金涛, 王幸福等. Cr添加对孪生诱发塑性钢腐蚀行为的影响 [J]. 金属学报, 2023, 59: 905)

[8] Chen Y, Gong C B, Wang S G, et al. Microstructure, microhardness, and corrosion properties of nanocrystalline 304 stainless steel plates [J]. Acta Metall. Sin., 10.11900/0412.1961.2024.00253
(陈 园, 宫春波, 王胜刚等. 纳米晶304不锈钢板材微观组织、显微硬度与腐蚀性能 [J]. 金属学报, 10.11900/0412.1961.2024.00253)

[9] Wang X Y, Li D Y. Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel [J]. Electrochim. Acta, 2002, 47: 3939

[10] Meng G Z, Li Y, Wang F H. The corrosion behavior of Fe−10Cr nanocrystalline coating [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51: 4277

[11] He L, Wu X Y, Zhang Z Y, et al. Microstructure evolution and corrosion behavior of duplex stainless steel during isothermal aged at 650 ℃ [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2016, 11: 8046

[12] Zhang W, Zhang X, Qiao G J, et al. Effect of cobalt on the microstructure and corrosion behavior of martensitic age-hardened stainless steel [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2019, 28: 4197

[13] Wang P, Zheng W W, Dai X, et al. Prominent role of reversed austenite on corrosion property of super 13Cr martensitic stainless steel [J]. J. Mater. Res. Technol., 2023, 22: 1753

[14] Vishwakarma J, Chattopadhyay K, Santhi Srinivas N C. Influence of build orientation and aging on corrosion behaviour of 18Ni300 maraging steel produced via powder bed fusion using Laser beam (PBF-LB) [J]. Mater. Today Commun., 2023, 35: 105825

[15] Song X, Hu Y, Yan Z J, et al. Corrosion resistance improvement in 6Cr13 martensitic stainless steel via quenching-tempering and partitioning [J]. Mater. Corros., 2023, 74: 544

[16] Zhang H L, Sun M Y, Ma D P, et al. Effect of aging temperature on the heterogeneous microstructure and mechanical properties of a 12Cr−10Ni−Mo−Ti maraging steel for cryogenic applications [J]. J. Mater. Sci., 2021, 56: 11469

[17] Qiu X Y F, Yang Z Y, Ding Y L. Solid solution treatment for improving cryogenic temperature toughness of Cr−Ni−Mo−Ti maraging stainless steel [J]. Heat Treat. Met., 2022, 47: 44
(邱旭扬帆, 杨卓越, 丁雅莉. 提高Cr-Ni-Mo-Ti马氏体时效不锈钢超低温韧性的固溶处理工艺 [J]. 金属热处理, 2022, 47: 44)

[18] Zhang H L, Sun M Y, Liu Y X, et al. Ultrafine-grained dual-phase maraging steel with high strength and excellent cryogenic toughness [J]. Acta Mater., 2021, 211: 116878.

[19] Leem D S, Lee Y D, Jun J H, et al. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe−13%Cr−7%Ni−3%Si martensitic stainless steel [J]. Scr. Mater., 2001, 45: 767

[20] Jiang S H, Wang H, Wu Y, et al. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation [J]. Nature, 2017, 544: 460

[21] Pereloma E V, Shekhter A, Miller M K, et al. Ageing behaviour of an Fe−20Ni−1.8Mn−1.6Ti−0.59Al (wt%) maraging alloy: Clustering, precipitation and hardening [J]. Acta Mater., 2004, 52: 5589

[22] Ding Y L, Gao Q, Wang A. Inheritance and refinement of coarse grains in hot forging rings of a Cr−Ni−Mo−Ti maraging stainless steel [J]. Heat Treat. Met., 2025, 50: 169

(丁雅莉, 高 齐, 王 敖. Cr-Ni-Mo-Ti马氏体时效不锈钢热锻环粗晶粒的遗传及细化 [J]. 金属热处理, 2025, 50: 169)

[23] Zhou X L, Jia C N, Mi P, et al. Cyclic quenching treatment doubles the Charpy V-notch impact energy of a 2.3 GPa maraging steel [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2025, 209: 311

[24] Zhao L Y, Yang J W, Tian L, et al. The influence of tempering parameters on the microstructure, mechanical property, and the corresponding strengthening mechanism of metastable 301 austenitic stainless steel [J]. Steel Res. Int., 2024, 95: 2300674

[25] Li X L, Yang J W, Zhao L Y, et al. Solid solution strengthening type maraging stainless steel for low-temperature environment and preparation method of solid solution strengthening type maraging stainless steel [P]. Chin Pat, 202510074871.6, 2005
(李小琳, 杨佳伟, 赵利媛等. 一种低温环境用固溶强化型马氏体时效不锈钢及制备方法 [P]. 中国专利, 202510074871.6, 2025)

[26] Gong P, Wynne B P, Knowles A J, et al. Effect of ageing on the microstructural evolution in a new design of maraging steels with carbon [J]. Acta Mater., 2020, 196: 101

[27] Knowles A J, Gong P, Rahman K M, et al. Development of Ni-free Mn-stabilised maraging steels using Fe_2SiTi precipitates [J]. Acta Mater., 2019, 174: 260

[28] Song Y Y, Li X Y, Rong L J, et al. The Influence of tempering temperature on the reversed austenite formation and tensile properties in Fe−13%Cr−4%Ni−Mo low carbon martensite stainless steels [J]. Mater. Sci. Eng., 2011, A528: 4075

[29] Hubáčková I J, Číhal D I V, Mazanec P I K. Two-stage tempering of steel 13%Cr6%Ni [J]. Mater. Sci. Eng. Technol., 1984, 15: 411

[30] Wang P. Effect of reversed austenite on mechanical and corrosion properties of 13Cr super martensitic stainless steel [D]. Beijing: University of Science & Technology Beijing, 2023
(王 鹏. 逆变奥氏体对13Cr超级马氏体不锈钢力学和腐蚀性能的影响 [D]. 北京: 北京科技大学, 2023)

[31] Sinha P P, Sivakumar D, Babu N S, et al. Austenite reversion in 18-Ni Co-free maraging steel [J]. Steel Res., 1995, 66: 490

[32] Hsiao C N, Chiou C S, Yang J R. Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel [J]. Mater. Chem. Phys., 2002, 74: 134

[33] Calcagnotto M, Ponge D, Demir E, et al. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD [J]. Mater. Sci. Eng., 2010, A527: 2738

[34] Hwang J K, Kim S J. Effect of reduction in area per pass on strain distribution and microstructure during caliber rolling in twinning-induced plasticity steel [J]. J. Iron Steel Res. Int., 2020, 27: 62

[35] Liu L X, Zhao L Y, Sun M, et al. Importance of cold rolling and tempering on the microstructure evolution, precipitation behavior and mechanical responses of 9Cr3Co3W1Cu ferritic/martensitic steel [J]. Mater. Charact., 2023, 206: 113376

[36] Sinha P P, Tharian K T, Sreekumar K, et al. Effect of aging on microstructure and mechanical properties of cobalt free 18%Ni (250 Grade) maraging steel [J]. Mater. Sci. Technol., 1998, 14: 1

[37] Liu C C, Yao K F, Liu Z, et al. Study of the effects of stress and strain on martensite transformation: Kinetics and transformation plasticity [J]. J. Comput. Aided Mater. Des., 2000, 7: 63

[38] Meyrick G, Powell G W. Phase transformations in metals and alloys [J]. Annu. Rev. Mater. Sci., 1973, 3: 327

[39] Chen X X, Guan L, Li W J, et al. Comparative study of corrosion rates determined by several methods for Q235 steel [J]. Mater. Prot., 2021, 54: 34
(陈心欣, 关 蕾, 李万江等. 表征Q235钢腐蚀速率的几种方法的比较研究 [J]. 材料保护, 2021, 54: 34)

[40] Pu N, Chen J, Yin C J, et al. Investigation on pitting corrosion behavior of ultrafine-grained 304L stainless steel in Cl^- containing solution [J]. Acta Metall. Sin., 2015, 51: 1077
(朴 楠, 陈 吉, 尹成江等. 超细晶304L不锈钢在含Cl⁻溶液中点蚀行为的研究 [J]. 金属学报, 2015, 51: 1077)

[41] Deng B, Jiang Y M, Gong J, et al. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 5220

[42] Yang J W, Tian L, Yang L, et al. Research on the corrosion resistance of hydraulic bracket cylinder barrel materials [J]. Found. Technol., 2024, 45: 342
(杨佳伟, 田 雷, 杨 磊等. 液压支架缸筒材料的耐蚀性研究 [J]. 铸造技术, 2024, 45: 342)

[43] Olsson C O A, Landolt D. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth [J]. Electrochim. Acta, 2003, 48: 1093

[44] He X, Lü X Y, Wu Z W, et al. $M_{23}C_6$ precipitation and Si segregation promoted by deep cryogenic treatment aggravating pitting corrosion of supermartensitic stainless steel [J]. J. Iron Steel Res. Int., 2021, 28: 629

[45] Martin F A, Bataillon C, Cousty J. *In situ* AFM detection of pit onset location on a 304L stainless steel [J]. Corros. Sci., 2007, 50: 84

[46] Balyanov A, Kutnyakova J, Amirkhanova N A, et al. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti [J]. Scr. Mater., 2004, 51: 225

[47] Wang W, Song S Z, Wang J F. The effect of heat treatment on the passive property of maraging stainless steel [J]. J. Chin. Soc. Corros. Protect., 1989, 9: 220
(王 为, 宋诗哲, 王津凤. 热处理对马氏体时效不锈钢钝化特性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9: 220)

[48] Xue L, Ding Y, Pradeep K G, et al. The grain size effect on corrosion property of $Al_2Cr_5Cu_5Fe_{53}Ni_{35}$ high-entropy alloy in marine environment [J]. Corros. Sci., 2022, 208: 110625

[49] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J P, et al. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods [J]. Electrochim. Acta, 2005, 51: 1076

[50] Huang C X, Wang Y F, Ma X L, et al. Interface affected zone for optimal strength and ductility in heterogeneous laminate [J]. Mater. Today, 2018, 21: 713

[51] Hirschorn B, Orazem M E, Tribollet B, et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55: 6218

(责任编辑:梁 烨)