

油管内壁双钨极热丝 TIG 堆焊 625 镍基合金层 组织及耐腐蚀性能

浦娟^{1,2,3}, 石苏桐², 魏宏兵¹, 吴铭方², 孙华为³, 龙伟民⁴

(1. 上海第二工业大学, 智能制造与控制工程, 上海, 201209; 2. 江苏科技大学, 材料科学与工程学院, 镇江, 212003; 3. 中国机械总院集团宁波智能机床研究院有限公司, 宁波, 315700; 4. 郑州机械研究所有限公司, 郑州, 450052)

摘要: 采用由独立电源控制的双钨极热丝 TIG 技术在输油管道高强度内壁制备两层 Inconel 625 镍基合金堆焊层, 并取样对镍/钢堆焊复合板进行 800 °C 和 900 °C 固溶处理. 用金相显微镜和扫描电镜对焊态下和固溶处理后镍/钢堆焊复合板的微观组织形貌和构成进行分析, 对镍/钢复合板进行硬度和电化学腐蚀测试, 并对镍基合金堆焊层表面的钝化膜进行 XPS 分析. 结果表明, 焊态下, 第一层镍基合金堆焊层垂直于高强度钢向上有序生长, 第二层镍基合金堆焊层分别以第一层基体和基体内析出物为形核质点, 垂直向上生长的顺序变得杂乱; 由于第二层对第一层的再加热作用, 第一层镍基合金层比第二层晶粒尺寸更细小; 固溶处理后, 镍/钢堆焊复合板中钢热影响区组织比焊态下更加均匀细化. 镍/钢堆焊复合板焊态组织中显微硬度呈现梯度分布特征, 具体表现为镍基合金堆焊层 (220 HV) 显著高于高强度基板 (140 HV), 而钢基体热影响区因受焊接热循环作用产生组织软化, 其硬度值 (100 HV) 最低, 固溶处理使其对应区域硬度值增加. 固溶处理温度为 800 °C 时, 镍基合金堆焊层中析出次级镍基奥氏体 γ' 相, 位错密度大, 硬度值最高. 800 °C 固溶处理增加了镍基合金堆焊层中 Nb 和 Mo 元素的溶解, 使 Laves 相和碳化物相减少, 针状 δ 相增加, 此时镍基合金堆焊层耐腐蚀性最佳. 对镍基合金堆焊层表面进行 XPS 分析可知, 钝化层内层主要为 Cr, Fe, Nb 和 Mo 的氧化物, 外层主要为 Cr, Fe, Nb 和 Mo 的氢氧化物.

创新点: (1) 采用双钨极热丝 TIG 技术在输油管道内壁制备 Inconel 625 合金堆焊层具有原创性.

(2) 800 °C 固溶处理提升了镍/钢复合板中钢热影响区组织及性能, 同时提升了 Inconel 625 镍基合金堆焊层的耐腐蚀性能.

关键词: 双钨极热丝 TIG 堆焊技术; 625 镍基合金; 微观组织; 硬度; 电化学腐蚀性能

中图分类号: TG 455 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20240207001

Microstructure and corrosion properties of 625 Ni-based alloy surfacing layer on the inner-wall of oil pipe prepared by twin tungsten electrode TIG welding with heat wire

PU Juan^{1,2,3}, SHI Sutong², WEI Hongbing¹, WU Mingfang², SUN Huawei³, LONG Weimin⁴

(1. School of Intelligent Manufacturing and Control Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai, 201209, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, 212003, China;

3. Ningbo Intelligent Machine Tool Research Institute Co., Ltd., China National Machinery Institute Group, Ningbo, 315700,

China; 4. Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou, 450001, China)

Abstract: Two Inconel 625 Ni-based alloy surfacing layers were prepared on the inner wall of high-strength steel in oil pipeline by using double tungsten electrode TIG technology with hot wire that was controlled by independent power supply. The samples obtained from the oil pipeline were solution treated at the temperature of 800 °C and 900 °C, respectively. The microstructure and composition of Ni/steel surfacing plates were analyzed by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). Its hardness and electrochemical corrosion resistance were tested and its passive film was analyzed by X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS). The results showed that in the as-welded state, the first layer of Ni-based surfacing alloy grew upwards in order perpendicular to the steel, however, the second layer nucleated on the substrate and from precipitates in the substrate of the first layer alloy, and its growth sequence became chaotic. Meanwhile, the grain size of the first layer was smaller than that of the second layer owing to the heat effect of the second layer on the first layer. After solid solution treatment, the microstructure of HAZ became more uniform and refined compared to that in the as-welded state, and this could improve the strength and toughness of the Ni/steel interface. In the as-welded state, the microstructure of Ni/steel surfacing composite plate presents a gradient distribution, which shows that the Ni/steel surfacing layer (220 HV) is significantly higher than that of the high strength steel substrate (140 HV), and the steel matrix HAZ has the lowest hardness (100 HV) due to the microstructure softening caused by the welding heat cycle. The process of solid solution treatment can increase the corresponding hardness, especially, when the solid solution treatment temperature was 800 °C, secondary Ni-based austenite γ'' phase, whose dislocation density was large, started to form, thus the hardness value of Ni-based alloy was up to the maximum. Moreover, when the solution treatment temperature was 800 °C, the dissolution of Nb and Mo elements increased, the Laves phase and carbide phase reduced, and the needle-like δ phase appeared, thus the corrosion resistance of Ni-based alloy reached the optimal value. The passivation film was composed of two layers that the inner layer consisted of Cr, Fe, Nb, Mo oxides and the outer layer consisted of Cr, Fe, Nb, Mo hydroxide.

Highlights: (1) The use of TIG technology with dual-tungsten and hot-wire for depositing Inconel 625 alloy cladding layer on the internal surface of oil pipelines is innovative.

(2) Solution treatment at 800 °C enhances both the microstructure and mechanical properties of the steel heat-affected zone (HAZ) in nickel/steel cladding plates, while simultaneously improving the corrosion resistance of the Inconel 625 nickel alloy cladding layer.

Key words: double tungsten electrode TIG surfacing technology with hot wire; 625 Ni-based alloy; microstructure; hardness; electrochemical corrosion performance

0 序言

石油是工业发展中的“血脉”,为保证石油的运输工作,必须选择兼具高强度和耐腐蚀性能好的材料,尤其是耐化学腐蚀^[1]、电化学腐蚀^[2]和微生物腐蚀^[3]. API5LB 级钢承载能力强、强度高,广泛应用于石油工业,但极易受腐蚀,特别是在酸性环境中^[4]; Inconel 625 镍基合金在表面形成 Cr_2O_3 致密的钝化膜,使其能够服役于高温氧化环境中,而在非氧化环境中,钼和镍的协同作用下具有抵抗点蚀和晶间腐蚀的能力^[5],由此,镍/钢复合板具备优良的综合性能,能满足石油运输的使用要求.目前制备镍/钢复合板的方法有爆炸法^[6]、轧制法^[7]和堆焊法^[8]等,其中爆炸法环境污染较大,轧制法时板材的几何形状受到限制^[9-10];而堆焊法将镍合金材料直接堆焊沉积在高强度内壁与石油直接接触,3~5 mm 的镍基合金堆焊层厚度即可满足石油的耐腐蚀性能,成本低,效率高,具有无法比拟的优势^[11-13].

关于 Inconel 625 镍基合金堆焊的研究主要集中在如何保证高沉积效率下实现镍/钢界面充分冶

金结合,同时尽可能降低钢基材对镍基合金的稀释和控制镍/钢复合板的变形,前者要求热量较大,后者要求热量较小.在众多堆焊方法中以钨极引弧作为热源的方法具有热输入小,堆焊变形小,易实现自动化控制,满足热量小的要求,但其沉积速率低. SING 等人^[14]通过增加焊接电流来提高沉积速率,但避免不了基材稀释率的提高; SINGHAL 等人^[15]采用二氧化碳气体保护焊堆焊,虽能在高沉积速率下获得较低稀释率的堆焊层,但结合界面剪切强度低.

单钨极热丝 TIG 堆焊,可通过钢丝绳作为导轨控制焊枪施焊位置,可以实现复杂工件的堆焊,但传统单钨极热丝 TIG 焊效率低,虽然增大电流强度^[14]、添加助焊剂^[16]、K-TIG(锁孔氩弧焊)^[17-18]等方法能够增大熔深,提高沉积率,但稀释率难以控制. KOBAYASHI 等人^[19]1998年在传统的 TIG 焊枪内设置两个相互绝缘的钨极,并分别由两个独立的焊接电源供电,通过施加周期互补的脉冲电流,成功的焊接了体积高达 18 000 m³的 9%Ni 的液化天然储气罐,基于此,提出了双钨极热丝 TIG 堆焊技术,实现输油管道的内壁堆焊.双钨极分别由两台独立

电源产生多种组合波形,既能保障在高沉积速率下熔池能量的需求,同时又能调节阳极斑点,避免管道内出现较大的弯曲与扭矩变形,这一技术不仅可以提高堆焊层沉积效率,实现熔池扁平化,熔池内还能形成类似于机械搅拌的涡流,同时双钨极热丝 TIG 堆焊相对于单钨极热丝 TIG 堆焊熔宽更大,焊枪步径加大,堆焊相同尺寸管道,焊接速度更快,焊接平均热输入更低,也有效的解决了单钨极热丝 TIG 在高热输入下高稀释率的问题^[19-21],尤其是在堆焊 Inconel 625 镍基合金时,可以解决因液相流动性较差造成的小气孔和裂纹等问题。

文中基于最新研制的双钨极热丝 TIG 设备在 高强钢管内壁堆焊两层 Inconel 625 镍基合金,分析新工艺下镍基合金堆焊层的微观组织构成、硬度及耐腐蚀性能。另外,由于 Inconel 625 镍基合金焊接

过程中 Nb 和 Mo 等元素出现严重偏析,凝固时 Laves 相和 Nb 次生相析出,使焊缝韧性、耐腐蚀性、疲劳和蠕变断裂强度显著下降^[22-23]。鉴于此对 Inconel 625 镍基合金堆焊层进行不同温度下的固溶处理,探索固溶处理工艺对堆焊层组织和性能的影响,最终旨在获得满足使用要求的输油管道。

1 试验方法

1.1 试验材料

试验母材选用热轧无缝钢管,牌号为 API 5L-46th PSL1 Gr. B,其外径和壁厚尺寸分别为 323.9 mm 和 9.53 mm。钢管内堆焊层所用是直径为 1.2 mm 的 SFA/AWS A5.14, ERNiCrMo-3 焊丝,其化学成分见表 1。

表 1 Gr.B 级钢和 ERNiCrMo-3 焊丝的化学成分(质量分数,%)
Table 1 Chemical composition of Gr.B steel and ERNiCrMo-3 welding wire

材料	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Al	Ti
Gr. B	0.190 0	0.250	0.400	0.04	0.01	0.003	余量	0.004	—	0.002
ERNiCrMo-3	0.009 3	0.026	0.012	余量	22.18	9.080	0.101	3.730	0.2	0.300

1.2 双钨极热丝 TIG 堆焊工艺

采用双钨极热丝 TIG 在 12 m 无缝钢管内水平轴向堆焊镍基合金,两把焊枪悬挂在钢丝绳上,两焊枪间距为 450 mm,两个钨极的夹角为 25°~35°,两个钨极的间距为 0.8~1.2 mm,在堆焊过程中焊枪固定,双钨极形成共熔池,钢管旋转。双钨极分别由一个 5 A, 10.2 V 电源和 450 A, 28 V 电源控制,两根 ERNiCrMo-3 焊丝分别由 5 A, 10 V 和 200 A, 10 V 的热丝电源进行预热。堆焊过程中的焊接电

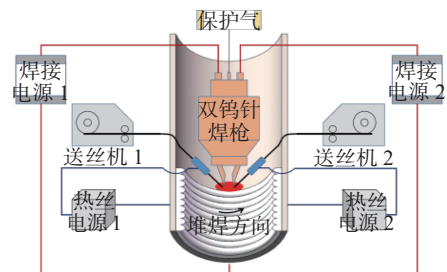
压为 10~14 V,焊接电流为 30~50 A,焊接速度为 1 000~1 400 mm/min,在钢管上堆焊两层,堆焊层厚度约为 3~3.5 mm,堆焊过程实物图和示意图如图 1 所示。采用双钨极独立耦合两台焊接电源阳极,工件作为双电弧共熔池的公共阳极接驳点,构建双送丝导向装置与独立热丝电源组配系统,保护气体为氩气。对堆焊后的镍合金/钢进行固溶处理,工艺分别为 800 °C × 2 h 和 900 °C × 2 h,均进行水淬。



(a) 管道堆焊实物图



(b) 双枪 TIG 实物图



(c) 双电源双钨极并联原理示意图

图 1 堆焊过程实物图和示意图

Fig. 1 Physical drawings and schematic drawings of surfacing welding process. (a) photo of pipeline cladding application; (b) photo of dual-torch TIG welding system; (c) schematic diagram of dual-power dual-tungsten parallel configuration

1.3 微观组织分析

线切割截取堆焊态下和固溶处理后的镍/钢试

样,经过研磨、抛光后,使用 10%(质量分数)草酸溶液在电压 24 V 下,电解 10~12 s。采用光学显微镜

和型号为 Zeiss Merlin Compact 的电子显微镜对镍合金堆焊层进行微观组织和能谱点分析, 对镍/钢界面进行线扫描, 分析合金中主要元素在界面两侧的分布状态.

1.4 性能测试

采用型号为 KB30S-FA 的全自动维氏硬度计, 依据国家标准 GB/T 4340.1—2009《金属材料 维氏硬度试验 第 1 部分: 试验方法》对焊态和热处理后的镍/钢试样进行显微硬度测量, 测量过程中载荷为 1 Pa, 保载时间为 15 s, 以镍/钢界面为基准点向钢层及镍基合金层进行测试, 每个点间隔 0.5 mm, 每个试样测量 9 个点.

对堆焊态和固溶处理后的镍/钢样品进行电化学腐蚀试验, 沿着距离镍合金/钢界面层分别为 0.5, 1 和 1.5 mm 处取样, 试样尺寸分别为 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 10 mm × 10 mm × 1.0 mm 和 10 mm × 10 mm × 1.5 mm. 试验采用三电极体系, 铂与饱和甘汞电极分别为辅助电极和参比电极, 待测试样为工作电极, 用去离子水制备 3.5%NaCl 溶液作为腐蚀介质. 为了去除空气中形成的氧化膜, 将试样置于腐蚀液中, 在 -1.2 V(SHE) 的电位下极化 180 s, 随后浸泡 1 h, 直到开路电位 (OCP) 达到准稳

态后测量极化曲线, 以评估各样品的耐点蚀性能. 将待测试样置于 0.5 V(SHE) 恒电位的钝化电位极化 2 h, 确保熔覆层表面生成稳定钝化膜. 采用 X 射线光电子能谱仪 (thermo scientific nexsa) 对钝化膜的元素成分进行半定量分析, 使用标准峰 (Cl_{1s}, 284.8 eV) 对所有元素峰进行校正.

2 结果与讨论

2.1 镍/钢堆焊复合板微观组织形貌分析

图 2 为焊态和热处理态 Inconel 625 堆焊层横截面的光学显微形貌, 图 3 为图 2 中红色方框内相对应的镍基合金堆焊层放大. 图 2(a) 为焊态下镍/钢复合板的全貌, 结合图 3(a), 可见镍基合金堆焊第一层沿着钢基体向上垂直生长, 呈树枝状, 且有一枝晶间距. 堆焊第二层晶粒尺寸大于堆焊第一层晶粒, 这是由于第二层堆焊过程时对第一层顶部进行了重熔, 细化了晶粒. 另外, 第二层堆焊合金以第一层合金面为形核点进行凝固, 晶粒生长方向开始变得杂乱, 第二层堆焊合金层组织可以看出枝晶间距明显增大. 钢侧热影响区显微组织主要由魏氏组织组成, 组织严重不均匀.

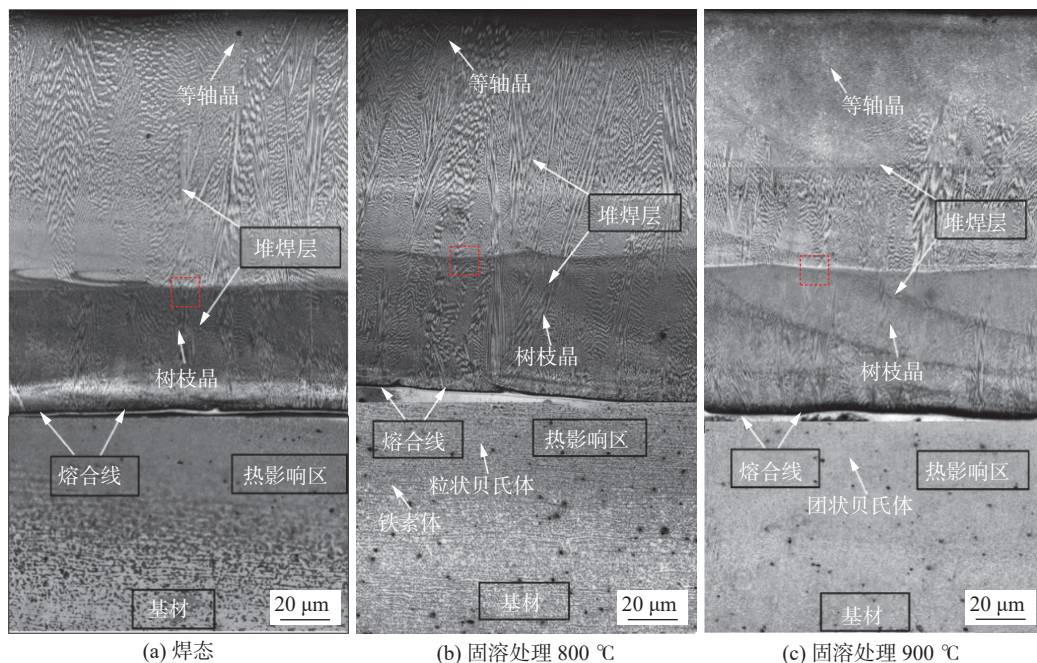


图 2 Inconel 625 堆焊层横截面微观形貌

Fig. 2 Cross-section microstructure morphology of Ni/steel surfacing plates. (a) as-welded state; (b) solution treatment at 800 °C; (c) solution treatment at 900 °C

对镍/钢复合板进行 800 °C 固溶处理后, 钢侧热影响区中组织得到明显改善, 主要由块状铁素体

和粒状贝氏体组成, 镍基合金堆焊第一层和第二层组织明显细化, 如图 2(b) 和图 3(b) 所示. 对镍/钢复

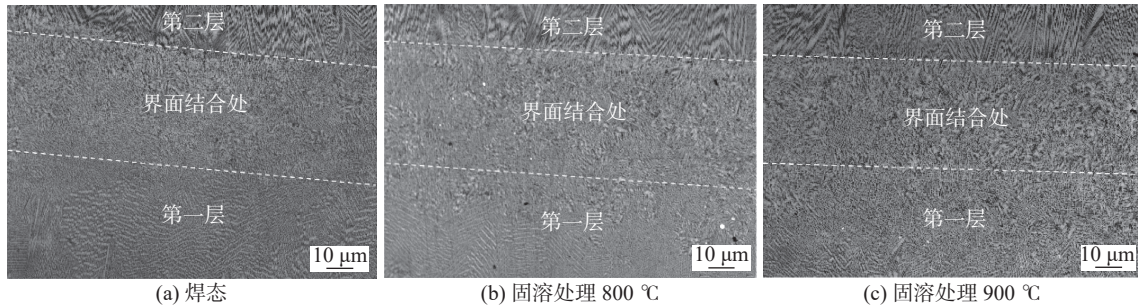


图 3 镍基合金堆焊层微观组织形貌

Fig. 3 Enlarged view on microstructure morphology of Ni-based alloy surfacing layers. (a) as-welded state; (b) solution treatment at 800 °C; (c) solution treatment at 900 °C

合板进行 900 °C 固溶处理后, 热影响区与基材组织趋于一致, 主要由贝氏体组成, 且贝氏体呈团状分布, 如图 2(c) 和图 3(c) 所示。

图 4 为焊态和固溶处理镍基合金堆焊层的 SEM 形貌。焊态 (图 4(a) 和图 4(d)), 镍基合金堆焊层中枝晶状组织间含有较多的浅灰色团状物相 A 和深灰色小块状颗粒 B; 固溶处理温度为 800 °C

时 (图 4(b) 和图 4(e)), 枝晶状组织之间物相 (A 和 B) 开始减少; 当固溶处理温度为 900 °C 时 (图 4(c) 和图 4(f)), 枝晶状组织之间物相 (A 和 B) 进一步减少, 同时有针状物相 C 出现。对图中特征点进行能谱点分析结果见表 2。根据表 2 结果可以推测, A 为 Laves 相, B 为碳化物沉淀相 (如 NbC), C 为 δ 相。

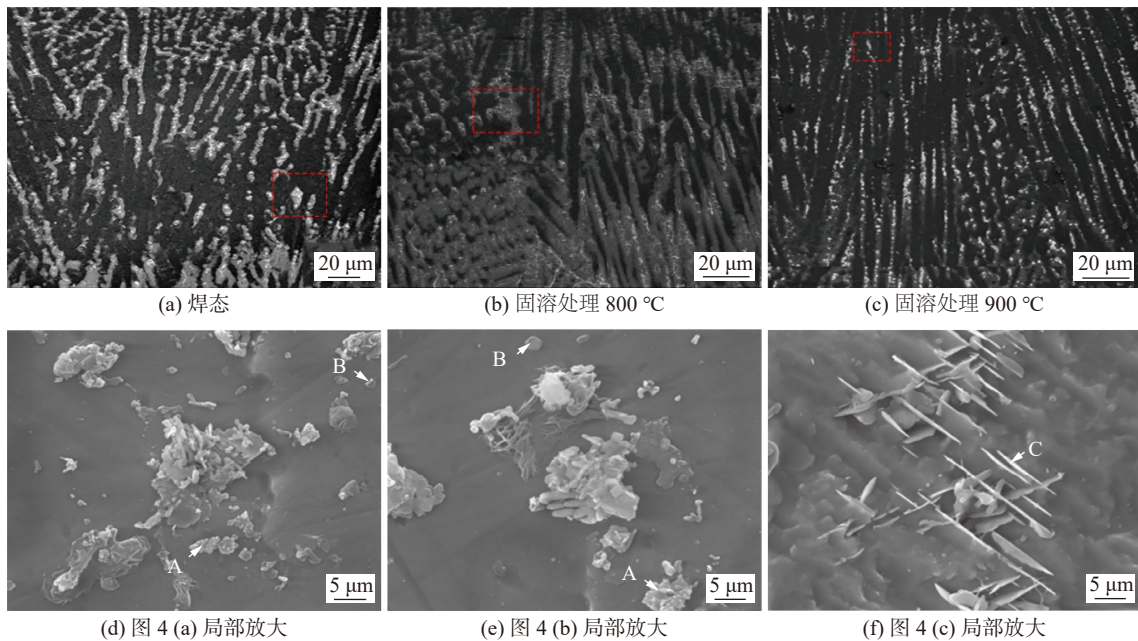


图 4 镍基合金堆焊层形貌及局部放大

Fig. 4 Morphologies and corresponding local magnified image in the nickel-based alloy surfacing layer. (a) as-welded state; (b) solution treatment at 800 °C; (c) solution treatment at 900 °C; (d) Fig. 4(a) magnified view; (e) Fig. 4(b) magnified view; (f) Fig. 4(c) magnified view

表 2 镍基合金堆焊层中特征点能谱分析 (质量分数, %)

Table 2 Energy spectrum analysis results of characteristic points in nickel-based alloy surfacing layer

特征点	Ni	Cr	Nb	Fe	Mo	Ti	C
A	43.27	16.05	10.19	19.42	7.02	4.05	—
B	11.89	2.92	67.03	6.93	—	0.11	11.12
C	58.32	17.93	8.83	7.29	7.35	0.28	—

析. 在镍基合金堆焊层凝固时, 首先从液相中析出镍基枝晶状奥氏体相, Nb, Mo 和 Ti 等元素发生偏析并富集在枝晶间, 与 C 形成碳化物沉淀相, 同时由 Ni, Cr, Fe 和 Nb, Mo, Ti 等元素形成 Laves 相 (A_2B 型化合物) 的析出均会导致镍基合金中出现贫 Mo 和 Cr 区域, 从而降低其耐腐蚀性能. 对镍/钢复合板进行 800 °C 固溶处理后, Nb 和 Mo 等合金元素在镍基奥氏体的固溶度增加, 使得 Laves 相和 NbC 减少. 同时, 镍基合金堆焊层中析出次级镍基奥氏体 γ'' 相从晶界附近处析出, 这种物相位错密度大, 上述组织构成有利于镍基合金堆焊层强度、硬度和耐腐蚀性的提升. 进一步增加固溶温度至 900 °C, 镍基合金中元素呈现过饱和态, 次级镍基奥氏体 γ'' 相增多, 大量这种亚稳态 γ'' 相会引起晶格畸变, 从而促使 δ 相在紧密堆积面的堆积断层中成核, 最终组织中有稳定的针状 δ 相产生, 过多的针状 δ 相相对性能有恶化作用.

2.2 镍/钢堆焊复合板硬度

图 5 是镍/钢堆焊复合板横截面硬度分布曲线. 由图可知, 焊态下从钢基材至镍基合金堆焊层硬度先下降后上升, 在钢基材热影响区内硬度最低, 这主要是因为焊态下钢基材中 Fe 元素向镍基合金堆焊层扩散, 随后的快速冷却中热影响区魏氏体组织的形成而导致该区域的硬度值最低, 这与 PU 等人^[24] 结果一致.

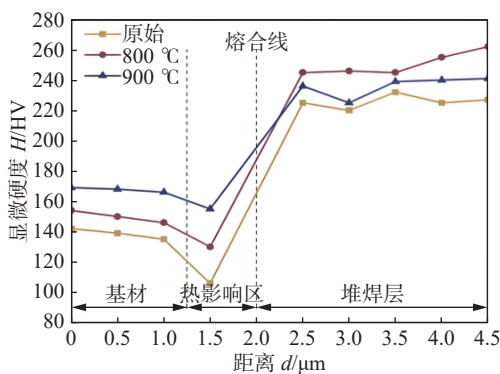


图 5 镍/钢复合层硬度分布

Fig. 5 Hardness distribution of Ni/steel surfacing plates

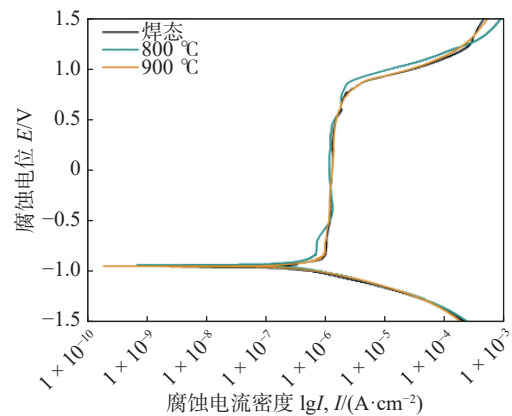
对镍/钢复合板进行固溶处理后, 钢基材硬度随温度的升高而升高, 镍基合金堆焊层的硬度随温度的升高先上升后下降. 固溶处理工艺使元素扩散更加充分, 热影响区内组织逐渐均匀化, 故钢基材硬度随温度的上升而增加. 固溶温度为 800 °C 时, 镍基堆焊层中析出次级镍基奥氏体 γ'' 相, 位错密度逐渐增加, 镍基合金堆焊层硬度上升. 然而, 当固溶温度为 900 °C 时, 树枝晶间的 γ'' 相转变为稳定 δ 相

后, 硬度反而开始下降.

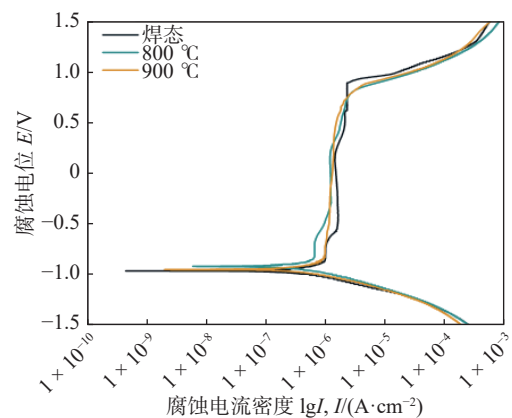
2.3 堆焊层耐腐蚀性能

2.3.1 动电位极化曲线

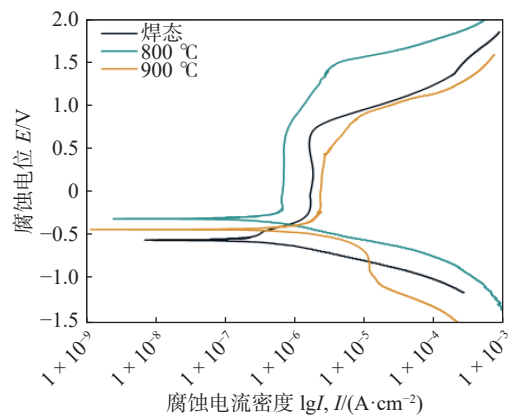
为了探讨镍基堆焊层合金的耐腐蚀性能, 在距离镍/钢界面 0.5 mm, 1.0 mm 和 1.5 mm 处分别取样进行电化学腐蚀试验, 不同位置试样的动电位极化曲线如图 6 所示. 由图 6(a) 和图 6(b) 可知, 距离



(a) 距离镍/钢界面 0.5 mm



(b) 距离镍/钢界面 1.0 mm



(c) 距离镍/钢界面 1.5 mm

图 6 不同样品在 3.5%NaCl 溶液中的电化学极化曲线
Fig. 6 Potential dynamic polarization curves of different specimens at 3.5%NaCl solution. (a) located at 0.5 mm away from the Ni/steel interface; (b) located at 1.0 mm away from the Ni/steel interface; (c) located at 1.5 mm away from the Ni/steel interface

镍/钢界面层 0.5 mm 和 1.0 mm 时, 固溶处理前后, 镍基合金堆焊层的动极化曲线极为相似, 耐腐蚀性能变化相差不大, 均存在钝化区, 钝化膜破碎后, 耐腐蚀性能急剧下降. 用 Cview 软件对动电位极化曲线进行拟合得到自腐蚀电位与自腐蚀电流, 结果见表 3. 有研究表明腐蚀电位 E_{corr} 反映着接头的腐蚀倾向, 自腐蚀电流密度 I_{corr} 是相对较为常用, 且能够准确反映接头腐蚀速度的指标. E_{corr} 越大, I_{corr} 越小, 其耐腐蚀性能越好^[25]. 根据表 3 结果可知, 焊态下试样初始腐蚀电位最低, 800 °C 固溶处理下试样初始腐蚀电位最高, 自腐蚀电流密度最低, 未见明显的点蚀电位.

表 3 不同试样腐蚀电位及腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion potential and corrosion current density of different specimens

镍基合金堆焊层	腐蚀电位 E_{corr}/V	腐蚀电流密度 $I_{corr}/(10^{-7} A \cdot cm^{-2})$
焊态—0.5 mm	-0.969 13	4.592 3
800 °C—0.5 mm	-0.940 06	3.854 3
900 °C—0.5 mm	-0.955 25	4.334 3
焊态—1.0 mm	-0.951 06	5.234 7
800 °C—1.0 mm	-0.898 00	4.091 3
900 °C—1.0 mm	-0.931 12	5.086 6
焊态—1.5 mm	-0.547 06	1.995 9
800 °C—1.5 mm	-0.300 25	1.432 5
900 °C—1.5 mm	-0.423 06	3.189 1

2.3.2 阻抗谱分析

图 7 是不同位置的试样在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图. 容抗弧半径的大小, 可以反映试样表面腐蚀发生的快慢, 从图 7 中可以观察到, 经过 800 °C 固溶处理后的试样容抗弧半径最大, 耐腐蚀性能最好.

图 8 为不同试样在 3.5%NaCl 溶液中 Bode 图, 从图中可以看出, 所有试样在中频最大相位角都接近 90°, 表明所有试样在 3.5%NaCl 溶液中都具有钝化行为. 采用 ZView 软件拟合数据, 拟合数据见表 4, 等效电路图如图 9 所示, 其中 R_s 为溶液电阻, R_f 表示钝化膜的电荷转移电阻, $CPE(Q_f)$ 为恒相元, n 为 CPE 弥散指数. 指数范围在 $0 \leq n \leq 1$ 之间, 其中接近 -1, 0 或 1 的 n 值分别表示电感、电阻和电容行为. 所有试样的 n 值都接近 1, 显示出电容行为. 从表 4 中可以看到, 800 °C 固溶处理下试样 R_f 值最高, 而焊态的 R_f 值最低, 表明 800 °C 固溶处理下试样的耐蚀性能最好, 这与极化曲线测试结果

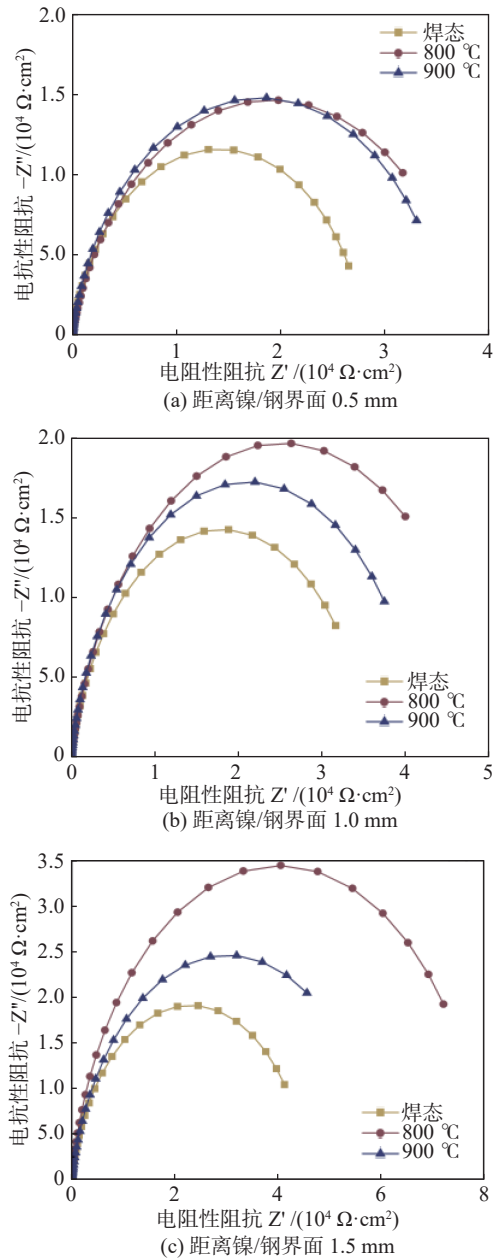


图 7 不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig. 7 Nyquist diagram of different samples in 3.5%NaCl solution. (a) located at 0.5 mm away from the Ni/steel interface; (b) located at 1.0 mm away from the Ni/steel interface; (c) located at 1.5 mm away from the Ni/steel interface

一致.

2.3.3 钝化膜 XPS 分析

考虑钢基材中 Fe 元素对镍基堆焊层耐腐蚀性能的影响, 取距离镍/钢界面 0.5 mm 处的堆焊层试样表面进行 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析, 其焊态和不同固溶处理温度下元素总谱图如图 10 所示. 由图可知, 热处理工艺不改变堆焊层表面钝化膜元素组成, 信号峰较强的元素主要是 C, O, Cr, Fe, Nb, Mo 和 Ni, 说明钝化膜的主要成

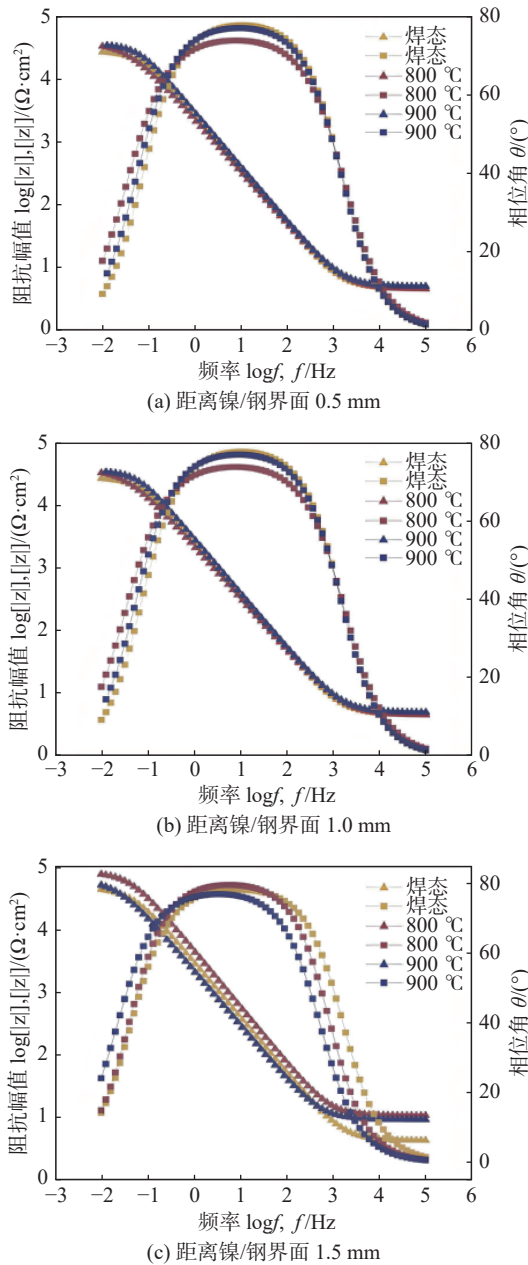


图 8 不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的 Bode 图

Fig. 8 Bode diagram of different samples in 3.5%NaCl solution. (a) located at 0.5 mm away from the Ni/steel interface; (b) located at 1.0 mm away from the Ni/steel interface; (c) located at 1.5 mm away from the Ni/steel interface

分是 Cr, Nb,和 Mo 的氧化物,还有少量 Fe 的氧化物.

由于焊态和不同固溶处理温度的各元素 XPS 精细谱相差不大,选择 800 °C 固溶处理镍基合金堆焊层的精细图谱进行详细分析. 图 11 是 O1s, Cr2p, Fe2p, Ni2p, Mo3d 和 Nb3d 所对应的精细图谱,由图 11(a)可知, O1s 精细图谱存在 3 个不同结合能的峰,分别是表面化学吸附氧 OH⁻ (531.50 eV)、表面晶格氧 O²⁻ (529.78 eV) 以及 C =

表 4 不同试样电化学阻抗谱拟合数据

Table 4 Data of different samples were fitted by electrochemical impedance spectroscopy

试样	溶液电阻 $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	恒相元 $\text{CPE}Q_f/$ $(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-n})$	CPE 弥散 指数 n	电荷转 移电阻 $R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
焊态—0.5 mm	4.596	6.941 2	0.879 41	28 092
800 °C—0.5 mm	4.486	9.485 9	0.833 45	38 204
900 °C—0.5 mm	4.968	6.936 3	0.869 85	36 496
焊态—1.0 mm	4.876	8.434 8	0.854 74	35 972
800 °C—1.0 mm	4.689	8.808 7	0.844 61	50 409
900 °C—1.0 mm	4.25	7.419 3	0.872 43	42 254
焊态—1.5 mm	4.227	6.700 5	0.881 55	46 124
800 °C—1.5 mm	10.57	4.207 5	0.899 31	80 719
900 °C—1.5 mm	9.047	9.291 1	0.870 82	60 404

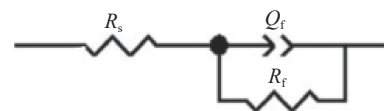


图 9 堆焊层 EIS 拟合采用的等效电路

Fig. 9 Equivalent circuit used for surfacing layer EIS fitting

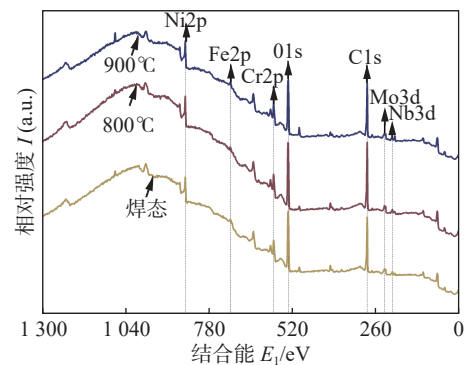


图 10 距镍/钢界面 0.5 mm 试样表面钝化膜 XPS 总谱图
Fig. 10 XPS analysis total spectrum of passivation film on the surface of the sample located at 0.5mm away from the Ni/steel interface

O(533.06 eV)^[26-27]. 由此可得,钝化膜主要成分由 M·OH 和 M·O(M 代表金属元素) 组成;从图 11(b) 中 Nb3d 可知,钝化膜中 Nb 腐蚀产物主要是 Nb²⁺ (202.50 eV) 和 Nb⁵⁺ (206.64 eV);图 11(c) 表示 Cr 主要存在 3 个特征峰,分别是金属态 Cr(574.3 eV), Cr⁶⁺ (76.4 eV) 和 Cr³⁺ (577.3 eV). 镍基合金熔覆层钝化膜中可能含有 Cr, Cr₂O₃, Cr(OH)₃ 和 Cr(OH)₃;图 11(d) 表示 Fe2p 也存在 3 个特征峰, Fe(706.7 eV), Fe²⁺ (709.3 eV) 和 Fe³⁺ (711.3 eV), 这表明 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 是钝化膜中铁氧化物的主要种

类, 可能为 FeO 和 Fe₂O₃; 图 11(e) 表示在钝化膜表面均检测到金属 Mo, Mo⁴⁺ 和 Mo⁶⁺, Mo 能使钝化膜更加致密牢固, 从而有效提高堆焊层镍基合金的耐 Cl⁻ 离子腐蚀性, 是有益合金元素; 图 11(f) 表示

钝化膜中 Ni2P 存在一个特征峰, 金属态 Ni(852.8 eV), Ni 是奥氏体形成元素, Ni 能起到提高自腐蚀电位, 增大钝化区的作用, 所以能提高耐点蚀能力, 能减缓镍基合金的腐蚀现象^[28].

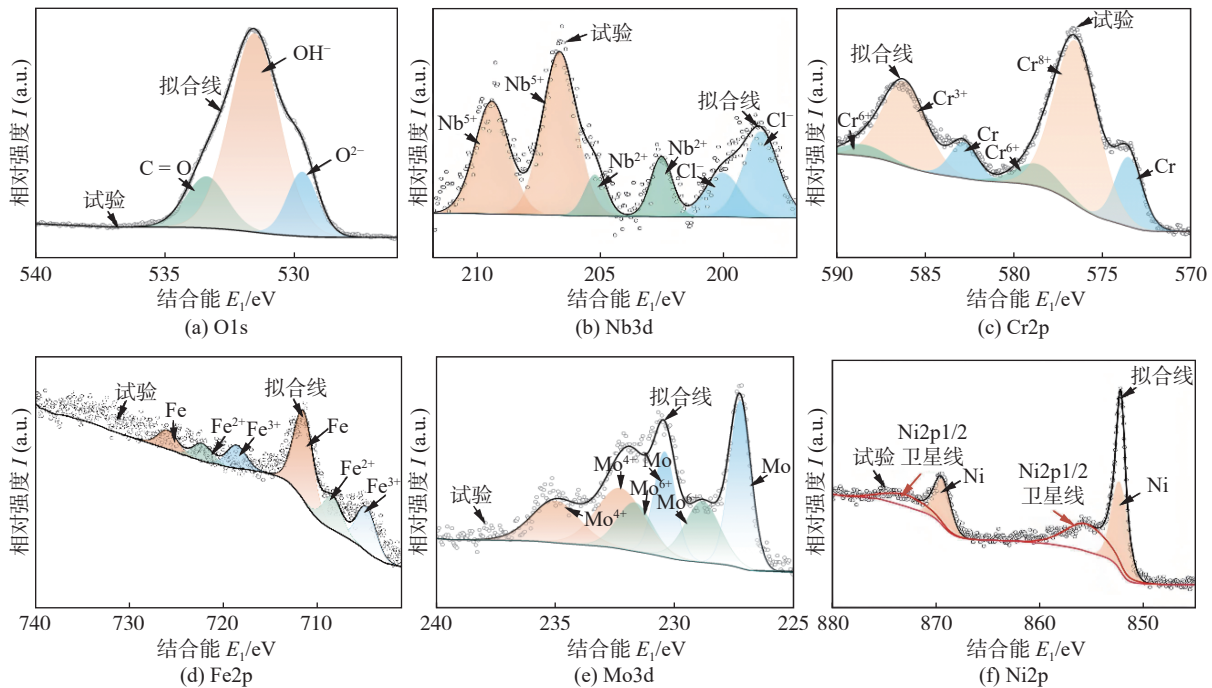


图 11 镍基合金堆焊层的钝化膜中主要元素 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectra of main elements in the passivation film of Ni-based alloy surfacing layer. (a) O1s; (b) Nb3d; (c) Cr2p; (d) Fe2p; (e) Mo3d; (f) Ni2p

Inconel 625 镍基合金表面的主要腐蚀方式是由低 Nb 和 Mo 区域与析出相之间引起的电位差而形成的电偶腐蚀^[29]. 文中镍基合金堆焊层在 NaCl 溶液中电化学腐蚀时, Nb 和 Mo 优先溶解, 在钝化膜的外层先形成 M·OH, 随着腐蚀时间的推移, M·OH 脱水分解形成 M·O, 构成了钝化膜的内层. 另外, 优先形成的 Nb 和 Mo 部分腐蚀产物进入腐蚀孔隙, 阻碍 NaCl 电解液进一步向镍基合金中渗透, 而电解液渗透进入镍基合金内部后, Cr 和 Fe 元素比 Ni 元素又优先发生电解腐蚀, 底层最终主要是 Ni 单质. 由此, 钝化膜内层主要为 Cr, Fe, Nb 和 Mo 的氧化物, 外层主要为 Cr, Fe, Nb 和 Mo 的氢氧化物. 史鹏和 ZHANG 等人^[30-31] 验证了上述分析结果.

3 结论

(1) 双钨极热丝 TIG 堆焊技术可以在输油管道高强钢内壁制备成形好、变形小及无明显缺陷的

625 镍基合金堆焊层, 第一层堆焊层晶粒尺寸小于第二层.

(2) 800 °C 和 900 °C 固溶处理使镍/钢复合板中钢侧热影响区组织更加均匀统一. 从焊态到 900 °C 固溶处理, 镍基合金堆焊层组织中镍基奥氏体枝晶间 Laves 相和碳化物不断减少, 最终有针状 δ 相产生.

(3) 镍/钢堆焊复合板焊态组织中显微硬度呈现梯度分布特征, 具体表现为镍基堆焊层高于钢基体, 在焊接热循环的作用下钢材热影响区硬度最低, 固溶处理提高了相应区域的硬度. 当固溶处理温度为 800 °C 时, 组织中有大量次级镍基奥氏体 γ' 相生成, 此相位错密度较高, 硬度值最大.

(4) 堆焊层越靠近基材, 腐蚀性能越差. 相比于焊态和 900 °C 固溶处理, 800 °C 固溶处理时 625 镍基合金堆焊层耐腐蚀性能最佳. 经 XPS 分析, 堆焊层表面钝化膜由两层构成, 内层主要为 Cr, Fe, Nb 和 Mo 的氧化物, 外层主要为 Cr, Fe, Nb 和 Mo 的氢氧化物.

参考文献

- [1] YU Xin, NIU Ruixia, ZHANG Li, *et al.* The effect of CaCO_3 deposit on corrosion of NaCl-Alkali/surfactant/polymer produced water pipeline[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 290: 126665.
- [2] 安乾鹏, 王天龙, 秦向发. 石油管道的防腐现状及解决对策[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(10): 26–27.
AN Qianpeng, WANG Tianlong, QIN Xiangfa. Corrosion prevention of petroleum pipelines and countermeasures[J]. *Chemical Engineering Design Communication*, 2019, 45(10): 26–27.
- [3] YUAN Juntao, TIAN Lu, ZHU Wenxu, *et al.* Internal localized corrosion of X65-grade crude oil pipeline caused by the synergy of deposits and microorganisms[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2023, 149: 107276.
- [4] HOJAT Jafari, IMAN Danaee, HADI Eskandari. Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N_2O_2 Schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1 mol/L HCl[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(3): 23–25.
- [5] STUART Bell, MITCHELL de Bruyn, TED Steinberg, *et al.* Corrosion resistance of 625 nickel superalloy exposed to isothermal and thermal cycling conditions in a chloride/carbonate salt[J]. *Solar Energy*, 2023, 249: 278–287.
- [6] WANG Huhe, LI Xiaojie, WANG Yuxin, *et al.* Microstructural evolution and interfacial properties of explosively welded Nb/steel composite plate during post-heat treatment[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 7376–7388.
- [7] FENG Kangkang, ZHANG Biao, SHEN Xiaolong, *et al.* Research on the influence of differential speed ratio on the microstructure and properties of 316L/Ni/EH40 composite plate by asymmetrical rolling[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 107431.
- [8] PU Juan, SUN Yubo, WU Lei, *et al.* Effect of CeO_2 content on microstructure and properties of Ni-based tungsten carbide layer by plasma arc cladding[J]. *Coatings*, 2022, 12(3): 342.
- [9] SU Ziyi, MASAHIRO Masaki, MASAHIRO Nishida, *et al.* Characteristics of ejecta resulting from hypervelocity impact on Al/Mg explosive welding clad materials[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2024, 186: 104869.
- [10] CAI Yuan, SUN Huanteng, CAI Qingshan, *et al.* Effect of hot rolling on microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed 30CrMnSiNi2A ultrahigh strength steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 891: 145956.
- [11] ABIOYE T E, FARAYIBI P K. Effect of carbide dissolution on the corrosion performance of tungsten carbide reinforced Inconel 625 wire laser coating[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 231: 89–99.
- [12] CHAUDHURI A, RAGHUPATHY Y, SRINIVASAN D. Microstructural evolution of cold-sprayed Inconel 625 superalloy coatings on low alloy steel substrate[J]. *Acta Materialia*, 2017, 129: 11–25.
- [13] MANDINA M, MAGNASCO M, ZAPPAVIGNA G. The electroslag cladding process: application, main metallurgical and testing issues in the fabrication of reactors in large thickness 2 1/4Cr–1Mo–1/4V[J]. *China Welding*, 2014, 28(5): 380–396.
- [14] SING M, BHAGI L K, ARORA H. Effects of shielded metal arc welding process parameters on dilution in hard facing of mild steel using factorial design[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 207–220.
- [15] SINGHAL T S, JAIN J K. GMAW cladding on metals to impart anti-corrosiveness: Machine, processes and materials[J]. *Materials Today Proceedings*, 2020, 26(2): 32–41.
- [16] WANG Junyan, CUI Xiufang, JIN Guo, *et al.* Effect of in-situ Ni interlayer on the microstructure and corrosion resistance of underwater wet 316L stainless steel laser cladding layer[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 458: 129341.
- [17] AMAN Singh, VIVEK Singh, AJAY Pratap Singh, *et al.* Experiment analysis of A-TIG welding and comparison between TIG, Double-TIG, and A-TIG of Hastelloy C-276[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 100: 102–107.
- [18] ACHMAD Ariaseta, ABDUL Khaliq Khan, JOEL Andersson, *et al.* Microstructural study of keyhole TIG welded nickel-based superalloy G27[J]. *Materials Characterization*, 2023, 204: 113178.
- [19] KOBAYASHI K, YUKI M, TEJIMA A, *et al.* Development of high efficiency TIG welding method (SEDA-TIG)[J]. *Ishikawajima-Harima Giho*, 2002, 42: 32–42.
- [20] 冷雪松, 张广军, 吴林. 双钨极氩弧焊耦合电弧压力分析[J]. *焊接学报*, 2006, 27(9): 13–16.
LENG Xuesong, ZHANG Guangjun, WU Lin. Analysis of coupled arc pressure in double tungsten-argon arc welding[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2006, 27(9): 13–16.
- [21] 王新鑫, 樊丁, 黄健康, 等. 双钨极耦合电弧数值模拟[J]. *物理学报*, 2013, 62(22): 412–421.
WANG Xinxin, FAN Ding, HUANG Jiankang, *et al.* Numerical simulation of double tungsten arc coupling[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(22): 412–421.
- [22] 乔小丽, 曹帅, 武靖伟, 等. Inconel 600 镍基合金 PAW + TIG 接头微观组织及力学性能[J]. *焊接学报*, 2019, 45(6): 105–112.

- QIAO Xiaoli, CAO Shuai, WU Jingwei, *et al.* Microstructure and mechanical properties of PAW + TIG joint of Inconel 600 nickel-based alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 45(6): 105 – 112.
- [23] 王诗洋, 刘士伟, 侯星宇, 等. 焊丝成分对镍基高温合金 TIG 焊接性的影响 [J]. 焊接学报, 2019, 44(3): 31 – 36,60.
- WANG Shiyang, LIU Shiwei, HOU Xingyu, *et al.* Effect of wire composition on weldability of nickel based superalloy in TIG welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 44(3): 31 – 36,60.
- [24] PU Juan, LI Zhipeng, HU Qingxian, *et al.* Effect of heat treatment on microstructure and wear resistance of high manganese steel surfacing layer[J]. International Journal of Moder Physics B, 2019, 33: 1 – 3.
- [25] PU Juan, XIE Peng, LONG Weimin, *et al.* Effect of current on corrosion resistance of duplex stainless-steel layer obtained by plasma arc cladding[J]. Crystals, 2022, 12(3): 61 – 64.
- [26] HE Kun, DONG Lijin, WANG Qinying, *et al.* Comparison on the microstructure and corrosion behavior of Inconel 625 cladding deposited by tungsten inert gas and cold metal transfer process[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 435: 375 – 380.
- [27] Wang J, Zhang J G, Zhang Z M, *et al.* Boosting soot combustion efficiency of Co_3O_4 nanocrystals via tailoring crystal facets[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 488 – 498.
- [28] ZHANG C, WANG J G, YANG S F, *et al.* Boosting total oxidation of acetone over spinel MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) hollow mesoporous spheres by cation-substituting effect[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 539: 65 – 75.
- [29] BAKARE M S, VOISEY K T, ROE M J, *et al.* X-ray photoelectron study of the passive films formed on thermally sprayed and wrought Inconel 625[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3): 786 – 794.
- [30] 史鹏, 吕仙姿, 张杰, 等. 镍基合金 CMSX-4 在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 广西科学院学报, 2020, 36(4): 427 – 433.
- SHI Peng, LYU Xianzi, ZHANG Jie, *et al.* Corrosion behavior of nickel base alloy CMSX-4 in 3.5% NaCl solution[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2020, 36(4): 427 – 433.
- [31] ZHANG Yuan, ZHANG Xian, CHEN Siyu, *et al.* Corrosion behavior and passive film properties of nickel-based alloy in phosphoric acid[J]. Corrosion Communications, 2023, 9: 77 – 88.

第一作者: 浦娟, 博士, 教授; 主要研究方向为表面工程及再制造技术、焊接冶金和钎焊; Email: pu_juan84@163.com.

(编辑: 郑红)

(上接第 85 页)

- [8] ABE T, SASAHARA H. Dissimilar metal deposition with a stainless steel and nickel-based alloy using wire and arc-based additive manufacturing[J]. Precision Engineering, 2016, 45: 387 – 395.
- [9] SQUIRES L, ROBERTS E, BANDYOPADHYAY A. Radial bimetallic structures via wire arc directed energy deposition-based additive manufacturing[J]. Nature Communications, 2023, 14(3544): 1 – 11.
- [10] WU B, QIU Z, PAN Z, *et al.* Enhanced interface strength in steel-nickel bimetallic component fabricated using wire arc additive manufacturing with interweaving deposition strategy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 52: 226 – 234.
- [11] ZHANG Y, MAO K, LEIGH S, *et al.* A parametric study of 3D printed polymer gears[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 107: 4481 – 4492.

第一作者: 张本顺, 硕士; 主要研究方向为机器人自动化焊接和异种金属增材制造; Email: besenzhang@163.com.
通信作者: 苗玉刚, 博士, 教授; Email: miao0701@163.com.

(编辑: 郑红)