

腐蚀与防护

异质污染对 316L 不锈钢焊缝组织及耐蚀性影响的显色研究

刘宝军¹, 程从前¹, 曹铁山¹, 杨树凯², 孟宪明³, 赵杰¹

(1.大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116023; 2.苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215000; 3.中国汽车技术研究中心有限公司, 天津 300300)

摘要: **目的** 针对核电站管道焊缝中不明原因显色现象, 设计了一种模拟工程现场引入异质污染的情形, 研究异质污染对管道焊缝的影响。**方法** 运用邻菲罗啉显色检测法, 分别评价了以 ER316L 焊丝、掺杂了铁丝与铁粉的焊丝以及纯铁丝作为焊丝的 316L 不锈钢焊缝异质铁污染, 结合能谱和动电位极化测试, 分析了异质铁污染对焊缝组织和耐蚀性的影响。**结果** 焊缝表面大面积持续显色主要为铁氧化物和焊缝中的富铁相, 焊缝内部的点状持续显色为铁氧化物夹杂。在打磨条件下, 无污染和富铁相作用下的焊缝, 随空气放置时间的延长, 显色程度 a^* 逐渐降低, 而点状显色没有明显改变, 根据临界红色像素下临界色度 ($a_c=5.3$) 时的积分面积百分比表明, 点状显色的百分比低于 1%, 带状显色的积分面积百分比为 20%~30%, $a_c=5.3$ 时, 显色开始显现。在 3.5%NaCl 溶液中, 316L 不锈钢焊缝的耐电化学腐蚀能力由大到小的顺序为 ER316L+铁粉焊缝>ER316L 焊缝>ER316L+铁丝焊缝>纯铁丝焊缝。**结论** 铁污染的加入会导致显色现象更易产生, 同时也会降低 316L 不锈钢焊缝的耐腐蚀性能。

关键词: 不锈钢焊缝; 铁污染; 显色检测; a_c ; 动电位极化曲线; Nyquist 图; Bode 图

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)01-0347-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.031

Color Rendering Study of Effect of Heterogeneous Pollution on Weld Structure and Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel

LIU Bao-jun¹, CHENG Cong-qian¹, CAO Tie-shan¹, YANG Shu-kai², MENG Xian-ming³, ZHAO Jie¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2.Suzhou Thermal Research Institute Co. Ltd, Suzhou 215000, China;

3.China Automotive Technology and Research Center Co. Ltd, Tianjin 300300, China)

收稿日期: 2020-07-16; 修订日期: 2020-10-13

Received: 2020-07-16; Revised: 2020-10-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51571051); 国家自然科学基金-山西煤基低碳联合基金重点项目 (U1610256)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51571051), National Natural Science Foundation of China-Key Project of Shanxi Coal Based Low Carbon Joint Fund (U1610256)

作者简介: 刘宝军 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为异质污染下不锈钢焊缝表面显色行为的研究, 以及不锈钢表面钝化及完整性评价。

Biography: LIU Bao-jun (1993—), Male, Master, Research focus: the coloring behavior of stainless steel weld surface under heterogeneous pollution, as well as the passivation and integrity evaluation of stainless steel surface.

通讯作者: 程从前 (1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为不锈钢表面钝化及完整性评价、车身轻量化材料腐蚀与可靠性等。

邮箱: cqcheng@dlut.edu.cn

Corresponding author: CHENG Cong-qian (1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: stainless steel surface passivation and integrity evaluation, body lightweight material corrosion and reliability, etc. E-mail: cqcheng@dlut.edu.cn

引文格式: 刘宝军, 程从前, 曹铁山, 等. 异质污染对 316L 不锈钢焊缝组织及耐蚀性影响的显色研究[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 347-356. LIU Bao-jun, CHENG Cong-qian, CAO Tie-shan, et al. Color rendering study of effect of heterogeneous pollution on weld structure and corrosion resistance of 316L stainless steel[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 347-356.

ABSTRACT: The work aims to design and simulate the introduction of heterogeneous pollution on site, study the effects of heterogeneous pollution on pipeline welds to solve the phenomenon of unexplained coloring in the pipeline welds of nuclear power plants. Orthophenanthroline color detection method was used to evaluate the heterogeneous iron contamination of 316L stainless steel welds using ER316L welding wire, welding wire doped with iron wire and iron powder, and pure iron wire. Combined with energy spectrum and dynamic potential polarization test, the effect of heterogeneous iron pollution on the structure and corrosion resistance of the weld seam was analyzed. The results showed that the continuous color development on the large surface of the weld was mainly iron oxide and the iron-rich phase in the weld, and the dot-like continuous color development inside the weld was iron oxide slag; under grinding conditions, the weld under the action of no pollution and iron-rich phase prolonged with the air storage time, and the color development degree a^* gradually decreased; while the dot color development did not change significantly; according to the percentage of the integrated area at the critical chromaticity ($a_c = 5.3$) under the critical red pixel, when the percentage of dot color development was less than 1%, and the color development of band shape was 20%~30%, $a_c = 5.3$, the color development began to appear. In 3.5% NaCl solution, the order of 316L stainless steel welds' resistance to electrochemical corrosion was as follows: ER316L + iron powder welds > ER316L welds > ER316L + wire welds > pure iron wire welds. The addition of iron pollution will cause the color development phenomenon to occur more easily, and also reduce the corrosion resistance of 316L stainless steel welds.

KEY WORDS: stainless steel weld; iron pollution; color detection; a_c ; potentiodynamic polarization curve; Nyquist diagram; Bode diagram

316L 奥氏体不锈钢具有优良的耐蚀性、较低的辐照敏感性和良好的焊接性等综合力学性能,是核电站中的核燃料支架、阀门、泵壳、泵轴、一回路主管道等关键设备的重要结构材料^[1]。焊接作为这些结构材料的一种重要连接方式,其焊接质量直接影响相关零部件的使用安全和可靠性。在沿海高温高氯离子条件下,焊缝不仅应满足结构强度的组织成分及力学性能要求,同时还应满足耐蚀性,因此针对焊缝组织及耐蚀性的质量检验,是相关领域不锈钢装备制造的重要环节。

目前,工程常规无损检测方法是超声、磁粉、射线以及渗透检测等,主要针对焊缝表界面中的气孔、夹渣以及裂纹等几何缺陷的检测评价^[2-7],然而有关焊缝异质污染无损检测方面的研究鲜有报道。异质污染是焊接或制造过程中与不适当工具接触,或不合格焊材混用情况下产生的,我国标准 GB/T 150—2011《压力容器》以及法国核电 RCC-M 标准中均明确规定^[8-9],不锈钢制造中严格禁止异质污染。笔者前期针对不锈钢铁污染破坏钝化膜完整性,提出了邻菲罗啉显色反应的红色程度评价不锈钢钝化膜损伤的方法^[10-11],并

在核电站工程现场得到应用。工程检测中发现,管道焊缝也显红色,然而有关焊缝显色的产生原因及其对性能的影响等系列问题尚未得到清晰认识。

本文采用 316L 奥氏体不锈钢为对象,通过焊接时添加铁丝和铁粉作为模拟手工钨极氩弧焊中的异质污染源,研究异质铁污染下的显色特征^[12],结合金相、扫描电镜和能谱,分析其显色原因,并结合电化学阻抗和动电位极化实验,研究铁污染对不锈钢焊缝耐蚀性的影响。本实验结果可以为核电管道焊接规范标准以及选材提供理论基础和数据支持。

1 实验

1.1 材料

实验材料为尺寸 80 mm×20 mm×5 mm 的 316L 不锈钢板,采用手工钨极氩弧焊,保护气体采用纯氩气,316L 不锈钢及焊丝的化学成分如表 1 所示。其焊接工艺参数为:焊接电流 80 A,焊接速度 8 cm/min,坡口 60°,焊丝直径 1 mm,电弧电压 12 V。上述样品焊完后,线切割成 40 mm×15 mm×5 mm 的样品。

表 1 316L 不锈钢、焊丝、铁丝及铁粉的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 316L stainless steel, welding wire, iron wire and iron powder

wt. %

Element	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Fe
316L	≤0.03	≤0.65	≤2.00	≤0.03	≤0.03	18.0~20.0	11.0~14.0	2.00~3.00	Bal.
ER316L	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.03	≤0.045	16.0~18.5	10.0~14.0	2.00~3.00	Bal.
Wire	0.22	0.50	0.30	0.04	0.04				≥98.0
Iron powder	0.03	0.10	0.35	0.02	0.02				≥98.5

对上述样品进行两种打磨处理, 分别用砂纸对焊缝表面进行轻微打磨并放置 3 d、深层打磨磨去表面约 1.5 mm (深入基体), 开展显色检测和组织性能分析。

1.2 方法

采用自主提出的邻菲罗啉显色检测法评价焊缝异质污染, 其邻菲罗啉显色试剂成分为 100 mL 去离子水溶解 0.1 g 邻菲罗啉、0.1 g 盐酸羟胺、1.376 g 柠檬酸和 1.015 g 柠檬酸。将滤纸浸渍邻菲罗啉溶液并贴于待测样品表面进行显色反应, 当显色剂与样品接触后, 异质污染处显红色^[11,13]。对显色图像进行照相, 并用 Matlab 对图像进行像素提取和 LAB 色空间转换, 将其中的红色像素 a 矩阵与标准空白样品的像素矩阵进行对比较正后, 绘制红色色度三维特征图, 并根据校正后的 a^* 值来定域定量表征显色程度^[11,14-18]。根据上述显色特征, 选取典型样品, 采用德国 Leica DMIL LED 型光学显微镜、德国蔡司 Zeiss-Supra 55 型扫描电镜观察形貌以及能谱分析。

采用武汉科思特 CS350 型电化学工作站和三电极体系, Ag/AgCl 为参比电极, 铂为对电极, 样品为工作电极, 在 3.5%NaCl 溶液中进行电化学阻抗谱 (EIS) 和动电位极化扫描实验。室温下, 将每个样品浸泡在电解液中 30 min, 以稳定开路电位 (OCP)。在开路电位下测量阻抗谱, 频率范围为 100 kHz~10 mHz, 正弦扰动幅值为 10 mV。在开路电位稳定条件下进行动电位极化扫描, 范围为开路电位以下 40 mV 至开路电位以上 1500 mV, 扫描速率为 1 mV/s, 待电流密度到达 1×10^{-3} A/cm² 时停止^[19-20]。

2 结果与讨论

2.1 焊缝的显色特征

图 1 为对选择的 4 种不同焊缝进行轻微粗磨后焊缝的 LAB 红色色度图像。在无污染条件下, 接头大部分区域的显色值 a^* 在 4~5.4 之间; 但在焊缝局部区域, 存在点状显色, 其显色值 a^* 达到 10.84, 如图 1a

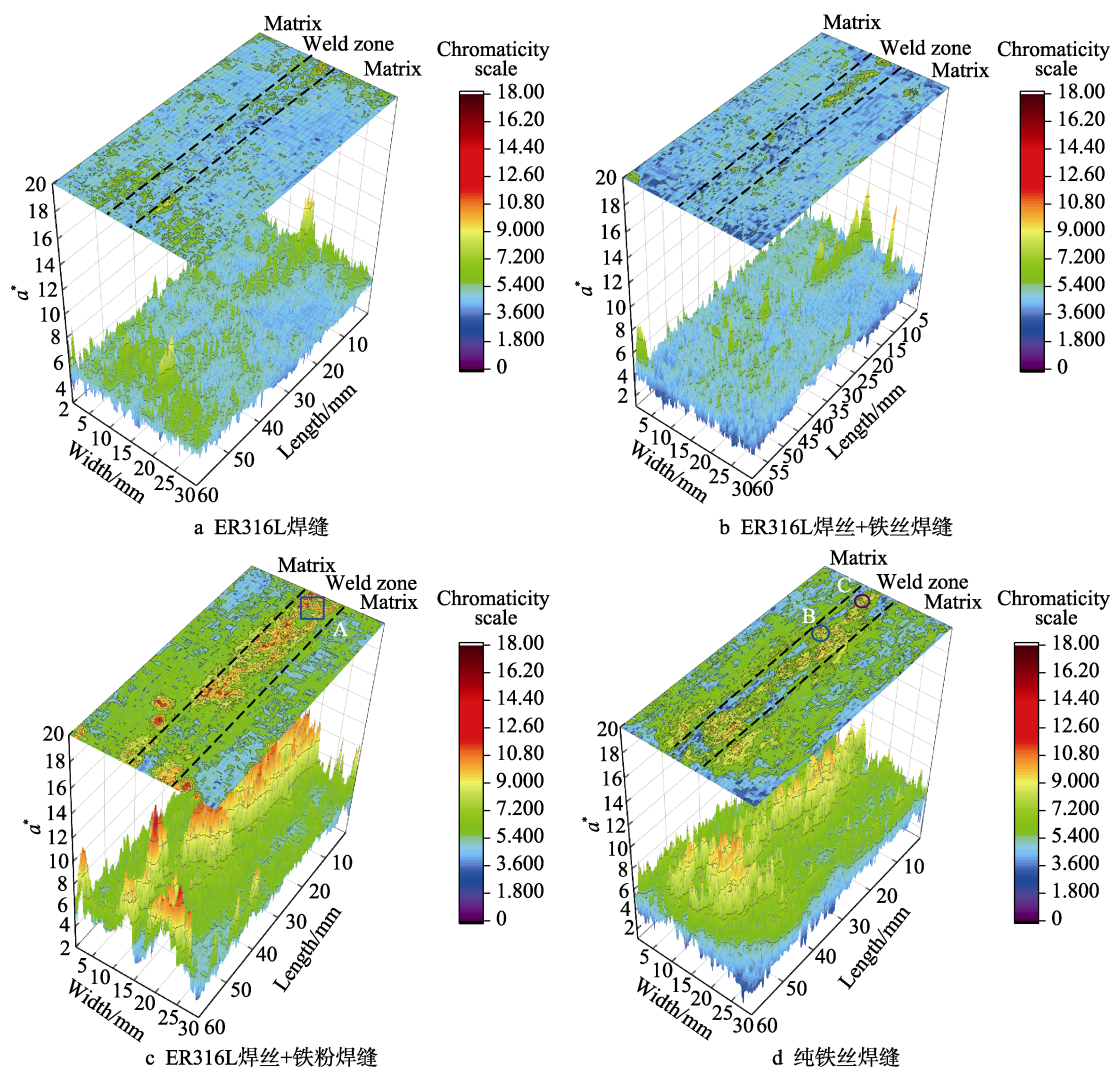


图 1 粗磨后 316L 不锈钢焊缝显色的三维模拟图 (LAB)

Fig.1 3D simulation of weld color of 316L stainless steel after rough grinding (LAB): a) ER316L weld; b) ER316L welding wire + iron wire weld; c) ER316L welding wire + iron powder weld; d) pure iron wire weld

所示。当焊条中含有铁丝时,焊缝区点状显色数量增多,且在基体中也发现了一处点状显色,如图1b所示。当焊接过程中加入铁粉时,焊缝区出现连续且大范围显色,如图1c所示。当焊条为纯铁丝时,整个焊缝区都显色,如图1d所示。可见,铁污染使得焊缝的显色明显增加。

图2为打磨1.5 mm后,刚打磨和打磨放置24 h的LAB红色色度图像。图2a、b分别为纯铁丝焊缝和无污染纯ER316L焊缝刚打磨后的LAB图,刚打磨后,无钝化膜保护,此时显色最深。图2c为无污染焊缝打磨放置24 h后,致密的钝化膜形成,试样

不再显色。图2d为焊丝中加入铁丝的焊缝打磨放置24 h后,在焊缝区仍存在点状显色,基体中不再显色。图2e为用ER316L焊丝焊接过程中加入铁粉形成的焊缝,经打磨放置24 h后,焊缝整体不显色。图2f为纯铁丝焊缝打磨放置24 h后,焊缝区存在一定程度的浅显色,基体几乎不显色。从图2可知,试样显色程度随放置时间的增加而降低,无污染的焊缝以及基体放置24 h后不再显色,异质铁污染条件下长时间放置时,显色程度下降相对较慢,纯铁丝焊缝放置24 h后,仍然存在一定程度的显色现象,且ER316L+铁丝焊缝样品一直存在点状显色。

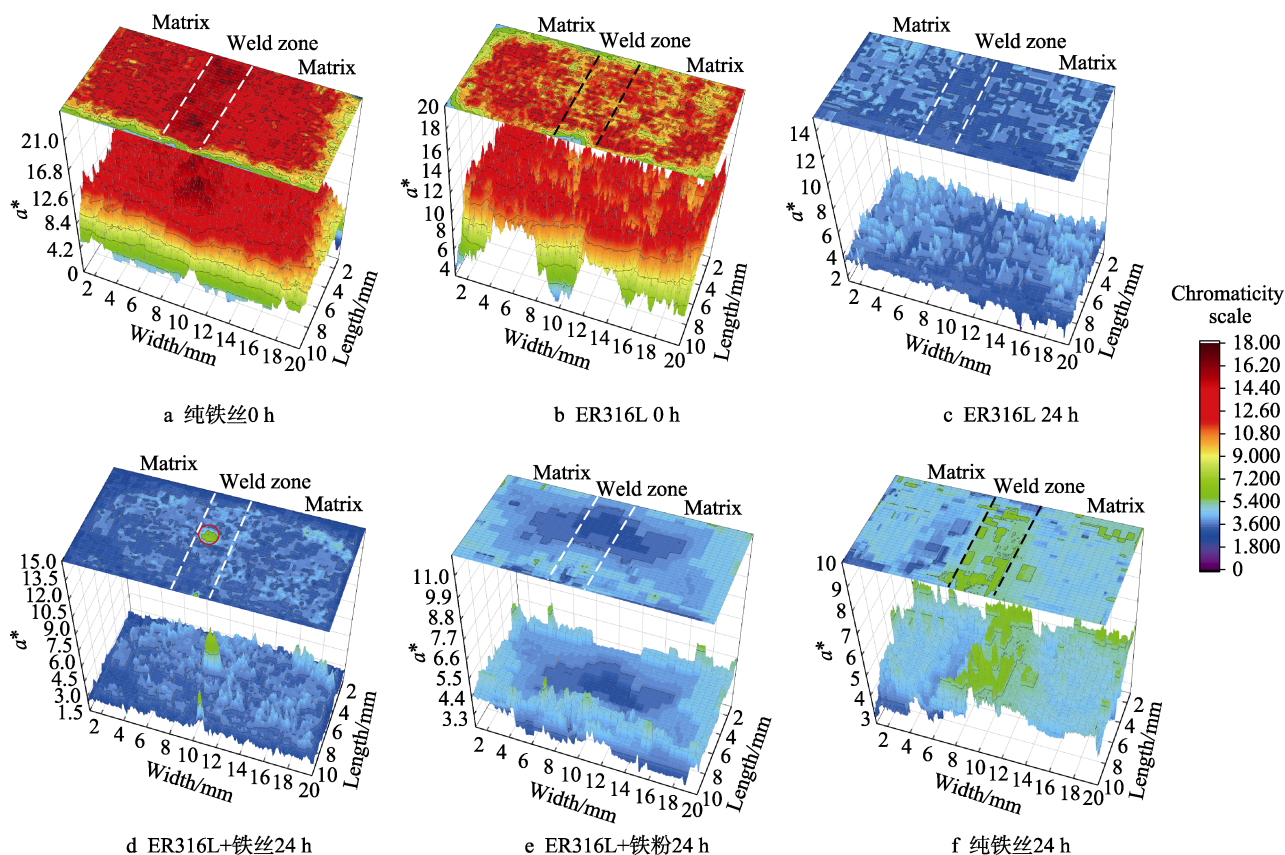


图2 刚打磨和打磨放置24 h后的LAB图像

Fig.2 LAB image just after grinding and after 24 hours of grinding: a) pure iron wire 0 h; b) ER316L 0 h; c) ER316L 24 h; d) ER316L + iron wire 24 h; e) ER316L + iron powder 24 h; f) pure iron wire 24 h

图3为打磨试样在空气中自钝化时,用色度计识别后的红色色度值 a^* 随时间变化的曲线。由曲线图可知,4种试样经打磨后,其显色值随在空气中放置时间的增加而降低,在整个过程中纯铁丝焊缝的显色值最高,ER316L+铁丝焊缝的显色值次之,其次是ER316L+铁粉焊缝,纯ER316L焊缝的显色值最低。

为了评价显色的非均匀性特性,特别是点状红色的局部色度特征,采用色度比公式(1)进行计算。

$$C_{ra} = \frac{S_n \times \bar{n}}{S_t \times \bar{t}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{ra} 为色度比; S_n 为 $\geq a_c$ 的显色值的个数之和; a_c 为模拟显色临界值; n 为 $\geq a_c$ 的显色值; S_t

为总体显色值个数总和; \bar{n} 为 $\geq a_c$ 的显色值的平均值; \bar{t} 为总体显色值的平均值; $S_n \times \bar{n}$ 为 $\geq a_c$ 的显色值的局部色度和; $S_t \times \bar{t}$ 为总体色度和。其为了确定临界条件,选区不同色度 a_c 作为临界值,计算其 C_{ra} ,其结果如图4所示。可见: C_{ra} 曲线随 a_c 和显色面积的增加向 a_c 增大的方向偏移;当 a_c 值不变时, C_{ra} 值随显色程度的增加而向上偏移,且 C_{ra} 曲线下降的趋势更平缓。图4a曲线反映图1中四种不同试样的显色程度, a_c 值和显色面积越低, C_{ra} 曲线下降至零的拐点提前,图4a中拐点的范围在5~6之间。图4b曲线反映图2中四种不同样品深层打磨放置24 h后的显色程度,此曲线的拐点在4~5.4之间,ER316L焊

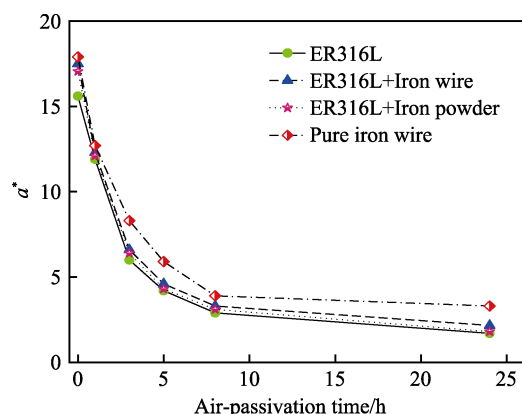


图3 打磨后试样在空气中自钝化显色值随时间的变化程度
Fig.3 Change degree of self passivation color development value of sample in air with time after grinding

缝不显色, a_c 值最高为 5.26, ER316L 焊丝+铁丝焊缝试样上存在点状显色, 放置 24 h 后, 其表面点状显红色程度从图 2d 可以看出变化不是十分明显。根据三维颜色维度和色度标尺可以初步认定在本次实验中, 当 $a_c = 5.3$ 时, 其显色开始变得比较明显。该临界值的确立可以在一定程度上作为模拟显色实验中是否显色的表征指标。

2.2 显色区典型组织与成分特征

焊缝区显微组织如图 5 所示, 图 5a 是焊缝宏观形貌, 焊缝宽度约为 7 mm。图 5 中 4 种不同焊缝的组织主要为奥氏体+铁素体, 且 δ -铁素体呈骨架或蠕虫状分布在奥氏体上, 同时伴随着奥氏体晶粒的变形。ER316L 焊缝的微观组织主要为等轴晶奥氏体+

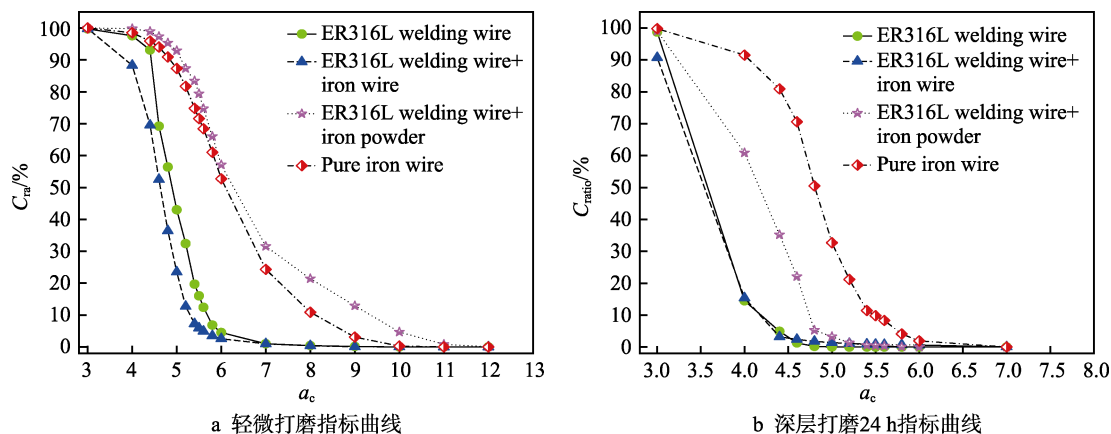


图 4 打磨后出现点状显色三维模拟图评价指标

Fig.4 Evaluation index of three-dimensional simulation map with spot color after grinding: a) slight grinding index curve; b) 24 h index curve of deep grinding

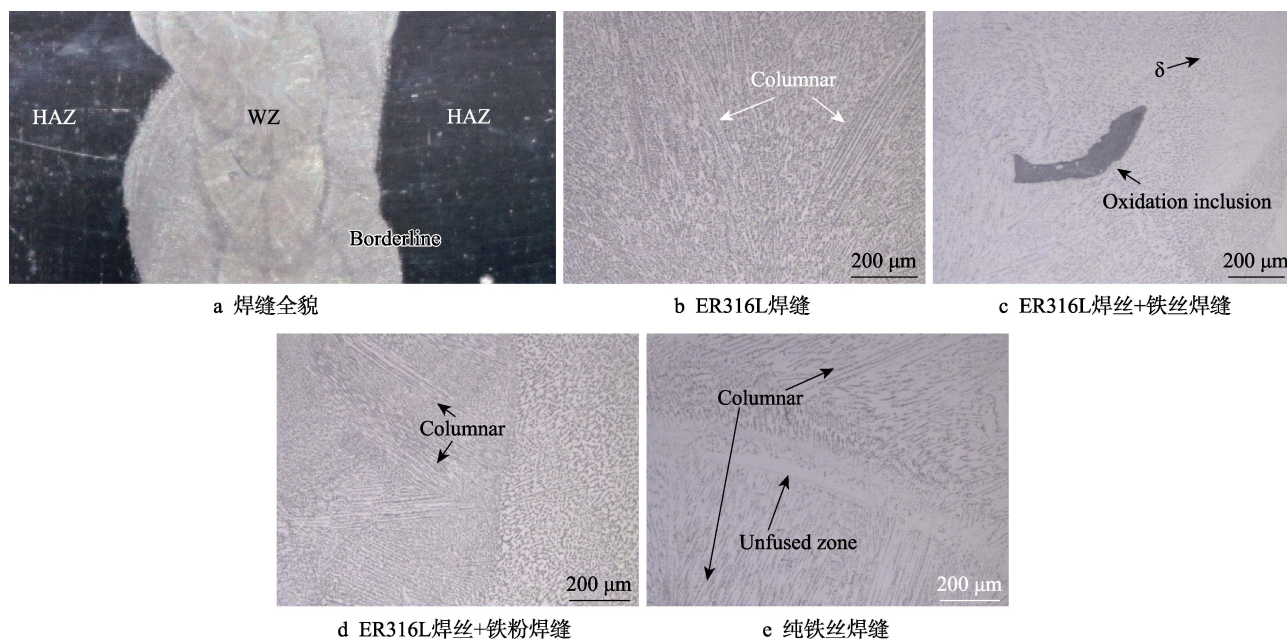


图 5 焊缝微观组织

Fig.5 Weld microstructure: a) full view of the weld; b) ER316l weld; c) ER316l welding wire + iron wire weld; d) ER316l welding wire + iron powder weld; e) pure iron wire weld

树枝晶奥氏体+少量 δ -铁素体,如图5b所示。ER316L焊丝+铁丝焊缝中含有不明夹渣,图7对该区域进行了能谱分析,焊缝中微观组织主要为蠕虫状 δ -铁素体+奥氏体,局部区域的微观组织不明显,如图5c所示。ER316L焊丝+铁粉焊缝和纯铁丝焊缝的微观组织主要为胞状树枝晶奥氏体+蠕虫状 δ -铁素体,其中纯铁丝焊缝奥氏体组织有一定粗化,局部存在铁丝与基体未完全熔合区组织,无明显微观形貌。

图6为轻微打磨的纯铁丝焊缝以及ER316L+铁粉焊接样品显色区的表面形貌扫描电镜图片,图6a、b分别对应图1d中蓝色圆环B、紫色圆环C框选区域,图6c对应图1c中蓝色方框A框选区域,图6d为基体。表2中1—4为纯铁丝焊缝相应区域的元素成分,5—6为ER316L+铁粉焊缝中相对应区域的元

素成分,7-基体为316L母材基体元素成分。从图1d中可以得出,纯铁丝焊缝区域整体显色,从其元素成分分析来看,1、2、4区域的Cr含量远远低于7-基体区域,可以确定1区域为焊缝;2区域位于焊缝与熔合区的交界处,从其成分分析该处为铁锈;4区域根据前期工作及其所处的位置及形貌,可以确认是未被打磨掉的氧化皮,这3处均显橘红色。3-熔合区的Cr含量相对较高。图1c中ER316L+铁粉焊缝大面积显色,从其成分分析得出5区域为焊缝中的富铁相;6区域含有少量Al元素及Fe的氧化物,Cr含量相对较低;7区域为基体成分,Cr、Ni含量处于正常水平,钝化质量较好。这一结果表明,存在富铁相、氧化物以及Cr含量降低,将导致钝化膜的钝化质量变差,从而使得焊缝质量更差,其显色结果更为明显。

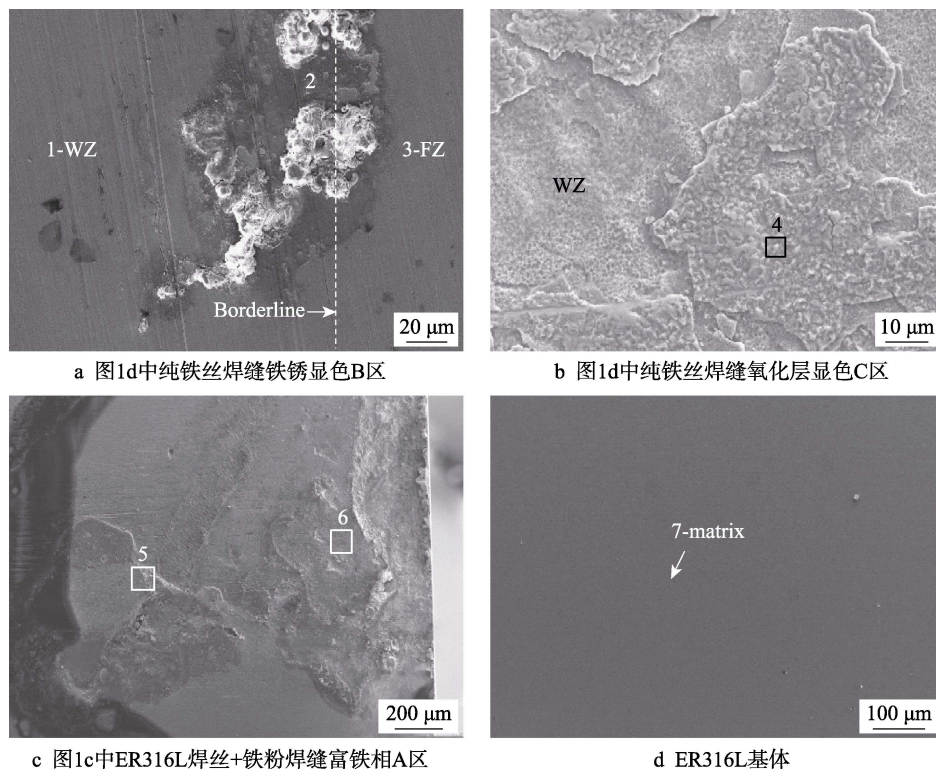


图6 纯铁丝焊缝、ER316L+铁粉焊缝轻微打磨后显色图1中选区的SEM形貌显微照片

Fig.6 Micrograph of SEM morphology of selected area in Fig.1 after slight grinding of pure iron wire weld and ER316L + iron powder weld: a) rust color zone B of the pure iron wire weld in Fig.1d; b) oxide color zone C of the pure iron wire weld in Fig.1d; c) iron rich phase zone A of ER316L welding wire + iron powder weld in Fig.1c; d) the er316l matrix

表2 对图6中纯铁丝焊缝、ER316L+铁粉焊缝选区相应区域EDX化学成分分析

Tab.2 EDX chemical composition analysis of the selected area of pure iron wire weld and er316l + iron powder weld in Fig.6 wt. %

Element	C	O	Si	Ca	Mn	Fe	Al	Cr	Ni	Mo	Color
1-WZ	23.34					70.81		3.77	2.08		Red
2		56.39	0.47			41.69		0.96	0.33	0.17	Red
3-FZ		5.87	0.89			69.42		15.93	7.89		No
4		35.71	0.42			51.32		2.56			Red
5			0.53			99.47					Red
6	14.70	15.19	1.00			50.05	1.24	10.73	7.09		Red
7-matrix					1.03	69.18		17.89	9.90	2.00	No

图 7 为 ER316L+铁丝焊缝点状显色选区表面形貌扫描照片，表 3 中 8—9 为该点状显色区域元素成分。从图 2d 和图 5c 可以得出，该区域位于焊缝区，该区域刚开始出现阶段，夹渣面积小，肉眼可观察到很小的形状，继续往下打磨，该区域逐渐显现，形状变大。该区域在放置 24 h 后，其表面仍然存在点状显色，从其元素成分来看，O 元素含量较高，Cr、Ni

元素含量都低于正常水平，含有大量的 Si 和 Ca 元素。区域 9 中的 Cr 含量小于基体中的 Cr 含量，但在合理范围内，Ni 元素含量在正常范围内，该区域 24 h 后不再显色。图 7a 中的区域从其形貌和能谱成分来看，为焊接时引入的氧化夹杂物。从上述结果可以得出，氧化夹杂物的存在会导致钝化膜形成不完整，进而使得焊接质量下降，从而导致显色现象的存在。

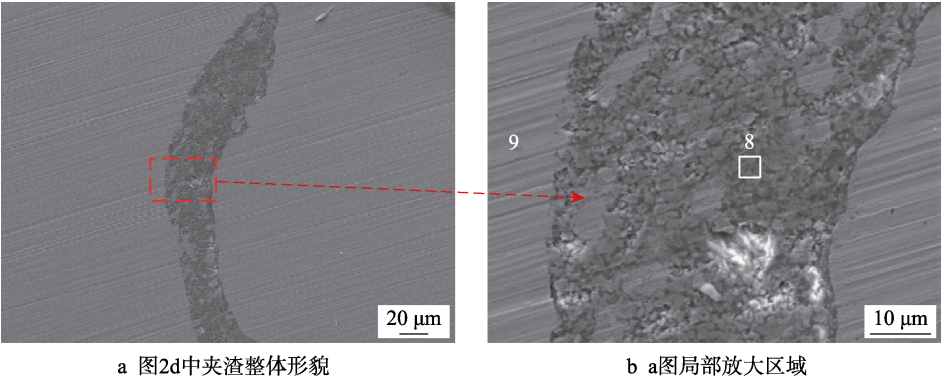


图 7 打磨后出现点状显色 ER316L+铁丝焊缝显色图 2 中选区的表面形貌扫描照片
Fig.7 Spot color rendering of ER316l + scanning picture of iron wire weld of selected surface morphology in Fig.2: a) the overall morphology of the slag inclusion in Fig.2d; b) local amplification area of fig.7a

表 3 ER316L+铁丝焊缝点状显色选区相应区域 EDX 元素成分
Tab.3 E316l + EDX element composition in corresponding area of spot color development of iron wire weld

Element	C	O	Si	Ca	Mn	Fe	Al	Cr	Ni	Mo	Color	wt. %
8		56.12	8.62	3.59	3.60	13.73		12.66	1.69		Red	
9			1.34		0.82	67.69		15.54	13.54	1.06	No	

2.3 异质污染对焊缝电化学耐蚀性影响

图 8 为图 2 中 4 种不同焊接状态的焊缝在室温下 3.5%NaCl 溶液中的动态极化曲线、等效电路模型与 Nyquist 图和 Bode 图。 R_s 为溶液电阻， R_p 为钝化膜阻值，CPE 为相位角元件。通过图 8 极化曲线可以发现，ER316L 焊丝+铁粉焊缝的点蚀电位在 0.564 V 左右，腐蚀电位为-0.0367 V 左右，在四者当中最高。其次 ER316L 焊缝的点蚀电位在 0.51 V 左右，腐蚀电位在 -0.03 V 左右，ER316L 焊丝+铁丝焊缝的腐蚀电位高于纯铁丝焊缝，从它们的曲线可以看出二者均没有点蚀电位，没有明显的钝化区域，呈现一种活性状态，可见后二者的耐腐蚀性很低。从图 8b、d 的 Nyquist 图和 Bode 图可以观察出：随着铁污染含量的增加，阻抗谱容抗弧的半径明显减小，ER316L 焊丝+铁粉的容抗弧最大，ER316L 焊丝焊缝的容抗弧半径小于 ER316L+铁粉焊缝，ER316L 焊丝+铁丝与纯铁丝焊缝的容抗弧小，经放大可以发现纯铁丝的焊缝的容抗弧最小。Bode 图中阻抗模值-频率曲线可以发现：加入铁污染的焊缝相较于其无污染的阻抗模值有所减小，

无污染与加入铁粉焊缝的相位角维持在较大角度（-80°），这与动态极化曲线的结果一一对应，同时与显色实验的结果成正比关系。综上可知，其耐蚀性的高低为：ER316L 焊丝+铁粉焊缝>ER 316L 焊缝>ER316L+铁丝焊缝>纯铁丝焊缝。

根据对上述 EIS 谱图的分析结果，本文采用如图 8c 所示的等效电路模型进行拟合，来定量分析 4 种不同焊缝所对应的电化学阻抗值，拟合结果如表 4 所示，其表达式为：

$$Z(\omega)=Z_0 \cdot (j\omega)^{-n}$$
(2)

式中： Z_0 为 CPE 的数值； ω 为角频率； n 为误差参数， $0 \leq n \leq 1$ 。从表 4 中结果可知，无污染与加入铁污染的溶液电阻 R_s 差别较大。表 4 中拟合的 n 值结果均在 0.5~1 之间，说明钝化膜具有良好的电容效应。在加入铁污染的焊缝中，钝化膜的阻值 R_p 随着加入铁污染含量的增多而降低，说明加入铁污染会使不锈钢中钝化膜的稳定性降低。同时从表 4 中的 CPE 数据发现，相对于无污染及表面加入铁粉的焊缝，加入铁丝和纯铁丝的焊缝的 CPE 值均有所增加，说明该状态下对应的钝化膜的缺陷程度增加。

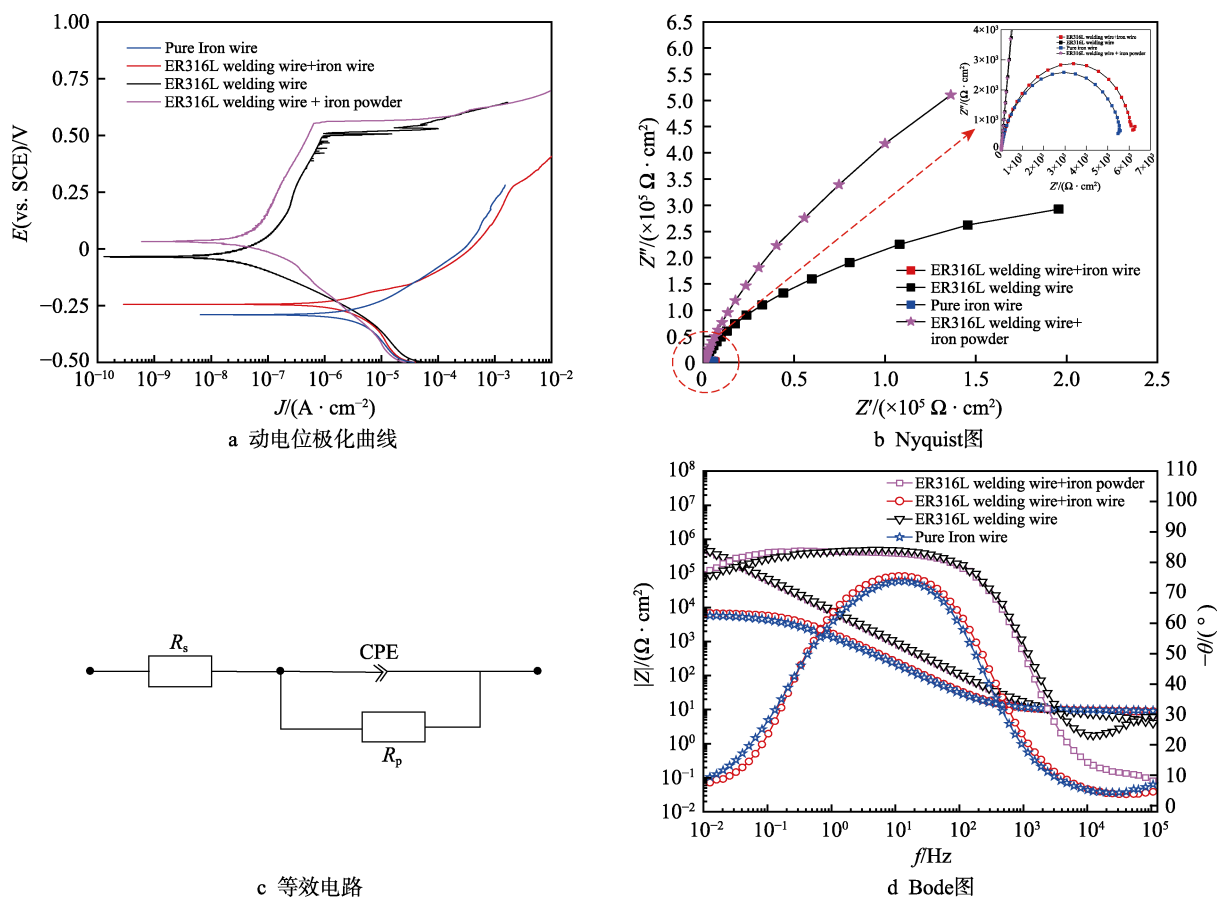


图8 试样经显色检测后在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线与阻抗谱

Fig.8 Potentiodynamic polarization curve and impedance spectrum of sample in 3.5% NaCl solution after color development test: a) potentiodynamic polarization curve; b) Nyquist diagram; c) equivalent circuit; d) Bode diagram

表4 4种不锈钢焊缝电化学阻抗谱等效电路的拟合参数

Tab.4 Fitting parameters of electrochemical impedance spectroscopy equivalent circuit of 4 kinds of stainless steel welds

Weld zone	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
ER316L+Iron powder	7.918	2.46×10^{-5}	0.925	4.5×10^6
ER316L+Iron wire	9.358	1.06×10^{-4}	0.874	6.71×10^3
ER316L	6.764	2.313×10^{-5}	0.919	3.46×10^6
Pure Iron wire	9.675	1.45×10^{-4}	0.848	5.72×10^3

2.4 讨论

上述研究表明:在无污染条件下,焊缝局部区域存在点状显色,鉴于焊缝表面不平整,存在局部氧化皮打磨不掉,该处点状显色是由氧化皮导致的。在异质污染条件下,当焊丝中含有铁丝时,焊丝与铁丝相互熔合,导致焊缝区出现多处点状显色;对该样品内部来说,显色发生在异质缺陷处,比如氧化夹杂,表现为含有 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 硅酸盐夹杂(图5)。当焊接过程中加入铁粉时,铁粉在高温下熔化贴敷在焊缝表面,形成富铁相,使得焊缝区出现连续且大范围的显色;当焊丝为纯铁丝时,纯铁丝熔化与部分基体熔合形成焊缝,因此整个焊缝区都显色。在统计的

条件下,当 $a_c=5.3$ 时,在三维图中显色开始变得比较明显^[14-16]。该临界值的确立可以在一定程度上作为模拟显色实验中是否显色的表征指标, C_{ra} 曲线拐点的偏移可以作为评价显色程度高低的依据。

根据显色原理可知^[15]:邻菲罗啉显色检测法可以定性表征焊接样品表面的钝化质量的差异。在本实验中,根据扫描和能谱分析的结果表明:焊缝区域里面的Cr含量都低于基体中的Cr含量;不锈钢钝化膜的主要元素Cr、Fe在膜中分别以 Cr_2O_3 、 CrOOH 、 FeO 、 Fe_2O_3 存在,其中 Cr_2O_3 为钝化膜的主要成分,当Cr含量降低时,钝化质量变差,富铬氧化物是钝化膜具有保护性的原因^[16,19,20];在大多数氧气环境中,如图6a中游离铁容易氧化成铁锈,铁锈主要由 Fe_2O_3 、

Fe_3O_4 和 FeOOH 组成^[17]。由图 6b 中氧化皮区域可知, 其含有 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe 等成分, 含有极少的 Cr 含量, 主要以 Fe 元素为主, 不能形成致密的钝化膜, 从而导致显色现象的存在。图 1 中 ER316L 焊丝+铁粉焊缝的最高显色值比 ER316L 焊丝+铁丝焊缝和纯铁丝焊缝的高, 在于铁粉受热熔化贴敷在焊缝表面, 在焊缝表面形成主要以 Fe 元素为主的富铁区; 当改变加入铁污染的含量时, 如纯铁丝焊缝样品比 ER316L 焊丝+铁丝焊缝样品加入的铁污染含量多, 导致焊缝的焊接质量越差, 越容易发生显色反应^[21-23]。综上所述, 在焊接实验中增加铁污染的含量会导致焊缝表面较难形成钝化膜; 氧化夹杂物以及氧化皮的存在, 从钝化膜的形成机理来说, 增加了钝化膜的形成难度, 导致焊接质量降低, 显色现象明显, 从而导致焊接样品的耐腐蚀性能下降^[12]。

通过动态极化曲线和阻抗谱实验, 结合扫描与能谱可以观察出: ER316L+铁丝焊缝和纯铁丝焊缝未完全熔合区的 Cr 含量相对于 7-基体中的 Cr 含量分别下降了 35% 和 25%; 纯铁丝焊缝中未完全熔合区总体面积稍大于 ER316L+铁丝焊缝, 长时放置试样表面形成了一层薄薄的钝化膜^[21,24-26], 纯铁丝焊缝和 ER316L+铁丝焊缝没有点蚀电位, 不存在钝化过程, 呈现一种活性溶解状态, 容抗弧小; ER316L+铁粉焊缝的点蚀电位与容抗弧半径最大, ER316L 焊缝的点蚀电位次之, 二者均有相应的钝化过程, 原因在于 ER316L 焊丝+铁粉焊接样品在深层打磨中将铁粉层打磨掉, 剩下焊缝和基体元素成分与 ER316L 焊接样品相似; 同时在 ER316L 焊缝焊接过程中存在热输入过高干扰, 导致 ER316L 焊缝的耐蚀性低于 ER316L 焊丝+铁粉焊缝。综合上述, ER316L 焊丝+铁粉焊缝的耐蚀性最好, ER316L 焊缝次之, ER316L+铁丝焊缝和纯铁丝焊缝的耐蚀性能最差^[27-32]。

3 结论

1) 轻微打磨条件下, 存在氧化皮与铁污染的焊缝相比无污染焊缝, 其钝化膜的钝化质量降低。深层打磨条件下, 焊缝显色时间因氧化夹杂物的存在及铁污染含量的增加而延长。

2) 根据上述内容提出临界参数判断标准, 从模拟显色三维图及色差比等表征指标得出: 当 $a_c=5.3$ 时, 可较为明显地观察到显色现象, C_{ra} 曲线随 a_c 和显色面积的增加向 a_c 增大的方向偏移。

3) 电化学实验中, ER316L 焊丝+铁粉焊缝的点蚀电位最高, 其余三种焊缝试样的点蚀电位、腐蚀电位以及阻抗谱容抗弧的半径随铁污染含量的增加而减小。电化学交流阻抗图和动态极化曲线显示的结果与显色检测表征的结果一致, 邻菲罗啉显色检测法可以定性表征焊接样品的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] ASME III-2004, 锅炉和压力容器规范[S].
ASME III-2004, Specification for boilers and pressure vessels[S].
- [2] MUNRO J J, MCNULTY R E, 吴明复. 焊缝实时射线照相检验[J]. 无损检测, 1990, 12(3): 84-88.
MUNRO J J, MCNULTY R E, WU M F. Real time radiographic inspection of welds[J]. Nondestructive testing, 1990, 12(3): 84-88.
- [3] 曾伟, 田贵云, 王海涛, 等. 激光超声波成像技术在奥氏体不锈钢焊缝检测中的研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 07030041.
ZENG W, TIAN G Y, WANG H T, et al. Research on laser ultrasound imaging in detection of austenitic stainless steel weld[J]. Chinese journal of lasers, 2014, 41(7): 07030041.
- [4] ZHU Y K, TIAN G Y, LU R S, et al. A review of optical ndt technologies[J]. Sensors, 2011, 11(8): 7773-7798.
- [5] JAVADI Y, AKHLAGHI M, NAJAFABADI M A, et al. Using ultrasonic waves and finite element method to evaluate through-thickness residual stresses distribution in the friction stir welding of aluminum plates[J]. Material & design, 2013, 45: 628-642.
- [6] YEKTA R T, GHAREMANI K, WALBRIDGE S. Effect of quality control parameter variations on the fatigue performance of ultrasonic impact treated welds[J]. International journal of fatigue, 2013, 22(10): 145-156.
- [7] PADLLIA E, CHAWLA N, SILVA L F, et al. Image analysis of cracks in the weld metal of a wet welded steel joint by three dimensional(3D) X-ray microtomography[J]. Materials characterization, 2013, 83(9): 139-144.
- [8] GB 150—2011, 压力容器[S].
GB 150—2011, Pressure vessels[S].
- [9] RCC-M, 压水堆核岛机械设备设计和建造规则[S].
RCC-M, Design and construction rules for mechanical components of powder nuclear islands[S].
- [10] 程从前, 付琴琴, 曹铁山, 等. 钝化膜质量对奥氏体不锈钢耐蚀性的影响及显检测[J]. 材料工程, 2013(8): 65-69.
CHENG C Q, FU Q Q, CAO T S, et al. Effect of passive film quality on corrosion resistance of austenitic stainless steel and chromaticity inspection[J]. Journal of materials engineering, 2013(8): 65-69.
- [11] 程从前, 赵杰. 一种基于图形像素定域定量识别奥氏体不锈钢表面污染的方法: 中国, 201710237881.2[P]. 2017-07-28.
CHENG C Q, ZHAO J. A localized and quantitative identification method for austenitic stainless steel surface contamination based on graphic pixels: China, 2017-10237881.2[P]. 2017-07-28.
- [12] YANG Q Y, CHENG C Q, RUAN F P, et al. Hingly sensitive image recognition on iron contamination for 316L austenitic stainless steel by regent additives into

- color-change indicator[J]. Journal of nondestructive evaluation, 2020, 39: 19.
- [13] 宋冠宇, 赵杰. 核级用奥氏体不锈钢表面铁素体污染的影响及对策[J]. 腐蚀与防护, 2011(10): 813-816.
SONG G Y, ZHAO J. Influence of iron contamination on the surface of austenitic stainless steels for nuclear power industry and the countermeasures[J]. Corrosion & protection, 2011(10): 813-816.
- [14] 黄杰贤, 杨东涛, 欧阳玉平. 钢丝绳锈蚀、磨损缺陷识别研究[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 187-192.
HUANG J X, YANG D T, OUYANG Y P. Corrosion and wear defects recognition of wire rope[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 187-192.
- [15] 程从前, 曹铁山, 宋冠宇, 等. 一种显色表征不锈钢钝化膜质量的新方法[J]. 原子能科学技术, 2013(10): 872-1877.
CHENG C Q, CAO T S, SONG G Y, et al. A new method of chromaticity inspection for evaluating quality of passive film on stainless steel[J]. Atomic energy science and technology, 2013(10): 872-1877.
- [16] CHENG C Q, ZHAO J, CAO T S, et al. Facile chromaticity approach for the inspection of passive film on austenitic stainless steel[J]. Corrosion science, 2013, 70: 235-242.
- [17] CHENG C Q, CAOT S, SONG G Y, et al. Use of colour change indicators to quantify iron contamination on stainless steel[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2015, 50: 346-354.
- [18] CHENG C Q, YANG S K, ZHAO J. Use of color-change indicators to quantify passive films on the stainless steel valves of nuclear power plants[J]. Nuclear engineering and design, 2016, 297: 267-275.
- [19] FRIT J D, PARKS B W, GRUBB J F, et al. The influence of iron contamination on the corrosion resistance of several stainless steel[C]//Corrosion 2000. Houston: NACE international, 2000.
- [20] OLSSON C O A, LANDOIL D. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth[J]. Electrochimica acta, 2003, 48(9): 1093-1104.
- [21] CHENG X Q, LI X G, DU C W, et al. Electrochemical properties of passivation film formed on 316L stainless steel in acetic acid[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(9): 911-915.
- [22] LIANG D, SOWARDS J W, FRANKEL G S, et al. Corrosion resistance of welds in type 304L stainless steel made with a nickel-copper-ruthenium welding consumable[J]. Corrosion science, 2010, 52: 2439-2451.
- [23] MALHOTRA D, SHAHI A S. Metallurgical, fatigue and pitting corrosion behavior of AISI 316 joints welded with Nb-based stabilized steel filler[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2020, 51: 1647-1664.
- [24] 汪家梅, 陆辉. 304 不锈钢在模拟压水堆一回路水中高温电化学腐蚀行为[J]. 工程科学学报, 2017, 39(3): 399-406.
WANG J M, LU H. Electrochemical corrosion behavior of 304 stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water[J]. Chinese journal of engineering, 2017, 39(3): 399-406.
- [25] NINGSHEN S, SAKAIRI M, SUZUKI K, et al. The corrosion resistance and passive film compositions of 12% Cr and 15% Cr oxide dispersion strengthened steels in nitric acid media[J]. Corrosion science, 2014, 78(1): 322-334.
- [26] 路全彬, 龙伟民, 董显. 铁元素对铝镁焊料晶间腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 201-206.
LU Quan-bin, LONG Wei-min, DONG Xian. Effects of Fe element on intergranular corrosion of Al-Mg filler metal[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 201-206.
- [27] WANG C M, YU Y, YU J X, et al. Microstructure evolution and corrosion behavior of dissimilar 304/430 stainless steel welded joints[J]. Journal of manufacturing processes, 2020, 50: 183-191.
- [28] DING J H, ZHANG L, LU M X. The electrochemical behaviour of 316L austenitic stainless steel in Cl^- containing environment under different H_2S partial pressures[J]. Applied surface science, 2014, 289: 33-41.
- [29] DADFAR M, FATHI M H, KARIMZADEH F. Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel[J]. Materials letters, 2007, 61: 2343-2346.
- [30] HAN L Q, WANG Z D, WANG ZI D. Study on corrosion resistance of 316L stainless steel welded joint[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(3): 0393-0396.
- [31] 肖龙仁, 雷玉成, 朱强. 焊丝成分对 T91/316L 异种钢焊接接头微观组织和力学性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(20): 3601-3605.
XIAO L R, LEI Y C, ZHU Q. Effect of welding wires on microstructures and mechanical properties of T91/316L dissimilar welding joints[J]. Materials review, 2018, 32(20): 3601-3605.
- [32] 黄本生, 陈鹏. 316L/X65 复合管弧焊工艺研究[J]. 材料导报, 2016, 30(6): 101-105.
HUANG B S, CHEN P. Study on arc welding technology of 316L/X65 clad pipe[J]. Materials review, 2016, 30(6): 101-105.