

# TA2/316L 爆炸复合板的点蚀行为

韩丽青, 林国标, 王自东, 张 鸿, 李 锋

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘 要:** 采用 X 射线(XRD)、扫描电镜(SEM)、光学显微镜(OM)、动电位极化及浸泡腐蚀技术, 研究了 316L 爆炸焊接前后的点蚀行为。XRD 分析表明, 相对于基体试样, 316L 侧焊缝和熔合区产生了第二相及  $\delta$  铁素体相; 动电位极化和浸泡腐蚀实验表明, 316L 基体及焊缝金属都表现出钝性, 但焊接后的 316L 耐点蚀性降低, 焊缝和熔合区被优先腐蚀。

**关键词:** TA2/316L; 爆炸焊接; 焊缝; 点蚀

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0492-04

奥氏体不锈钢在许多侵蚀性环境中表现出非常高的耐腐蚀性, 然而在富含氯离子的溶液中容易产生点蚀。钛有很强的耐氯离子腐蚀性, 所以钛/不锈钢复合构件被广泛应用于核动力装置、船舶海洋工程、压力容器等腐蚀性环境中, 发挥了很大的经济效益。

许多研究表明, 材料的耐腐蚀性取决于其微观组织, 然而材料的微观组织又取决于其成分和所采用的热处理制度<sup>[1]</sup>。爆炸焊接过程中的急冷急热导致 316L 焊缝金属组织和成分在很小区域发生巨大变化, 组织成分的不均匀性容易形成腐蚀电池, 引起电化学腐蚀<sup>[2]</sup>。已有的对异种材料焊接接头腐蚀性能的研究主要集中在激光焊接前后不锈钢的点蚀<sup>[3]</sup>、氩弧焊前后镍铬钢(N08031)的点蚀<sup>[4]</sup>及不锈钢氩弧焊接头的耐腐蚀性等<sup>[5]</sup>, 但对爆炸焊接接头的耐蚀性研究很少。

本实验中, 通过动电位极化法和  $\text{FeCl}_3$  浸泡法系统地研究了 316L 在焊接和非焊接情况下的点蚀行为, 并结合焊接接头形貌、物相分析和腐蚀形貌观察, 探讨了 316L 焊接接头点蚀的诱发原因。

## 1 实验方法

实验材料为 TA2/316L 爆炸复合板, 由西北有色金属研究院提供。基板为厚 25 mm 的 316L 不锈钢板, 覆板为厚 5 mm 的 TA2 板。复合板的化学成分示于表 1。

沿着 TA2/316L 复合板的爆轰方向切取金相样品, 焊接接头横截面经机械研磨和抛光后, 用王水和腐蚀剂( $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=5:4:1$ )分别侵蚀不锈钢和钛侧。采用 LEO1450 型扫描电镜(SEM)和光学显微镜(OM)观察焊接接头的组织和腐蚀形貌。焊缝合金相通过  $\text{D}_{\text{MAX}}-\text{RB12KW}$  型 X 射线衍射仪(XRD)来确定。

按照 ASTM G-48<sup>[6]</sup> 的标准, 将 TA2/316L 焊接接头横截面切割成 25 mm×50 mm 的标准试件, 并打磨到 800# 砂纸, 然后用水沾丙酮清洗, 保存在干燥箱里备用。溶液由 68.72 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 16 mL 36.5%~38% 的 HCl 溶液溶解到 600 mL 水中配制而成。试件在 40 °C 已配溶液中恒温 72 h。实验结束后, 取出试件, 去除腐蚀产物, 观察 316L 侧腐蚀形貌。

分别取 316L 基体和爆炸焊接后的 316L 侧焊缝金属作为研究电极。316L 的工作面积为 10 mm×10 mm, 316L 侧焊缝金属采用体视显微镜进行微观封样, 只留 1 mm×10 mm 的工作面积, 其余部分全部用环氧树脂固封, 焊缝金属的封样示意图如图 1 所示。采用动电位法测极化曲线<sup>[7]</sup>, 溶液由分析纯 NaCl 和蒸馏水配制, 质量分数为 3.5%, 温度为室温, 测试仪器为 M273 恒电位仪, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为石墨。测试前, 样品先浸于 NaCl 溶液中约 1 h 以使开路电位达到稳定。测试时的扫描速度为 0.166 mV/s。

表 1 实验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of tested steels ( $\omega/\%$ )

Steelplate	C	N	H	O	P	S	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe	Ti
TA2	0.10	0.05	0.015	0.25	-	-	-	-	-	-	-	0.3	99.285
316L	0.021	-	-	-	0.03	0.02	0.69	1.05	2.29	12.45	17.61	34.161	-

收稿日期: 2008-02-11

基金项目: 中国人民解放军总装备部预研项目(1318040211)

作者简介: 韩丽青, 女, 1978 年生, 博士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62333979, E-mail: hlq1017@126.com

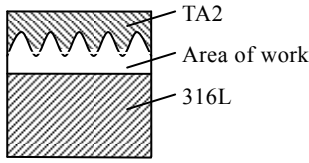


图1 316L 焊缝金属动电位极化试样示意图

Fig.1 Specimens diagram of potentiodynamic polarization of 316L weld

## 2 结果与讨论

### 2.1 接头微观结构和物相分析

TA2/316L 复合板焊接接头的宽度约为 20 μm, 其典型截面形貌如图 2a 所示。可以看到 TA2 侧熔合区呈现明显的柱状铸态组织; 316L 侧呈弥散的云状组织。一般情况下, 焊缝金属若为单相的奥氏体, 则具有发达的柱状晶特征, 说明 316L 侧熔合区在焊接凝固过程中发生微观偏析, 少量奥氏体可能转变为其它相。图 2b 是一个典型的爆炸焊接冲击波。从图中可以看到 316L 侧近焊缝区的晶粒沿爆轰方向被拉长呈流线形, 且距界面越近变形程度越明显, 漩涡处的晶粒变形最为严重。近焊缝区晶粒不同程度的形变也可能诱发相变; 另一方面这也充分说明 316L 侧近焊缝区产生了焊接残余应力, 且与变形程度保持一致性, 即变形越严重应力越大。

为了进一步验证316L侧焊接区发生的物相转变和存在的具体相, 分别做了316L侧焊缝、熔合区和基体的X射线衍射, 如图3a~3c所示。从图中可以看出, 相对于基体316L, 焊缝中产生了大量的第二相, 主要有σ-FeMo、MnS、TiN、Cr<sub>2</sub>N和Fe<sub>2</sub>Ti 等; 熔合区产生的第二相主要有TiC、FeC、γ-FeTi<sub>2.6</sub>O<sub>0.35</sub>和MnS<sub>2</sub>等。

根据舍夫勒图, 316L 基体中的 δ 铁素体大约为 5%, 与图 3c 相符, 这符合一般奥氏体不锈钢抵抗热裂纹和晶间腐蚀的要求<sup>[8]</sup>。相对于基体, 焊缝中产生了更多的 δ 铁素体, 因为图 3a 中 δ 铁素体相的衍射峰明显增强。对此更合理的解释是, 一方面由于焊接熔池中 Cr 和 Mo 的富集而形成 δ 相; 另一方面, 可以比较 316L 基体和焊缝的铬含量(Cr<sub>eq</sub>)和镍含量(Ni<sub>eq</sub>)的比值, 因为 Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub> 比值越大, 熔池凝固过程中形成 δ 铁素体就越多。316L 基体和焊缝金属的化学成分及其 Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub> 的比值列于表 2。从表中可以看到 316L 侧焊缝的 Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub> 比基体的大, 所以焊缝生成更多的 δ 铁素体。然而, 焊接过程中形成的 δ 铁素体、金属间化合物、氮化物和硫化物, 都削弱了焊接接头的耐腐蚀能力。

表 2 316L 侧基体和焊缝主要化学成分及铬镍当量比

Table 2 Chemical constitution of 316L and welded seam and mass ratio of Cr and Ni

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Ti	Cr <sub>eq</sub> /Ni <sub>eq</sub>
316L	17.61	12.45	2.29	1.05	0.69	0.02		1.54
Weld	17.67	9.65	2.98		1.36		1.3	2.87

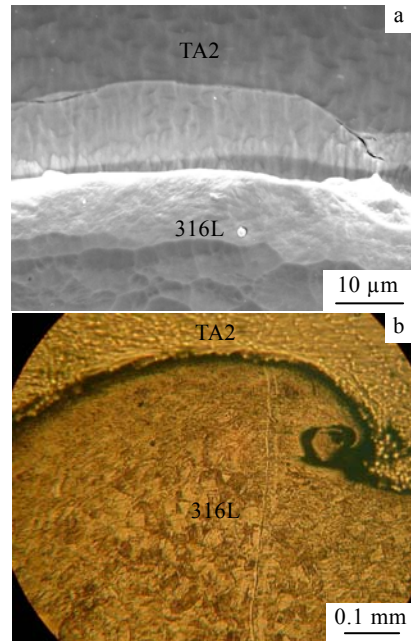


图2 TA2/316L 爆炸焊接时接头的组织形貌

Fig.2 Microstructure of the joint when TA2 and 316L explosive welding: (a) morphology of the joint and (b) deformation structure of the 316L side

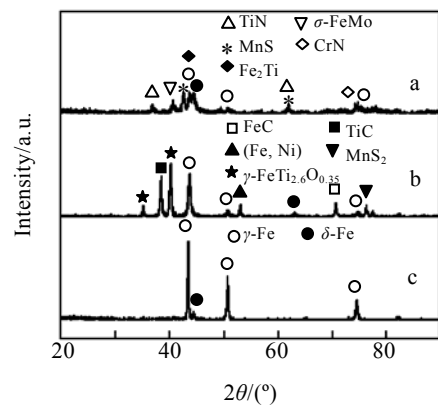


图3 316L 侧基体、熔合区及焊缝 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of welded seam(a), fusion area(b) and 316L matrix(c)

### 2.2 浸泡实验

为了初步评价接头 316L 侧金属的耐点蚀性能,

焊接试样经 FeCl<sub>3</sub> 溶液浸泡 3 d, 在 SEM 下观察其腐蚀形貌, 结果见图 4。从图 4a 中可以看出 316L 侧焊缝和熔合区部分几乎完全被腐蚀掉。对黑色区域做 EDS, 并和 316L 基体成分做比较, 结果见表 3。可以看出, 相对于 316L 基体的成分, 黑区含有大量 O 元素和 Cl 元素, 且 Cr、Fe、Ni 含量都降低。耐蚀元素 Cr、Ni 含量远远低于基体, 说明该区的钝化膜很薄弱, 来自阳极的阳离子聚集在这里, 并且发生水解而减小了黑区的 pH 值, 最后形成亚稳态的区域, 如图 4b 所示。当 Cl 离子和 O 原子被这些亚稳态的黑区吸附时, 黑区钝化膜发生溶解, 钝化膜一旦击穿, 溶液中大量 Fe<sup>3+</sup> 进入蚀坑, 与基体中的 Fe 进行氧化还原反应, 蚀坑不断加深, 但不会沿某一方向发展, 蚀坑形貌如图 4c。

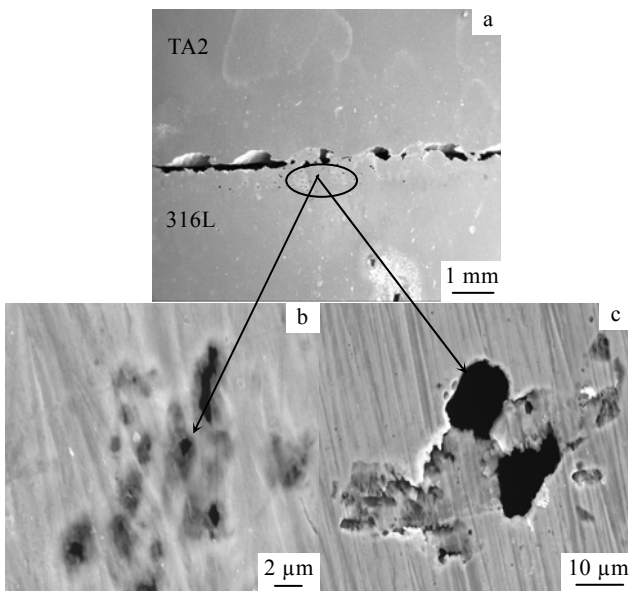


图 4 经 FeCl<sub>3</sub> 溶液浸泡 3 d 后的腐蚀形貌

Fig.4 Corrosion pattern of immersion in FeCl<sub>3</sub> solution in three days: (a) corrosion morphology of joint, (b) black area, and (c) corrosion pitting

表 3 黑区和 316L 基体化学成分

Point	O	Si	Cl	Cr	Fe	Ni
Black area	50.45	2.69	2.12	11.41	25.18	3.92
Matrix		2.34		18.57	68.44	9.41

### 2.3 电化学测试

316L 侧焊缝和基体金属在 3.5%NaCl 溶液中的动

电位极化曲线如图 5 所示。各试样的自腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ), 腐蚀电流密度 ( $I_{corr}$ ) 和点蚀击穿电位 ( $E_{brk}$ ) 结果列于表 4。动电位极化结果表明, 两种材料在 3.5% NaCl 溶液中都表现出了钝性, 但 316L 焊缝材料的腐蚀电流密度比其基体约高 2 个数量级, 且相对于 316L 基体试样, 焊缝金属的自腐蚀电位和点蚀电位都有所降低, 说明焊缝金属的耐蚀性降低了。

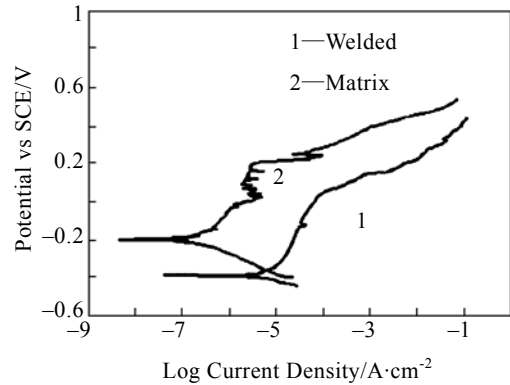


图 5 316L 焊接前后的阳极极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of 316L before and after welded

表 4 焊接前后 316L 动电位极化的具体结果

Table 4 Result of 316L potentiodynamic polarization before and after welded

Sample	$E_{corr}/mV$	$E_{brk}/mV$	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$
Welded seam	-386	52	$10^{-5}$
Matrix	-200	200	$2.8 \times 10^{-7}$

图 6 为焊接前后的 316L 经过动电位极化后的表面腐蚀形貌。通过比较腐蚀形貌可以看出, 316L 基体样只在氧化膜薄弱的地方发生点蚀, 蚀坑直径较大, 且随着氯离子的侵入蚀孔不断加深, 而焊缝金属极化后优先在焊接界面发生腐蚀, 这与 FeCl<sub>3</sub> 浸泡实验结果相一致。X 射线衍射显示焊缝附近存在大量的脆性金属间化合物、氮化物和少量硫化物、碳化物等, 这些第二相导致钝化膜不完整, 成为孔蚀源或腐蚀优先发生区域<sup>[9,10]</sup>, 当环境中存在氯离子这种强侵蚀性离子时, 材料具有较大的腐蚀电流, 且随着极化电位的正移而迅速增大, 因此在极化过程中 316L 焊接样表现出更严重的腐蚀倾向。另外, 凝固过程中近焊缝区的组织形变产生的残余应力以及 Cr、Mo 等元素微观偏析导致 δ 铁素体相的生成, 都会导致钝化膜的不稳定从而降低焊接样的防点蚀性能, 其中 δ 铁素体和 γ 奥氏体之间形成电偶效应<sup>[11]</sup>, 从而加速腐蚀。

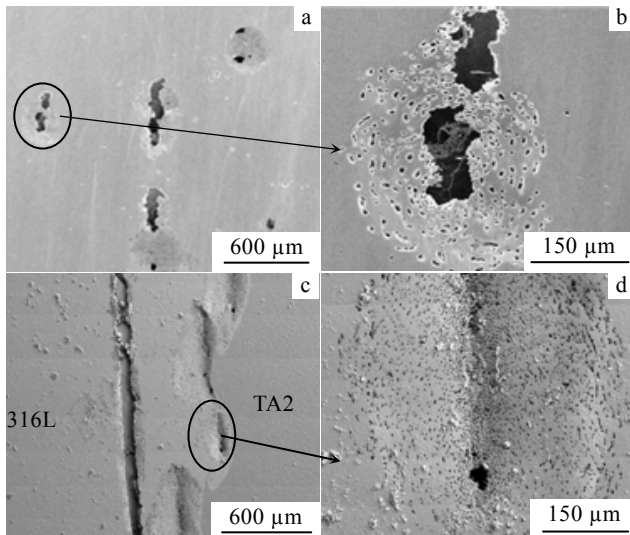


图6 316L 焊接与非焊接金属动电位极化后的表面微观腐蚀形貌  
Fig.6 Surface morphologies of the welded and unwelded 316L after potentiodynamic polarization: (a) corrosion morphology of 316L base, (b) the amplification of area marked of Fig.6a, (c) corrosion morphology of the welding seam close to 316L, and (d) the amplification of area marked of Fig. 6c

### 3 结论

- 1) TA2/316L 爆炸焊接接头存在较大应力, 且 316L 侧焊接区有金属间化合物、硫化物和氮化物生成, 与 316L 基体相比焊缝生成更多的  $\delta$  铁素体。
- 2) 焊缝和熔合区优先腐蚀。

3) 焊接前后 316L 在 3.5%NaCl 溶液中都表现出了钝化性能, 但焊接后的 316L 相对于 316L 基体金属有更低的点蚀电位和更高的腐蚀电流密度。

#### 参考文献 References

- [1] Benedetti A V, Cabot P L, Garrido J A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2000, 245: 2187
- [2] Hemmingsten T, Hovdan H, Sanni P *et al. Electrochimica Acta*[J], 2002, 47: 3949
- [3] Kwok C T, Fong S L, Cheng F T *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 176:168
- [4] Blasco-Tamarit E, Igual-Munoz A *et al. Corros Sci*[J], 2006, 48: 863
- [5] Hu Limu(胡礼木), Hu Bo(胡波), Zhang Yonghong(张永红) *et al. Transactions of The China Welding Institution (焊接学报)*[J], 2006, 27(7): 34
- [6] *Specification SP-802 Topside Pipe Welding and NDE*[S]. USA, 2005
- [7] *Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*[S]. ASTM G-5, 1994
- [8] Zhou Zhenfeng(周振丰). *Welding Metallurgy(焊接冶金学)*[M]. Beijing: China Machine Press, 1995
- [9] Yang Wu(杨武) *et al. Localized Corrosion of Metal(金属的局部腐蚀)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995: 46
- [10] Kolman D G, Ford D K, Butt D P *et al. Corrosion Soc*[J], 1997, 39: 2067
- [11] Pan Q Y, Huang W D, Song R G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1998, 102(3): 245

## Pitting Corrosion Behavior of Explosive Clad Plate of TA2/316L

Han Liqing, Lin Guobiao, Wang Zidong, Zhang Hong, Li Feng  
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The pitting behavior of 316L before and after explosive welding was studied with X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), optical microscope(OM), potentiodynamic polarization and immersion corrosion technology. XRD analysis indicates that the second phase and  $\delta$  ferrite phase emerged on the side weld and fusion area of 316L relative to the sample of 316L base; The result of potentiodynamic polarization and immersion corrosion test indicates that 316L base and welded metal had passivity, but welded 316L pitting resistance was decreased and welded seam and fusion area were corroded firstly.

**Key words:** TA2/316L; explosive welding; weld; pitting corrosion

Biography: Han Liqing, Candidate for Ph. D., School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333979, E-mail: hlq1017@126.com