

弯曲形变热处理对纯镍 N6 焊缝晶界特征分布及腐蚀行为的影响

柴廷玺, 徐宏彤, 俞友军, 晏丽琴, 王志全

(兰州城市学院 培黎机械工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 对纯镍 N6 等离子弧焊缝进行“U”形弯曲形变及热处理加工(grain boundary engineering, GBE), 借助电子背散射衍射 (EBSD) 对比分析 non-GBE 和 GBE 样品晶界特征分布及对腐蚀行为的影响。结果表明: 焊缝经“U”形弯曲形变 +900 °C 退火 10 min 后, 低 Σ CSL 晶界比例提高到 54.1%, 并形成具有 $\Sigma 3$ 取向关系的大尺寸晶粒团簇; 退火过程中再结晶形核点增加, 晶粒尺寸由 468 μm 减小到 146 μm 。GBE 样品耐蚀性高于 non-GBE 样品, GBE 样品自腐蚀电流密度 ($0.2113 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) 小于 non-GBE 样品 ($0.8138 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), 且 GBE 样品的容抗弧半径、阻抗模值 $|Z|$ 、相位角 θ 均大于对应 non-GBE 样品。2 种样品表面均发生了点蚀, 腐蚀行为可概括为: 腐蚀初期, Cl^- 破坏样品表面局部区域钝化膜形成点蚀坑。随浸泡时间延长, 阳极金属附近 Ni^{2+} 浓度达到饱和或过饱和状态, Ni^{2+} 与膜层中结合水反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 部分 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 脱水分解为 NiO , 组成的腐蚀产物膜沉积在样品表面, 阻止 Cl^- 穿过腐蚀产物渗透到样品表面, 点蚀受到控制。

关键词: 纯镍 N6 焊缝; 形变热处理; 晶界特征分布; 低 Σ CSL 晶界; 腐蚀行为

中图分类号: TG146.1⁺5; TG456.2; TG156.93

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3590-10

纯镍 N6 为面心立方金属, 具有熔点高、抗高温氧化、耐腐蚀等特点, 在高、低温下均具有良好机械性能、加工性能, 较高电真空性能和电磁控制性能, 广泛应用于石油化工、机械电子、海洋、航空航天等行业, 纯镍在大气、淡水和海水中化学性能稳定, 也是工业生产中各种苛刻腐蚀环境下常用金属材料^[1]。

制造纯镍 N6 焊接结构过程中, 纯镍不可避免涉及到焊接加工。研究表明^[2], 纯镍 N6 焊接时焊缝易出现热裂纹、气孔及晶粒粗化等, 且纯镍材料一旦粗化, 普通热处理方法无法改善, 严重影响纯镍结构焊接接头机械性能及耐蚀性能。王希靖^[3]等对纯镍 N6 等离子弧焊(plasma arc welding, PAW)接头组织与性能研究发现, 纯镍 N6 及焊缝均为奥氏体; 焊缝的晶粒尺寸 ($463.57 \mu\text{m}$) 远大于 N6 母材的 ($47.32 \mu\text{m}$), 焊缝晶粒明显粗化。Wang^[4]等研究了纯镍、PAW 焊缝及 PAW+TIG 焊缝的耐蚀性, 研究表明, 试样在 1 mol/L NaCl 溶液中耐蚀性排序为: N6 母材>PAW 焊缝>PAW+TIG 焊缝; 由于 Cl^- 扩散-吸附-溶解循环作用, 焊缝及母材表面钝化膜被溶解破坏, 发生晶间腐蚀, 且焊缝腐蚀深度较母材严重。因此, 采用合理调控手段以改善纯镍焊缝性能是关键的技术问题之一。

晶界工程 (grain boundary engineering, GBE) 概念首次由 Watanabe 提出^[5], 是采用合理的形变热处理工艺调控材料的晶界特征分布 (grain boundary character distribution, GBCD), 在随机晶界网络中引入大量低 Σ CSL 晶界以打断随机晶界网络连通性, 从而改善材料的性能。在动态热变形过程中应变储能和晶界能对晶界迁移的驱动力有重要作用, 并直接影响晶界特征分布和晶粒尺寸。文献[6]报道, GBE 工艺一般通过小形变后进行退火, 能得到具有高比例低 Σ CSL 晶界的组织。通过对多晶材料晶界结构进行优化以改善材料的晶界相关性能, 是行之有效的方法。GBE 处理能使镍合金、奥氏体不锈钢生成大量的低 Σ CSL 晶界。目前, 特殊晶界的形成机理主要有 4 种模型: $\Sigma 3$ 再激发模型、晶界分解机制、非共格 $\Sigma 3$ 晶界迁移与反应机制以及晶粒团簇的形核与长大^[7]。

目前, 科研人员多围绕着如奥氏体不锈钢、镍合金、铜合金等中低层错能面心立方金属开展 GBE 方面研究^[8], 并取得了大量成果。Dai 等^[9]研究发现, GBE 处理的 Incoloy 800H 合金 $\Sigma 3$ 晶界比例提高且形成大尺寸晶粒团簇, 提高了材料抗晶间腐蚀性能。经 GBE 处理的 304 不锈钢中形成大量低 Σ CSL 晶界, 提高抗

收稿日期: 2022-10-10

基金项目: 甘肃省科技重大专项 (145RTSA004); 甘肃省高等学校科研项目 (2020A-128)

作者简介: 柴廷玺, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 兰州城市学院培黎机械工程学院, 甘肃 兰州 730070, E-mail: ctx@lzcw.edu.cn

应力腐蚀和蠕变性能^[10]。Guan 等^[11]研究发现, GBE 处理后的铜铝合金试样比母材具有更高塑性变形能力。李钧等^[12]研究发现, GBE 处理的 Incoloy 800 试样的拉伸强度高于未处理试样的。GBE 处理的多晶铜中低 Σ CSL 晶界阻止裂纹沿晶界扩展, 提高了材料抗晶间应力开裂能力^[13]。

夏爽等^[14]研究了 Inconel 690 合金晶界特征分布及其对晶界腐蚀的影响, 发现合金通过形变热处理可显著提高低 Σ CSL 晶界比例, 且低 Σ CSL 晶界比例高的样品明显更耐晶间腐蚀。Athreya 等^[15]研究发现, 617 合金经 GBE 处理后形成了高比例低 Σ CSL 晶界, 显著改善合金循环氧化性能。

目前, 利用 GBE 工艺改善镍基合金的研究有许多, 但通过 GBE 处理纯镍焊缝及改善其抗蚀性能的研究鲜有报道。本研究对纯镍 N6 等离子弧焊缝进行弯曲形变热处理加工, 探究 GBE 工艺对 N6 焊缝晶界特征分布及耐蚀性能的影响规律, 希望为 GBE 改善镍合金焊缝的组织性能提供实践和理论基础。

1 实验

实验材料采用 5.5 mm 厚纯镍 N6 板, 主要成分(质量分数, %): Ni 99.85, Si 0.071, Fe 0.02, C 0.0038, S 0.01, Mn \leq 0.05, Mg \leq 0.001, 其它 \leq 0.0026。

采用等离子弧焊最优工艺对纯镍 N6 板材进行拼焊。焊后用线切割将拼焊试板沿垂直于焊缝方向切割成 200 mm \times 25 mm \times 5.5 mm 的长条试样。使用万能材料试验机上的弯曲导向模具进行弯曲试验, 将试样焊缝外表面朝向下模进行放置, 然后由上模施加压力, 将试样压入模具内, 至试样弯曲成近似“U”形。弯曲角度 150°, 弯头直径为 24 mm, 跨距为 42 mm, 加载速度为 2 mm/min, 弯曲模具及弯曲处理后的试样如图 1 所示。

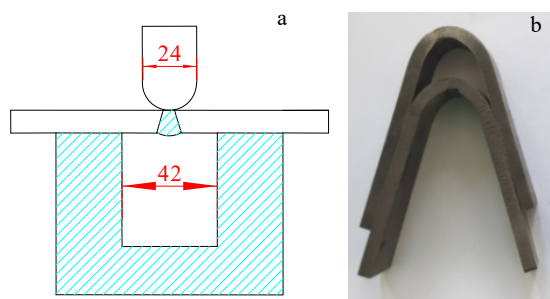


图 1 U 形弯曲模具及弯曲后试样

Fig.1 Mould sketch map for U-shape bending (a) and the specimen after bending (b)

N6 焊缝进行“U”形弯曲形变处理, 标记为 non-GBE 样品。N6 焊缝经“U”形弯曲形变处理后, 放置于真空石英管中于 900 °C 退火 10 min, 然后砸破石英管立即水淬, 标记为 GBE 样品。将样品切割成尺寸 10 mm \times 10 mm \times 2 mm 的试样且保留焊缝。对焊缝截面进行电子背散射衍射(EBSD)分析, 采用电解抛光方法制备 EBSD 试样, 电解液为 20% H₂SO₄+80% CH₃OH。利用配备 HKL-EBSD 附件的扫描电镜(SEM)对样品截面微区逐点扫描, 步长 2.5 μ m, 扫描区域尺寸 1500 μ m \times 1000 μ m, 使用 Channel 5 软件处理数据, 采用 Palumbo-Aust 标准判定晶界类型。

采用 Ultimal V 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品物相, 工作电压为 40 kV, 电流为 10 mA, 扫描速率为 2°/min, 扫描范围为 20°~90°。利用 CHI760 型电化学工作站测试 non-GBE 与 GBE 样品在 3.5% NaCl (质量分数) 溶液中浸泡不同时间的动电位极化曲线(Tafel)和交流阻抗谱(EIS)。实验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂合金, 样品为工作电极, 工作面积 10 mm², 测量前将工作电极浸入腐蚀液静置 10 min, 待工作电极稳定再测极化曲线, 扫描速率 10 mV/s, 扫描范围-1~1 V。EIS 测定在开路电位下进行, 激励电压信号振幅取 10 mV, 扫描范围 0.01~10⁵ Hz。采用 ZEISS Gemini SEM 300 型扫描电镜观察试样表面腐蚀形貌并用能谱仪分析微区化学成分; 采用 Thermo Scientific K-Alpha 型光电子能谱仪(XPS)表征腐蚀试样表面腐蚀产物元素电子结构, 电压 12 kV, 束流为 6 mA, 真空度为 5 \times 10⁻⁷ Pa, 以 C 1s (284.8 eV) 为标准进行荷电校准。

2 结果与分析

2.1 焊接接头微观组织形貌

图 2 为纯镍 N6 等离子弧焊接接头宏观形貌及各区域微观组织形貌。纯镍 N6 母材为单相奥氏体组织, 在任何条件下加热、冷却均不发生相变。图 2b 显示 N6 母材区(BM)表现为细小、均匀的等轴晶。由于纯镍 N6 经过热轧处理, 晶粒中存在退火孪晶。图 2c 中靠近母材一侧晶粒较细小, 靠近热影响区(HAZ)一侧表现为较粗大的等轴晶, 这是因为该区由于强烈过热导致奥氏体晶粒长大。图 2d 焊缝区(WZ)组织表现为粗大的柱状晶。

2.2 相组成

图 3 为纯镍 N6 焊缝、non-GBE 和 GBE 样品的 XRD 谱图。non-GBE、GBE 样品均由 γ (Ni)相组成, 相组成与 N6 母材一致, 说明纯镍 N6 焊缝经 U 形弯曲形变及后续热处理加工后未发生相变。

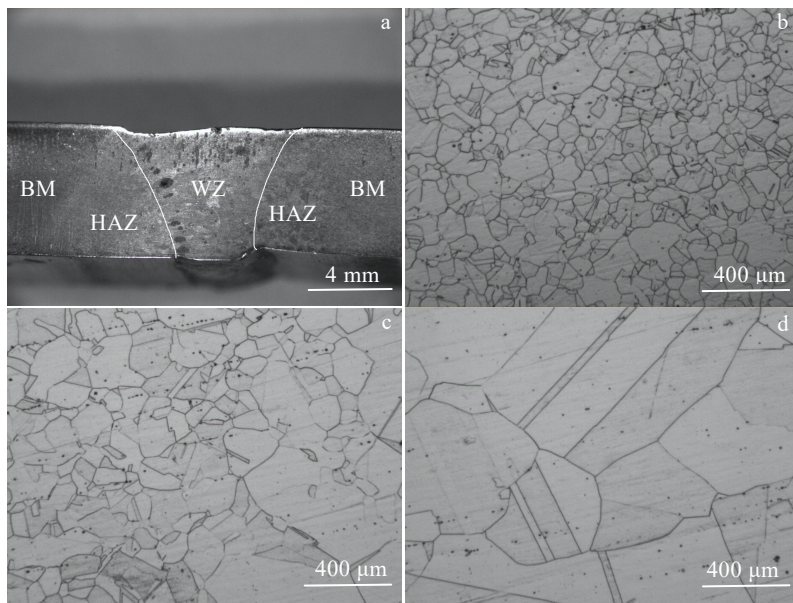


图 2 焊接接头宏观形貌及微观组织形貌

Fig.2 Welded joint (a) and microstructures of different zones: (b) BM, (c) HAZ, and (d) WZ

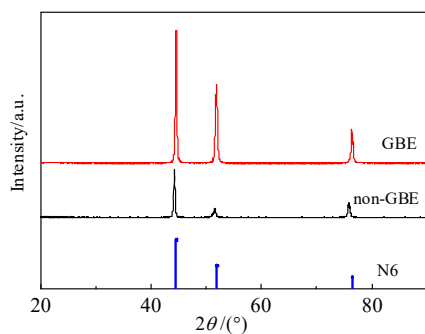


图 3 N6 焊缝和 2 种样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of N6 weld and non-GBE and GBE samples

2.3 N6 焊缝的晶界特征分布

图 4 为 non-GBE 和 GBE 样品晶粒取向分布图, 表 1 为样品的晶界特征分布、再结晶体积分数及平均晶粒尺寸统计。N6 是中低层错能面心立方金属, 弯曲变形热处理过程中发生再结晶, 产生大量穿过晶粒且呈条状的退火孪晶, 图 4b 所示。表 1 显示 non-GBE 和 GBE 样品平均晶粒尺寸为 468 和 146 μm , GBE 样品晶粒尺寸较 non-GBE 样品细小。GBE 样品中具有的高比例低 ΣCSL 晶界是通过再结晶过程完成的^[16]。GBE 样品晶粒细化的主要原因是 N6 焊缝经 GBE 处理, 冷变形量增加引起焊缝内产生大量的位错, 在后序高温退火过程中再结晶形核点增加, 导致 GBE 样品晶粒细化, 由此看出, 冷变形+高温短时间退火处理可有效

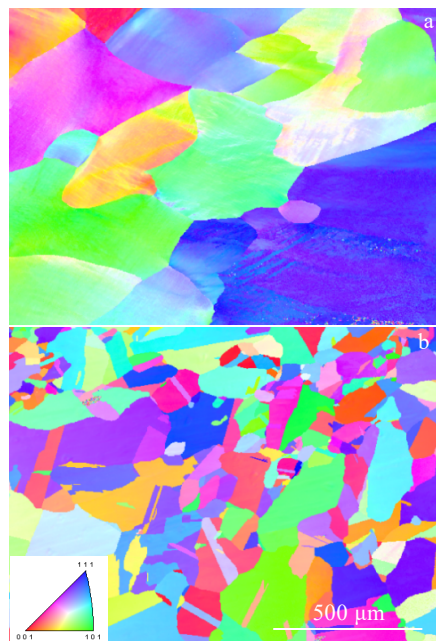


图 4 2 种样品的晶粒取向分布图

Fig.4 Grain orientation distribution diagrams of sample non-GBE (a) and GBE (b)

细化纯镍 N6 焊缝晶粒, 这也为细化纯镍焊缝晶粒提供了一条新途径。

图 5 为样品的局部取向差(KAM)分布图。通过局部取向差分布分析样品再结晶状态。晶粒局部取向差

表 1 non-GBE 和 GBE 样品特殊晶界分布、再结晶体积分数及平均晶粒尺寸

Table 1 Grain boundary character distribution, recrystallization volume fraction and average grain size of non-GBE and GBE samples

Character distribution	non-GBE	GBE
Average grain size/ μm	468	146
Volume fraction of recrystallization/%	0.88	67.4
$\Sigma 3$ content/%	0.1	44.9
$\Sigma 9$ content/%	0.1	4.1
$\Sigma 27$ content/%	0.1	2.0
Low ΣCSL grain boundary content/%	1.60	54.1

小用蓝色表示, 而晶粒局部取向差越大, 颜色越亮。从图 5 看出, non-GBE 样品主要以亮色为主, GBE 样品中整个区域基本被蓝色覆盖。蓝色区域代表再结晶形成的新晶粒, 再结晶后晶粒内部的位错密度低, 再结晶晶粒局部取向差很小; 未再结晶区域的晶粒局部取向差相对较大, 变形晶粒在图中的颜色更亮。从表 1 看出, non-GBE 和 GBE 样品静态再结晶体积分数分别为 0.88% 和 67.4%, 表明纯镍 N6 焊缝在 U 型弯曲+900 °C 退火 10 min 加工条件下基本完成再结晶。焊缝经 GBE 加工后, GBE 样品中再结晶区域增大, 接近完全再结晶, 也进一步证明 GBE 样品中高比例低 ΣCSL 晶界主要由再结晶过程产生。

图 6 为 non-GBE 与 GBE 样品的不同类型晶界分布图, 红、绿、蓝分别代表 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 晶界。根据 EBSD 结果和软件自动统计不同类型晶界长度比例。non-GBE 样品中低 ΣCSL 晶界比例仅 1.6%, 其中 $\Sigma 3$ 晶界比例为 0.1%, 多重孪晶界($\Sigma 9+\Sigma 27$)比例为 0.2%, 其他低 ΣCSL 晶界比例为 1.3%; 而 GBE 处理的 N6 焊缝, 低 ΣCSL 晶界比例增加至 54.1%, 其中 $\Sigma 3$ 为 44.9%, $\Sigma 9+\Sigma 27$ 为 6.1%, 其他低 ΣCSL 晶界比例为 3.1%。GBE 样品中低 ΣCSL 晶界比例明显提高, 晶粒团簇尺寸较大, 晶粒团簇内晶粒间具有 $\Sigma 3$ 取向关系, 从而构成 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ 或 $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 27$

的三叉界角阻断随机晶界网络连通性, 从而抑制腐蚀。材料经小变形轧制及退火后, 样品中存在较多 $\Sigma 3$ ($n=1, 2, 3$) 特殊晶界, 阻断了大角度晶界网络连通性^[17]。

纯镍 N6 焊缝经 GBE 处理后形成大量退火孪晶。GBE 样品的晶界特征分布为: 高比例低 ΣCSL 晶界和大尺寸的“互有 $\Sigma 3$ ”取向关系”晶粒团簇。研究表明^[18-19], 晶界特征分布优化是通过再结晶过程形成 $\Sigma 3$ 孪晶界实现的。材料层错能越低, 退火过程形成退火孪晶几率越高, $\Sigma 3$ 晶界比例就越高。当不同 $\{111\}$ 面上的孪晶相遇会衍生出多重孪晶界($\Sigma 9$ 与 $\Sigma 27$ 晶界)^[20]。 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 晶界比例与 $\Sigma 3$ 孪晶比例有良好对应关系, 即 $\Sigma 3$ 晶界的比例越高, 晶界迁移过程多重孪晶现象发展越充分, $\Sigma 9$ 与 $\Sigma 27$ 晶界比例之和也相对较高。同时构成“互有 $\Sigma 3$ ”取向关系的晶粒团簇”的组织就越多^[21]。

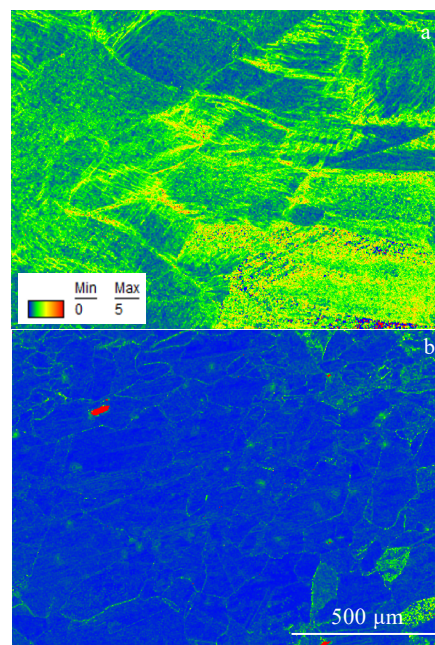


图 5 2 种样品的局部取向差分布图

Fig.5 KAM distribution diagrams of sample non-GBE (a) and GBE (b)

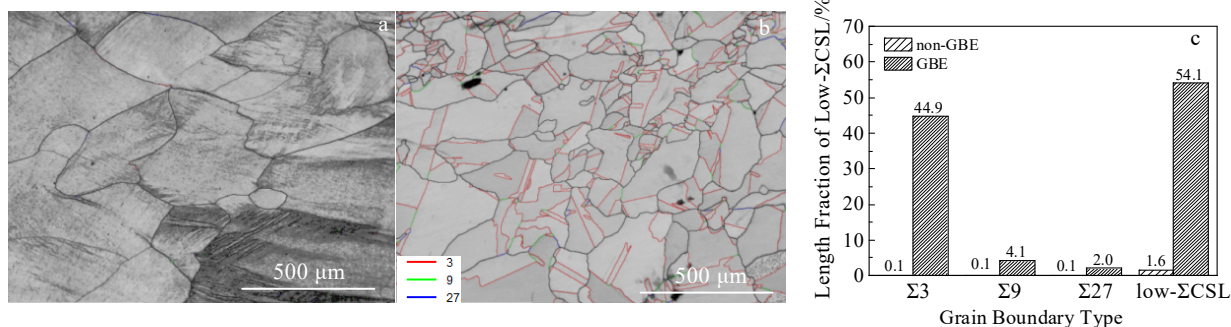


图 6 2 种样品的不同类型晶界分布和统计

Fig.6 Grain boundary character distribution diagrams of sample non-GBE (a) and GBE (b) and proportion statistic (c)

2.4 电化学腐蚀实验结果

2.4.1 开路电位

使用 CHI760 电化学工作站测试样品电化学腐蚀行为。将样品放置在 3.5% NaCl 溶液中静置 10 min 后, 测试开路电位, 结果如图 7 所示。可以看出, GBE 样品的开路电位数值整体高于 non-GBE 样品, 开路电位数值越偏向正值, 材料腐蚀倾向越小。因此, 动电位极化曲线测试起始电位设为 -1 V, 终止电位设为 1 V, 扫描速率为 0.01 V/s。

2.4.2 动电位极化曲线

图 8 为 non-GBE 与 GBE 样品在 3.5 % NaCl 溶液中静置浸泡 1 h 后测得的动电位极化曲线。从图 8 看出, non-GBE 与 GBE 样品极化曲线形状大致相同, 表现出活化-钝化-过钝化动电位极化现象, 表明腐蚀过程中样品表面形成了钝化膜。

在阳极溶解区域, 腐蚀电流密度随腐蚀电位的升高而增大, 样品腐蚀速率随之增大, 表现为活性溶解。这是因为在腐蚀液中 Ni 元素溶解形成 Ni^{2+} , 且金属 Ni 溶解速率大于表面钝化膜形成速率, 此时, 腐蚀过程占优。在钝化区, 腐蚀电流密度随外加电压的增加而减小, 样品在某个电位区间形成了具有较好致密性和稳定性的钝化膜, 此时, 进入稳定钝化状态, 导致腐蚀速率降低, 耐蚀性增强, 此时的电流值为维钝电流。此外, Ni 元素化学性质稳定, 可降低阳极溶解速率, 提高试样的耐蚀性和钝化能力^[22]。

将样品极化曲线采用 Tafel 外推求得的腐蚀金属电极的自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流密度 I_{corr} 列于表 2。GBE 样品自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(-0.5283 \text{ V})$ 较 non-GBE 样品 (-0.5461 V) 发生正移; GBE 样品腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}(0.2113 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2})$ 低于 non-GBE 样品的 $(0.8138 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2})$, 自腐蚀电流密度越低, 极化电阻越大, 耐蚀性越好。

从图 8 动电位极化曲线和表 2 Tafel 极化曲线相关参数看出, GBE 样品整体耐蚀性优于 non-GBE 样品。研究表明^[23], 晶界变化及晶粒尺寸会直接影响合金耐蚀性能。N6 焊缝经“U”形弯弯曲形热处理, 焊缝内形成大量低晶界能的低 ΣCSL 晶界, 杂质偏析少, 迁移率低, 难以发生腐蚀。高温退火过程形成大量退火孪晶, 孪晶界数量增加, 增加了钝化膜形成元素向样品表面扩散的通道, 更易形成致密钝化膜, 同时再结晶形核点增加, 晶界密度增高, 样品表面含大量均匀分布的活性点, 而钝化膜会优先在活性点处生长, 遭到破坏的钝化膜能快速修复, 此外 Ni 是抗腐蚀性良好的元素。以上几方面综合作用使腐蚀初期 GBE 样品的整体耐蚀性提高。

2.4.3 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱(EIS)是研究电极反应过程动力学和电极表面状态的重要手段。图 9 为 non-GBE 与 GBE 样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0, 5, 15 和 40 d 的 Nyquist 图。对 non-GBE 样品而言, 样品浸泡 0 和 40 d 后的 Nyquist 曲线在高、低频区内表现为容抗弧特征, 未出现感抗弧。样品浸泡 5 和 15 d 后的 Nyquist 曲线是由高频容抗弧与低频感抗弧组成。高频容抗弧与溶液界面处的钝化膜有关, 低频感抗弧是由腐蚀产物在试样表面的吸附造成。对于 GBE 样品而言, 样品浸泡 5 和 15 d 后的曲线在整个高、低频区域内表现为容抗弧特征, 浸泡 0 和 40 d 后的曲线由高频容抗弧与低频感抗弧组成。

从图 9 还可看出, 在不同浸泡时间条件下, GBE 样品容抗弧半径均大于对应的 non-GBE 样品。浸泡初

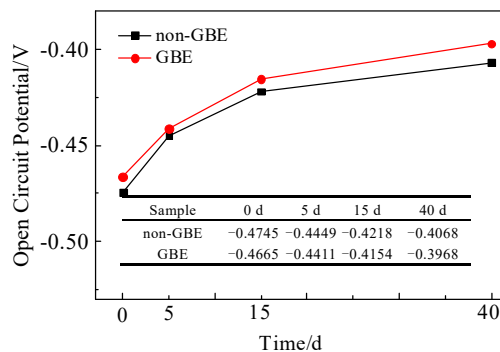


图 7 2 种样品浸泡不同时间的开路电位

Fig.7 Open circuit potential of non-GBE and GBE samples after being immersed in 3.5% NaCl solution for different days

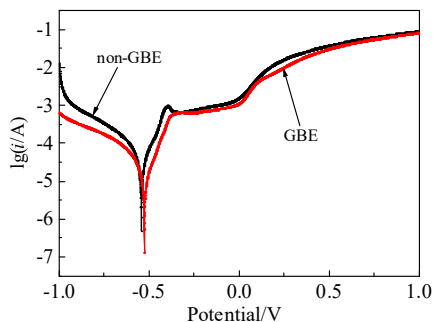


图 8 2 种样品在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of non-GBE and GBE samples immersed in 3.5% NaCl solution

表 2 2 种样品 Tafel 极化曲线相关参数

Table 2 Related parameters of Tafel curves of non-GBE and GBE samples

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V vs. SCE}$	$I_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
non-GBE	-0.5469	0.8138
GBE	-0.5283	0.2113

期, non-GBE 样品浸泡 0 d 的容抗弧半径最小, 表明样品在腐蚀暴露开始时极易发生腐蚀, 而 GBE 样品在浸泡 0 d 的容抗弧半径大于 non-GBE 样品, 表明 GBE 样品耐蚀性好, 这与晶界工程处理有关, 相关内容在后文 2.7 节进行了详细阐述。Nyquist 图中容抗弧半径反映腐蚀过程中电荷传递的阻碍大小, 容抗弧半径越大, 电荷转移阻碍越大, 材料耐蚀性越强。另外, 不论 non-GBE 还是 GBE 样品, 浸泡时间延长至 5, 15 和 40 d 时, 容抗弧半径均呈逐渐增大趋势, 表明随浸泡时间越长, 样品耐蚀性增强, 主要是腐蚀过程中生成的腐蚀产物覆盖在样品表面, 阻碍腐蚀发生, 导致耐蚀性反而增强。

图 10 为 non-GBE 和 GBE 样品在 3.5% NaCl 溶液中的 Bode 图。Bode 图分低频区(0.01~1 Hz)、中频区(1~1000 Hz)、高频区(1000~100000 Hz)。图中阻抗模值 $|Z|$ 和相位角 $-\theta$ 表示样品表面钝化膜的稳定性, 阻抗模值 $|Z|$ 越大、相位角越接近 90° , 钝化膜越稳定。低频区相位角 $-\theta$ 接近 0° , 表明在该区域阻抗主要为溶液阻抗; 在中高频区相位角 $-\theta$ 达最大值, 表现为容抗特征, 说明样品表面钝化膜趋于一个纯电容绝缘层, 具有较强的保护能力。

non-GBE 和 GBE 样品在不同浸泡时间条件下 Bode 图表现出相同特征: (1) 在中、低频区曲线差异较大, 高频区曲线基本重叠; (2) 图 10a 和 10b 所示的中、低频区, 在不同浸泡时间条件下, GBE 样品阻抗模值 $|Z|$ 、相位角 $-\theta$ 均大于 non-GBE 样品对应的。(3) 不论中频还是低频区, 随着浸泡时间延长至 5, 15 和 40 d, Bode 图中阻抗模值 $|Z|$ 、相位角 $-\theta$ 均呈增大趋势, 表明样品表面生成稳定钝化膜, 且浸泡时间越长, 耐蚀性越强。由于腐蚀持续发生, 样品表面形成稳定钝化膜, 降低腐蚀速率, 提升耐蚀性。图 10a 和 10b 所示低频区, 2 种样品阻抗模值 $|Z|$ 排序均为 $40\text{ d} > 15\text{ d} > 5\text{ d} > 0\text{ d}$; 在中频区, 2 种样品相位角 $-\theta$ 大小排序基本一致:

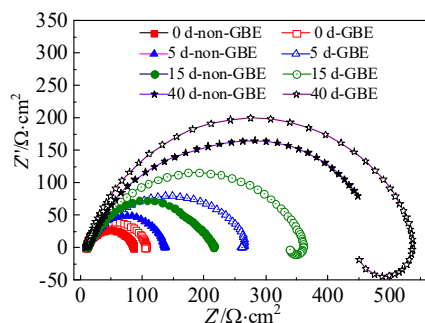


图 9 2 种样品在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.9 Nyquist plots of non-GBE and GBE samples immersed in 3.5% NaCl solution

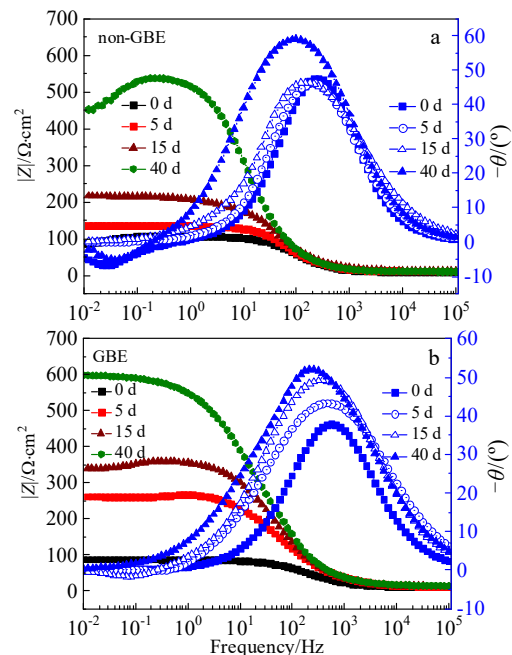


图 10 2 种样品在 3.5% NaCl 溶液中的 Bode 图

Fig.10 Bode plots of sample non-GBE (a) and GBE (b) immersed in 3.5% NaCl solution

$40\text{ d} > 15\text{ d} > 5\text{ d} > 0\text{ d}$ 。表明浸泡时间越长, 阻抗模值 $|Z|$ 越高, 相位角也越接近 90° , Cl^- 通过钝化膜也变得越困难。(4) 在中频区出现了阻抗模值 $|Z|$ 下降, 相位角 $-\theta$ 出现拐点, 表明样品表面发生了点蚀。

图 11 为对样品 EIS 拟合采用的等效电路。采用 ZSimpWin 软件对不同浸泡时间条件下的 non-GBE、GBE 样品的 EIS 进行拟合。采用图 11a 所示 $R(QR)$ 等效电路对 non-GBE 样品腐蚀 0 和 40 d, GBE 样品腐蚀 5 和 15 d 的 EIS 数据进行拟合, 等效电路是界面反应电阻 R_f 与双电层电容或常相位角元件 Q_f 并联的电路。

采用图 11b 所示 $R(QR(LR))$ 等效电路对 non-GBE 样品腐蚀 5 和 15 d、GBE 样品腐蚀 0 和 40 d 的 EIS 数据进行拟合。EIS 拟合特征参数列于表 3, 表 3 中 R_s 代表溶液电阻; R_f 代表钝化膜与溶液之间界面的电荷转移电阻, 用来评价材料腐蚀速率; CPE 为试样表面形成的双电层电容, 即钝化膜电容, 用 Q_f 表示; L 代表感抗; R_L 代表感抗电阻, 表示吸附的腐蚀产物对电极过程的阻碍作用; n 为 CPE 弥散指数, 范围 $0 \leq n \leq 1$ 。

从表 3 可看出, GBE 样品的电荷转移电阻值 R_f 高于 non-GBE 样品, 且随浸泡时间增长, 样品 R_f 随之增大。 R_f 值越大, 样品腐蚀速率越小, 耐蚀性越好^[24]。GBE 样品耐蚀性优于 non-GBE 样品。电化学阻抗谱结果与极化曲线测试结果具有良好一致性。

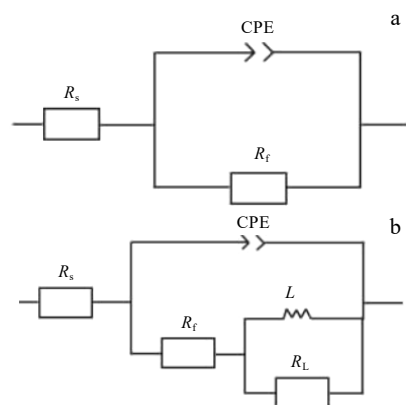


图 11 样品 EIS 拟合采用的 2 种等效电路
Fig.11 Equivalent circuits: (a) R(QR) and (b) R(QR(LR))

表 3 2 种样品在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱拟合结果

Table 3 EIS fitting results of two samples in 3.5% NaCl solution						
Sample	Time/d	$R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Q_f/\times 10^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$	n	$L/\text{H}\cdot\text{cm}^2$	$R_L/\Omega\cdot\text{cm}^2$
non-GBE	0	76.82	6.438	0.78	-	-
	5	270.7	8.793	0.67	1060	3625
	15	204.3	5.614	0.73	7531	4174
	40	450.3	5.892	0.72	-	-
GBE	0	97.16	5.190	0.88	2152	372.5
	5	126.0	6.508	0.83	-	-
	15	355.7	9.865	0.75	-	-
	40	539.1	7.686	0.81	9323	2321

2.5 腐蚀形貌

图 12 为 non-GBE 和 GBE 样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 d 后的腐蚀形貌。可以看出，2 种样品表面腐蚀形貌由腐蚀区与未侵蚀区组成，且 non-GBE 与 GBE 样品在含 Cl⁻水溶液中均发生了点蚀。non-GBE 样品表面的腐蚀面积较大，腐蚀坑数量多、直径大且较深，点蚀较严重。腐蚀坑在 GBE 样品表面呈分散分布，腐蚀坑直径较小且浅，点蚀程度轻。表明 GBE 样品在 NaCl 溶液中的耐点蚀性能优于 non-GBE 样品。因此，GBE 有效提高了纯镍 N6 焊缝的耐点蚀性能。

图 13 为 GBE 样品选区 EDS 能谱，其中位置 1 位于表面，位置 2 和 3 位于点蚀坑内。在 NaCl 溶液中浸泡后样品表面及点蚀坑内壁均存在 Cl⁻，由于在富含 Cl⁻的腐蚀液中易发生点蚀，从而破坏样品表面钝化膜，这与点蚀理论中的 Cl⁻向点蚀孔内部迁移并与 Ni 离子形成化合物相符合。位置 1、2、3 的 Cl 元素质量分数分别为 0.34%、8.32%和 33.08%，点蚀孔内的 Cl 的含量高于样品表面。

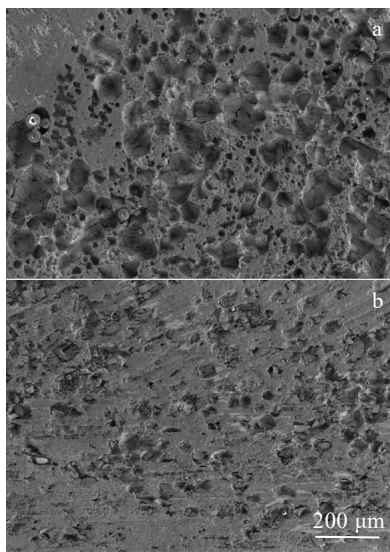


图 12 2 种样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 d 的表面形貌
Fig.12 Morphologies of sample non-GBE (a) and GBE (b) soaked in 3.5% NaCl solution for 40 d

2.6 腐蚀产物膜元素电子结构

图 14 为 GBE 样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 d 后腐蚀产物的 XPS 全谱及精细谱峰。图 14a 为腐蚀产物膜 XPS 全谱图，包含了 C 1s、Ni 2p、Ni 3s、O 1s 等特征峰，表面腐蚀产物膜含由 Ni、O 元素组成的 Ni(OH)₂ 和 NiO，未检测出 Cl 元素特征峰，表明 Cl 不参与腐蚀产物膜形成。根据能带理论，Ni 2p 的 XPS 分谱（图 14b）可分 3 个峰，分别是结合能为 856.0 eV 的 2p_{3/2} Ni₂O₃、873.7 eV 的 2p_{1/2} NiO 及 864.1 eV 的 2p_{3/2} Ni(OH)₂；图 14c 所示 O 1s 特征峰可拟出 3 个高斯分量，主要由结合能为 531.5 eV 的 Ni(OH)₂、结合能为 529.1 eV 的 NiO 以及结合能为 531.0 eV 的 Ni₂O₃ 组成。研究表明^[25]，结合能 529.1 eV 处峰来自表面上的 NiO，531.0 eV 处峰来自表面上的 Ni₂O₃，XPS 谱图结合能由低向高漂移主要是因为表面生成的 NiO 可阻碍自由氧原子向 Ni 表面内层渗透，其只能与裸露在表面上的 NiO 中 Ni 结合成具有几何锥形体的 Ni₂O₃。

2.7 腐蚀行为分析

non-GBE 和 GBE 样品在 3.5% NaCl 溶液中均发生点蚀。金属材料腐蚀行为与表面钝化膜形成、破坏有直接关系^[26]。腐蚀初期，溶液中 Cl⁻破坏了表面钝化膜发生点蚀。Cl⁻对腐蚀具有催化作用^[27]。点蚀过程可表述为：溶液中水分吸附到 Ni 表面形成活性位点，金属 Ni 溶解，反应方程式：[Ni]_k+H₂O→[Ni]_k(H₂O)_{ad}①；[Ni]_k(H₂O)_{ad}→[Ni]_{k-1}(NiOH)_{ad}+H⁺_{aq}+e⁻②(ad 代表吸附，aq 代表溶液)。NaCl 溶液中 Cl⁻浓度较大，Cl⁻半径小、吸附、穿透能力强。NaCl 溶液中 OH⁻供应不充分，

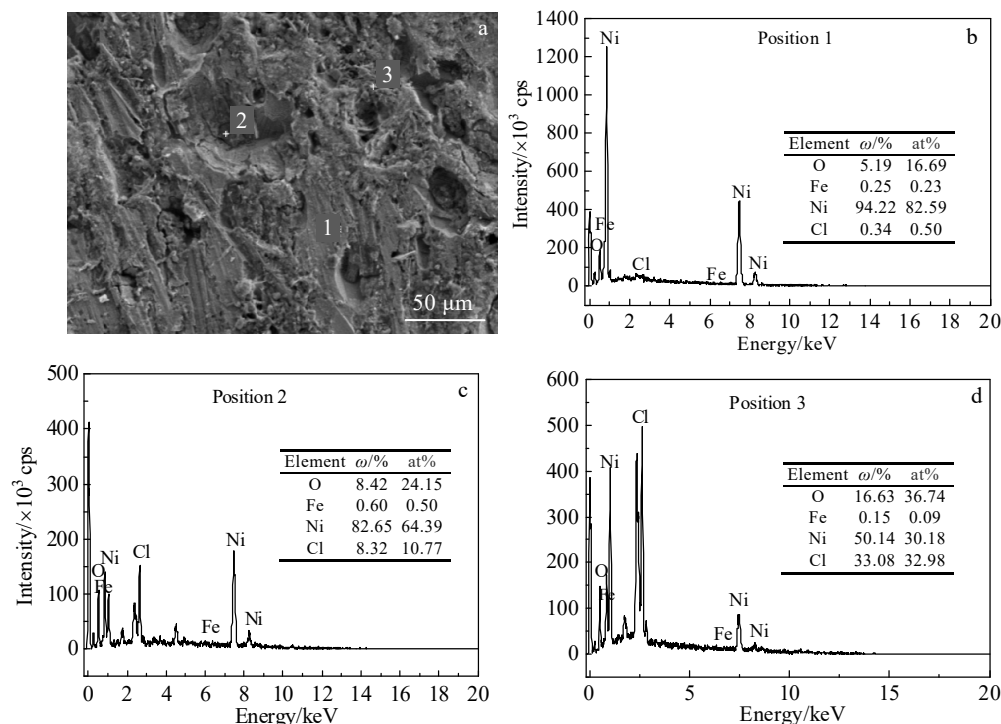


图 13 GBE 样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 d 的腐蚀表面形貌及不同位置 EDS 能谱分析结果

Fig.13 Corrosion morphologies (a) and EDS analysis results of position 1 (b), position 2 (c), and position 3 (d) for GBE sample soaked in 3.5% NaCl solution for 40 d

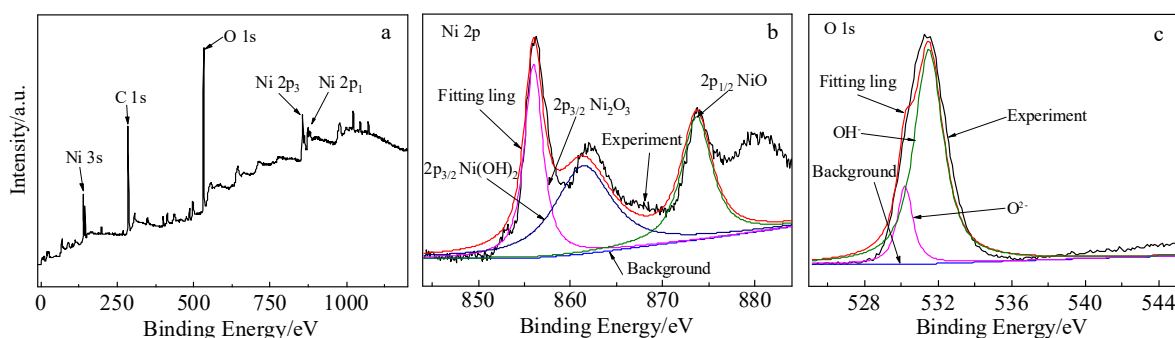


图 14 GBE 样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40 d 后腐蚀产物的 XPS 全谱及精细谱峰

Fig.14 XPS spectra of the GBE sample corrosion products soaked in 3.5% NaCl solution for 40 d: (a) full survey, (b) Ni, and (c) O

点蚀过程 Cl^- 不断替换 OH^- , 吸附于表面的 Cl^- 与 Ni 离子形成的氯化物快速溶解, 表面局部区域钝化膜被破坏, 溶解速率增大, 钝化膜形成速度小于破坏速度, 最终形成点蚀坑。反应方程式: $\text{Ni} + \text{Cl}^- \rightarrow (\text{NiCl})_{\text{ad}} \textcircled{3}$; $(\text{NiCl})_{\text{ad}} \rightarrow (\text{NiOHCl})_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \textcircled{4}$; $(\text{NiOHCl})_{\text{ad}} \rightarrow \text{NiOHCl} + \text{e}^- \textcircled{5}$; $\text{NiOHCl} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \textcircled{6}$ 。随反应持续进行, 点蚀坑内 Cl^- 含量逐渐增加, 超过临界值, 样品表面将一直处于活化态。由于点蚀坑核阳极面积小, 腐蚀速率快, 样品表面被向纵深腐蚀, 点蚀坑不断变大变深。EDS 结果也表明点蚀孔内的 Cl 含量高于样品表面, 印证了 Cl^- 向点蚀孔内部迁移的点蚀理论。

浸泡时间进一步延长, 样品耐点蚀性逐渐增强。这与 Ni 元素有关, Ni 具有较强的抗蚀能力, Ni 含量增加可抑制阴、阳极反应, 降低腐蚀速率, 降低腐蚀倾向^[28]。点蚀过程溶液中 Ni^{2+} 含量升高, 当阳极金属附近 Ni^{2+} 浓度达到饱和或过饱和状态, Ni^{2+} 与膜层中结合水反应生成溶解度较小的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 部分 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 脱水分解为 NiO, 形成由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiO 组成的腐蚀产物膜层并沉积于样品表面, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有阳离子选择性, 阻碍 Cl^- 渗透到样品, 产生较好的屏蔽作用。同时随腐蚀产物数量不断增加补偿了腐蚀产物膜的溶解, 腐蚀产物膜逐渐增厚, 将样品与腐蚀液分隔, 有

效阻止了 Cl^- 穿过腐蚀产物渗透到样品表面, 抑制阳极进一步溶解, 点蚀受到控制, 腐蚀速率下降。Ni 能促进金属表面膜钝化, 形成更加稳定的氧化膜, 抑制 Cl^- 对表面膜的破坏, 从而提高材料耐蚀性^[29]。XPS 图谱也证明样品表面腐蚀产物膜由 Ni 的氧化物组成。研究表明^[30-31], 合金表面生成了外层为氢氧化物、内层为氧化物的难溶双层氧化物膜, 可提高耐蚀性。

分析 non-GBE 与 GBE 样品的动电位极化曲线 (Tafel)、电化学阻抗谱 (EIS) 及样品表面腐蚀形貌发现, GBE 样品耐点蚀性能优于 non-GBE 样品。主要因为: (1) 焊缝经弯曲形变热处理后, 形成大量能量较低的低 ΣCSL 晶界, 低 ΣCSL 晶界杂质偏析少, 迁移率低, 因而难以发生腐蚀。 $\Sigma 3$ 晶界的含量决定了金属耐蚀性^[32]。研究表明^[33], GBE 可改变材料近表面结构, 增加点蚀敏感位置, 低 ΣCSL 晶界的含量显著增加, 同时降低了随机晶界含量。随着点蚀敏感位置增加, 腐蚀阳极区增加, 阴极区相对减少, 样品表面局部深度腐蚀速率降低, 更接近均匀腐蚀, 导致腐蚀深度相对减小。(2) N6 焊缝经冷变形加工产生大量位错, 退火过程形成大量退火孪晶, 孪晶界数量随之增加, 增加了钝化膜形成元素向样品表面扩散的通道, 更容易形成致密且稳定的钝化膜。(3) 焊接过程中导致纯镍 N6 过热, 焊缝及邻近热影响区晶粒粗化, 晶粒尺寸分布不均, 晶界稳定性变差, 晶界被大量 Cl^- 占据, 随腐蚀时间延长, Cl^- 沿晶界由外而内的扩散-吸附加剧钝化膜溶解, non-GBE 样品耐蚀性变差。而焊缝经 GBE 处理, 因冷变形引起的大量位错及产生的形变孪晶已完全消失, 退火过程再结晶形核点增加, 细化晶粒, 晶界密度增高, 样品表面含大量均匀分布的活性点, 钝化膜在这些活性点会优先生长, 当表面钝化膜遭到破坏或溶解后能快速修复并形成完整钝化膜, 阻碍腐蚀进一步发生, 从而提高了 GBE 样品整体耐蚀性。

3 结 论

1) 纯镍 N6 等离子弧焊缝经“U”形弯曲形变处理并在 900 °C 退火 10 min 后 (GBE), 低 ΣCSL 晶界比例提高到 54.1%, 并形成具有 $\Sigma 3$ 取向关系的大尺寸晶粒团簇。冷变形引起焊缝内产生大量位错, 高温退火过程中再结晶形核点增加, 细化 GBE 样品的晶粒。

2) 在 3.5% NaCl 溶液中 GBE 样品耐腐蚀性优于 non-GBE 样品。与 non-GBE 样品相比, GBE 样品自腐蚀电位正移、自腐蚀电流密度降低; GBE 样品容抗弧半径、阻抗模值、相位角均大于 non-GBE 样品。退火过程形成大量退火孪晶, 孪晶界数量增加, 增加了钝化膜形成元素向样品表面扩散的通道, 易形成致密钝化膜; 同

时再结晶形核点增加, 晶界密度增高, 样品表面含大量均匀分布的活性点, 钝化膜会优先在活性点生长, 遭到破坏的钝化膜能快速修复, 此外 Ni 是抗腐蚀性元素。

3) 2 种样品在 3.5 % NaCl 溶液中的腐蚀机理: 腐蚀初期, 溶液中 Cl^- 与 Ni 离子形成可溶氯化物, 破坏表面局部区域钝化膜形成点蚀坑。随浸泡时间延长, 溶液中 Ni^{2+} 浓度增大, 阳极金属附近 Ni^{2+} 浓度达到饱和或过饱和状态, Ni^{2+} 与膜层中结合水反应生成溶解度较小的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 部分 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 脱水分解为 NiO, 形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiO 组成的腐蚀产物膜层并沉积在样品表面, 阻止 Cl^- 穿过腐蚀产物渗透到样品表面, 点蚀受到控制, 腐蚀速率下降。

参考文献 References

- [1] Wang Xijing(王希靖), Chai Tingxi(柴廷玺), Liu Xiao(刘 骁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 426
- [2] Chai Tingxi(柴廷玺), Wang Xijing(王希靖), Wei Wankui(魏万奎) et al. *Materials Protection*(材料保护)[J], 2016, 49(11): 91
- [3] Wang Xijing(王希靖), Zhang Jinyin(张金银), Ma Xiaofei(马晓飞) et al. *Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2017, 43(4): 23
- [4] Wang X J, Wang B S, Zhang L L et al. *Metals*[J], 2017, 7(12): 532
- [5] Watanabe T. *Res Mechanica*[J], 1984, 11(1): 47
- [6] Liu T G, Xia S, Li H et al. *Materials Letters*[J], 2014, 133: 97
- [7] Liu Tingguang(刘廷光), Xia Shuang(夏 爽), Bai Qin(白 琴) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(12): 2486
- [8] Sun Qiang(孙 强), Wang Zheng(汪 政), Ge Lin(葛 林) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2022, 32(8): 2297
- [9] Dai Q L, Ye X X, Ai H et al. *Corrosion Science*[J], 2018, 133(4): 349
- [10] Shimada M, Kokawa H, Wang Z J et al. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(9): 2331
- [11] Guan X J, Shi F, Ji H M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 765: 138 299
- [12] Li Jun(李 钧), Su Cheng(苏 诚), Zhang Lei(张 磊) et al. *Journal of Shanghai University, Natural Science Edition*(上海大学学报, 自然科学版), 2013, 19(5): 540
- [13] Watanabe T, Tsurekawa S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 387: 447
- [14] Xia Shuang(夏 爽), Zhou Bangxin(周邦新), Chen Wenjue(陈文觉). *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*

- (电子显微学报)[J], 2008, 27(6): 461
- [15] Athreya C N, Deepak K, Kim D I *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 778: 224
- [16] Ru Xiangkun(茹祥坤), Liu Tingguang(刘廷光), Xia Shuang(夏爽) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(8): 2176
- [17] Fang Xiaoying(方晓英), Wang Weiguo(王卫国), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1500
- [18] Gao Yubi(高钰璧), Ding Yutian(丁雨田), Chen Jianjun(陈建军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3585
- [19] Mccarley J, Helmink R, Goetz R *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48(4): 1666
- [20] Zhao Qing(赵清), Xia Shuang(夏爽), Zhou Bangxin(周邦新) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(12): 1465
- [21] Bai Q, Zhao Q, Xia S *et al.* *Materials Characterization*[J], 2017, 123: 178
- [22] Jiang Chaoping(姜超平). *Microstructure and Properties of Fe-Based Amorphous Coatings Fabricated by Plasma Spraying*(等离子喷涂铁基非晶涂层结构与性能研究)[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015
- [23] Ralston K D, Birbilis N. *Corrosion*[J], 2010, 66(7): 9
- [24] Kocijan A, Merl D K, Jenko M. *Corrosion Science*[J], 2011, 53(2): 776
- [25] Fleisch T, Winograd N, Delgass W N. *Surface Science*[J], 1978, 78(1): 141
- [26] Feng Chunliang(冯春梁), Ma Ailian(马爱莲). *Journal of Liaoning Normal University, Natural Science Edition*(辽宁师范大学学报, 自然科学版)[J], 2006(2): 200
- [27] Florianovich G M, Lazorenko-Manevich R M. *Electrochimica Acta*[J], 1997, 42(5): 879
- [28] Qi Yanchang(齐彦昌), Peng Yun(彭云), Tian Zhiling(田志凌) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(4): 69
- [29] Liang Chenghao(梁成浩). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1999(3): 20
- [30] Jiang R J, Wang Y W, Wen X *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 412: 214
- [31] Han Yan(韩燕), Zhao Xuehui(赵雪会), Li Fagen(李发根) *et al.* *Journal of Xi'an Technological University*(西安工业大学学报)[J], 2010, 30(4): 348
- [32] Jakupi P, Noel J J, Shoesmith D W. *Corrosion Science*[J], 2011, 53(10): 3122
- [33] Nie Shuhong(聂书红), Liang Zhengqiang(梁政强). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2018, 39(1): 29

Effect of Bending Deformation and Heat Treatment on Grain Boundary Character Distribution and Corrosion Behavior for Pure Nickel N6 Weld

Chai Tingxi, Xu Hongtong, Yu Youjun, Yan Liqin, Wang Zhiquan

(School of Bailie Mechanical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The pure nickel N6 plasma arc weld was subjected to U-shaped bending deformation and heat treatment (grain boundary engineering, GBE). The grain boundary character distribution of non-GBE and GBE samples and its influence on corrosion behavior were studied. The results show that the proportion of low Σ CSL grain boundaries increase to 54.1% by U-shaped bending deformation and subsequent annealing at 900 °C for 10 min, and simultaneously the large-size highly-twinned grain-cluster microstructure is formed. The recrystallization nucleation sites increase and the grain size decreases from 468 μm to 146 μm during annealing. The corrosion resistance of GBE sample is higher than that of non-GBE sample, the self corrosion current density of GBE sample is less than that of non-GBE sample, and the capacitive arc radius, impedance modulus and phase angle of GBE sample are greater than those of non-GBE samples. Pitting corrosion occurs on the surface of two samples. The passivation film on the surface is destroyed by Cl^- in the 3.5% NaCl solution and forms pitting pits at the initial stage, with the prolongation of immersion time, the concentration of Ni^{2+} near the anode metal reaches saturation or supersaturation, the bound water in the corrosion product film reacts with Ni^{2+} forming $\text{Ni}(\text{OH})_2$, and then the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ are dehydrated and decomposed into NiO. Corrosion products cover the surface of the sample and form a dense corrosion product film, which are composed of NiO and $\text{Ni}(\text{OH})_2$. The corrosion product film has a protective effect, which prevents Cl^- from penetrating through the corrosion products to the sample surface and the pitting is controlled.

Key words: pure nickel N6 weld; deformation and heat treatment; grain boundary character distribution; low Σ CSL grain boundary; corrosion behavior

Corresponding author: Chai Tingxi, Ph. D., Associate Professor, School of Bailie Mechanical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, P. R. China, E-mail: ctx@lzcw.edu.cn