

DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2024.11.02

合金元素对Cu-Ni基熔覆层组织和性能的影响

周文坤, 刁健帅, 张敏, 薛添淇, 马克, 毛威, 马宏伟

西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048

摘要: 为改善高强钢的表面性能, 利用电弧熔覆技术在X80钢表面制备了两种添加不同合金的铜基熔覆层, 分别为Cu-Ni-Fe-Nb-W和Cu-Ni-Fe-Ti。采用OM、SEM、EDS、显微硬度计、摩擦磨损试验机以及电化学工作站等仪器设备研究了Nb-W、Ti等合金元素对Cu-Ni基熔覆层组织和性能的影响。结果表明, 两组Cu-Ni基熔覆层的显微组织由底部到顶部均为平面晶、胞状晶、树枝晶和等轴晶, Nb-W和Ti均有细化Cu-Ni熔覆层组织的作用。Cu-Ni-Fe-Nb-W熔覆层的平均硬度值为161.9 HV0.1, Cu-Ni-Fe-Ti熔覆层的平均硬度值为176.4 HV0.1, 且Cu-Ni-Fe-Ti熔覆层的摩擦系数和磨损量均低于Cu-Ni-Fe-Nb-W熔覆层, 表明添加Nb-W和Ti能够提升熔覆层的力学性能, 且添加Ti元素的效果要优于Nb-W元素。电化学测试表明, 添加合金元素的Cu-Ni基熔覆层的耐蚀性要明显优于X80钢的耐蚀性, 且Cu-Ni-Fe-Ti熔覆层的耐蚀性优于Cu-Ni-Fe-Nb-W熔覆层。

关键词: Cu-Ni基熔覆层; 合金元素; 组织; 力学性能; 耐蚀性

中图分类号: TG455 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2303(2024)11-0009-10

Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Properties of Cu-Ni based Fusion Cladding Layers

ZHOU Wenkun, DIAO Jianshuai, ZHANG Min, XUE Tianqi, MA Ke, MAO Wei, MA Hongwei

School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China

Abstract: To improve the surface properties of high-strength steel, two types of copper-based cladding layers with different added alloys were prepared on the surface of X80 steel using arc cladding technology, namely Cu-Ni-Fe-Nb-W and Cu-Ni-Fe-Ti. The effects of Nb-W and Ti alloy elements on the microstructure and properties of Cu-Ni-based cladding layers were studied using instruments such as OM, SEM, EDS, microhardness tester, friction and wear tester, and electrochemical workstation. The results show that the microstructure of the two groups of Cu-Ni-based cladding layers from bottom to top are planar crystals, cellular crystals, dendritic crystals, and equiaxed crystals, and both Nb-W and Ti have the effect of refining the Cu-Ni cladding layer structure. The average hardness value of the Cu-Ni-Fe-Nb-W cladding layer is 161.9 HV0.1, and the average hardness value of the Cu-Ni-Fe-Ti cladding layer is 176.4 HV0.1. The friction coefficient and wear amount of the Cu-Ni-Fe-Ti cladding layer are lower than those of the Cu-Ni-Fe-Nb-W cladding layer, indicating that the addition of Nb-W and Ti can improve the mechanical properties of the cladding layer, and the effect of adding Ti element is better than that of Nb-W element. Electrochemical tests show that the corrosion resistance of the Cu-Ni-based cladding layer with added alloy elements is significantly better than that of X80 steel, and the corrosion resistance of the Cu-Ni-Fe-Ti cladding layer is better than that of the Cu-Ni-Fe-Nb-W cladding layer.

Keywords: Cu-Ni based cladding layer; alloy elements; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance

引用格式: 周文坤, 刁健帅, 张敏, 等. 合金元素对Cu-Ni基熔覆层组织和性能的影响[J]. 电焊机, 2024, 54(11): 9-18.

Citation: ZHOU Wenkun, DIAO Jianshuai, ZHANG Min, et al. Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Properties of Cu-Ni based

收稿日期: 2024-08-10

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2023-YBGY-470); 陕西省重点研发计划(2023KXJ-234); 西安市科技计划项目(23KGDW0004-2022); 国家石油天然气管材工程技术研究中心开放课题(KFKT2024-3)

作者简介: 周文坤(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事电弧增材铜/钢异质金属构件及其界面性能的改善研究。E-mail: 3298950041@qq.com。



重点专题——堆焊及表面工程

Fusion Cladding Layers[J]. Electric Welding Machine, 2024, 54(11): 9–18.

0 引言

高强钢因其高强度、高韧性和优良的力学性能等优点,被广泛应用于各工业领域中。但高强钢在复杂工况环境下的腐蚀问题限制了其应用,研究人员采用多种方法在高强钢上制备耐腐蚀涂层^[1-3]来提高高强钢表面的耐腐蚀性能。马刚等人^[4]采用电化学脉冲沉积法在 X80 钢表面制备了 Ni 涂层,表明 Ni 涂层可以有效控制腐蚀。Tian 等人^[5]通过电解沉积在 X65 钢基体上制备了 Ni-Co-Al₂O₃ 复合涂层,提高了钢在模拟油溶液环境中的耐腐蚀性。Luo 等人^[6]采用激光熔覆的方法在 X70 基体上制备了组织致密的 Ni-Cr-Mo 涂层,对比了基体和 Ni-Cr-Mo 涂层在三种腐蚀介质中的腐蚀行为,表明 Ni-Cr-Mo 涂层具备优良的耐腐蚀性能。目前,有部分的研究人员在高强钢表面上制备镍基耐蚀涂层来解决高强钢表面的耐蚀性问题,但镍基材料的价格昂贵,当大规模应用于工业领域时所需成本高昂。

针对以上问题,有研究人员发现在铜中加入 Ni 元素之后,Cu-Ni 合金展现出良好的抗腐蚀性性能,Cu-Ni 合金在腐蚀环境中已经得到了广泛应用^[7]。Wu^[8]等人采用激光熔覆技术制备了含有富 Sn 相的 Cu-9Ni-6Sn 涂层和不含富 Sn 相的 Cu-9Ni-6Sn 涂层。研究发现,涂层中不同组织形貌的耐蚀能力的强弱依次为等轴枝晶区>枝晶区>平面区>Fe 基体。Bhattacharya 等人^[9]采用激光熔覆技术并比较了直接沉积的 Cu-30Ni 合金、在轧制 C71500 铜合金板材上沉积的 Cu-30Ni 合金,以及 C71500 铜合金的耐蚀性,结果显示,直接沉积的 Cu-30Ni 合金的耐蚀性低于在轧制 C71500 铜合金板材上沉积的 Cu-30Ni 合金,并且二者的耐蚀性均低于 C71500 铜合金。虽然目前已有研究人员尝试运用 Cu-Ni 合金替代镍基材料来解决高强钢的耐蚀性问题,但所采用激光熔覆的制备方法仍有效率低、制备成本高等缺点。

综上,本研究在 Cu-Ni 合金基础上设计添加 Nb、W、Ti 元素并制备不同成分的 Cu-Ni 合金药芯焊丝,并采用 TIG 焊方法在 X80 钢表面熔覆 Cu-Ni 基熔覆层,以解决目前熔覆材料及熔覆方法成本高

的问题,并达到提高高强钢表面耐蚀性的目的。本研究将从成分影响组织构成的原理出发,通过分析不同合金元素对铜合金及铜/钢界面处显微组织演变机理及其力学性能、耐蚀性能的影响规律,建立 Cu-Ni 合金成分-组织-性能的本构模型,为解决高强钢等类似钢材耐腐蚀性的问题提供理论指导。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

基体材料选用 X80 钢,尺寸规格为 150 mm×150 mm×5 mm,熔覆层材料选用 1#、2#两组自制的含有不同合金元素的 Cu-Ni 药芯焊丝,焊丝直径为 1.6 mm,焊丝和母材的化学成分如表 1、表 2 所示。

表 1 焊丝合金化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of welding wire alloy (wt. %)							
焊丝	C	Ti	Fe	Ni, Si, Mn	Cu	Nb	W
1#	—	—	—	13~16	Bal.	2.0	2.0
2#	—	3.0	—	10~13	Bal.	—	—

表 2 X80 钢基体的化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical composition of X80 steel (wt. %)					
C	Ti	Fe	Si	Mn	Cu
0.053	0.014	Bal.	0.20	1.84	0.01
Nb	微量元素	Cr	Mo	Al	V
0.084	<0.003	0.35	0.19	0.035	0.036

1.2 试验方法

采用 Panasonic 型 TIG 焊机在 X80 钢表面进行铜基熔覆层制备,焊接参数为:焊接电流 150~160 A,焊接电压 16~18 V,焊接速度 180~220 mm/min,保护气体(99.99%Ar 气)流量 15 L/min。焊前对 X80 钢表面进行机械打磨,去除表面氧化皮及杂质,熔覆过程如图 1 所示,熔覆层尺寸为 50 mm×60 mm,熔覆层数为 2 层。

焊后,使用线切割机在焊接试板上截取 20 mm×10 mm×5 mm 的试块并制备成金相试样。使用腐蚀液(25 g FeCl₃+25 mL HCl+100 mL H₂O)腐蚀试样后,利用 Olympus 型光学显微镜对试样进行金相组织观察,使用带有能谱分析(EDS)的 VEGA3 XMU 型扫描电子显微镜对显微组织、相成分、相分布及



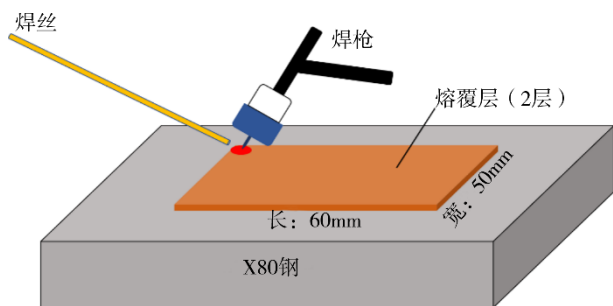


图1 焊接熔覆过程示意

Fig. 1 Schematic of cladding process

元素扩散行为进行分析。使用HVS-1000A型维氏硬度计对熔覆层及基体进行硬度测试,施加载荷100 gf,保荷时间为10 s。采用HT-1000摩擦磨损试验机对熔覆层表面的耐磨性进行测试,采用扫描电子显微镜观察摩擦磨损形貌。其中,试验过程中试验载荷5 N,电机转速350 r/min,试验时间40 min,摩擦半径5 mm。采用电化学工作站对X80钢及Cu-Ni熔覆层进行耐蚀性测试,评价Cu-Ni熔覆层的耐蚀性能,取样尺寸为10 mm×10 mm×10 mm,测试面积10 mm×10 mm,非测试面用环氧树脂封住,电化学试验采用三电极体系,试样作为工作电极,Ag/AgCl电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。试验溶液为3.5%的NaCl溶液,温度为35±1 °C,测试如图2所示。测试前将试样浸泡在试验溶液30 min,待开路电位稳定后开始测试。

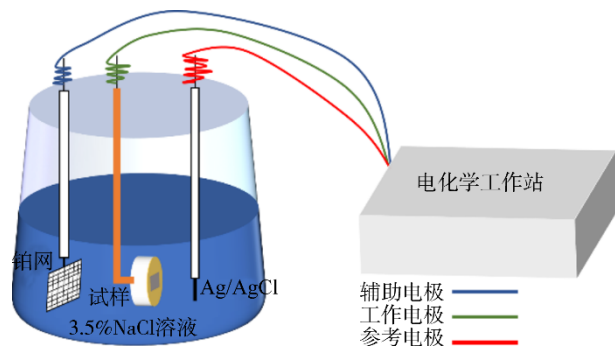


图2 电化学测试示意

Fig. 2 Schematic of electrochemical testing

2 结果与讨论

2.1 微观组织分析

图3为1#、2#焊丝熔覆的Cu-Ni基熔覆层,熔覆层与X80钢基体结合良好,无裂纹、未熔合及气孔

等缺陷^[10],这是因为Cu、Fe元素在Ni中可以无限互溶,能减少界面处的渗透裂纹^[11]。由显微组织分析可知两种熔覆层的晶粒生长模式相似,从界面区域至熔覆层顶部,组织形貌依次为平面晶、胞状晶、树枝晶、等轴晶^[12]。2#熔覆层的组织较1#熔覆层的粗大,主要原因是1#熔覆层中存在Nb、W等硬质难溶相,这些硬度相一方面作为形核质点提高了形核率,另一方面可以抑制晶粒长大,导致熔池中的铜晶粒和富铁相长大成为枝晶的质点较2#熔覆层的多,最终导致1#熔覆层相较于2#熔覆层的组织细小。

为表征铜基熔覆层与X80基体之间的界面结合及元素扩散情况,利用SEM和EDS分析1#和2#熔覆层的界面形貌及元素扩散情况,两种熔覆层界面形貌及元素扩散情况如图4所示。由图4b、4d可知,1#、2#熔覆层与X80钢界面元素均发生了较为明显的元素扩散现象,特别是X80钢中的Fe元素向熔覆层的扩散现象最为明显。这一现象的主要原因是:在电弧熔覆过程中铜、钢两金属相互混合,受稀释率的影响,钢侧的Fe元素大量地向铜侧扩散。同时,Ni元素的存在也促进了Fe向Cu中扩散^[13]。从1#、2#熔覆层侧的线扫元素分布情况可以看出,1#熔覆层的元素分布不均匀,界面处显微组织主要以富铁相和富铜相的形式存在,这表明引入的W、Nb元素抑制了Ni元素形成二元固溶体;相比之下,2#熔覆层的熔覆层元素分布较为均匀,主要有Cu-Fe-Ni固溶体基体和富铜相的析出相,这表明在铜钢界面处不同的合金元素W、Nb以及Ti对Cu-Ni-Fe固溶体影响是不同的。

图5为1#熔覆层顶部扫描电镜形貌及元素面分布情况。1#熔覆层的显微组织主要由灰色的铜基体和深灰色岛状的富铁相组成;图5的面扫结果中,Cu、Fe、Ni元素分布不均匀,元素偏析现象严重,可见1#熔覆层的组织主要为Fe-Cu-Ni富铁相及Cu-Fe-Ni富铜相。为进一步确定富铁相中元素分布情况,对图5中的不同区域进行点扫,结果如表3所示。由b、c的点扫结果及图5的Nb、W元素分布可以看出,Nb、W元素在富铁相分布均匀,并且Nb元素仅在富铁相中出现富集,Nb、W在富铁相中的分布情况对富铁相具有一定的强化作用;点d所在位置为铜基体,点扫结果显示有Nb元素偏聚,这主要



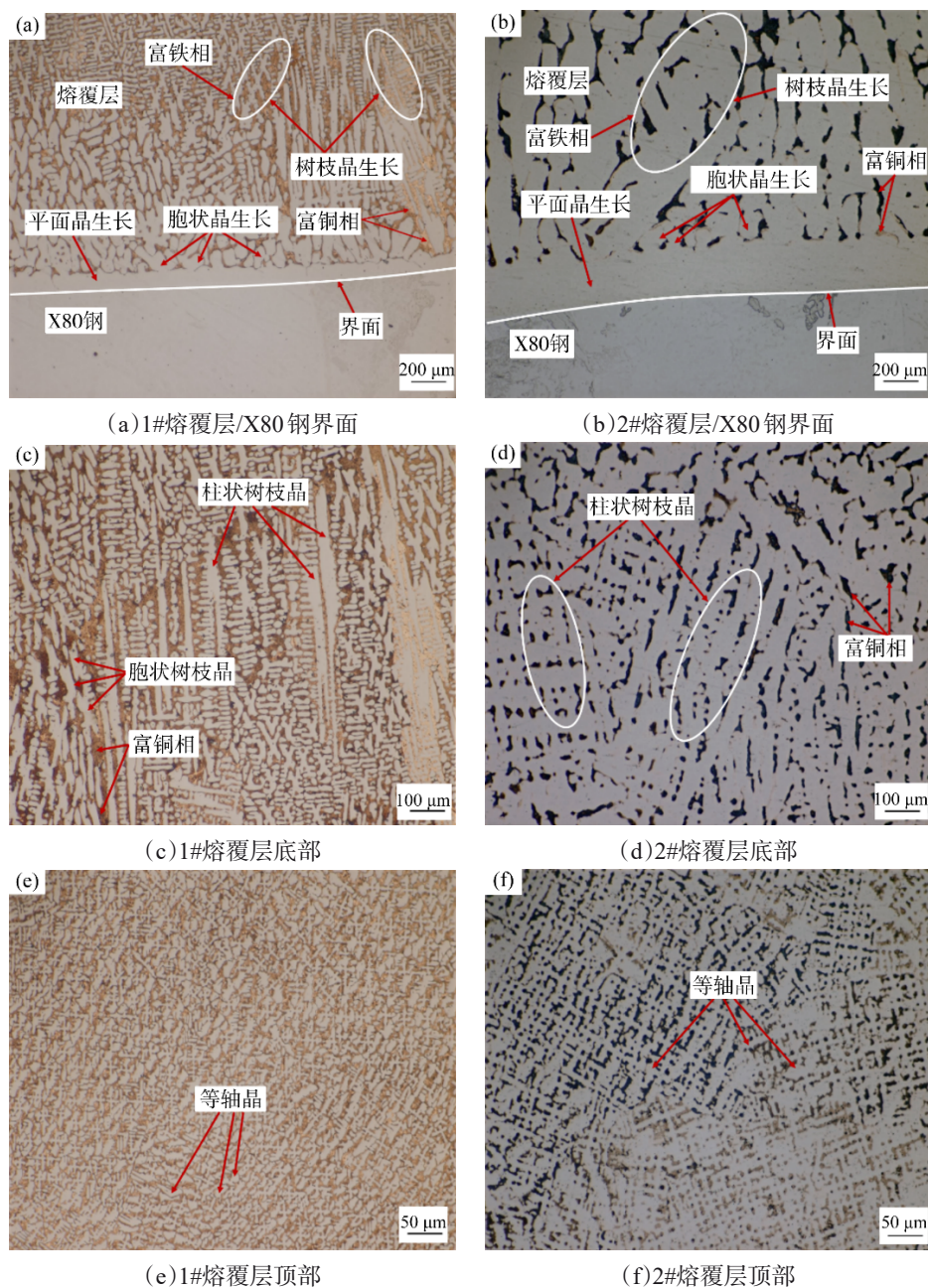


图3 1#、2#熔覆层显微组织

Fig. 3 Microstructure of 1# and 2# cladding layers

是由于Nb元素从富铁相中扩散出来所致。同时Nb、W等元素在铜基熔覆层中的分布并不均匀,仅能强化其中的富铁相,对铜基体的强化较弱,容易造成组织的不均匀,从而促进了富铁相和富铜相的生成。

图6为2#熔覆层的Cu、Fe、Ni元素分布情况,相较于1#熔覆层,2#熔覆层中的元素偏析程度明显较低,其原因可能是Ti的引入;并结合表4的EDS点扫结果可知,2#熔覆层的组织由Cu-Fe-Ni(1:1:1)

固溶体基体及在基体上析出的富铜相及富铁相构成。2#熔覆层的元素分布较为均匀,这是由于溶质元素Ti、Fe、Ni均可以与Cu元素形成固溶体,出现的形核质点相比于1#熔覆层少,使得溶质元素得到均匀地扩散。

2.2 力学性能测试

图7为熔覆层和X80钢基体硬度测试结果。可以看出,1#、2#熔覆层的硬度值较纯铜熔覆层硬度^[14]

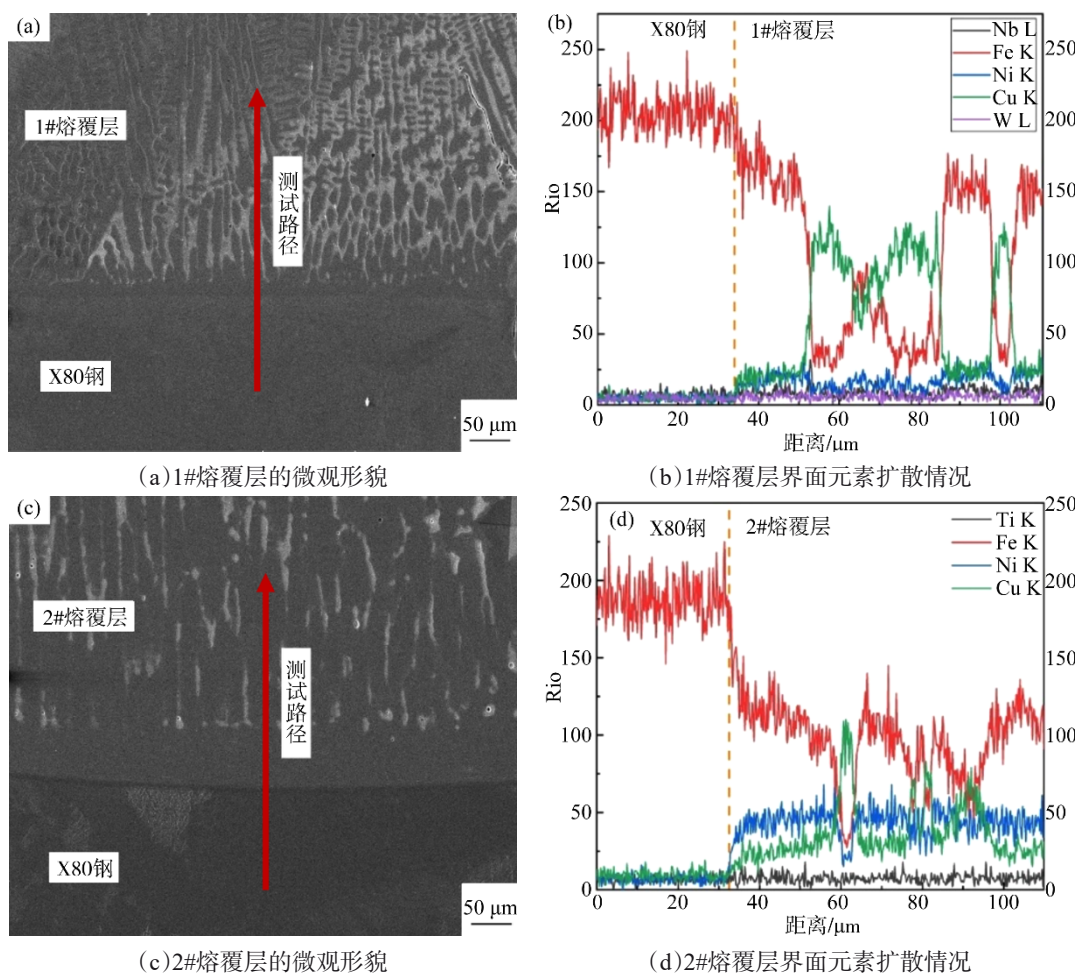


图 4 熔覆层界面形貌及元素扩散情况

Fig. 4 Interface morphology and element diffusion of cladding layer

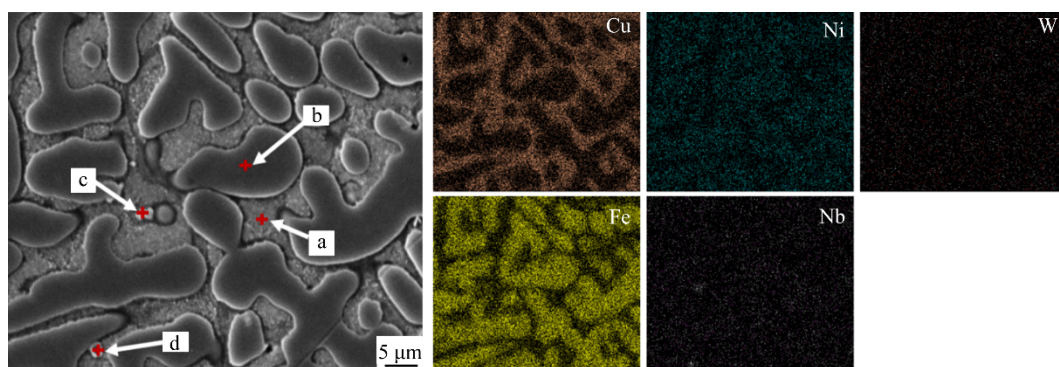


图 5 1#熔覆层 SEM 分析结果

Fig. 5 SEM analysis results of 1# cladding layer

提升明显,这主要是由于Fe元素由基体向熔覆层中扩散。且1#熔覆层的硬度值起伏波动较大,2#熔覆层的硬度值波动较为平稳,究其原因:1#熔覆层因偏析导致的Nb、Ni元素团聚在富铁相中,引起了硬度的较大波动;而2#熔覆层主要由Cu-Fe-Ni固溶体基

体构成且富铜析出相较少,使得2#熔覆层的硬度值较为平稳;并且2#熔覆层的平均硬度也大于1#熔覆层,这可能与更均匀的元素分布有关。

图 8 为 1#、2#熔覆层的摩擦磨损试验结果,1#、2#熔覆层的平均摩擦系数分别为 0.822 和 0.662,2#

表3 1#熔覆层微观区域EDS分析结果(质量分数, %)

Table 3 EDS analysis results of micro area of 1# cladding layer (wt. %)

点	Cu	Fe	Ni	Nb	W
a	83.1	12.5	4.1	0.2	0.2
b	16.0	67.7	13.6	1.1	1.6
c	53.6	35.8	9.3	0.9	0.3
d	72.7	16.3	5.2	5.6	0.1

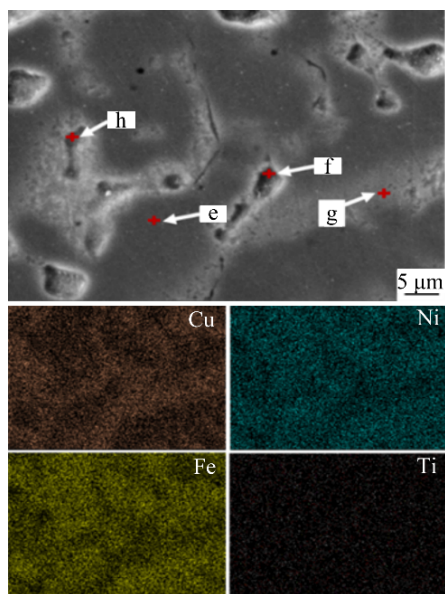


图6 2#熔覆层SEM分析结果

Fig. 6 SEM analysis results of 2# cladding layer

表4 2#熔覆层微观区域EDS分析结果(质量分数, %)

Table 4 EDS results of micro area of 2# cladding layer (wt. %)

区域	Cu	Fe	Ni	Ti
e	34.1	33.4	31.9	0.6
f	62.6	17.9	18.7	0.8
g	46.0	27.7	25.9	0.5
h	65.7	16.5	17.3	0.4

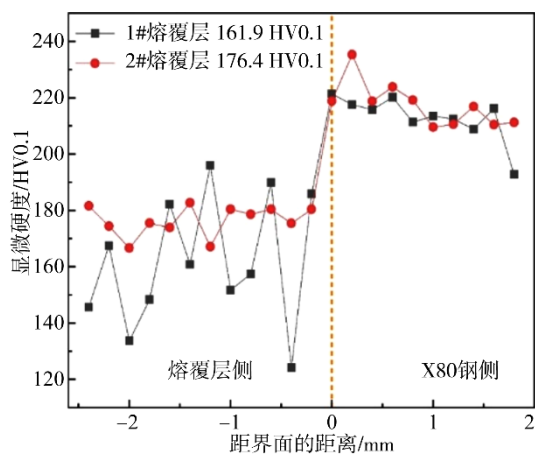
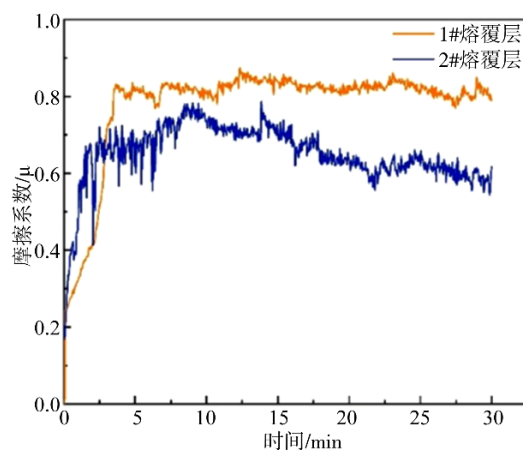


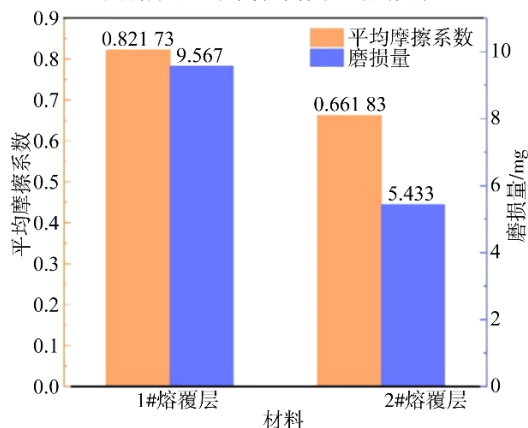
图7 熔覆层界面硬度

Fig. 7 Interface hardness of cladding layer

熔覆层的摩擦系数明显低于1#熔覆层,这表明2#熔覆层的减摩性能优于1#熔覆层。1#、2#熔覆层的磨损量分别为9.567 mg和5.433 mg,2#熔覆层的磨损量明显低于1#熔覆层,表明2#熔覆层的耐磨性高于1#熔覆层。1#熔覆层中的富铜相比2#熔覆层中的富铜相多,而富铜相与摩擦副相比更软,在犁削作用下软相铜不断被剥落。故Ti元素的引入明显提高了其耐磨和减摩性能。



(a) 熔覆层的摩擦系数随时间变化



(b) 1#、2#熔覆层的摩擦系数和磨损量对比

图8 1#、2#熔覆层摩擦磨损试验结果

Fig. 8 Friction and wear test results of 1# and 2# cladding layers

图9为1#熔覆层的低倍磨损形貌,主要由犁沟和大量剥落构成。大量剥落的主要原因是熔覆层中富铜相的硬度较低,在与摩擦副摩擦的过程中,富铜相中大量的磨屑脱落,呈现典型的粘着磨损形貌;犁沟产生的主要原因是硬度较高的富铁相和摩擦副相互研磨并在磨粒的作用下产生的,呈现为典型的磨粒磨损。所以1#熔覆层的摩擦磨损形式为粘着磨损以及磨粒磨损。

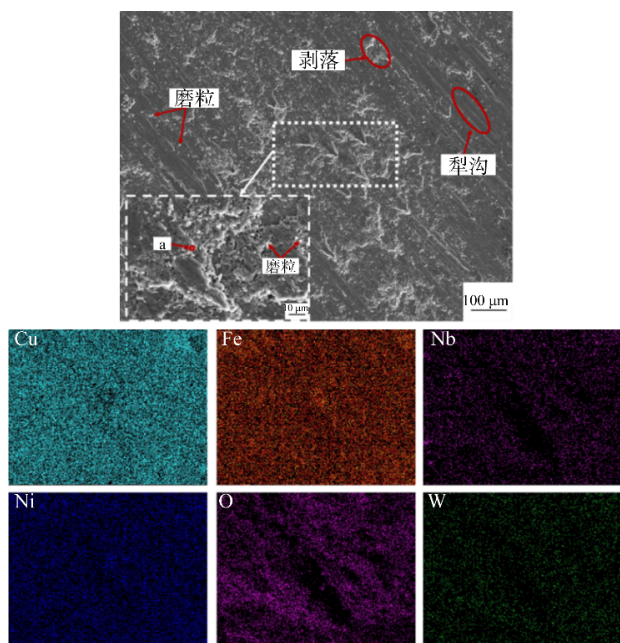


图9 1#熔覆层微观磨损形貌及面扫元素分布

Fig. 9 Wear morphology of 1# cladding layer and the element distribution

在图9中,a点的元素质量百分比如表5所示,其中Cu元素的比例最高,表明1#熔覆层中的磨屑主要来源于铜基体;在磨损面中可以观察到少量的富铁区和铜基体,Nb、W元素主要富集在富铁相中,富铁相所处的位置相应的犁沟深度更浅。在磨屑中出现O元素,这表明在摩擦磨损过程中发生了氧化磨损,结合元素面分布结果可以发现,富Nb和富W区域的富铁相处氧元素含量明显较高,这表明这两种元素增加了熔覆层的氧化倾向。

表5 1#熔覆层微观磨损形貌点扫元素含量(质量分数,%)

区域	O	Nb	Fe	Ni	Cu	W	Ti
a	6.8	0.8	20.1	12.6	54.7	4.9	—

图10为2#熔覆层的低倍磨损形貌,可以看出,2#熔覆层的磨损面出现了犁沟、磨屑以及剥落现象,故2#熔覆层的磨损机制为粘着磨损和磨粒磨损的混合机制。相较于1#熔覆层,2#熔覆层的剥落明显减少,犁沟数量和深度均低于1#熔覆层;并且不同于1#熔覆层中剥落区域和犁沟区域有规律的大面积聚集分布,2#熔覆层中的剥落和犁沟区域分布错综复杂并没有一定的规律性,这主要是因为1#熔覆层主要的富铁相和富铜相硬度差异较大,而2#熔

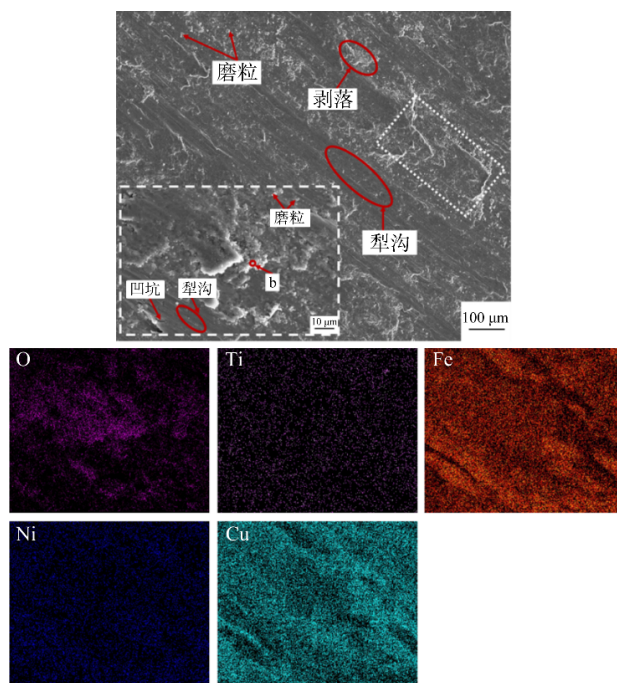


图10 2#熔覆层微观磨损形貌及面扫元素分布

Fig. 10 Wear morphology of 2# cladding layer and the element distribution

覆层的元素分布均匀,可见Cu-Fe-Ni固溶基体和富铜析出相的硬度差异不大。

对图10中标记的区域进行面扫测试,进而分析2#熔覆层摩擦磨损后表面成分的变化。其中b点的元素质量百分比如表6所示,Cu元素的质量百分比达到40%,可以判断该磨屑是从铜基体中脱落的。在图10中,相较于1#熔覆层,2#熔覆层中Ti元素的加入使得Cu、Fe元素分布均匀,组织主要由Cu-Fe-Ni(原子比接近1:1:1)固溶体基体及少量的富铜析出相构成,Ti元素的加入促进了这种固溶体的形成,并且这种固溶体的耐磨性能明显优于1#熔覆层中的富铜相,最终使得2#熔覆层的耐磨性能优于1#熔覆层。同时2#熔覆层的氧化磨损区域较1#熔覆层更少,所以其提高了表面的抗氧化磨损趋势。

表6 2#熔覆层微观磨损形貌点扫元素含量(质量分数,%)

区域	O	Nb	Fe	Ni	Cu	W	Ti
b	22.8	—	32.6	3.9	40.6	—	0.1

2.3 电化学性能测试

熔覆层的耐腐蚀性能对整个结构件的使用寿命具有至关重要的影响,故采用电化学工作站对



Cu-Ni基熔覆层和X80钢基体进行测试。开路电位(OCP)是在未加外加电流的情况下将试样放置在电解液中,测量稳定状态下试样与参比电极之间的电位差,其数值可以用来评判材料的腐蚀几率。

X80钢基体和1#、2#熔覆层在3.5%NaCl电解液中的OCP如图11所示,可以看出X80钢的OCP值稳定在-0.545 2 V,1#熔覆层的OCP值稳定在-0.204 8 V,2#熔覆层OCP值稳定在-0.172 1 V,开路电位越低说明材料发生腐蚀的倾向越大,由此可见1#、2#熔覆层发生腐蚀的倾向明显低于X80钢基体,且2#熔覆层的耐蚀性能要优于1#熔覆层。结合显微组织分析可知,1#熔覆层中多而细小的富铁相相较于2#熔覆层中晶粒大的富铁相,更易引起电化学反应,从而削弱熔覆层的耐蚀性能。

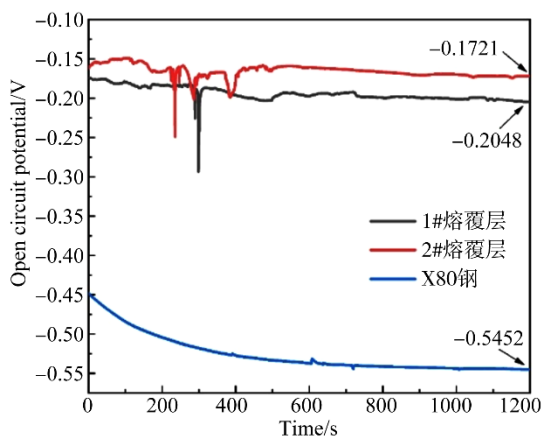


图11 X80钢基体与1#、2#熔覆层的OCP曲线

Fig. 11 OCP curve of X80 steel, 1# and 2# cladding layers

图12是X80钢基体和1#、2#熔覆层的Tafel测试曲线。表7为基体和熔覆层的Tafel参数。可以看出2#熔覆层的 E_{corr} 值最大且 I_{corr} 值最低,故2#熔覆层的腐蚀倾向更小,腐蚀速率更低;而1#熔覆层的 I_{corr} 值和X80钢基体相当,但1#熔覆层的 E_{corr} 值显著高于X80钢基体,可见1#熔覆层相比X80钢不易发生腐蚀。从Tafel的测试及分析结果表明,X80钢基体和1#、2#熔覆层的耐蚀性大小为:2#熔覆层>1#熔覆层>X80钢基体。其中熔覆层的 E_{corr} 值明显大于X80钢基体,这主要是由于添加的Ni元素提高了熔覆层的腐蚀电位和钝化能力,进而增强了熔覆层的耐腐蚀性能;而1#熔覆层的 I_{corr} 值与X80钢相当,且明显高于2#熔覆层,这主要是由1#熔覆层中存在大量的富Cu相与富Fe相,且在腐蚀过程中这两相的

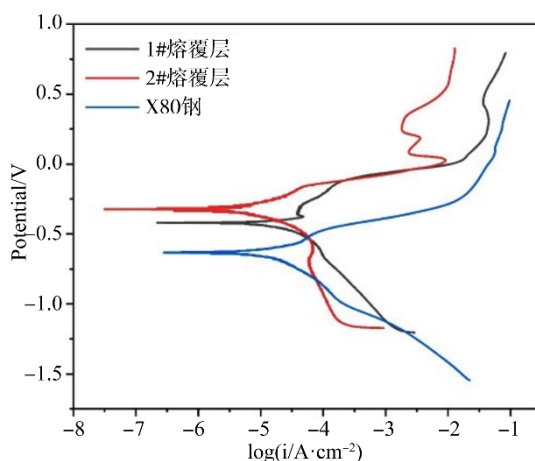


图12 X80钢基体与1#、2#熔覆层的Tafel测试曲线

Fig. 12 Tafel test curve of X80, 1# and 2# cladding layers

表7 X80钢基体与1#、2#熔覆层的Tafel参数

Table 7 Tafel parameters of X80 steel, 1# and 2# cladding layers

Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
X80钢基体	-0.661	1.55×10^{-5}
1#熔覆层	-0.428	1.73×10^{-5}
2#熔覆层	-0.315	4.97×10^{-6}

电位差较大,容易形成以钢为阴极、铜为阳极的原电池,从而形成局部电偶腐蚀($\text{Cu}=\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^{-}$),加快了熔覆层的腐蚀速率,从而使得1#熔覆层的 I_{corr} 值明显增大;而2#熔覆层的元素分布更加均匀,铜基体中的Ni元素含量较1#熔覆层高,使得2#熔覆层在腐蚀介质中更容易形成钝化膜,从而2#熔覆层的耐蚀性能较高^[16-17]。

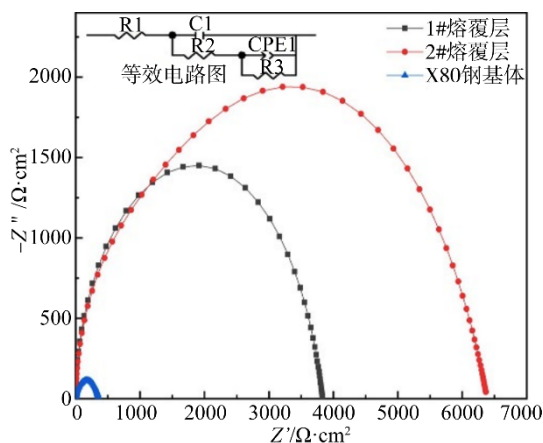


图13 X80钢基体与1#、2#熔覆层的EIS拟合图

Fig. 13 EIS fitting diagram of X80 Steel, 1# and 2# cladding layers

图13是根据实际腐蚀环境设计的X80钢基体及1#、2#熔覆层的等效电路, R_1 为溶液体系的阻值, R_2 为溶液体系与极化过程中产生的腐蚀层之间的阻

值, R_3 为整个体系中电荷移动的阻值, C_1 为腐蚀产物电容, 并且由于在测试过程中出现的弥散效应较大, 则在等效电路中添加常相位器件 CPE1。

为了更直观地反映阻抗图中高频区域与试样电化学耐蚀性能的关系, 对阻抗结果中的高频区域进行拟合, 图 13 为 X80 钢基体及 1#、2# 熔覆层拟合后的阻抗结果, X80 钢基体及 1#、2# 熔覆层的 Nyquist 图在高频区域是半圆弧状, 阻抗值的虚部为负值, 表示在高频区域为容抗弧, 主要由电化学反应控制。在低频区域, Nyquist 图呈现出线性斜向上的形状, 表示在低频区域为 Warburg 半无限扩散阻抗, 说明腐蚀过程中存在扩散受阻现象, 该过程主要由物质扩散和电荷传递作用混合控制。三组试样, 在

3.5%NaCl 电解液中测得的 Nyquist 图, 在所测频率范围内呈现出单一的半圆弧状, 即熔覆层在 3.5% NaCl 电解液中的电极反应完全由电化学反应控制。

拟合后具体的参数如表 8 所示。表中的 R_1 值显示, X80 钢基体与 1#、2# 熔覆层在测试过程中的溶液体系电阻值相差不大, 表明测试过程中基体和熔覆层的外部环境接近。图 13 中基体和熔覆层的阻抗图均表现为容抗弧特征, 容抗弧半径代表电阻值, 即半径越大, 材料的表面电阻越大, 耐蚀性越好^[18], 并且基体和熔覆层的抗蚀能力可用 R_4 值的大小表示, 结合图 13、表 8 中的 R_4 值可知, 基体和熔覆层的耐蚀性能力的由大到小依次为: 2# 熔覆层、1# 熔覆层、X80 钢基体。

表 8 X80 钢基体与 1#、2# 熔覆层的 EIS 拟合参数

Table 8 EIS fitting parameters of X80 steel, 1# and 2# cladding layers

试样	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_1/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE1-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE1-P}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_4/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
X80	5.13	4.2976×10^{-4}	95	1.8227×10^{-3}	6.5592×10^{-1}	258	353
1#	5.23	2.5038×10^{-5}	1956	1.2599×10^{-4}	7.3918×10^{-1}	1875	3831
2#	5.26	9.2393×10^{-6}	1732	7.0597×10^{-5}	7.0009×10^{-1}	2651	4383

图 14a、14b 为 X80 钢基体与 1#、2# 熔覆层的 Bode 图和频率-相位角曲线。从图 14a 可以看出, 基体和熔覆层的最大阻抗值 $|Z|_{\max}$ 均发生在低频区, 且随着频率上升, 基体和熔覆层的 $|Z|$ 值降低, $|Z|_{\max}$ 的大小反映了基体和熔覆层耐蚀能力的强弱, 因此, 通过图 14a 可知 2# 熔覆层的耐腐蚀性能最佳。

在图 14b 中, 相位角值在高频测试范围 ($10^5 \sim 10^6$) 和低频测试范围 ($10^{-3} \sim 10^{-1}$) 趋于 0, 表明在这两

个频率测试范围区域的阻抗主要由溶液体系提供; 从图 14b 还可以看出, 基体和熔覆层在中频区域出现峰值, 且基体和熔覆层出现的相位角峰值只有一个, 这一特征与图 14a 的 Bode 图只出现一个平台相对应, 同时说明基体和熔覆层的 EIS 拟合图中只能包含一个时间常数, 且基体和熔覆层的 EIS 图中只能出现一个圆弧半径, 这与图 13EIS 拟合图中的现象一致, 结论一致。并且在 Bode 图中 $|Z|$ 的值越大则

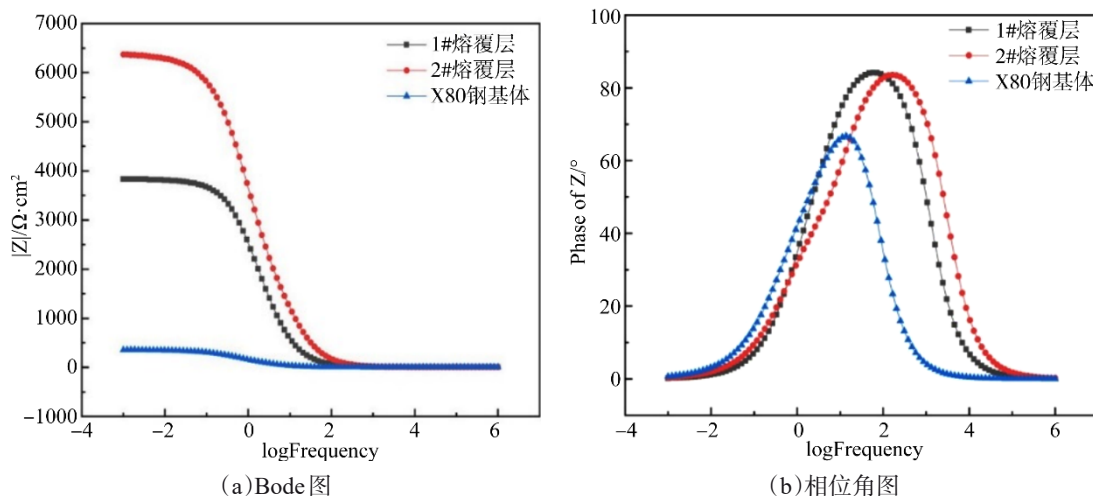


图 14 X80 钢基体与 1#、2# 熔覆层的 Bode 图和相位角图

Fig. 14 Bode diagram and phase angle diagram of X80 steel substrate and 1# and 2# cladding layers



其耐蚀性能就越好;因此,结合开路电压结果、EIS 曲线以及极化曲线可以得到三种材料耐腐蚀性能由大到小为:2#熔覆层>1#熔覆层>X80 钢基体,故在 Cu-Ni 基熔覆层中,加入 Ti 元素的耐蚀性能优于加入 Nb-W。

3 结论

(1)分别添加 Nb-W、Ti 合金元素的 Cu-Ni 基熔覆层从熔覆层底部至熔覆层顶部区域的组织形貌依次为平面晶、胞状晶、树枝晶、等轴晶;研究发现 Cu-Ni-Ti 熔覆层的微观组织较 Cu-Ni-Nb-W 熔覆层的微观组织粗大;Cu-Ni-Nb-W 熔覆层的微观组织由富铜相和富铁相构成;Cu-Ni-Ti 熔覆层的组织由 Cu-Fe-Ni(1:1:1)固溶体基体及在基体上析出的富铜相及富铁相构成。

(2)Cu-Ni-Nb-W 熔覆层的平均硬度值低于 Cu-Ni-Ti 熔覆层;并且 Cu-Ni-Ti 熔覆层的耐磨性能优于 Cu-Ni-Nb-W 熔覆层的耐磨性能。

(3)分别添加 Nb-W、Ti 合金元素的 Cu-Ni 基熔覆层以及 X80 钢进行电化学测试,得到相关的极化曲线,并对极化曲线进行分析,得出耐蚀性优劣为 Cu-Ni-Ti 熔覆层>Cu-Ni-Nb-W 熔覆层>X80 钢。

参考文献:

- [1] Arzaghi E, Chia B H, Mohammad M A, et al. Pitting corrosion modelling of X80 steel utilized in offshore petroleum pipelines[J]. Transactions of The Institution of Chemical Engineers. Process Safety and Environmental Protection, Part B, 2020, 141(1): 135-139.
- [2] Zhao S, He L X, Fan X X, et al. Microstructure and chloride corrosion property of nanocrystalline AlTi-CrNiTa high entropy alloy coating on X80 pipeline steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 375: 215-220.
- [3] Ning J, Yu Z S, Sun K, et al. Comparison of microstructures and properties of X80 pipeline steel additively manufactured based on laser welding with filler wire and cold metal transfer [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 10: 1796.
- [4] 马刚,顾艳红,赵杰,等. X80 钢表面 Ni 涂层在饱和 CO₂ 模拟海水中的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2020, 53(08): 9-18.
- [5] MA G, GU Y, Zhao J, et al. Corrosion resistance of Ni coating on X80 steel surface in saturated CO₂ simulated seawater[J]. Material Protection, 2020, 53(08): 9-18.
- [6] Tian B R, Cheng Y F. Electrolytic deposition of Ni-Co-Al 2O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(2): 511-517.
- [7] Wang Q Y, Wang X Z, Luo H, et al. A study on corrosion behaviors of Ni-Cr-Mo laser coating, 316 stainless steel and X70 steel in simulated solutions with H₂S and CO₂ [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 291: 250-257.
- [8] 徐林,胡强,刘俊伟,等. 海洋环境用含 Ni 耐蚀铜合金研究现状及展望[J]. 铜业工程, 2022, 178(06): 1-6.
- [9] XU L, HU Q, LIU J W, et al. Research status and prospects of Ni containing corrosion-resistant copper alloys for marine environments[J]. Copper Engineering, 2022, 178(06): 1-6.
- [10] Wu Q L, Zhang J Q. Corrosion behavior of laser-clad Cu-9Ni-6Sn coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 349: 1117-1129.
- [11] Bhattacharya S, Dinda G P, Dasgupta A K, et al. Microstructural evolution and mechanical, and corrosion property evaluation of Cu-30Ni alloy formed by Direct Metal Deposition process[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(22): 6364-6373.
- [12] 张云龙. 铜/钢复合结构增材制造界面调控及过渡材料研究[D]. 陕西:西安理工大学, 2021.
- [13] ZhANG Y L. Research on Interface Control and Transition Materials in Additive Manufacturing of Copper/Steel Composite Structures [D]. Shanxi: Xi'an University of Technology, 2021.
- [14] 李继红,张云龙,杜明科,等. 合金元素对铜/钢接头连接机理及性能的影响[J]. 焊接学报, 2021, 42(3): 34-41.
- [15] LI J H, ZHANG Y L, DU M K, et al. The Influence of Alloy Elements on the Connection Mechanism and Properties of Copper/Steel Joints [J]. Journal of Welding, 2021, 42(3): 34-41.
- [16] Goodarzi D M, Pekkarinen J, Salminen A. Analysis of laser cladding process parameter influence on the clad bead geometry [J]. Welding in the World, 2017, 61(2): 1-9.
- [17] Zhang M, Zhang Y, Du M, et al. Experimental Characterization and Microstructural Evaluation of Silicon