

不锈钢带极电渣堆焊层金属耐腐蚀性能

谢 翔, 包晔峰, 杨 可, 杨毓颀
(河海大学 机电工程学院, 常州 213022)



谢 翔

摘 要: 采用带极电渣堆焊(ESW)和带极埋弧堆焊(SAW)两种方法在 Q235 母材上熔敷不锈钢层,分析了这两种方法和不同焊接速度下得到的堆焊层金属的电化学腐蚀及晶间腐蚀性能. 电化学腐蚀结果表明,9.8% H₂SO₄ 溶液中,当扫描电位低于 -300 mV 时,堆焊层金属即可进入钝化状态,堆焊层金属(ESW $v = 8$ m/h)的电化学腐蚀性能最佳;5% HCl 溶液中,由于穿透性强的 Cl⁻ 使堆焊层表面形成的钝化膜溶解破坏,导致堆焊层金属在扫描电位 -800 ~ 200 mV 范围内处于活化状态,发生点腐蚀. 10% 草酸溶液晶间腐蚀试验表明,带极电渣堆焊层金属的抗晶间腐蚀性能明显优于带极埋弧堆焊层金属.

关键词: 带极电渣堆焊; 堆焊层金属; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2011)10-0077-04

0 序 言

许多应用场合中,高合金材料如不锈钢和镍基合金都用作耐蚀材料. 然而,与这些材料的高成本相比,在价格低廉的低碳钢上堆焊耐蚀合金可大大降低成本^[1]. 大面积堆焊过去一直采用带极埋弧堆焊技术,20世纪70年代初由德国发明的带极电渣堆焊技术,由于其具有熔敷率高、稀释率低和焊缝成形好等优点,近年来在工业发达国家得到了广泛应用^[2]. 采用不同的堆焊技术在低碳钢上熔敷耐蚀合金,堆焊层金属的抗腐蚀性能也不相同.

文中采用带极电渣堆焊和带极埋弧堆焊方法在 Q235 母材上熔敷不锈钢层,分析这两种方法和不同焊速下得到的堆焊层金属的电化学腐蚀及晶间腐蚀性能.

1 试验方法

1.1 试验设备和材料

试验设备采用 MZ-1000 电源和 FD11-200T 平焊小车配带极堆焊机头. 母材为低碳钢 Q235,尺寸为 400 mm × 200 mm × 10 mm. 焊接材料选用自行研制的带极电渣堆焊用烧结焊剂、熔炼焊剂 HJ431 和尺寸为 25 mm × 0.4 mm 的奥氏体不锈钢焊带. 堆焊试板和不锈钢焊带的化学成分如表 1 所示.

表 1 母材和奥氏体不锈钢焊带的化学成分(质量分数,%)
Table 1 Chemical composition of base metal Q235 and austenitic stainless steel strip

	C	Mn	Si	S
母材 Q235	≤0.18	≤0.80	≤0.30	≤0.040
奥氏体不锈钢焊带	≤0.06	≤2.00	≤1.00	≤0.030
	P	Cr	Ni	Fe
母材 Q235	≤0.040	—	—	余量
奥氏体不锈钢焊带	≤0.035	17.0 ~ 19.0	8.0 ~ 11.0	余量

1.2 焊接工艺及腐蚀试验

1.2.1 带极堆焊层金属的制备与工艺

焊接工艺参数是:焊接电流 338 ~ 380 A,初始电压 26 ~ 30 V,焊接速度 4 ~ 8 m/h,在 Q235 母材上分别进行带极电渣堆焊和带极埋弧堆焊. 利用 Bruker Elemental 直读光谱仪对堆焊层金属进行成分分析,结果见表 2.

表 2 堆焊层金属的主要化学成分(质量分数,%)
Table 2 Chemical composition of overlay

方法	C	Mn	Si	Cr	Ni	Fe
SAW $v = 8$ m/h	0.056	1.662	0.712	15.05	7.577	74.38
ESW $v = 4$ m/h	0.034	1.130	0.666	16.42	7.632	73.56
ESW $v = 8$ m/h	0.029	0.643	0.595	17.53	7.900	72.73

1.2.2 电化学腐蚀试验

电化学腐蚀试样的制取如图 1 所示,在堆焊层

金属的中间位置处,从表面刨去2 mm,采用线切割方法截取10 mm×10 mm×3 mm试样,在试样背面锡焊铜导线,使用环氧树脂进行镶样,如图2所示,并对试样表面进行打磨和抛光。

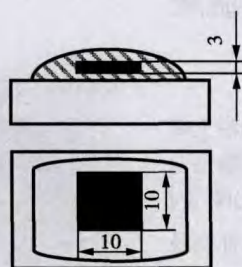


图1 堆焊层金属取样示意图(mm)

Fig. 1 Schematic diagram of overlay sample

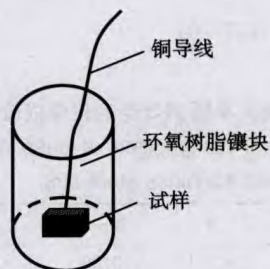


图2 电化学腐蚀试样示意图

Fig. 2 Electrochemical corrosion sample

选用PS-268A型电化学测量仪,电极采用参比甘汞电极、辅助铂电极和工作电极构成的三电极体系. 试验在室温下进行测定,腐蚀液选用质量分数为9.8% H₂SO₄溶液和5% HCl溶液. 采样周期为1 s,以60 mV/min的速度进行扫描,对电流和电位进行采集,通过数据处理得到工作电极的极化曲线.

1.2.3 晶间腐蚀试验

晶间腐蚀试样的制备方法与电化学腐蚀试样相同,试验按国家标准GB/T4334.1—2000不锈钢10%草酸浸蚀法进行,晶间腐蚀状况采用XJG-05大型金相显微镜观察。

2 电化学腐蚀试验结果与分析

2.1 在9.8% H₂SO₄溶液中的电化学腐蚀结果分析

质量分数为9.8% H₂SO₄溶液中,堆焊层金属及母材的极化曲线如图3所示,腐蚀性能特征值如表3所示. 由图3可看出,堆焊层金属的极化曲线分为活化区、钝化区和过钝化区,母材的极化曲线分为活化区和钝化区。

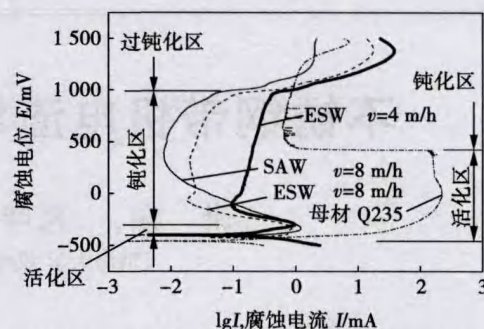


图3 9.8% H₂SO₄溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curve of samples in 9.8% H₂SO₄

表3 电化学腐蚀性能特征值

Table 3 Analysis of electrochemical corrosion resistance

腐蚀液		自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	自腐蚀电流 $I_{\text{corr}}/\text{mA}$	致钝电位 E_p/mV	致钝电流 I_p/mA
9.8% H ₂ SO ₄ 溶液	母材 Q235	-480	1.12	399	128
	ESW $v=4$ m/h	-427	0.16	-313	0.54
	ESW $v=8$ m/h	-440	0.18	-397	0.41
	SAW $v=8$ m/h	-431	0.44	-339	1.18
5% HCl 溶液	母材 Q235	-492	1.22	—	—
	ESW $v=4$ m/h	-448	0.46	—	—
	ESW $v=8$ m/h	-440	0.48	—	—
	SAW $v=8$ m/h	-453	0.52	—	—

在活化区,试样作为阳极在稀硫酸的作用下发生氧化反应,即



其电极电位为

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - RT \ln(a_{\text{Fe}^{2+}})^{-1} / 2F \quad (2)$$

式中: $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ 为铁电极电位; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ 为标准铁电极电位; $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 为Fe²⁺的活度; R 为气体常数; T 为温度; F 为法拉第常量. 试样在溶解过程中产生的Fe²⁺首先进入阳极附近的溶液中,使得阳极周围的Fe²⁺浓度增加,由式(2)可知,Fe²⁺浓度的增加将使阳极的电极电位升高,从而阻碍阳极继续腐蚀. 自腐蚀电位和自腐蚀电流是判断试样在活化阶段耐腐蚀性能的依据,由表3可知,3种堆焊层金属的自腐蚀电位约为-433 mV,母材的自腐蚀电位为-480 mV;两种带极电渣堆焊层金属的自腐蚀电流接近于0.17 mA,远小于带极埋弧堆焊层金属0.44 mA和母材1.12 mA;以此判断,带极电渣堆焊层金属的抗腐蚀能力较带极埋弧堆焊层金属和母材强。

在钝化区,试样表面形成了钝化膜,阻碍了阳极的溶解. 堆焊层金属的活化区较窄,钝化区较宽,表明其钝态稳定性较好,故以钝化阶段中的特征值作为腐蚀性能的依据^[3],致钝电位愈低说明试样愈容易钝化. 由表3可知,堆焊层金属ESW $v=8$ m/h的

致钝电位最低为 -397 mV ;带极电渣堆焊层金属的致钝电流接近于 0.47 mA ,远小于带极埋弧堆焊层金属 1.18 mA .因此,采用焊接速度为 8 m/h 的带极电渣堆焊技术得到堆焊层金属,其耐蚀性能最佳.

由表 2 可知,当焊接速度为 8 m/h 时,与带极埋弧堆焊层金属相比,带极电渣堆焊层金属的碳含量降低了 0.027% ,铬、镍含量分别提高了 2.48% , 0.323% ,表明带极电渣堆焊技术的稀释率低,合金元素烧损小.堆焊层金属不同的化学成分导致其电化学腐蚀性能也不相同,随着堆焊层金属中铬含量的增加,其致钝电位和致钝电流都会下降,同时钝化区愈宽广,钝化膜更加稳定^[4];另一方面,带极电渣堆焊层金属中碳含量较低,减少了析出碳化物中碳的来源,可提高其耐晶间腐蚀的敏感性.采用带极电渣堆焊技术,焊接速度越小,热输入越高,得到的晶粒越粗大,不易形成致密钝化膜,因此腐蚀介质中的离子越容易穿过钝化膜,导致合金的抗腐蚀能力下降.

2.2 在 5% HCl 溶液中的电化学腐蚀结果分析

在 5% HCl 溶液中测得的堆焊层金属和母材的极化曲线如图 4 所示,其特征值如表 3 所示.

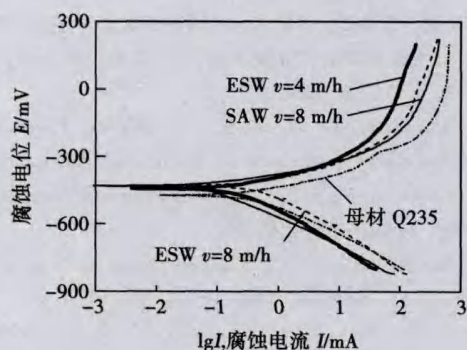


图 4 5% HCl 溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curve of samples in 5% HCl

由表 3 可知,堆焊层金属的自腐蚀电位约为 -448 mV ,高于母材 -492 mV ,其自腐蚀电流接近于 0.48 mA ,远低于母材 1.22 mA .因此,在 5% HCl 溶液中,堆焊层金属的抗腐蚀能力大致相同.

图 4 中当扫描电位在 $-800\sim 200\text{ mV}$ 范围内,堆焊层金属一直处于活化状态,这是由于半径小,穿透性强,容易穿过钝化膜极小的孔隙,置换 O 原子形成氯化物,加速阳极腐蚀^[5].腐蚀初期,堆焊层金属局部位置发生钝化膜的溶解破坏及微点腐蚀的生成,随着时间的延长和电位的升高,钝化膜的溶解破坏及微点腐蚀加剧,某些不稳定的微点腐蚀可能成为稳定的微点腐蚀,在一定条件下,稳定的微点腐蚀

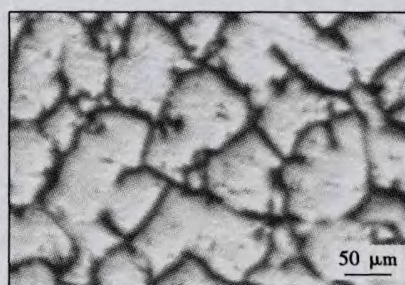
就会发展为宏观的点腐蚀破坏^[6].腐蚀后期,试样表面因有大块黑色炉灰状物脱落而产生凹陷.

2.3 两电解质溶液中电化学腐蚀结果比较

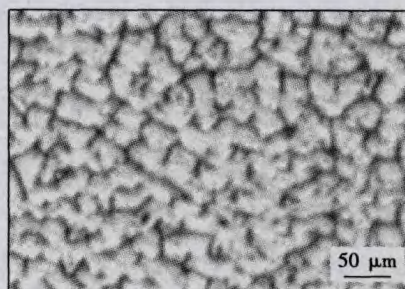
从堆焊层金属在 9.8% H_2SO_4 溶液和 5% HCl 溶液中的电化学腐蚀结果分析得出,堆焊层金属在硫酸溶液中比在盐酸溶液中的抗腐蚀性能好.这是由于在 9.8% H_2SO_4 溶液中,当扫描电位低于 -300 mV 时,堆焊层金属即可进入钝化状态,钝化区较宽;而在 5% HCl 溶液中,由于穿透性强的 Cl^- 使堆焊层表面形成的钝化膜溶解破坏,局部位置处稳定的微点腐蚀发展为宏观的点腐蚀破坏,导致堆焊层金属一直处于活化溶解阶段.

3 晶间腐蚀试验结果与分析

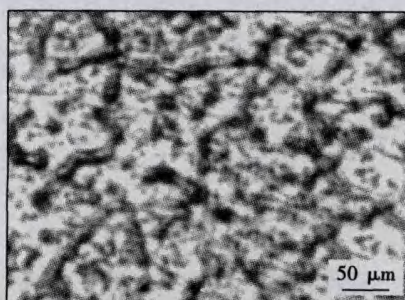
堆焊层金属在 10% 草酸溶液中浸蚀后的金相组织形貌如图 5 所示.



(a) ESW $v=4\text{ m/h}$



(b) ESW $v=8\text{ m/h}$



(c) SAW $v=8\text{ m/h}$

图 5 堆焊层金属的金相组织形貌

Fig. 5 Microstructure of overlay

带极电渣堆焊层金属金相组织形貌如图 5a, b 所示,焊接速度越小,晶粒越粗大,被网状分布的腐蚀沟包围的晶粒越多.图 5c 所示为带极埋弧堆焊层金属的金相组织形貌,部分晶粒被腐蚀沟包围,晶内有凹坑.

造成堆焊层金属晶间腐蚀程度不同的原因是采用带极埋弧堆焊技术,熔化焊材和母材所需要的热量是由中心轴温度可达上万度的电弧产生,得到的堆焊层金属碳含量高,铬含量低,从而造成带极埋弧堆焊层金属抗晶间腐蚀性能下降.在带极电渣堆焊工艺中,熔化焊材和母材所需要的热量由温度为 2 300 ℃ 左右的熔融态渣池供给^[7],形成的晶粒较细小,因此单位体积的晶界面积小,导致晶界形成贫铬区的倾向变小^[8];另一方面,带极电渣堆焊层金属的碳含量低,铬含量高,这种“低碳高铬”减少了铬的碳化物在晶界的析出,从而保证了带极电渣堆焊层金属具有良好的抗晶间腐蚀性能.由以上分析可知,堆焊层金属的抗晶间腐蚀程度的优劣顺序为 ESW $v = 8$ m/h > ESW $v = 4$ m/h > SAW $v = 8$ m/h.带极电渣堆焊层金属的抗晶间腐蚀性能优于带极埋弧堆焊层金属,此结果与 9.8% H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀结果相吻合.

4 结 论

(1) 与带极埋弧堆焊层金属相比,带极电渣堆焊层金属的碳含量低、铬含量高,这种“低碳高铬”导致了堆焊层金属不同的电化学腐蚀性能.9.8% H₂SO₄ 溶液中,堆焊层金属 ESW $v = 8$ m/h 的电化学腐蚀性能最佳;5% HCl 溶液中,带极埋弧堆焊层金属和带极电渣堆焊层金属的抗腐蚀能力区别不大.

(2) 由极化曲线可知,9.8% H₂SO₄ 溶液中,当扫描电位低于 -300 mV 时,堆焊层金属即可进入钝化状态,钝化区较宽;5% HCl 溶液中,穿透性强的 Cl⁻ 使堆焊层表面形成的钝化膜溶解破坏,导致堆

焊层金属在扫描电位 -800 ~ 200 mV 范围内处于活化阶段,发生点腐蚀.因此堆焊层金属在 9.8% H₂SO₄ 溶液中比 5% HCl 溶液中的抗腐蚀性能好.

(3) 在 10% 草酸溶液中,带极电渣堆焊层金属的抗晶间腐蚀性能明显优于带极埋弧堆焊层金属.

参考文献:

- [1] Susan Pak, Solveig Rigdal. Electroslag and submerged arc stainless steel strip cladding[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 1998, 45(1): 41-47.
- [2] Stig Forsburg. Resistance electroslag (RES) surfacing[J]. *Welding Journal*, 1985, 64(8): 41-48.
- [3] 张俊旺,王文先,黄延平,等.奥氏体不锈钢焊缝金属的电化学腐蚀性能[J]. *焊接学报*, 2007, 28(2): 103-107.
Zhang Junwang, Wang Wenxian, Huang Yanping, et al. Electrochemical corrosion properties for weld metal of austenitic stainless steel[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2007, 28(2): 103-107.
- [4] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题[M]. 北京:冶金工业出版社, 1962.
- [5] 宋晓科. 2205 双相不锈钢焊接接头微观组织及耐腐蚀性能研究[D]. 南京:河海大学, 2009.
- [6] 林昌健,谢兆雄,田昭武. 不锈钢点腐蚀发生的早期过程 II. 电化学扫描隧道显微研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9(4): 259-264.
Lin Changjian, Xie Zhaoxiong, Tian Zhaowu. Electrochemical scanning tunneling microscope studies of initial pitting corrosion in 18/8 stainless steel[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1997, 9(4): 259-264.
- [7] Dipling R. Paschold. Electroslag strip cladding for corrosion resistance[J]. *Svetsaren*, 2001, 56(2): 62-66.
- [8] Sinyavskii V S, Ulanova V V, Kalinin V D. On the mechanism of intergranular corrosion of aluminum alloys[J]. *Protection of Metals*, 2004, 40: 537-539.

作者简介: 谢 翔,女,1985 年出生,硕士.主要从事新型焊接材料的开发和冶金行为研究.发表论文 6 篇. Email:we-together2008@163.com

通讯作者: 包晔峰,男,博士,教授. Email:baoyf@hhuc.edu.cn