

带极电渣堆焊奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能

包晔峰¹, 任强¹, 张志奎^{1,2}, 杨可¹, 蒋永锋¹

(1. 河海大学 机电工程学院, 常州 213022; 2. 常州宝菱重工机械有限公司, 常州 213019)

摘要: 用带极电渣堆焊和带极埋弧堆焊2种方法堆焊了Cr-Ni不锈钢,研究了这两种方法和焊接速度对堆焊层金属显微组织及耐晶间腐蚀性能的影响。显微组织观察表明,带极电渣堆焊和带极埋弧堆焊层的显微组织都为奥氏体+ δ 铁素体。带极电渣堆焊层金属中 δ 铁素体随着焊速的提高而增多,含量由6.8%增加到20.4%,带极埋弧堆焊金属中的 δ 铁素体含量比带极电渣堆焊的高,达到了23.6%;电化学动电位再活化试验结果表明,焊接速度8 m/h的带极电渣堆焊层金属的再活化率仅为3.22%,耐晶间腐蚀的性能最佳,焊速快慢或焊接方法改变都将使带极电渣堆焊层金属的再活化率升高,耐晶间腐蚀性能下降。10%草酸溶液电解浸蚀试验的结果与EPR曲线结果一致。

关键词: 带极电渣堆焊; 堆焊层金属; 晶间腐蚀; EPR法循环伏安曲线

中图分类号: TG 174. 22 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2016)06-0065-04

0 序 言

1971年Seidel和Hess发明的带极电渣堆焊,具有熔敷率高、稀释率低和成形好的特点,最高熔敷率可达75 kg/h,是一种高效的堆焊技术。奥氏体不锈钢因其良好的耐腐蚀性能,是堆焊层主要采用的材料。因此,不锈钢带极电渣堆焊在石化工业的加氢裂化反应器、煤气工程的热壁交换炉、核电站设备的反应堆等大型容器的内表面堆焊中均得到了应用^[1]。然而实际工程应用表明,不锈钢并非在任何情况下都具有良好的耐腐蚀性。分析大量的工程、设备事故显示,因不锈钢腐蚀所导致的安全事故几乎占失效案例的一半以上^[2]。其中晶间腐蚀导致的失效非常常见。目前国内外对带极电渣堆焊晶间腐蚀的研究较少,仅Byy和Devletian等人采用不同堆焊速度分析了熔合线附近堆焊层金属的晶间腐蚀敏感性^[3]。但是熔合线附近的堆焊层金属并非焊件的工作面,对实际工程的指导有限。

文中采用带极电渣堆焊的方法在碳钢上堆焊奥氏体不锈钢,研究了不同焊速下工作面附近堆焊层金属的耐晶间腐蚀性能,分析了堆焊层金属中发生晶间腐蚀的原因。比较了带极电渣堆焊与带极埋弧堆焊层金属的耐晶间腐蚀性能的差异。

1 试验方法

1.1 试验设备和材料

焊剂采用自行研制的带极电渣堆焊专用焊剂ESW-SJ18/8(渣系为 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, B_{Hw} 为3.6~4.2)和带极埋弧堆焊专用焊剂SAW-SJ18/8(渣系为 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-SiO}_2$, B_{Hw} 为1.8~2.4)。焊带选用Cr-Ni奥氏体不锈钢,规格尺寸为25 mm×0.4 mm;堆焊母材选用普通碳素结构钢Q235,堆焊试板尺寸为400 mm×200 mm×10 mm。试验设备选用MZ-1000电源和配自动送带装置的FD11-200T平焊小车。母材及焊材的成分见表1。

表1 焊材与母材化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of filler and base metal

材料	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni
焊带	0.061	1.167	0.403	0.013	0.034	18.48	7.85
母材	0.172	0.424	0.181	0.021	0.021	—	—

1.2 试样制备

1.2.1 堆焊层金属的制备与工艺

通过分析带极电渣堆焊的堆焊工艺,选择带极电渣堆焊的堆焊速度作为试验的变量,采用 $v_1=4$ m/h, $v_2=8$ m/h, $v_3=12$ m/h 3种堆焊速度施焊,其它工艺参数见表2。将3种不同焊速堆焊所获得的试样分别编号为1号,2号和3号。带极埋弧焊作为对比试验,焊速 $v=8$ m/h,试样编号为4号。4个试样堆焊层的化学成分见表3。

表2 堆焊工艺参数

Table 2 surfacing technology

焊接方法	电弧极性	电弧电压 U/V	焊接电流 I/A	焊接速度 $v/(m \cdot h^{-1})$	焊丝伸出长度 L/mm
ESW	直流反接	24~28	360~430	4~12	18~28
SAW	直流反接	28~32	360~430	8	18~28

表3 堆焊层金属化学成分分析结果(质量分数,%)

Table 3 Chemical compositions analysis results of surfacing metal

试样	C	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb
1号	0.047	0.014	<0.003	17.25	7.63	0.248	0.005 9
2号	0.049	<0.005	<0.003	17.74	7.77	0.258	0.006 4
3号	0.045	<0.005	<0.003	16.66	7.62	0.224	0.005 4
4号	0.059	0.015	0.0034	15.75	6.42	0.247	0.005 9

1.2.2 腐蚀试验的制备

将4种堆焊层金属的表面刨去2 mm,截取10 mm × 10 mm × 2 mm 大小的试样,用锡焊将包裹有绝缘层的铜导线与堆焊层试样相连,再用环氧树脂镶嵌,硬化后打磨并抛光至表面呈镜面,用无水乙醇清洗、吹干后备用。

1.3 显微组织观察

试样经打磨、电解抛光和腐蚀后,在XJG-05显微镜下观察堆焊层金属的显微组织,用TCI图像分析软件计算各试样的铁素体含量。

1.4 EPR法电化学试验

1.4.1 EPR法电化学试验原理

电化学动电位再活化法^[4](Electrochemical Potentiodynamic Reactivation, EPR),是一种能快速定量检测不锈钢晶间腐蚀敏感性的方法,其原理是利用不锈钢的钝化再活化特性与钝化膜中的主体合金元素含量及膜的结构相关,来研究不锈钢的敏化行为^[5]。试验采用三电极体系,从开路电位开始以一定的扫描速度正向扫描到钝化区,然后以同样的扫描速度反向扫描至开路电位。测得反向回扫时的再活化峰值电流 I_r 和正向扫描时的活化峰值电流 I_a ,两者的比值 R_a ,即为再活化率,是EPR法判断晶间腐蚀敏感性的依据。 R_a 的数值越高,晶间腐蚀的敏感性越大。

1.4.2 EPR法电化学试验条件

EPR试验采用甘汞参比电极、铂辅助电极和工作电极组成的三电极体系,仪器选用PS268A型电化学测量仪,电解液为1.0 mol/L H_2SO_4 + 0.05 mol/L KSCN溶液,试验温度为 $25 \pm 1^\circ C$,扫描速度为1.67 mV/s。

1.5 草酸电解浸蚀试验

10%草酸电解试验按国家标准GB/T 4334-2008《金属和合金的腐蚀,不锈钢晶间腐蚀试验方法》的有关规定进行,电解液为10%的草酸溶液,电源为恒流源,电流密度1 A/cm,浸蚀时间90 s。用SEM观察浸蚀后的腐蚀形貌,并用EDS分析元素含量。

2 电化学腐蚀试验结果与分析

2.1 显微组织分析

图1为4种堆焊层金属的显微组织形貌,图中黑色为 δ 铁素体,灰色为 γ -奥氏体基体。

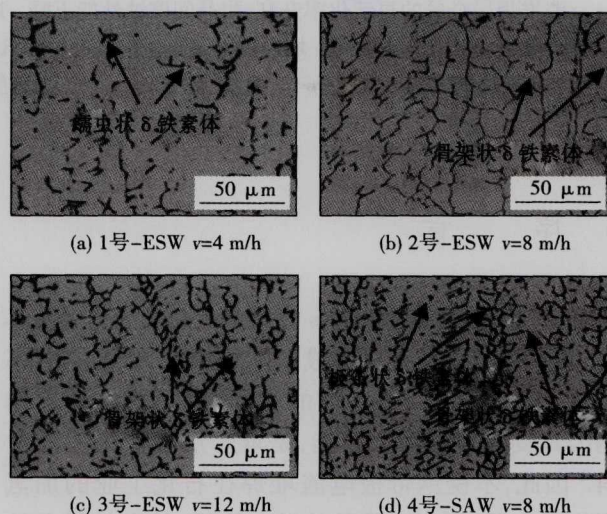


图1 堆焊层金属的显微组织形貌

Fig. 1 Optical micrographs of surfacing metal

对比图1a,b和c可见,随着焊速的提高,堆焊层金属中 δ 铁素体的含量及形态发生了明显的变化。图1a中, δ 铁素体残留在两奥氏体晶粒之间,大部分呈蠕虫状,TCI图像分析结果显示, δ 铁素体含量约为6.8%。图1b中, δ 铁素体较为细长连续,呈骨架状分布,含量约为9.6%。图1c中,密集、粗大的 δ 铁素体形成连续的网络将奥氏体晶粒包围,含量为20.4%。由图1d可见,带极埋弧堆焊层中的 δ 铁素体,呈骨架状和板条状,厚度大多超过1 μm ,含量高达23.6%。

2.2 EPR试验结果

4种堆焊层金属的EPR曲线如图2所示。图中 I_a 为活化峰值电流,超过这一电流时,试样即已形成钝化膜,表面电阻陡增,试验电流迅速下降, I_a 越小说明试样越容易形成钝化膜。 I_r 为再活化峰值电流,是反映钝化膜破坏程度的特征值, I_r 越大说明再活化过程中钝化膜破坏越严重。由图2可见,4条正扫曲

线的走势基本一致,且都出现了较高的活化峰;而回扫曲线差异明显,图 2a 和图 2b 的回扫曲线平直,再活化峰值电流小于 5 mA,峰不明显. 图 2c 回扫曲线的再活化峰比图 2a 和 b 的突出,但其峰值仍小于 5 mA. 图 2d 的再活化峰非常高,再活化电流很大,接近 50 mA,是另外 3 个试样的 10 倍以上. 再活化峰值电流 I_r 与活化峰值电流 I_a 之比即为再活化率 R_a ,4 种试样的活化峰值电流 I_a 、再活化峰值电流 I_r 和再活化率 R_a 列于表 4.

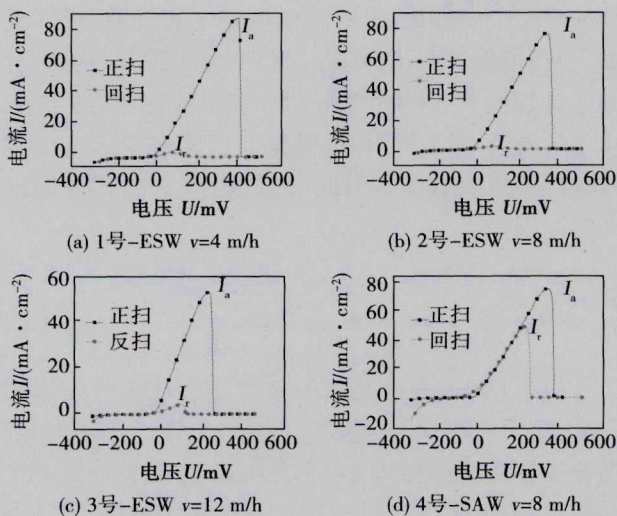


图 2 1.0 mol/L H₂SO₄ + 0.05 mol/LKSCN 溶液中的 EPR 曲线

Fig. 2 EPR curve of samples in 1.0 mol/L H₂SO₄ + 0.05 mol/L KSCN

由表 4 可见,带极电渣堆焊的 3 个试样,即 1 号、2 号和 3 号的再活化率都比较小,均小于 10%,其中 2 号试样的再活化率最小,说明焊速可影响带极电渣堆焊层金属的耐晶间腐蚀性能,文中试验条件下,焊速 $v=8$ m/h 时,堆焊层金属的耐晶间腐蚀性能最佳. 而 4 号试样,即带极埋弧焊的再活化率超过了 66%,是电渣堆焊的 8~20 倍. 说明带极埋弧堆焊金属的晶间腐蚀敏感性比带极电渣的严重得多,带极埋弧堆焊金属的抗晶间腐蚀能力远不如带极电渣堆焊的.

表 4 EPR 曲线的特征数据

Table 4 Data provided by EPR curves

性能指标	再活化峰值 电流 I_r /mA	活化峰值 电流 I_a /mA	再活化率 R_a (%)
1 号	3.51	87.2	4.02
2 号	2.48	77.04	3.22
3 号	4.26	52.44	8.12
4 号	49.80	75.28	66.15

2.3 堆焊层金属草酸电解浸蚀后的微观形貌

堆焊层金属草酸电解浸蚀后的 SEM 形貌如图 3 所示.

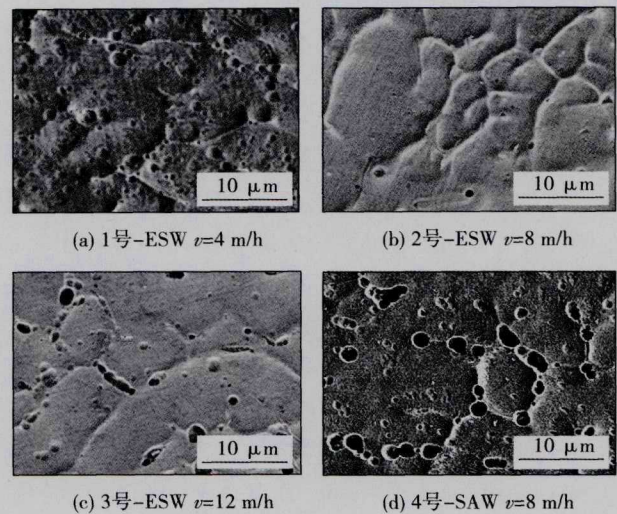


图 3 堆焊层金属草酸电解浸蚀后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM microstructure of deposited metal etched in oxalic acid

图 3a 中点状腐蚀坑数量很少,说明 1 号试样耐晶间腐蚀性能很好. 照片显示 1 号试样表面有许多凸起物,分布于晶内和晶界,用 EDS 测试了凸起物的成分,结果如图 4 所示,铁、铬和碳的峰值较高,可判断凸起物为铬和铁的碳化物析出相. 图 3b 中晶界及晶粒内部的析出相数量很少,晶粒上零星分布着几个点状腐蚀坑,说明 2 号试样的耐晶间腐蚀性能较好. 图 3c 中晶界及晶粒内部析出相的数量相比 1 号试样少,比 2 号试样多,表面有一些腐蚀坑,且多位于晶界,大部分腐蚀坑呈圆形,也有几个圆形蚀坑相互贯通后呈链状的蚀坑. 说明 3 号试样的耐晶间腐蚀性能比 1 号和 2 号试样有所下降. 由图 3d 可见,晶界处有大量腐蚀坑,腐蚀坑的尺寸较大,平均在 2 μm 左右,说明 4 号试样发生了比较严重的晶间腐蚀.

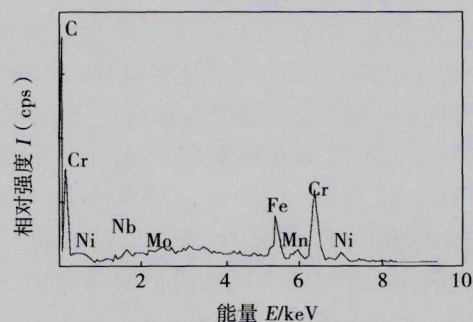


图 4 凸起物的 EDS 结果

Fig. 4 EDS analysis results of embossments

2.4 讨论与分析

2.4.1 堆焊层组织与耐晶间腐蚀性能

由 EPR 和草酸电解浸蚀试验结果可知,4 种堆焊层金属的耐晶间腐蚀性能存在较大的差异,这种差异与堆焊层的组织结构有关. 铁素体测试结果显示,1 号和 2 号试样中的 δ 铁素体的含量在 6% ~ 10% 之间. 已有研究表明^[6], δ 铁素体含量在该范围内有利于提高堆焊层金属的晶间腐蚀抗力,原因是铁素体中富含铬,而且铬在铁素体中的扩散速度比在奥氏体中快几个数量级,当碳化物在晶界析出时,所需的铬很容易从铁素体一侧得到补充,可有效防止晶界贫铬. 但奥氏体不锈钢中的铁素体含量不宜太高,如果过高则其耐晶间腐蚀性能将下降. 根据堆焊材料的铬、镍当量和 Fe70%-Cr-Ni 伪二元合金相图^[7]可以确定,试验堆焊熔池在冷却凝固过程中以 FA (Ferrite and Austenite 铁素体-奥氏体模式) 模式凝固结晶,首先从液态金属中析出一次 δ 铁素体,随着温度下降, γ 相在 δ 铁素体枝晶晶界形核,发生 δ - γ 转变,析出二次奥氏体,随着奥氏体晶核的长大,剩余的 δ 铁素体的体积逐渐减小,焊接时堆焊层冷却速度快,相邻的奥氏体晶粒往往长不到相互接触就停止了相变,形成图 1 所示的形貌,少量黑色 δ 铁素体残留在灰白色的 γ 奥氏体晶粒之间,沿柱状晶方向生长. δ 铁素体含量越高说明 δ - γ 转变越不充分,残余铁素的稳定性越差. 当 δ 铁素体的含量高到一定程度时,部分 δ 铁素体有可能在相变应力的驱动下转变成 σ 相^[8]. σ 相中铬含量很高的,一旦 δ 铁素体中有 σ 相析出,极易引起周围区域贫铬,造成耐晶间腐蚀性能下降. 3 号和 4 号试样的 δ 铁素体的含量超过了 20%,已大于奥氏体中铁素体的合理含量范围,故其耐晶间腐蚀性能较 1 号和 2 号试样差.

2.4.2 焊接热经历与 δ 铁素体含量

在化学成分相近的情况下,堆焊层金属中 δ 铁素体含量与焊接过程中的热经历相关,如果焊接时高温停留时间长, δ - γ 转变充分,则残余 δ 铁素体含量少,反之亦然. 由表 3 可见,3 种带极电渣堆焊层的化学成分相差不大. 1 号和 2 号试样的焊速较低,焊接过程中,热输入大,凝固冷却速度慢,堆焊层金属高温停留时间长, δ - γ 转变充分,故 1 号和 2 号试样残余铁素体含量少. 3 号试样的焊速为 $v = 12$ m/h,与 1 号和 2 号试样相比,焊接时的热输入小,凝固冷却速度快,堆焊层金属高温停留时间短, δ - γ 转变不充分,大量铁素体被保留下来,故 3 号试样中残留铁素体含量比 1 号和 2 号多. 4 号试样的焊速 $v = 8$ m/h 与 2 号试样的相同,但焊接方法不同,4 号

试样采用的是带极埋弧焊,由表 2 可见,带极埋弧焊的电弧电压比带极电渣焊的电压高,即同样焊速下,带极埋弧焊的热输入比带极电渣焊大,高温停留时间长, δ - γ 转变充分, δ 铁素体含量应该低,但 4 号试样的 δ 铁素体含量是 4 个试样中最高,这与 4 号试样采用埋弧焊的方法有关. 带极埋弧堆焊利用电弧熔化焊材和母材,电弧的温度高达上万度,焊材熔化后以熔滴的形式穿过电弧过渡到熔池中,熔滴的比表面积大,电弧对熔滴的加热作用强烈,合金元素烧损比带极电渣焊严重^[9]. 另外,由表 3 可见,带极埋弧堆焊层金属的铬、镍含量比带极电渣焊低,折算成铬、镍当量值,即 Cr_{eq} 和 Ni_{eq} 值,带极埋弧焊的也比带极电渣焊的低. 根据舍夫勒焊缝组织图^[10], δ 铁素体含量随着 Cr_{eq} 、 Ni_{eq} 值的降低而迅速增多,这就是 4 号试样虽然高温停留时间较长,但铁素体含量仍很高的原因.

3 结 论

(1) 4 种堆焊层金属的显微组织都为奥氏体 + δ 铁素体. 带极电渣堆焊层金属中 δ 铁素体的含量随着焊速的提高而增多,形态由蠕虫状变为骨架状和板条状;带极埋弧堆焊层金属中的 δ 铁素体呈骨架状和板条状,含量比带极电渣堆焊的高.

(2) EPR 法电化学试验结果表明,带极电渣焊速为 $v = 8$ m/h 时,堆焊层金属耐晶间腐蚀性能最佳,焊速过快或者过慢时都将使堆焊层金属的再活化率升高,耐晶间腐蚀性能下降;带极埋弧堆焊层金属的再活化率是电渣堆焊的 8 ~ 20 倍,说明带极电渣堆焊层金属的抗晶间腐蚀能力大大优于带极埋弧堆焊层金属的.

(3) 不同焊速的带极电渣堆焊金属有不同的耐晶界腐蚀性能,以及带极电渣堆焊金属的耐晶界腐蚀性能优于带极埋弧堆焊的微观机理是:不同堆焊金属中铁素体所占比例存在差异.

参考文献:

- [1] 单际国,董祖珩,徐滨士. 我国堆焊技术的发展及其在基础工业中的应用现状[J]. 中国表面工程, 2002, 57(4): 19 - 22.
Shan Jiguo, Dong Zujue, Xu Binshi. Development and Application of Welding Technology on The Basis of Industry[J]. China Surface Engineering, 2002, 57(4): 19 - 22.
- [2] [美] A. 约翰·塞德赖克斯. 不锈钢的腐蚀[M]. 吴 剑, 译. 北京: 机械工业出版社, 1986.

3 结 论

(1) 提高焊接转速可有效避免焊接缺陷,在焊接转速为 7 000 ~ 7 500 r/min 时,轴向压力为 30 ~ 45 kN 是较为合适的焊接工艺参数范围。

(2) 焊接接头焊缝区组织由板条马氏体和贝氏体组成,焊接热影响区组织主要为贝氏体。

(3) 采用较高的焊接转速有助于提高焊接接头的拉伸性能和冲击韧性。

(4) 当焊接转速为 7 500 r/min、轴向压力为 40 kN 时,焊接接头在母材断裂,其力学性能可达:屈服强度 370 MPa,抗拉强度 530 MPa,断后伸长率 22.5%,结合线处 0 °C 冲击吸收功 42.5 J。

参考文献:

- [1] Thomas W M, Nicholas E D, Jones S B. *et al.* Friction forming: U. S. Patent, 469, 61[P]. 1995 - 11 - 28.
- [2] Thomas W M, Nicholas E D. The need for gas shielding-positive advantages for two friction processes[J]. In TWI Bulletin, 1997 (9/10): 84 - 88.

- [3] Meyer A. Friction hydro pillar processing: bonding mechanism and properties[D]. Geesthacht: GKSS-Forschungszentrum, geesthacht Gm bH, 2003.
- [4] Hattingh D G, Bulbring D L H, Elsbotas A, *et al.* Process parameter influence on performance of friction taper stud welds in Al-Si4140 steel[J]. *Materials & Design*, 2011, 32: 3421 - 3430.
- [5] Chluszinski M, Paes M P, Bastian F L, *et al.* Fracture toughness of friction hydro-pillar Processing welding in C-Mn steel[J]. *Materials & Design*, 2012, 33: 340 - 344.
- [6] Ambroziak A, Gul B. Investigations of underwater FHPP for welding steel overlap joints[J]. *Archives of civil and mechanical engineering*, 2007, 7(2): 67 - 76.
- [7] Cui L, Yang X Q, Wang D P, *et al.* Friction taper plug welding for S355 steel in underwater wet conditions: Welding performance, microstructures and mechanical properties[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 611: 15 - 28.

作者简介: 崔雷,男,1985年出生,博士研究生.主要从事搅拌摩擦焊及摩擦塞焊相关研究工作.发表SCI论文4篇. Email: cuileitju@163.com

通讯作者: 杨新岐,男,博士,教授,博士生导师. Email: xqyang@tju.edu.cn

[上接第68页]

- [3] Byy K OH, Devletain J H. Electroslag Strip Cladding of Stainless Steel with Metal Powder[J]. *welding journal*, 1992: 37 - 44.
- [4] Aydogdu G H, Aydinol M K. Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behavior of AISI 316L type stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2006 (48): 3565 - 3583.
- [5] 金维松,郎宇平,荣凡,等. EPR法评价奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性的研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2007, 27(1): 55 - 59.
- Jin Weisong, Lang Yuping, Rong Fan, *et al.* Research of EPR on the susceptibility to intergranular attack of austenitic stainless steel[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*. 2007, 27(1): 55 - 59.
- [6] 王正懋,吴幼林. 不锈钢[M]. 北京:化学工业出版社,1991.
- [7] Sarafianos N. Structure morphology effect of Ti and Nb stabilized

austenitic stainless steel welds on corrosion properties[J]. *Journal of Materials Science*, 1992(27): 226 - 232.

- [8] Lippold J C, Savage W F. Solidification of austenitic stainless steel weldments, 1: a proposed mechanism[J]. *Welding Journal*, 1979, 58(12): 362s - 374s.
- [9] 张志玺,包晔峰,杨可,等. 焊接速度对 18-8 不锈钢堆焊层组织形态的影响[J]. *电焊机*, 2012, 42(5): 43 - 46.
- Zhang Zhixi, Bao Yefeng, Yang Ke, *et al.* Influence of welding speed on morphology of 18-8 stainless steel[J]. *Electric Welding Machine*, 2012, 42(5): 43 - 46.
- [10] 李亚江,陈芙蓉,栗卓新,等. 焊接冶金学[M]. 北京:机械工业出版社,2010.

作者简介: 包晔峰,男,1966年出生,博士,教授.主要从事焊接设备及自动控制 and 焊接工艺与组织性能的研究工作.发表学术论文 60 多篇,多篇被 SCI 和 EI 收录. Email: baoyf@hhuc.edu.cn