

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0194- 05

双相不锈钢焊接接头的耐腐蚀性能^①

屈金山, 王元良

(西南交通大学 材料工程系, 成都 610031)

[摘 要] 根据母材临界点蚀温度(CPT)的试验结果, 利用小试样的腐蚀实验方法研究了奥氏体-铁素体双相不锈钢焊接接头的耐点蚀性能。结果表明, 手工电弧焊工艺过程对双相不锈钢材料的耐点蚀性能具有显著的影响, 点蚀优先发生在焊缝金属或焊接热影响区中。双相不锈钢材料的耐点蚀性能与材料本身奥氏体和铁素体相比比例有关。腐蚀试样的表面状态(粗糙程度)对母材金属的耐点蚀性能有明显的影响。表面越粗糙, 耐点蚀性能越差, 临界点蚀温度越低。

[关键词] 双相不锈钢; 焊接接头; 临界点蚀温度; 点蚀

[中图分类号] TG 142. 71

[文献标识码] A

与通常使用的奥氏体不锈钢比较, 奥氏体-铁素体双相不锈钢具有较高的强度、优良的耐腐蚀性能, 尤其是在含氯离子的介质环境中, 具有良好的耐点蚀性能。因而, 在石油、化工、合成纤维以及石油提炼和输送等现代工业部门中, 双相不锈钢得到了越来越广泛的应用。

材料受到腐蚀而失效是当今材料研究与发展中的 3 大主要问题之一。据统计, 全世界每年因腐蚀而报废的钢材约占钢材年产量的 25%。在由钢材制成产品的加工过程中, 焊接加工是一种主要的工艺方法。据研究统计, 英国、美国的焊接加工用钢量为其钢产量的 60%~70%, 我国焊接用钢量约占总产量的 25%。此外, 焊接加工, 尤其是熔化焊方法, 由于其经济性及良好的适应性, 在不锈钢产品的生产制造中起着主导作用。然而, 焊接工艺过程中固有的局部加热、冷却的热循环作用以及材料本身的膨胀、收缩现象, 会使焊接接头区域的性能与原始材料的性能存在着显著的差异, 特别是耐腐蚀性能严重恶化。因此, 研究焊接工艺对钢材性能, 特别是不锈钢的耐腐蚀性能的影响具有重要的实际意义。

尽管许多研究者已对不锈钢材料的焊接做过大量的研究^[1~5], 但对双相不锈钢焊接接头点蚀问题方面的研究报道并不多见。本文着重讨论手工电弧焊条件下焊接工艺过程对双相不锈钢耐点蚀性能的影响。

1 实验材料

试验研究用的材料为 ASTM A890-4A, ASTM A890-5A, ASTM A890-6A, ASTM A890-1B 和 CD7M CuN, 它们的化学成分见表 1。采用手工电弧焊方法, 直流反接。母材与焊条的组合情况及焊接条件见表 2。腐蚀试验用的试样为包括从焊缝金属、过渡区、热影响区至母材金属的整个焊接接头区域。表 3 给出了母材的铬当量、镍当量、当量比、点蚀指数及临界点蚀温度等参数。

2 试样制备与实验程序

2.1 试样制备

首先, 在 5 种型号(从 120 号、240 号、320 号、400 号至 600 号)的砂纸上将从焊接接头试件上切下的矩形试样(30mm×25mm×4mm)表面磨光滑, 并用 0.05 的抛光剂抛光(D7S1N 未进行抛光)。然后在 10% 的草酸溶液(10g C₂H₂O₂+90mL H₂O)中将试样轻度电腐蚀至焊接接头各组成区域清晰可辨。然后, 在 100 倍显微镜下记录试样受试表面(30mm×25mm)的状况(如是否存在缺陷, 缺陷的位置、形状及尺寸等), 舍弃受试面上缺陷较多的试样, 并绘制每个试样两个受试面焊接缺陷部位图。

2.2 实验程序

① [基金项目] 西南交通大学基础研究基金资助(1999XJ01)

[收稿日期] 2000- 09- 01; [修订日期] 2000- 09- 29

[作者简介] 屈金山(1958-), 男, 教授, 硕士。

表 1 实验材料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of experimental materials											(%)
Material	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Mo	Cu	N	W
ASTM A890-4A (4AS1N)	0.02	0.95	0.56	22.3	5.5	0.007	0.016	3.0	0.75	0.2	
ASTM A890-1B (D4S1T)	0.028	0.485	0.899	24.61	5.07	0.001	0.034	2.04	3.09	0.147	0.002
ASTM A890-5A (5AS1N)	0.02	0.78	0.64	24.0	7.6	0.008	0.011	4.5		0.18	
ASTM A890-6A (6AS1P)	0.033	0.691	0.895	27.0	8.36	0.007	0.027	4.06	0.407	0.251	0.7
CD7 MCuN (D7S1N)	0.03	0.94	0.68	24.8	5.5	0.005	0.023	2.9	1.94	0.2	

表 2 母材、焊条及焊接条件

Table 2 Base metals, filling metals and welding conditions

Material	Filling metal	Electrode diameter/mm	Welding current/A	Welding voltage/V
4AS1N	2205XKS	3.2	93	26
D4S1T	Ferralium 255	3.2	113	26
5AS1N	2507XKS	3.2	94	25
6AS1P	Zero 100XKS	4.0	152	26
D7S1N	Ferralium 255	3.2	113	26

表 3 母材的铬当量、镍当量、当量比、点蚀指数及临界点蚀温度

Table 3 Chromium and nickel equivalent, equivalent ratio, pitting resistance equivalent and critical pitting temperature

Material	Chromium equivalent	Nickel equivalent	Equivalent ratio	PRE	CPT/℃
4AS1N	25.30	10.39	2.44	35.40	45
D4S1T	26.65	11.90	2.39	41.73	65
5AS1N	28.50	14.64	2.12	44.42	65
6AS1P	31.60	9.77	2.73	33.70	35
D7S1N	27.70	11.04	2.51	37.57	40

1) 配制成分为 6% FeCl₃ + 1% HCl 的腐蚀溶液。

2) 选择腐蚀试验起始试验温度: 根据以前母材临界点蚀温度(CPT)试验结果确定。

3) 试验过程: 将装有腐蚀溶液的玻璃器皿置于恒温槽中, 加热至选定的起始试验温度后, 将试样置入腐蚀溶液中。每间隔 2ⁿ (n= 1, 2, 3, ..., 7) 分钟取出试样在 100 倍显微镜下检查试样是否发生点蚀。若在每个试验间隔中未观察到点蚀现象, 则将试样重新放回溶液中, 继续试验, 直至试验时间到 128 min 止。若试验结束时, 试样仍未观察到点蚀现象, 则将试验温度增加 5℃, 重复上述的试验过程。若在某个试验间隔中观察到点蚀现象, 则终

止试验或继续试验, 并分别记录试样点蚀后的状态(如拍照等)。

3 实验结果与分析讨论

3.1 优先发生点蚀的部位

表 4 给出了本试验的结果, 每种接头均按上述试验程序重复试验 3 次以上。可以看出: 点蚀优先发生在焊接接头的热影响区(HAZ)或焊缝金属(WM)中, 只有一种材料的接头(D7S1N)点蚀现象发生在距焊缝区稍远的母材金属(BM)上。这表明了焊接工艺过程对双相不锈钢材料的耐腐蚀性能具有显著的影响。在焊接热循环的影响下, 焊接接头区域的耐点蚀性能被恶化。

表 4 腐蚀试验结果

Table 4 Summary of corrosion test results

Material	First pitting position	Test temperature /℃	Total test time/min	Fig.
4AS1N	HAZ	60	6	Fig. 1
D4S1T	HAZ	35	126	Fig. 2
5AS1N	WM	65	2	Fig. 3
6AS1P	WM	65	6	Fig. 4
D7S1N	BM	40	254	Fig. 5

3.2 4AS1N 接头与 D4S1T 接头

对于材料 4AS1N 的接头试样, 将腐蚀溶液的起始温度加热到等于母材的临界点蚀温度(见表 3), 开始试验。在 128 min 的试验期间内未观察到点蚀现象发生。随后将温度升高 5℃, 重复试验, 仍未观察到点蚀现象。实际上, 该试验一直重复到腐蚀溶液温度为 60℃时, 在第 2 个试验时间段完成后即累计时间 6 min 时, 才在靠近焊缝的热影响区中观察到点蚀现象, 相应的点蚀状态如图 1 所示。需要特别指出的是, 在不同种类材料的所有试样中, 这是唯一的发生点蚀时的试验温度高于对应

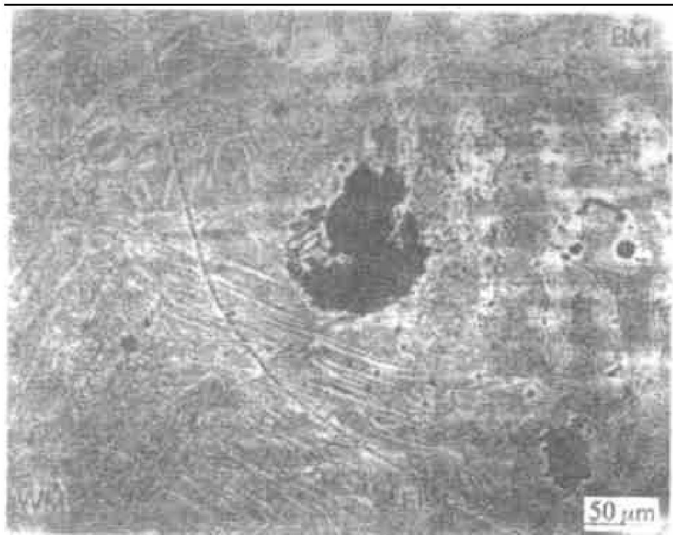


图 1 试样 4AS1N 点蚀后的形貌

Fig. 1 Morphology of sample 4AS1N after pitting
(HAZ, 60 °C, 6 min)

母材的临界点蚀温度。

材料 D4S1T 的接头试样在腐蚀溶液温度 35 °C 下进行。在累计 62 min 的试验中未发生点蚀现象。但在随后的 64 min 的试验段中试验时, 在靠近焊缝的 HAZ 中观察到了点蚀现象, 如图 2 所示。在参与试验的 5 种材料中, 材料 4AS1N 接头和 D4S1T 的接头上点蚀优先起始部位均在焊接热影响区, 但只是材料 4AS1N 的接头点蚀发生时的试验温度比相应母材的临界点蚀温度高 15 °C (见表 3)。由表 3 知, 二者的点蚀指数 PRE 相对较小, 耐点蚀性能较差, 这是点蚀为什么均起始于焊接热影响区的原因之一。从另一方面看, 4AS1N 接头和 D4S1T 接头的基体中奥氏体相和铁素体相的比例差别较大。前者奥氏体相与铁素体相的比例约为 47/53, 后者奥氏体相与铁素体相的比例约为 37/63。众所周知, 双相不锈钢的最佳性能在很大程度上取决于钢中的两相比例及微细双相组织 (microduplex) 的形成。对于双相不锈钢而言, 要确保其具有优良的耐腐蚀性能, 必须首先保证钢具有两相组织结构。钢中铬当量与镍当量的比值称为当量比, 用 p 表示。 p 值是决定双相不锈钢中相比比例的主要参数。通常, 当铁素体相比比例为 40% ~ 60% 时, 耐腐蚀性能较佳。可见, 材料 4AS1N 和 D4S1T 中奥氏体相和铁素体相比比例不同, 前者更趋于合理, 这是前者接头点蚀发生时试验温度高于后者的原因之一。此外, 不锈钢的点蚀电位是 Cr, Mo, N 等合金元素的函数。点蚀的产生与临界电位有关, 只有金属表面局部区域的电极电位达到并高于临界电位 E_b 值时, 才能形成点蚀。点蚀的临界电位反映了发生点蚀的难易程

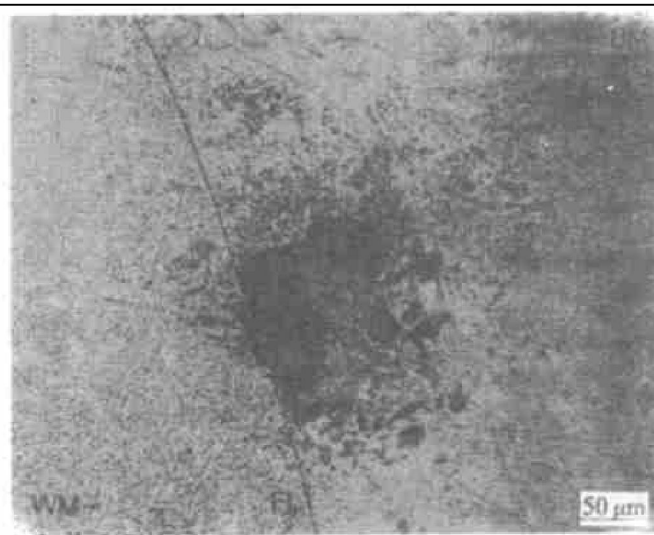


图 2 试样 D4S1T 点蚀后的形貌

Fig. 2 Morphology of sample D4S1T after pitting
(HAZ, 35 °C, 126 min)

度, E_b 值愈正, 金属愈难以发生点蚀^[12]。

3.3 5AS1N 接头与 6AS1P 接头

材料 5AS1N 的接头试样在腐蚀溶液温度等于母材的 CPT 情况下, 于第 1 个试验时间段完成后就在焊缝金属区观察到了点蚀现象, 如图 3 所示。然而, 该试样在相同温度下的第 2 个试验段后, 在靠近焊缝的热影响区中又发生了点蚀现象。材料 6AS1P 的接头试样采用相同的试验程序, 腐蚀溶液温度 65 °C, 第 2 个试验段完成后, 在焊缝金属中观察到了点蚀现象, 如图 4 所示。继续试验时, 当累计试验时间达到 30 min 时, 在热影响区中又发生了点蚀现象。材料 5AS1N 和 6AS1P 的接头上点蚀优先起始部位均在焊缝金属中, 尽管 6AS1P 在随后继续试验时又在焊接热影响区中发生了点蚀现象。比较材料的点蚀指数可知, 二者的点蚀指数大于其余 3 种材料的点蚀指数。相对而言, 具有较好的耐点蚀性能。这是 5AS1N 和 6AS1P 接头上点蚀优先起始部位在焊缝金属上的原因之一。另外, 母材的奥氏体和铁素体的相比比例分别是 56/44 和 49/51, 铁素体相比比例介于 40% ~ 60% 之间, 具有较好的耐点蚀性能。比较而言, 由母材和焊条金属组成的焊缝金属的耐点蚀性能较低。我们知道, 一方面, 随着电弧输入能量的增加, 焊缝金属耐点蚀能力降低。另一方面, 5AS1N 接头和 6AS1P 接头的母材含 Mo 量均比较高。Mo 在溶液中以 MoO_4^{2-} 形式存在, 吸附在活性的金属表面, 抑制了金属的溶解。从而, 焊缝金属优先发生点蚀。

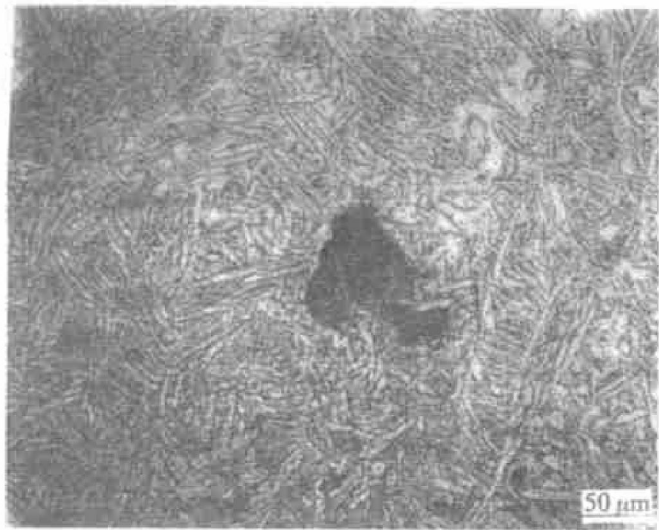


图 3 试样 5AS1N 点蚀后的形貌

Fig. 3 Morphology of sample 5AS1N after pitting
(WM, 65 °C, 2 min)

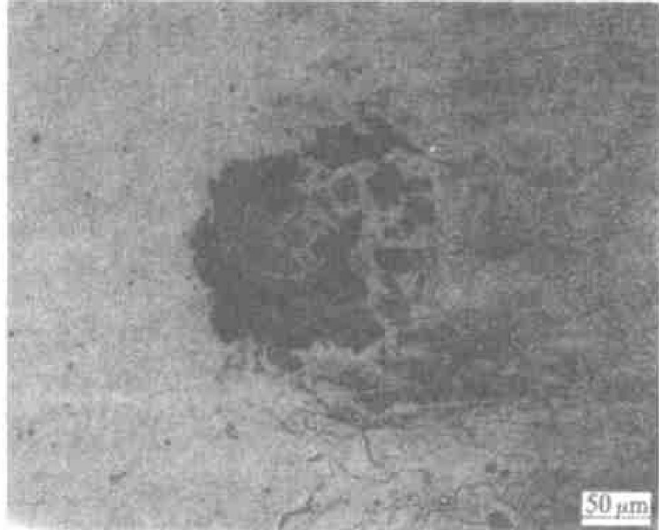


图 5 试样 D7S1N 点蚀后的形貌

Fig. 5 Morphology of sample D7S1N after pitting
(BM, 40 °C, 254 min)

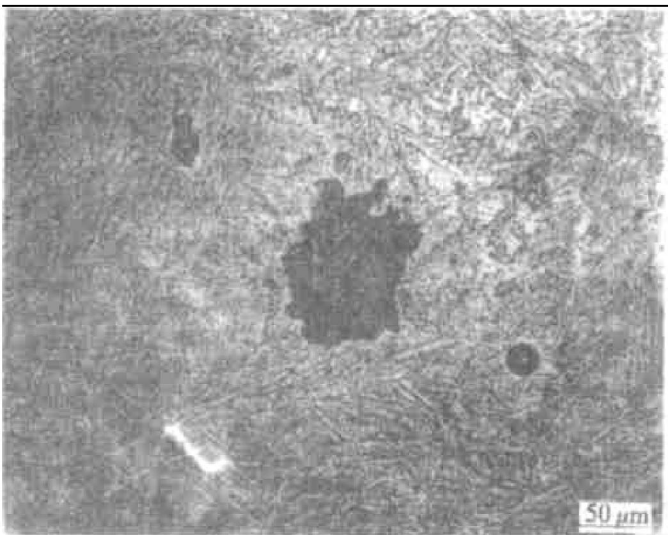


图 4 试样 6AS1P 点蚀后的形貌

Fig. 4 Morphology of sample 6AS1P after pitting
(WM, 65 °C, 6 min)

3.4 D7S1N 接头

材料 D7S1N 的接头试样起始腐蚀试验的溶液温度设定为 40 °C, 等于对应的母材金属的 CPT。在累计 254 min 的试验中, 于最后一个试验段在母材金属上发生了点蚀现象, 如图 5 所示。需要特别指出的是, 在不同种类材料的所有接头试样中, 这是唯一的点蚀现象发生在母材金属上的接头。材料 D7S1N 的试件是唯一的未经抛光的试样, 只在相同类型的砂纸上进行了磨光。这一结果表明: 粗糙的试样表面状态对耐点蚀性能具有明显的影响。试样表面在砂纸上打磨时留下的划痕是发生点蚀的敏感点。从表 4 得知, 优先发生点蚀的部位是距焊缝稍远、受焊接热循环影响较小的母材上。双相不锈钢

在加热过程中有相变发生, 这种转变对钢的性能有着显著的影响。在不同加热温度下, 钢中 α 和 γ 两相的比例会发生变化。对双相不锈钢来说, 合金元素在铁素体中的扩散速率比在奥氏体中大得多, 因为铁素体的晶体点阵密排度较低。且双相不锈钢中, 两相的化学成分不同, 铁素体中富集着 Cr, Mo 等元素。加热温度较低时, 组织变化主要在铁素体相中进行, 而奥氏体基本上不发生变化。该接头母材的铁素体相比比例高达 68%, 比较而言, 耐点蚀性能较差。

4 结论

- 1) 手工电弧焊工艺过程对双相不锈钢材料的耐腐蚀性能具有显著的影响, 点蚀优先发生在焊缝金属或焊接热影响区中。
- 2) 双相不锈钢材料的耐点蚀性能与材料本身奥氏体和铁素体相比比例有关, 但焊接时的母材稀释率也是导致接头具有不同耐腐蚀性能的因素之一。
- 3) 腐蚀试样的表面状态(粗糙程度)对金属的耐点蚀性能有明显的影 响。一般而言, 表面越粗糙, 耐点蚀性能越差, 临界点蚀温度越低。

[REFERRNCES]

[1] Nelson D E, Baeslack W A III, Lippold J C. An investigation of weld hot cracking in duplex stainless steels [J]. Welding Journal, 1987, 66(8): 241- 250.
[2] Matsuda F, Nakagawa H, Kato I, et al. Solidification

- crack susceptibility in weld metal of duplex stainless steels [J]. *Welding Research Abroad*, 1987, 33(6/7): 17–30.
- [3] Baeslack W A, Lippold J C. Phase transformation behavior in duplex stainless steel weldments [J]. *Metal Construction*, 1988, 20(1): 26R–30R.
- [4] Tamaki K, Yasuda K, Kimura M, et al. Optimizing welding condition for excellent corrosion resistance in duplex stainless steel linepipe [J]. *Welding Research Abroad*, 1989, 35(5): 2–8.
- [5] Shinozaki K, Ke L, North T H. Hydrogen cracking in duplex stainless steel weld metal [J]. *Welding Journal*, 1992, 71(11): 387–396.
- [6] Karlsson L, Ryen L, Pak S. Precipitation of intermetallic phases in 22% Cr duplex stainless weld metals [J]. *Welding Journal*, 1995, 74(1): 28–40.
- [7] Gooch T G. Corrosion behavior of welded stainless steel [J]. *Welding Journal*, 1996, 75(5): 135–153.
- [8] Damian KI. Welding stainless steel [J]. *Advanced Materials & Processes*, 1999, 155(5): 41–44.
- [9] Barnhouse E J, Lippold J C. Microstructure/property relationships in dissimilar welds between duplex stainless steels and carbon steels [J]. *Welding Journal*, 1998, 77(12): 477–487.
- [10] Li L, Messler R W Jr. The effects of phosphorous and sulfur on susceptibility to weld hot cracking in austenitic stainless steels [J]. *Welding Journal*, 1999, 78(12): 387–396.
- [11] Nelson T W, Lippold J C, Mills M J. Nature and evaluation of the fusion boundary in ferritic-austenitic dissimilar weld metals, Part I —nucleation and growth [J]. *Welding Journal*, 1999, 78(10): 329–337.
- [12] LIANG Cheng-hao(梁成浩). Introduction to Corrosion Science of Metals (金属腐蚀学导论) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1999. 81–87.

Corrosion resistance properties of duplex stainless steels welded joints

QU Jir-shan, WANG Yuan-liang

(Department of Materials Engineering, Southwest Jiaotong University,
Chengdu 610031, P. R. China)

[Abstract] The corrosion resistance properties of duplex stainless steels (DSS) welded joints are investigated by a new method using samples in small size based on the critical pitting temperature (CPT) obtained in the previous experiments. The results show that the Shielded Metal Arc welding process has a significant effect on the corrosion performance of DSS. Pits preferentially occur either in the weld metal or in the heat affected zone. The corrosion resistance performance of DSS is closely related to the austenite and ferrite ratio. The surface condition (roughness) of corrosion test sample has a pronounced influence on the pitting resistance of the base metal. In general, the rougher the surface, the poorer the pitting resistance, and the lower the critical pitting temperature.

[Key words] duplex stainless steels; welded joints; critical pitting temperature; pitting

(编辑 黄劲松)