

70Cu-30Ni 合金焊管的组织和耐蚀性^①

王吉会 姜晓霞 李诗卓
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要 用电子探针, 扫描电镜, 静态腐蚀和电化学测试等研究方法对 70Cu-30Ni 合金焊管的组织和耐蚀性能进行了研究。结果表明: 随拉制退火过程的进行, 焊区成分、组织逐渐均匀化, 腐蚀速率降低; 近缝区腐蚀速率明显高于焊管基材。成品焊管比无缝管的腐蚀速率略高, 但同属腐蚀二级标准。
关键词 铜镍合金 焊接 耐蚀性

70Cu-30Ni 合金做为海水冷凝器的主要热交换材料, 人们对其组织和耐蚀性进行了大量的研究^[1-3], 其优良的耐蚀性能已为人们所共识。

以往, 70Cu-30Ni 合金冷凝器管材多是以挤压、轧制方式制成的无缝管材, 但工艺复杂、成本高, 现在国内外都在探索用工艺简单, 成本低廉的焊接办法生产管材, 即用有缝管来代替无缝管。但焊接接头是一个成分、组织都不同于基材的区域, 其性能尤其是耐蚀性能往往会成为冷凝器管材运行寿命的决定环节。本文对无缝和有缝 70Cu-30Ni 合金管材的组织和耐蚀性能进行了系统的研究。

1 实验

1.1 实验材料

实验用 70Cu-30Ni(BFe30-1-或 CA715)合金的化学成分如表 1。

表 1 70Cu-30Ni 合金的化学成分 (%)						
Ni	Fe	Mn	Si	P	Pb	Cu
30.10	0.94	0.85	0.15	0.006	0.02	Bal.

无缝管是用挤压机将 70Cu-30Ni 合金铸锭挤压成 $d\ 60\text{mm}\times 6\text{mm}$ 的管材, 再经过六次

轧制, 退火制成 $d\ 23\text{mm}\times 0.85\text{mm}$ 的成品管。有缝管的制造过程如下: 用宽 125 mm, 厚 1.2 mm 的 70Cu-30Ni 合金带材, 经高频焊接, 焊成 $d\ 40\text{mm}\times \delta\ 1.2\text{mm}$ 的管材, 在 840℃退火 30 min, 经三次拉制退火后成为 $d\ 25\text{mm}\times \delta\ 0.9\text{mm}$ 的管材, 650℃退火 30 min 再拉制成 $d\ 23\text{mm}\times \delta\ 0.85\text{mm}$ 的管材, 最终经 650℃退火 30 min 后为 $d\ 23\text{mm}\times \delta\ 0.85\text{mm}$ 的成品焊管。

为检测拉制过程中组织和性能的变化, 取 $d\ 40\text{mm}\times \delta\ 1.2\text{mm}$ 、 $d\ 25\text{mm}\times \delta\ 0.9\text{mm}$ 和 $d\ 23\text{mm}\times \delta\ 0.85\text{mm}$ 的有缝管与 $d\ 23\text{mm}\times \delta\ 0.85\text{mm}$ 的无缝管材进行比较。为使不同尺寸的管材之间及管材不同部位(基材和含焊缝的接头试样)间具有可比性, 试样尺寸: (1) 整体管材试样: $d\ 40\text{mm}\times \delta\ 1.2\text{mm}\times 14.0\text{mm}$ 、 $d\ 25\text{mm}\times \delta\ 0.9\text{mm}\times 23\text{mm}$ 、 $d\ 23\text{mm}\times \delta\ 0.85\text{mm}\times 25\text{mm}$ (有, 无缝); (2) 管材中基材(BM)和接头(WM)试样均为弧长 20 mm, 高 30 mm。平行试样个数为 3, 且所有试样均依次研磨至 800#, 并经除油, 洗涤烘干处理。

1.2 实验方法

管材各区域的硬度和成分变化分别在显微硬度计和电子探针上进行观测。

静态腐蚀试验 介质为 3.5%NaCl 溶液和 25 gFeCl₃·6H₂O+100 mlHCl/L 溶液, 介

① 收稿日期: 1994-07-29

质温度为 60±2℃,根据失重法计算腐蚀速率 (mm/a)。用扫描电镜和金相显微镜观察腐蚀后的微观形貌。

电化学测试 从各管材上截取弧长为 20 mm,高 30 mm 的基材和接头试样,压平、经 450℃退火 30 min 后,依次研磨抛光。用 EG&GPARC332 腐蚀测量系统,测量室温下各试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线,辅助电极 为 铂 片,参 比 电 极 为 饱 和 甘 汞 电 极,扫 描 速度为 0.5 mV/sec,测量前稳定 30 min。

实验用溶液均为去离子水和分析纯的化学试剂配制而成。

2 实验结果

2.1 焊管接头组织和成分分布

表 2,图 1,图 2 是各焊管的接头的组织和成分分布。由表、图可见,随拉制退火过程的进行,焊区变窄,晶粒及晶界细化,焊区与基材的成分差异(焊区 Ni 含量高,Cu 含量低)的趋势逐渐变小,到 d 23 mm 焊管时几乎看不到焊缝的存在,成分差异已很小,与基材接近,即退火使焊缝区组织均匀化;对同一焊接接头,由于受焊接热循环的作用,近缝区晶粒粗化,晶界宽化,如图 1(a)。

表 2 焊接接头各区域的化学成分 (%)					
元素		Cu	Ni	Fe	Mn
d 40 mm	基材	68.34	30.06	0.78	0.84
	焊缝	60.58	37.63	1.05	0.74
d 25 mm	基材	68.00	30.38	0.85	0.77
	焊缝	63.72	34.36	1.05	0.87
d 23 mm	基材	68.63	29.48	1.04	0.85
	焊缝	68.14	29.95	0.98	0.84

2.2 管材的显微硬度

表 3 是管材各区域的显微硬度。从拉制、退火过程来看,随拉制退火过程的进行,由于焊缝区(WM)、近缝区(HAZ)晶粒及晶界粗化趋势减小,焊缝区和近缝区的硬度与基材

(BM)已基本一致。

对同一焊接接头而言,由于近缝区晶粒粗化,其显微硬度明显低于基材。对无缝和有缝

表 3 管材各区域的显微硬度(Hv)			
试样	基材	近缝区	焊缝
d 40(焊管)	204.8	76.7	98.0
d 25(焊管)	206.5	152.4	239.3
d 23(焊管)	204.5	200.2	214.5
d 23(无缝)	137.4	—	—

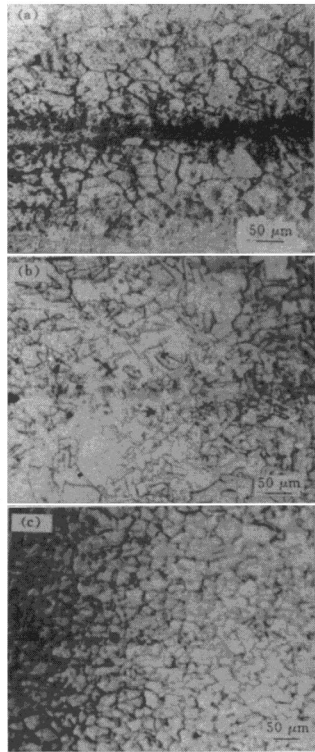


图 1 焊接接头的金相组织
(a)—d 40 mm; (b)—d 25 mm; (c)—d 23 mm

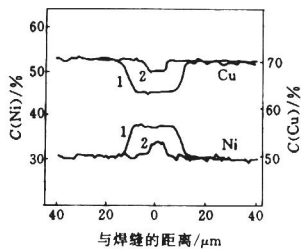


图2 接头区域Ni和Cu的成分分布
(1)—*d* 40 mm; (2)—*d* 25 mm

d 23 成品焊管，由于加工工艺不同，经金相观察发现，无缝管的晶粒明显大于有缝管的晶粒，从而焊管的硬度要高于无缝管材。

2.3 静态腐蚀试验和腐蚀后形貌

表4是管材在3.5%NaCl 200 h和在氯化铁盐酸溶液72 h的静态腐蚀实验结果。在3.5%NaCl溶液中，从*d* 40 mm、*d* 25 mm、*d* 23 mm(有缝)到*d* 23 mm(无缝)，整体管材和试样腐蚀速率依次降低；焊区的腐蚀速率均高于同种管材的基材和整体焊管；*d* 23 mm焊管的腐蚀速率略高于*d* 23 mm无缝管；而所有基材的腐蚀速率几乎相同。如用腐蚀速率大小进行分级，各管材腐蚀速率均属第二级。由于腐蚀速率较低，从形貌上很难看出焊区和基材之

表4 管材在3.5%NaCl和FeCl₃+HCl溶液中的腐蚀速率

试样	3.5%NaCl, 200 h /10 ⁻³ mm·a ⁻¹			FeCl ₃ +HCl, 72 h /mm·a ⁻¹		
	整体	基材	焊缝	整体	基材	焊缝
<i>d</i> 23(无缝)	29.52	29.52	—	18.30	18.30	—
<i>d</i> 23(焊管)	30.01	29.32	32.37	18.99	18.30	19.38
<i>d</i> 25(焊管)	32.08	29.72	32.47	19.48	18.50	20.47
<i>d</i> 40(焊管)	33.95	30.21	34.93	20.86	18.99	21.16

间的差别。

在氯化铁盐酸溶液中，腐蚀速率变化规律依然是从*d* 40 mm、*d* 25 mm、*d* 23 mm(有缝)到*d* 23 mm(无缝)，整个管材和焊区腐蚀速率依次降低，基材的腐蚀速率基本相同；焊区的腐蚀速率高于基材和整体管材；*d* 23 mm焊管腐蚀速率略高于*d* 23 mm无缝管材。

从腐蚀后试样表面形貌如图3(a)、3(b)可看出焊缝两边的近缝区具有很深的腐蚀沟，这就说明虽然焊管整体均发生明显的腐蚀，但焊区尤其是近缝区的腐蚀速率要高于基材；从腐蚀后的剖面形貌(图4(a)、4(b))也可得到同样的结论。*d* 40 mm焊管整体和焊区试样在氯化铁盐酸溶液中浸蚀108 h后，焊缝区域已被完全腐蚀掉，*d* 25 mm焊管焊区也部分穿孔。*d* 40 mm、*d* 25 mm、*d* 23 mm三种焊管焊缝试样在氯化铁盐酸溶液中，静态腐蚀36 h后焊区相对于基材的最大腐蚀深度如表5。从*d* 40 mm、*d*

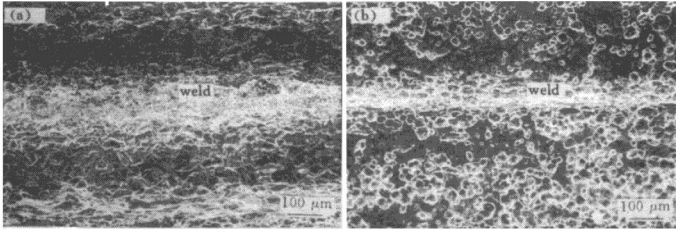


图3 焊管在氯化铁盐酸溶液中腐蚀36 h后的表面形貌
(a)—*d* 40 mm; (b)—*d* 23 mm

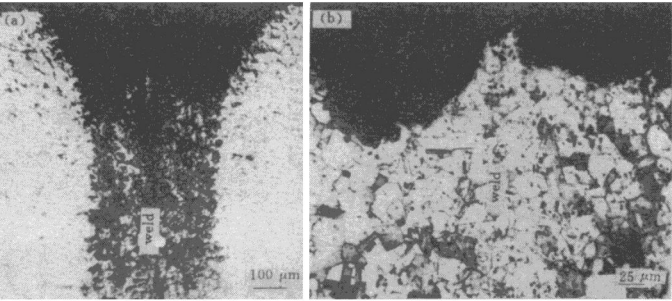


图 4 焊管在氯化铁盐酸溶液中腐蚀 36 h 后的剖面形貌
(a)— d 40 mm; (b)— d 25 mm

表 5 焊管在氯化铁盐酸溶液浸泡 36 h 后 焊区的最大腐蚀深度			
试样	d 40 mm	d 25 mm	d 23 mm(焊管)
最大深度/ μm	190	72	23

25 mm 到 d 23 mm 焊管, 最大腐蚀深度由 190 μm 减少到 23 μm 。

2.4 电化学测试

表 6 是管材在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流密度。对 d 40 mm、 d 25 mm、 d 23 mm(有缝)和 d 23 mm(无缝)管材, 三种焊管的腐蚀电位基本一致, d 23 mm(有缝)管的腐蚀电位相对于 d 23 mm(无缝)管负移 30 mV, 但腐蚀电流密度却依次明显减少; 焊区的腐蚀电流密度均比同一管材的基材的试样要大。

图 5 是无缝 d 23 mm 和 d 23 mm 焊管焊区试样的极化曲线。由图可见, 有缝 d 23 mm 管材较之无缝 d 23 mm 管材, 腐蚀电位负移, 腐蚀电流密度增加, 即焊管的耐蚀性不如无缝管材。

3 讨论

3.1 成份偏聚与拉制, 退火的关系

焊管经多次拉制后, 变形量增加, 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 退火过程中, 通过原子扩散和再结晶过程, 焊区得到充分扩散, 从而使得焊区组织、

表 6 管材在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位 和腐蚀电流密度				
试样	$E_{\text{corr}}/\text{mV}_{\text{SCE}}$		$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
	基材	焊缝	基材	焊缝
d 23 mm(无缝)	-159	—	10.2	—
d 23 mm(焊管)	-190	-184	24.87	28.40
d 25 mm(焊管)	-195	-186	36.70	39.89
d 40 mm(焊管)	-199	-192	39.90	44.20

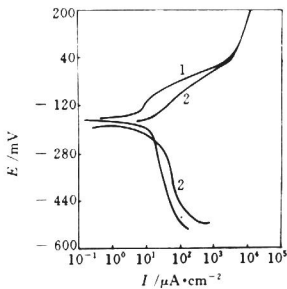


图 5 管材在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
(1)— d 23 mm 无缝管; (2)— d 23 mm 焊管

成分和硬度逐渐均匀化，并伴随着晶粒细化，晶界细化，如图 1 和表 2，3。

对近缝区，由与受焊接热循环作用，近缝区晶粗大，晶界宽化。表 7 是 d 40 mm 焊管近缝区晶界和晶粒内部的化学成分。在近缝区晶界上，Ni 含量比晶粒内部低且低于基材，P、Pb 含量高于晶内，与文献[4，5]中 Ni、Fe 含量低于晶内，P、Mn、Zn、Pb 含量高于晶内的结论一致；正是这些元素的偏聚，降低了晶界的熔点，从而引起晶界宽化。

表 7 d 40 mm 热影响区的化学成分(%)

元素	Ni	Fe	Mn	P	Pb	Cu
晶界	29.29	0.71	0.98	0.015	0.06	68.94
晶内	31.74	0.79	0.88	0.007	0.03	66.54

3.2 成分偏聚与耐蚀性的关系

一般情况下，材料组织的不均匀性，会产生微观的电化学不均匀性，形成腐蚀原电池，从而加速材料的腐蚀。对焊接接头而言，焊区尤其是近缝区，晶粒粗大，晶界宽化，且成分分布不均匀，因而构成了近缝区相对于基材的原电池，使得在整个焊接接头均发生明显的腐蚀情况下，近缝区的腐蚀速率高于基材。

随着拉制退火过程的进行，接头的组织逐渐均匀，成分偏聚减小，从而近缝区与基材的电化学不均匀性减小，接头腐蚀深度降低。

4 结论

(1) 从 d 40 mm、 d 25 mm 到 d 23 mm 成品焊管，焊接接头经拉制和退火过程，化学成分和组织渐趋均一化。

(2) 在 3.5%NaCl 和氯化铁盐酸溶液中，腐蚀速率随拉制退火过程而减少，成品焊管与无缝焊管的腐蚀速率基本相同。

(3) 在 3.5%NaCl 溶液中，焊管的腐蚀速率略高于无缝管，但均属腐蚀标准第二级，系均匀腐蚀；在氯化铁盐酸溶液中，焊管整体均发生明显的腐蚀，但近缝区的腐蚀速率高于基材。

参考文献

1 Al-Hajji J N, Rede M R. Corrosion, 1993, 49(10): 809.
2 Tuthill H A. Materials Performance, 1987, 26(8): 12.
3 Syrett B C, Roit R L. Materials Performance, 1983, 22 (2): 44.
4 Savage W F, Nippes E F, Miller T W. Welding Journal, 1976, 55(6): 165.
5 Savage W F, Nippes E F, Miller T W. Welding Journal, 1976, 55(7): 181.

(编辑 朱忠国)