

应力对低合金钢焊接接头相 电化学行为的影响

吴荫顺* 刘德宇 曹备 王凤丽
方智 张琳 张峥嵘 杨海

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系 北京 100083)

摘要 采用微区相电化学测试技术,测量和研究了16Mn钢焊接接头上不同热经历区在硝酸盐溶液中的微区相电化学行为(包括自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和极化曲线)以及外加载荷(应力)的影响。此外,还分别测量了各区中铁素体和珠光体的电化学行为,尤其是加载状态下的行为。结果表明,加载后各热经历区以及各区中铁素体和珠光体的自腐蚀电位均比未加载前负移,相应的自腐蚀电流密度增大,铁素体和珠光体之间电位差明显减小。加载后各热经历区中自腐蚀电位最负和次负的仍处在熔合线区和不完全正火区,从而成为焊接接头腐蚀电池中的率先腐蚀区。应力促进腐蚀并非是通过增大铁素体和珠光体之间的电位差,而是通过提高各微区相组织自身的电化学活性来实现的。

关键词 低合金钢,焊接接头,相电化学,应力,硝酸盐溶液

众所周知,焊接接头往往是钢制构件易遭破坏的薄弱部位^[1~3]。尤其是在各种应力作用下,应力腐蚀开裂(SCC)往往发生在焊接接头的熔合线或热影响区。通常认为,焊接过程中产生的加热-冷却循环影响到焊缝及其邻近基体金属的显微组织和表面组成;焊接接头易遭腐蚀和对SCC敏感是由于焊缝中含有杂质多、晶粒粗大和焊接缺陷之故。但它的腐蚀条件、腐蚀机理还不甚了解^[3]。

作者成功地建立了一种测量金属材料中单一的或混合的相组织或其他特定微区组织电化学行为的技术^[4,5],并用这种相电化学测量方法研究焊接接头上各不同热经历区和各区中铁素体、珠光体及混合组织的电化学行为。同样用这种方法还进一步研究了加载应力对焊接接头各热经历区和各区中相组织的电化学行为的影响。本文就此讨论了焊接接头的电化学行为与它对腐蚀及对应力腐蚀敏感性的相关性。

1 实验

1.1 材料与试样

试样材料为市售16Mn钢,化学成分为(wt %): C 0.16, Si 0.49, Mn 1.10, P 0.013, S

本文1998-12-23收到, 国家自然科学基金项目;同时获得腐蚀与防护国家重点实验室支持

* 通讯联系人

0.22, Fe 余量. V 型坡口 120° , 手工电弧焊. 线切割成 $60 \times 15 \times 10$ mm, 中间含焊缝. 经抛光的试样在 3 % HNO_3 -乙醇溶液中浸蚀, 在显微镜下可清晰地分辨出白色铁素体 (F) 和灰色珠光体 (P).

焊接接头按其各区域的不同热经历主要可划分为基体、热影响区、熔合线区和焊缝金属区. 而热影响区又可进一步划分为回火区、不完全正火区、正火区和过热区. 熔合线区位于热影响区和焊缝金属区之间. 为了仅仅显示出待研究的指定热经历区或相组织, 并将它们独立暴露于试验介质以进行电化学测量, 在长焦距显微镜 ($\times 250$) 下用微探针以某种涂料涂覆在试样表面的非研究部位, 制成相电化学测量的微区试样.

采用三点弯曲恒应变加载方式对尺寸 $60 \times 10 \times 4$ mm 的试样加载, 试样中部最大应力值为 $\sigma_{\max} = 437.5 \text{ MPa}^{[6]}$. 同样在长焦距显微镜下用涂料覆盖非研究部位, 而暴露出试样中部最大应力区的待研究热经历区或相组织.

1.2 试验溶液与装置

试验溶液为 60 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\% \text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液, 试验和测量在室温进行. 一种自制玻璃极化池用于腐蚀试验和电化学测量.

试验时, 将试样自然浸入试验溶液 15 min, 然后测量自腐蚀电位 E_{corr} 和动电位极化曲线. 扫描电位范围为 $E_{\text{corr}} - 250 \text{ mV}$ 到 $E_{\text{corr}} + 400 \text{ mV}$, 扫描速率 0.333 mV/s . 本文中电位均指相对饱和甘汞电极 (SCE) 而言.

2 结果与讨论

2.1 各热经历区在非加载状态的电化学行为

分别测量了焊接接头的 7 个不同热经历区在非加载状态下的极化曲线 (图 1).

相应各区的自腐蚀电位 E_{corr} (M) 和自腐蚀电流密度 i_{corr} (M) 示于表 1. 此处 E_{corr} (M) 和 i_{corr} (M) 专指各相关区域中铁素体和珠光体作为一个混合体系时的电化学参量.

结果表明, 各热经历区之间熔合线区的 E_{corr} (M) 最负, 相应的 i_{corr} (M) 也最小; 次负者为不完全正火区的 E_{corr} (M); 而焊缝金属区的最正. 整个焊接接头是一个多电极体系, 显然熔合线区和不完全正火区在这个多电极腐蚀电池中起阳极作用, 并将选择性地率先遭受腐蚀破

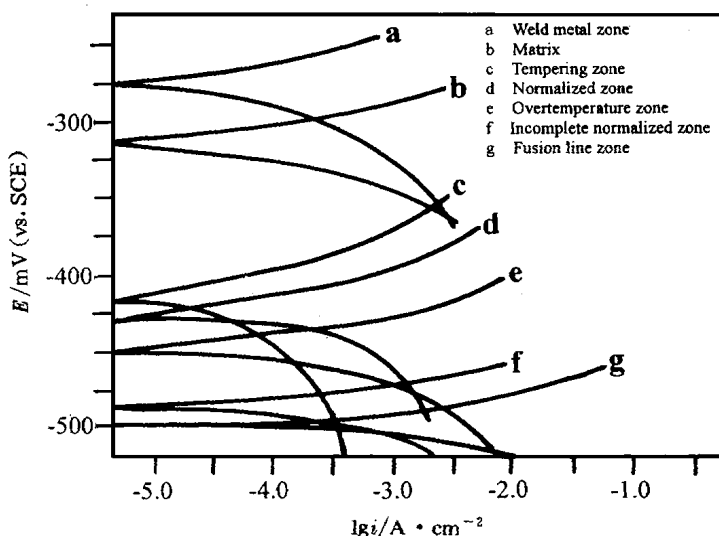


图 1 16Mn 钢焊接接头上 7 个不同热经历区在非加载状态下的极化曲线, 60 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\% \text{NH}_4\text{NO}_3$, 0.333 mV s^{-1}

Fig. 1 Polarization curves of seven various thermal history zones on weldment for low alloy steel 16Mn in 60 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\% \text{NH}_4\text{NO}_3$, 0.333 mV s^{-1}

坏^[4].

表 1 非加载状态下焊接接头 7 个不同热经历区中铁素体(F)、珠光体(P)及其混合组织(M)的 $E_{\text{corr}}/ \text{V}(\text{vs. SCE})$ 和 $i_{\text{corr}}/ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Tab.1 $E_{\text{corr}}/ \text{V}(\text{vs. SCE})$ and $i_{\text{corr}}/ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ of ferrite(F), pearlite(P) and their mixed structure(M) for seven thermal history zones on weldment under non-loading conditing

参数(相态)	焊缝区	熔合线	过热区	正火区	不完全正火区	回火区	基体
$E_{\text{corr}}(\text{F})/ \text{V}$	- 0.256	nil	- 0.301	- 0.391	- 0.480	- 0.411	- 0.309
$E_{\text{corr}}(\text{P})/ \text{V}$	- 0.298	nil	- 0.459	- 0.459	- 0.500	- 0.451	- 0.327
$E_{\text{corr}}(\text{M})/ \text{V}$	- 0.274	- 0.504	- 0.447	- 0.436	- 0.490	- 0.423	- 0.312
$i_{\text{corr}}(\text{F})/ \text{mA}$	0.402	nil	0.267	0.097	1.067	0.201	0.634
$i_{\text{corr}}(\text{P})/ \text{mA}$	3.185	nil	1.268	1.691	6.370	1.343	1.007
$i_{\text{corr}}(\text{M})/ \text{mA}$	0.673	4.735	0.968	0.824	3.567	0.759	0.710

2.2 各区相组织在非加载状态的电化学行为

分别测量了 6 个热经历区(由于技术原因熔合线区除外)中铁素体(F)和珠光体(P)在非加载状态下的电化学行为^[4].图 2 示例性地给出了回火区中铁素体、珠光体及其混合组织的极化曲线;各区相应的 E_{corr} 和 i_{corr} 示于表 1. 结果表明,在每一个热经历区中, $E_{\text{corr}}(\text{P})$ 都比 $E_{\text{corr}}(\text{F})$ 更负,混合组织者居其间. 因此熔合线区和不完全正火区中的珠光体组织在焊接接头腐蚀电池中应起阳极作用,并将选择性地优先遭受腐蚀. 作者在 16Mn 钢的原位腐蚀观察中发现^[5],腐蚀过程正是选择性地优先从珠光体发生,待珠光体被腐蚀后越过相界推向铁素体.

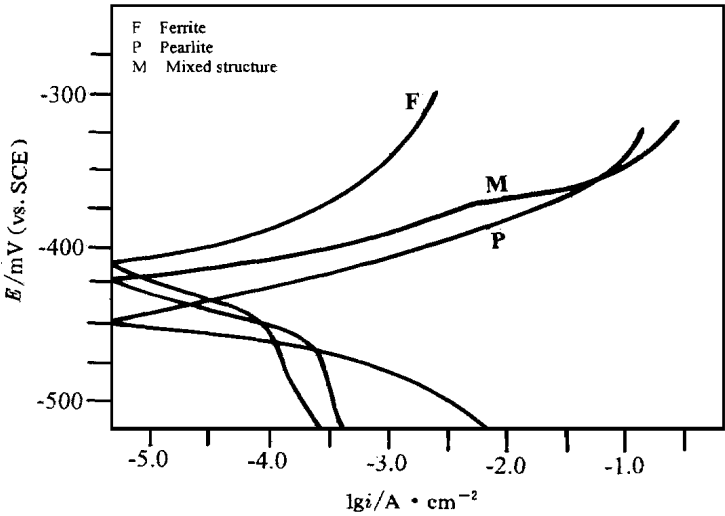


图 2 16Mn 钢焊接接头在非加载状态下回火区中铁素体、珠光体和混合组织的极化曲线,60 %Ca(NO₃)₂ + 3 %NH₄NO₃, 0.333 mV s⁻¹
Fig. 2 Polarization curves of ferrite(F), pearlite(P) and their mixed structure(M) in the tempering zone in 60 %Ca(NO₃)₂ + 3 %NH₄NO₃, 0.333 mV s⁻¹

2.3 各热经历区在加载状态的电化学行为

在三点弯曲加载条件下分别测量了焊接接头 7 个不同热经历区的极化曲线(图 3). 各区相应的 E_{corr} (M) 和 i_{corr} (M) 示于表 2. 结果表明, 与表 1 相比, 由于加载使焊接接头各区的 E_{corr} (M) 显著负移, 约达 20 ~ 200 mV; i_{corr} (M) 也显著增大. 总之, 加载使焊接接头各区的腐蚀活性和腐蚀速度显著增大. 且最负和次负的 E_{corr} (M) 仍是在熔合线区和不完全正火区, 从而使之成为焊接接头腐蚀电池中选择性腐蚀的优先腐蚀区, 也是最有可能引发应力腐蚀开裂的敏感部位.

2.4 各区相组织在加载状态的电化学行为

分别测量了焊接接头在加载条件下 6 个热经历区(由于技术原因熔合线区除外) 中铁素体 (F) 和珠光体 (P) 的电化学行为. 图 4 示例性地给出了回火区中相组织的极化曲线. 各区相应的 E_{corr} (F)、 E_{corr} (P) 和 i_{corr} (F)、 i_{corr} (P) 示于表 2.

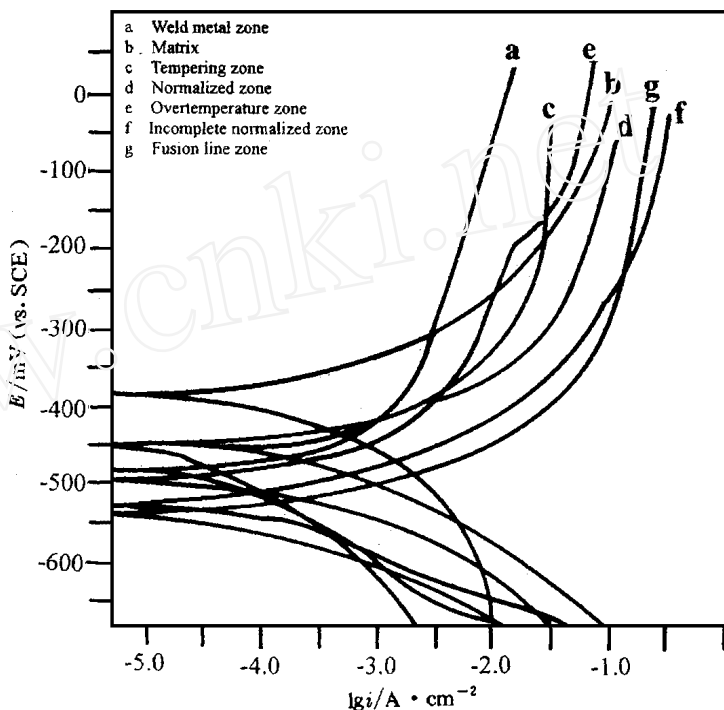


图 3 16Mn 钢焊接接头上 7 个不同热经历区在加载状态下的极化曲线, 60 %Ca(NO₃)₂ + 3 %NH₄NO₃, 0.333 mV · s⁻¹, σ_{max} = 437.5 MPa

Fig. 3 Polarization curves of seven various thermal history zones on weldment for low alloy steel 16Mn in 60 %Ca(NO₃)₂ + 3 %NH₄NO₃, 0.333 mV · s⁻¹, σ_{max} = 437.5 MPa

表 2 加载状态下焊接接头 7 个不同热经历区中铁素体 (F)、珠光体 (P) 及其混合组织 (M) 的 E_{corr} /V (vs. SCE) 和 i_{corr} /mA · cm⁻², σ_{max} = 437.5 MPa

Tab. 2 E_{corr} /V (vs. SCE) and i_{corr} /mA · cm⁻² of ferrite (F), pearlite (P) and their mixed structure (M) for seven thermal history zones on weldment under loading condition, σ_{max} = 437.5 MPa

参数 (相态)	焊缝区	熔合线	过热区	正火区	不完全正火区	回火区	基体
E_{corr} (F) / V	- 0.468	nil	- 0.471	- 0.452	- 0.520	- 0.451	- 0.379
E_{corr} (P) / V	- 0.505	nil	- 0.528	- 0.469	- 0.531	- 0.466	- 0.393
E_{corr} (M) / V	- 0.485	- 0.541	- 0.495	- 0.458	- 0.530	- 0.454	- 0.387
i_{corr} (F) / mA	1.007	nil	5.048	1.343	1.690	0.268	2.524
i_{corr} (P) / mA	8.020	nil	8.453	8.473	9.868	1.878	5.048
i_{corr} (M) / mA	4.504	8.745	5.302	4.907	5.567	1.073	3.752

相比较而言(见表 2 和表 1), 由于加载使各区的 E_{corr} (F) 和 E_{corr} (P) 显著负移, 加载状态不完全正火区的 E_{corr} (F) 和 E_{corr} (P) 在所有各区(除熔合线区外)中分别仍是最负的; 而相应最正的则是基体金属的 E_{corr} (F) 和 E_{corr} (P). 在每一个加载热经历区中, E_{corr} (P) 都比 E_{corr} (F) 更负, 无一例外. 而熔合线区的 E_{corr} (M) 比所有其他各区的 E_{corr} (M) 以及各区中的 E_{corr} (F) 和 E_{corr} (P) 都更负. 因此, 加载条件下的熔合线区和不完全正火区中珠光体组织在焊接接头腐蚀电池中将成为选择性腐蚀的先期腐蚀区和最可能引发应力腐蚀开裂的敏感部位.

3 结 论

(1) 与非加载状态相比, 加载应力的结果使 16Mn 钢焊接接头各热经历区及其中的铁素体、珠光体的自腐蚀电位明显负移; 相应的自腐蚀电流密度增大; 各区中铁素体和珠光体之间电位差显著减小; 各区中珠光体的自腐蚀电位均比铁素体负.

(2) 加载后各热经历区中自腐蚀电位最负和次负的仍是熔合线区和不完全正火区, 从而成为焊接接头腐蚀电池中选择性腐蚀的优先腐蚀区.

(3) 加载应力促进腐蚀并非通过增大铁素体和珠光体之间的电位差, 而是通过提高各微区相组织自身的电化学活性来实现的.

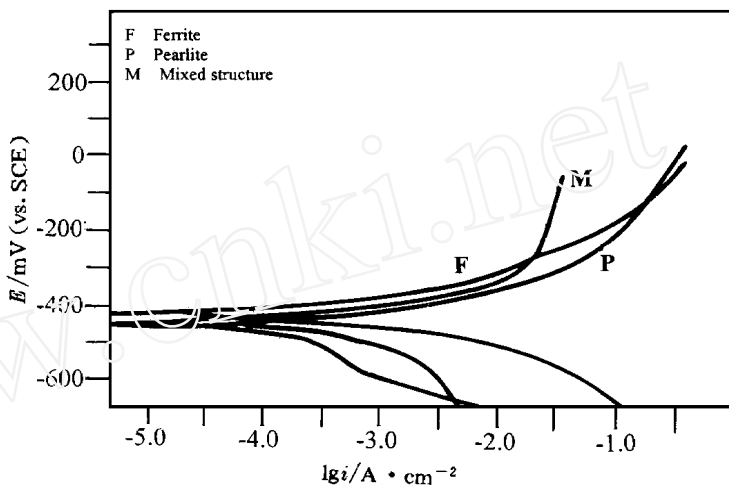


图 4 16Mn 钢焊接接头在加载条件下回火区中铁素体、珠光体和混合组织的极化曲线, 60 %Ca(NO₃)₂ + 3 %NH₄NO₃, 0.333 mV · s⁻¹, max = 437.5 MPa

Fig. 4 Polarization curves of ferrite(F), pearlite(P) and their mixed structure(M) in the tempering zone in 60 %Ca(NO₃)₂ + 3 %NH₄NO₃, 0.333 mV · s⁻¹, max = 437.5 MPa

Effect of Stress on Electrochemical Behaviour of Various Thermal History Zones and Different Phase Structures on the Weldment for Low Alloy Steel

Wu Yinshun Liu Deyu Cao Bei Wang Fengli

Fang Zhi Zhang Lin Zhang Zhengrong Yang Hai

(Univ. of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract The electrochemical behaviour of various thermal history zones on the weldment for steel 16Mn and also of the ferrite, pearlite in various zones was measured by use of a self-developed measuring technique for investigating the electrochemical behaviour of single and mixed phase structures in metal materials. Especially the effect of stress on this electrochemical behaviour was investigated. The results showed that by comparison with non-stress condition, the free corrosion potential of the various thermal history zones and of the ferrite, pearlite under stress condition was shifted in negative direction, correspondingly their free corrosion current density was increased, the free corrosion potential difference between ferrite and pearlite was decreased obviously.

After applying stress the negativest and the second negativest free corrosion potentials between various thermal history zones were still for the fusion line zone and the incomplete normally zone, which thereby were become the preferentially corroded locations on the weldment as a corrosion cell. The stress accelerated corrosion course that did act not through increasing free corrosion potential difference between ferrite and pearlite, but through enhancing the electrochemical activity of the relevant micro zone and/or phase structure.

Key words Low alloy steel, Weldment, Phase electrochemistry, Stress, Nitrate solution

References

- 1 ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, Formely Ninth Edition, Metal Handbook. Volume 13, Corrosion, USA, 1996:362 ~ 367
- 2 Gooch T G, Hart P H M. Paper 303, Corrosion/86, NACE, Houston, TX, USA, March 1986
- 3 小若正伦. 金属的腐蚀破坏与防蚀技术(袁宝林等译). 北京:化学工业出版社, 1988
- 4 Wu Y S et al. A Study of Electrochemical Behavior of Various Thermal History Zones and Different Phase Structures on the Weldment for Low Alloy Steel 16Mn in Nitrate Solution. ACTA Metallurgica Sinica (English Letters). 1998, 11(4):270 ~ 274
- 5 方智等. 用微电极研究 20 钢和 16Mn 钢微区相电化行为. 腐蚀科学与防护技术. 1996, 8(3):195 ~ 200
- 6 Rolfe S T, Barsom I M. Fracture and fatigue control in structures. Prentice - Hall, 1997