

1Cr 18Ni 9Ti不锈钢焊缝电化学 腐蚀机理的研究

孙可良 张经磊 郭公玉 侯保荣

(中国科学院海洋研究所)

提要 本文用电化学方法研究了1Cr 18Ni 9Ti不锈钢焊接处在海水中的电偶腐蚀行为。测量了焊缝区、热影响区和母材区之间的电位差和电偶电流。用金相显微镜分析了金相组织。讨论了焊接区金属腐蚀的机理。

一、试验方法

1. 焊接样板的制备。将厚5mm的1Cr 18Ni 9Ti不锈钢板截成宽75mm的钢带，一边两面倒角，将两条钢带氩弧焊成150mm宽的焊接样板，供做试验用。

2. 试验样板的制备。将焊接样板切成焊缝长为20mm的板块。取三块为一组，其中一块将焊缝区露出，另一块将热影响区¹⁾露出，最后一块将母材区部位露出，其它部位全用石腊-乳胶共熔液封闭。以上样板每块裸露面积为200mm²。

试样浸入介质前，用丙酮擦洗裸露面，除去油污保持清洁，置于干燥器内。

3. 试验条件与装置。取试验样板三块组成一个母材区、热影响区以及焊缝区的电偶

对，排列顺序为：A, B, C（以下简称A, B, C各区）；中间连接一单掷开关（如图1），用导线连接起来供测量时用。试验共为6组焊缝偶对。

试样在室温下浸泡在盛有10L新鲜海水敞口的玻璃缸中。

4. 焊缝样板各区腐蚀电位的测量。将数字电压表分别接入参比电极和A, B, C样板上，测量各区的腐蚀电位。

5. 焊缝样板电偶电流的测量。将电偶腐蚀计的测量线I, II分别接到试板A, B或C上以及连线L上，测量线III接到参比电极上，测量各区间的电偶电流。

6. 焊缝样板表面腐蚀状态的观察。试验自开始每次测量完毕，肉眼观察每组偶对样板表面记录板面光泽、颜色以及锈点出现等变化。

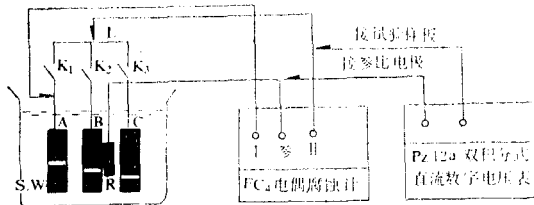


图1 焊缝各区电偶腐蚀测试装置

Fig.1 Arrangement of apparatus for measuring galvanic corrosion of welds

二、结果

1Cr 18Ni 9Ti 不锈钢焊接试样，大体分为母材区、热影响区以及熔敷区。从焊接部位各

1) 热影响区的划取，仅以肉眼视其表面膜因受热而改变颜色的位置部分。

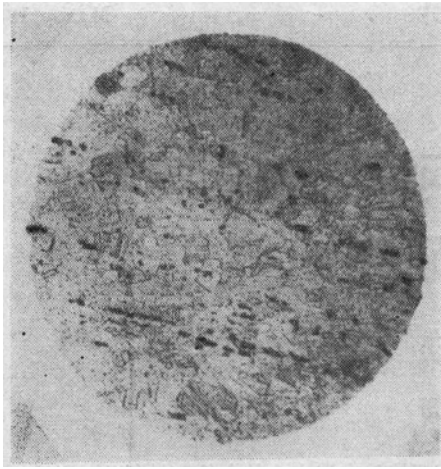


图2 母材区为均匀的奥氏体晶体 ($\times 300$)
Fig. 2 Parent material zone, Homogeneous austenite crystal ($\times 300$)

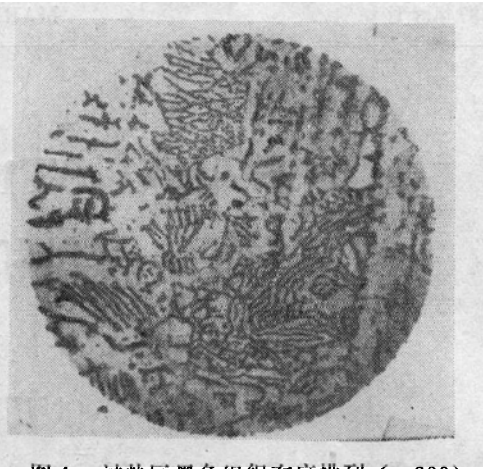


图4 过热区黑色组织有序排列 ($\times 300$)
Fig. 4 Over heat zone, Black structure arrange in order (3×00)

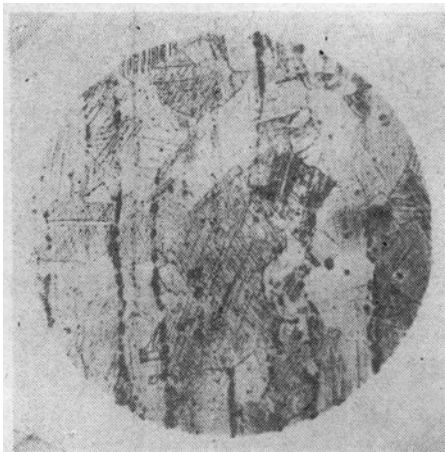


图3 热影响区晶粒有滑移线及孪晶 ($\times 300$)
Fig. 3 Heat affected zone, appear lüders line and twin in crystalline grain ($\times 300$)

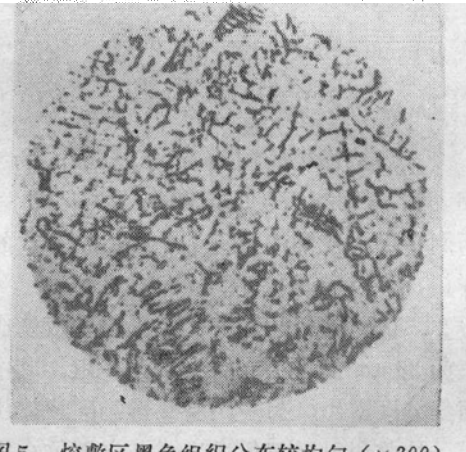


图5 熔敷区黑色组织分布较均匀 ($\times 300$)
Fig. 5 Filler material zone, black structure distribute more homogeneously ($\times 300$)

区的内部状态上看,有的试样个别部位并未焊透,有明显的缝隙;且各区之间的组织都有所改变。

A区为均匀的奥氏体晶体(图2)。

B区为晶界析出区有明显的滑移线(图3);粗晶区黑色组织为有序排列(图4)。C区基本上为均匀分布的黑色组织(图5)。

1Cr 18Ni 9Ti 不锈钢焊接试样,从三个区形成的电偶对来看,腐蚀状况较为复杂: C区部位比较容易腐蚀; B区部位容易腐蚀, A区部位有腐蚀现象。

1. 腐蚀发生在C区部位。所测偶对中有四组腐蚀发生在此区。以第三组为例各区腐蚀电位的变化如图6所示。由该区向其它区提供的电偶电流如图7所示。

2. 腐蚀发生在B区部位。所测偶对中各区腐蚀电位的变化如图8所示。由该区向其它区提供的电偶电流如图9所示。

3. 腐蚀发生在A区部位。所测偶对中各区腐蚀电位的变化以及由该区向其它区提供的电偶电流,同腐蚀发生在C区B区大体一致,其电位均在 -250mV 上下。所提供的保护电流

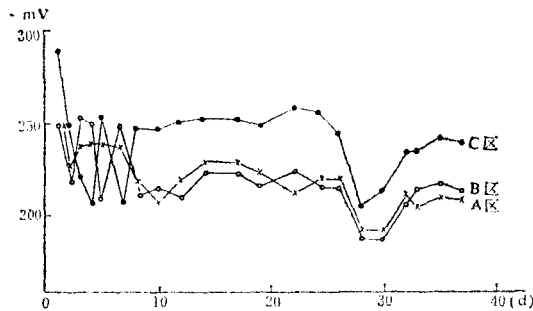


图 6 腐蚀发生在C区时电位随时间的变化曲线
Fig. 6 Potential-time curves when corrosion take place at C zone

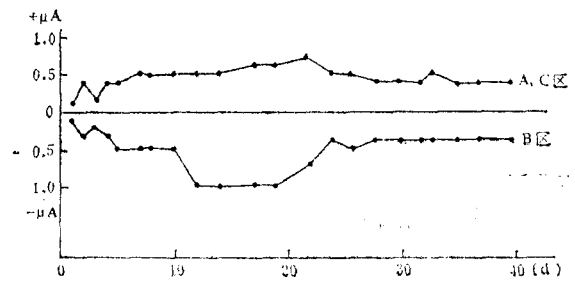


图 9 腐蚀发生在B区时腐蚀电流随时间的变化曲线
Fig. 9 Corrosion current-time curves when corrosion take place at B zone

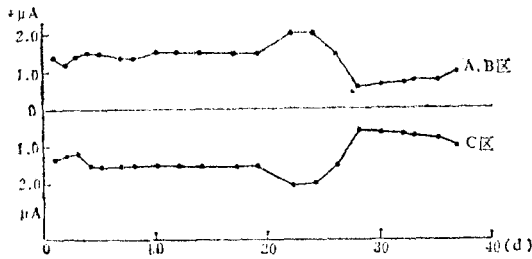


图 7 腐蚀发生在C区时腐蚀电流随时间的变化曲线
Fig. 7 Corrosion current-time curves when corrosion take place at C zone

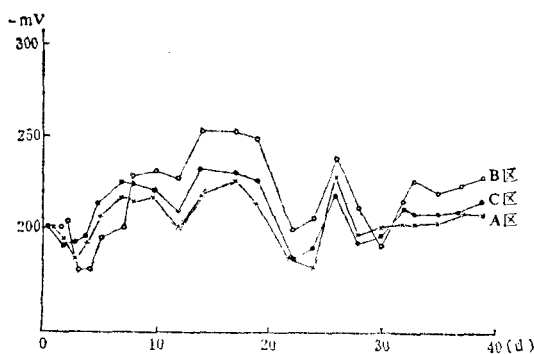


图 8 腐蚀发生在B区时电位随时间的变化曲线
Fig. 8 Potential-time curves when corrosion take place at B zone

稍大于C区与B区的保护电流。

4. 试验样板表面腐蚀状态的变化。试验开始时, 各区表面没有变化, 7—8天后电位最负区部位开始出现微小的褐色小点。随着时间的延长锈点锈物逐渐增多, 锈点面虽然逐渐增大, 但一般直径仅有1—2mm。锈蚀产物为黄褐色呈半球状覆盖在板面上, 而且轻触即碎, 附着力极差。六组试样中只有一组电位在母材区部位最负, 并很长时间无锈点出现, 在24天以后才出现锈点, 数天后锈点面积明显增大。腐蚀产物也呈黄褐色。所有试样未发生腐蚀的部位均较光亮。

三、讨 论

1. 电位的变化。各组偶对在试验开始时, 各区之间的电位变化比较复杂、不稳定或不规律, 至数天之后才逐渐稳定。随后在每组偶对中最负的区发生腐蚀。是在焊接时各区形成的表面膜不同, 可明显看出A, B, C各区的颜色不均匀。浸入海水中氯离子对各区膜的破坏和溶解氧可将膜修复^[3]。经过一段时间, 直到某区的表面膜受氯离子破坏无法修复时, 电位便向负向移动。因此, 在每组偶对电位的测量过程中, 哪一区的电位最负而且稳定, 则该区作为阳极而被腐蚀。

腐蚀点发生在C区时的偶对, 其电位如图

6所示。C区与A, B区之间的电位相差约200—250mv。其它几组的电位相差约150—230mv。其原因可能是试样表面状态不同而造成的。

2. 焊缝试样电偶电流的变化。试样电位最负区作为阳极向其它区输送保护电流而本身被腐蚀^[1]。当试样最初浸入介质时偶对中各区间位的电位发生变化, 它们之间的电偶电流也发生变化。电偶中最负区一旦形成蚀点, 腐蚀电流大部由此区向其它区(包括蚀点所在区未腐蚀部分)提供保护电流。所提供的保护电流密度约为0.5—1.0 μ A/cm²。从试样表面状态的观察中得知, 提供电流较多者其本身腐蚀的程度也严重。

3. 1Cr18Ni9Ti不锈钢焊接后表面变化很大, 熔化部位与受热部位都有变化, 使原来的膜受到破坏并混有杂质, 对于氯离子侵袭的抵抗能力也不同。在外海挂片试验中发现焊接部位首先被腐蚀, 直至穿孔。经酸洗与不经酸洗的同样焊接样板, 对于抗氯离子侵袭的能力也不同。酸洗者在空气中经过再纯化, 各区的表面膜较为均匀。不酸洗者因为焊接时表面膜损坏或粘附杂质, 抗氯离子能力差, 从而常作为阳极区首先遭受腐蚀。

4. 表面膜与不锈钢晶间腐蚀的关系。不锈钢纯化膜是一层保护膜, 起着保护内部不再遭受腐蚀的作用。表面膜受氯离子破坏而无法修复时, 裸露的晶间缝隙发生腐蚀。加上焊接

时碳化物的析出以及金属内部残留的应力使金属抗腐蚀性能减弱, 加快了金属的腐蚀^[2]。从焊接后的各区来看, 母材区(如图2)为均匀的奥氏体晶体; 在热影响区, 晶界析出区(图3), 奥氏体晶粒上有明显的滑移线及孪晶; 在粗晶区(图4)黑色组织为有序排列; 熔敷区(图5)基本上为均匀分布的黑色组织。当表面膜受到破坏后, 组织结构的变化和内应力的产生, 都是引起腐蚀的原因。另外, 蚀点发生在电位较负的阳极区, 氯离子沿晶间继续向里渗入, 破坏了原来的晶间结构, 使金属不断释放电子而溶解。此处, 腐蚀表面虽然不太增大, 但向纵深穿透力却很强。因此, 电偶电流不断地产生, 而使金属遭受局部腐蚀, 直至穿孔^[4]。

5. 1Cr18Ni9Ti不锈钢焊接时, 由于工艺或其他缘故造成的缺陷也很多, 象夹杂物、气孔以及未焊透的缝隙在试验过程中容易发生腐蚀, 并继续沿缝隙向内延伸形成缝隙腐蚀。

参 考 文 献

- [1] 侯保荣、张经磊, 1980. 钢材在潮差区和全浸区的腐蚀行为。海洋科学4:16—19。
- [2] 吴光佑等, 1965. 阴极保护的原理及应用。机械工业出版社, 第41页。
- [3] Morris, Cohen., 1976. *Corrosion* 32 (12):461。
- [4] Asphahani, A.I., 1980. *Materials performance* 19 (11):9。

THE STUDIES OF ELECTROCHEMICAL CORROSION MECHANISM OF 1Cr18Ni 9Ti STAINLESS STEEL WELDS

Sun Keliang, Zhang Jinglei,
Guo Gongyu and Hou Baorong
(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

The galvanic corrosion behavior of 1Cr18Ni9Ti stainless steel welds in sea water has been studied by electrochemical method. The potential difference and galvanic couple current are measured for the filler material (FM), heat affected zone (HAZ), and parent metal (PM). Metallographic structures of FM, HAZ and PM zone are examined visually by microscope. The corrosion mechanism of the metals in welded zone are discussed.