

B10 铜镍环焊接热影响区失效分析

李海川¹ 杨红燕² 汪殿龙¹ 梁志敏¹

(1.河北科技大学 材料科学与工程学院,石家庄 050018; 2.中船黄埔文冲船舶有限公司,广州 510715)

摘要 采用金相显微镜、电子探针显微分析及电化学试验等方法,研究了某船舶管路中 B10 铜镍环腐蚀失效的原因。结果表明,焊缝和热影响区成分存在较大差异,导致其电极电位差很大,在海水作用下,热影响区与焊缝相邻区域发生电偶腐蚀,电极电位低的热影响区被腐蚀减薄;热影响区晶粒由于受到焊接热循环作用而发生再结晶,晶粒尺寸长大明显,该区域粗大晶粒组织的晶界成为腐蚀的优先通道,造成整个晶粒的脱落,加速了腐蚀过程;热影响区存在典型的晶间腐蚀形貌。该 B10 铜镍环腐蚀失效过程是电偶腐蚀和晶间腐蚀综合作用的结果。

关键词: B10 铜镍环 腐蚀失效 电偶腐蚀 晶间腐蚀

中图分类号: TG442

0 前言

B10 铜镍合金因其突出的抗氧化、耐腐蚀能力和抗海水冲刷能力,较好的弹性、强度、塑性,易于冷热加工,易于焊接,因而在海洋工程的管路系统中应用十分广泛,是国内外公认的耐海水腐蚀性能优良的合金^[1-4]。随着人们对冷却效率要求的提高,虽然铜镍合金的耐海水腐蚀性能良好,但在使用过程中,该合金还是难以避免会发生严重的腐蚀甚至早期泄漏。

Okpo O. Ekerenam 等人^[5]采用电化学技术研究了三种制造商生产的不同使用寿命的 90Cu-10Ni 管在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液的电化学行为和腐蚀产物膜的产生过程。结果表明,腐蚀电流密度随着浸泡时间的增加显著减少,且浸泡过程中管材表面形成双层膜,内部的致密氧化膜会提高管材的耐腐蚀性,Ni 元素会富集在管材的表面膜上,但会随着浸泡时间增加逐渐减少,而在内部膜中相当稳定。刘天娇等人^[6]在室内模拟海水全浸腐蚀试验,采用失重法、电化学阻抗谱 (EIS) 技术分析 B10 铜镍合金在海水腐蚀中的腐蚀速率随腐蚀时间的变化规律。结果表明,氧化膜的生成与破坏使得合金在海水中的瞬态腐蚀速率呈先减小后增大的趋势,腐蚀产物包含碱式氯化铜 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) 和氧化亚铜 (Cu_2O),腐蚀由点蚀开始,逐渐经历了晶间腐蚀→剥蚀。针对 B10 铜镍合金材料耐腐蚀的研究较多,但是对其管材焊接接头腐蚀问题的研究较少。

文中从失效的 B10 铜镍环接头附近取样,该失效

铜镍环在服役早期沿热影响区发生腐蚀破坏,其他区域状态良好,通过对接头的金相显微分析、电子探针成分分析和电化学测试,寻找导致其腐蚀破坏的原因。

1 试验方法

试验材料由 $\phi 110 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ B10 铜镍环 TIG 焊接而成,焊接材料为 B30 焊丝,表 1 为 B10 铜镍环的合金成分表和 ASTM 标准对 B10 铜镍合金的成分要求,可以发现该失效铜镍环合金成分符合 ASTM 标准。表 2 为 B30 焊丝成分表。图 1 为该失效铜镍环的宏观形貌,可以看出,热影响区发生优先腐蚀,说明腐蚀破坏与热影响区和焊缝有很大关系。

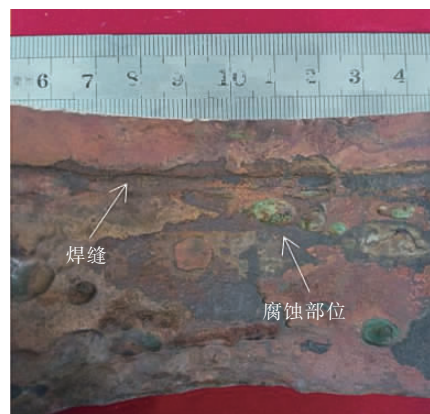


图 1 腐蚀破坏件

用线切割切取金相试样,磨样并抛光后用配比为氯化铁:盐酸:乙醇=5 g:2 mL:96 mL 的腐蚀剂对表面进行腐蚀,然后在蔡司显微镜下对其金相组织进行观察。

采用日本岛津设计制造的 EPMA1720 电子探针对

收稿日期: 2018-04-16

金相试样表面进行成分分析。试验中分别对热影响区区域和焊缝区域进行全元素分析,分析同种元素在热影响区和焊缝中的含量差异。

分别在铜镍环的焊缝和热影响区处用线切割切取电化学试样,将试样加工成 10 mm×10 mm×3 mm 方块,试样背面焊接铜导线,用环氧树脂密封于 $\phi 25$ mm,长 15 mm 的 PVC 管中,工作面积为 1 cm²。试验前,试样

经 80 号、400 号、800 号、1 200 号水磨砂纸逐级打磨,并用无水乙醇洗净。电化学极化曲线测试采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为石墨电极,电解液为 3.5% NaCl 溶液,采用 PS-268A 型电化学测试系统。测量试样的极化曲线时,扫描速率为 1 mV/s。

表 1 B10 铜镍环化学成分(质量分数,%)

类别	Ni	Fe	Mn	Zn	S	Pb	C	P	Cu
试样	10.3	1.46	0.83	0.008	0.001	0.001	0.03	0.005	余量
ASTM	9.0~11.0	1.0~1.8	≤1.0	≤0.5	≤0.02	≤0.02	≤0.05	≤0.02	余量

表 2 B30 焊丝化学成分(质量分数,%)

Ni	Fe	Mn	Zn	S	Pb	C	P	Cu
30.52	0.57	0.84	0.002	0.001	0.005 4	0.01	0.003 6	余量

2 试验结果与分析

2.1 金相观察结果

铜镍环焊接接头组织可分为母材区、热影响区、部分熔化区和焊缝四个区域,各区域显微组织金相照片如图 2~5 所示。图 2 为母材金相照片,母材区域的晶粒为典型的轧制态组织,铸态树枝晶偏析组织完全消失,表现为典型的 α 单相再结晶组织,晶粒结构为长条状,沿着轧制方向变长。图 3 为热影响区显微组织图,热影响区晶粒由于受到焊接热循环作用而发生再结晶,晶粒尺寸长大明显,且形状不再是纤维状,与母材的轧制态组织差别明显。进一步放大观察,可以看出热影响区存在典型的晶间腐蚀形貌,腐蚀路径基本沿着晶界。

图 4 为部分熔化区显微组织图,左侧焊缝柱状枝晶定向生长明显,而右侧热影响区的晶粒为块状的再

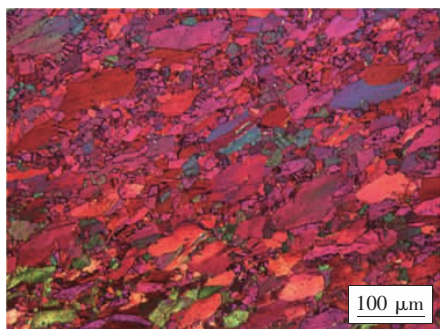
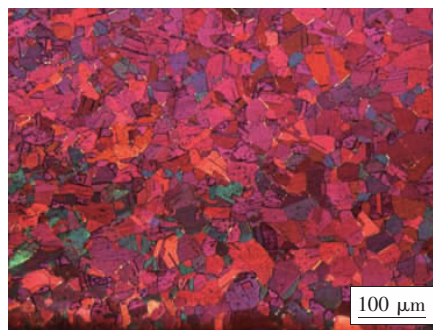
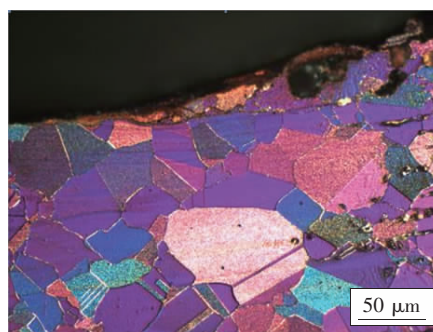


图 2 母材显微组织



(a) 低倍照片



(b) 高倍照片

图 3 热影响区显微组织

结晶组织,晶粒尺寸达到 100 μm 左右。图 5 为焊缝显微组织图,组织表现为典型的树枝状结晶组织,一次枝晶较为粗大,且出现一次枝晶分支和淹没的现象。将金相组织放大后,可以发现第二相呈不连续的网状分布^[7]。从金相组织图中可以看出,焊缝组织十分粗大。

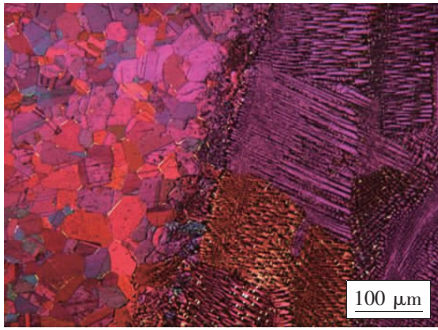


图4 部分熔化区显微组织

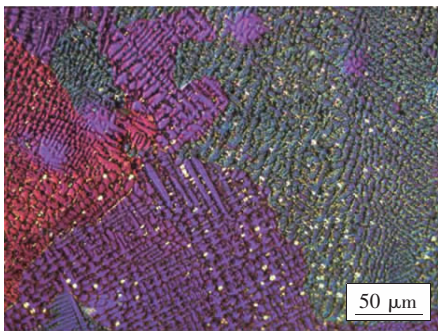


图5 焊缝显微组织

2.2 电子探针试验结果

如图6,7所示,选取热影响区和焊缝区域进行电子探针成分分析,成分分析点分别为A,B点。扫描结果显示热影响区区域Cu, Ni, Mn, Fe质量分数分别为86.64%, 10.85%, 0.94%, 1.57%。焊缝区域Cu, Ni, Mn, Fe质量分数分别为67.17%, 31.08%, 0.98%, 0.77%。分析可知,焊缝中Ni含量为30%左右,热影响区的Ni含量仅为10%,而Ni元素含量的增加有助于提高电极电位和耐腐蚀性。

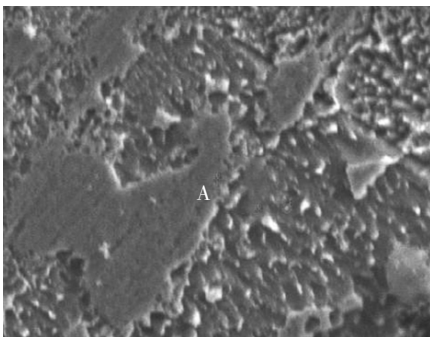


图6 热影响区扫描点二次电子像

2.3 电化学试验结果

分别对铜镍环腐蚀失效处的焊缝和热影响区做电化学试验。焊缝和热影响区试样在NaCl溶液中测得的极化曲线如图8、图9所示。从图中可以看出,焊缝

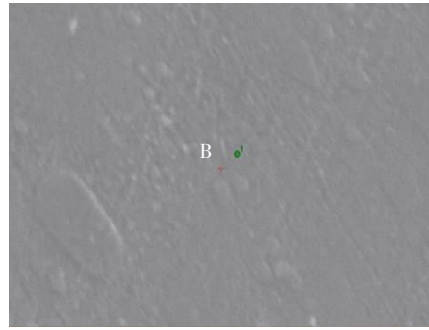


图7 焊缝扫描点二次电子像

处试样的自腐蚀电位为0.936 V,热影响区处试样的自腐蚀电位为-0.394 V,焊缝处试样的自腐蚀电位远高于热影响区处,所以焊缝区域耐腐蚀性能高于热影响区区域。同时,由于焊缝和热影响区存在电极电位的差异,产生电位差,热影响区区域作为阳极,焊缝区域作为阴极,在热影响区区域发生氧化反应而被腐蚀溶解,在焊缝区域发生还原反应而被保护。这一点从金相显微组织中可以看到,热影响区腐蚀减薄最明显。

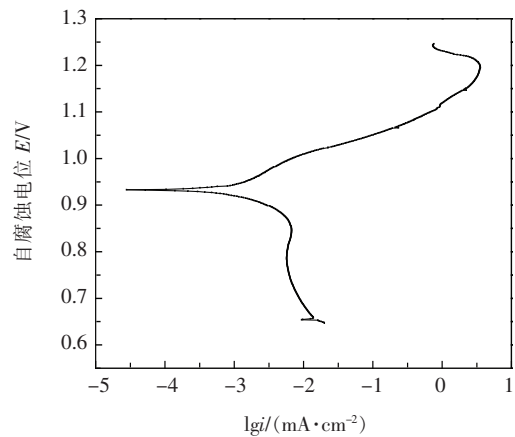


图8 焊缝的极化曲线

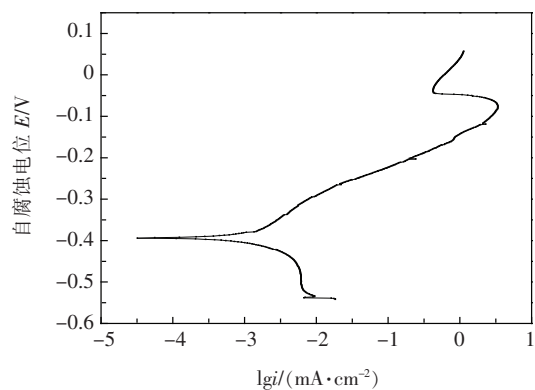


图9 热影响区的极化曲线

3 结论

(1) 焊缝和热影响区成分存在较大差异,导致其电极电位差很大,在海水作用下,热影响区与焊缝相邻区域发生电偶腐蚀,电极电位低的热影响区部分被腐蚀减薄。

(2) 焊接过程中热输入过大,尤其是采用熔化焊时,热影响区粗大晶粒组织的晶界成为腐蚀的优先通道,造成整个晶粒的脱落,加速了腐蚀过程。

(3) 热影响区存在典型的晶间腐蚀形貌,腐蚀路径基本沿着晶界。

参考文献

- [1] 陈海燕,朱有兰. B10 铜镍合金在 NaCl 溶液中腐蚀行为的研究 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(8): 404-407.
- [2] 杜娟. TUP 紫铜及 B10 铜镍合金流动海水冲刷腐蚀行为 [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学博士学位论文, 2007.
- [3] Domiaty A EI, Alhajji J N. The susceptibility of 90Cu-10Ni alloy to stress corrosion cracking in seawater polluted by sulfide ions [J]. Journal of Materials Engineering & Engineering, 1997, 6(4): 534-544.
- [4] 林岳耘,徐杰,赵月红. 国产 B10 铜镍合金海水腐蚀行为研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 11(1): 258-266.
- [5] Okpo O Ekerenam, Aili Ma, Yugui Zheng, et al. Electrochemical behavior of three 90Cu-10Ni tubes from different manufacturers after immersion in 3.5% NaCl solution [J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2017, 26(4): 1701-1716.
- [6] 刘天娇,陈惠鹏,张卫方,等. B10 铜镍合金海水加速腐蚀行为 [J]. 材料工程, 2017, 45(5): 31-37.
- [7] 童庆坤,郭宏,郭明星,等. 微量 Zr/B/Ti 对 C71500 合金铸态组织和力学性能的影响 [J]. 有色金属工程, 2011, 63(1): 5-10.

作者简介: 李海川,1993 年出生,硕士研究生。主要从事铜镍合金焊接工艺和组织性能的研究。

E2507N 高氮奥氏体不锈钢药芯焊丝焊接工艺性

明珠¹ 王克鸿¹ 王伟²

(1.南京理工大学材料科学与工程学院,南京 210094; 2.中国兵器科学院宁波分院,浙江 宁波 315103)

摘要 E2507N 药芯焊丝是基于成分匹配原则针对含氮量 0.65%~0.7% 的奥氏体不锈钢焊接开发的特种焊丝,为保证该焊丝的应用效果,需要对其焊接工艺性进行分析。为此,分析了该特种焊丝的电弧稳定性、熔滴过渡和烟尘排放率。引入熔滴短路周期变异系数 $\varepsilon(T_c)$ 作为反映焊接过程稳定性的指标,通过对试验结果的分析,发现当焊接参数为 21 V/190 A 时,E2507N 焊丝焊接过程最为稳定。试验结果还表明,即使在纯 CO₂ 保护下,E2507N 高氮不锈钢药芯焊丝熔滴过渡频率仍然较高,达到 120 滴/秒,飞溅较少;烟尘排放率为 621 mg/min,烟尘发尘率较小,对环境的影响较小,属于环境友好型焊接材料。

关键词: 高氮奥氏体不锈钢药芯焊丝 焊接稳定性 飞溅 烟尘

中图分类号: TG422.3

0 前言

高氮奥氏体不锈钢是含氮量在 0.4% 以上,用氮元

素代替昂贵的镍元素作为奥氏体化元素的新型钢种^[1],由于其特有的成本优势,近些年许多学者对高氮钢研制及应用进行了进一步深入研究,发现其具有良好的力学性能和耐腐蚀性能,在生物医药、海洋平台、大型设备等各个领域得到推广和应用^[2]。尤其值得一

收稿日期: 2018-01-21