

00Cr16Sn 超纯铁素体不锈钢焊接接头腐蚀性能

张 蕾¹, 王文先¹, 闫志峰¹, 王志斌², 张心保²

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 山西太钢不锈钢股份有限公司, 太原 030003)

摘 要: 采用脉冲钨极氩弧焊工艺, 对含锡超纯铁素体不锈钢母材和焊缝的腐蚀性能进行研究. 结果表明, 焊缝能够获得与母材相当的耐腐蚀性能. 含锡超纯铁素体不锈钢通过添加双稳定元素 Ti 和 Nb, 形成第二相 Ti(C, N) 和 Nb(C, N), 即使在焊接热循环的作用下, 未溶解的 Ti(C, N) 和 Nb(C, N) 仍然起到细化铁素体晶粒和第二相强化的作用; 添加微合金元素 Sn, 使得冷轧态的母材和焊接接头的耐腐蚀性能均得以提高, 并且在焊接接头组织中的锡与 Ti(C, N) 和 Nb(C, N) 在晶界形成偏聚的竞争机制, 从而得到耐腐蚀性能与母材相当的焊缝组织.

关键词: 超纯铁素体不锈钢; 焊接接头; 腐蚀性能; 微合金化

中图分类号: TG 113.25, TG 444 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)08-0109-04

0 序 言

含锡超纯铁素体不锈钢 00Cr16Sn 是一种中铬铁素体不锈钢, 在间隙元素 C, N 元素含量极低的基础上 ($C + N \leq 0.015\%$), 添加微量 Sn 元素, 使得中低铬含量的铁素体不锈钢能够获得与中、高含铬量相当的不锈钢的耐腐蚀性能. Sn 元素熔点比铅低 ($232\text{ }^{\circ}\text{C}$), 无毒、抗腐蚀性能优异, 是一种环境友好型元素.

刘静等人^[1]研究表明钢中的 C, N 元素含量降低到 0.015% 以下, 钢的各种性能会有明显改善; 并且双稳定化钛和铌的效果最好, 在等轴晶比例相当的情况下可获得更细小的晶粒, 使得冷轧态组织更加细小均匀, 同时微合金化可以明显减小焊接 HAZ 区的大小. Pardo 等人^[2]研究表明 Sn 元素抑制点蚀的形核, 并指出 AISI314 不锈钢中添加微量 Sn 元素, 分别在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及硫酸溶液浓度为 30% 的条件下进行电化学腐蚀试验, 材料表面形成 Sn^{4+} , 能够有效的增加材料的耐腐蚀性能. 其机理与材料中同时添加 Cu 和 Sn 元素的一致. 添加 Nb

和 Ti 元素进行双稳定化处理, 提高凝固组织中等轴细晶组织的比例, 细化晶粒^[3]. 微合金元素的添加显著提高了含锡超纯铁素体不锈钢的力学性能和耐腐蚀性能.

高成型性经济型含锡铁素体不锈钢, 通过添加微量元素 Sn 提高材料的耐腐蚀性能, 并且在焊接热循环作用下, 焊接接头中的锡与 Ti(C, N) 和 Nb(C, N) 在晶界形成竞争偏聚, 得到耐腐蚀性能与母材相当的焊缝组织. 鉴于此类新型钢种, 制定合理的含锡铁素体不锈钢的焊接工艺, 研究其力学性能和耐腐蚀性能对未来的开发利用以及生产实践都具有十分重要的意义^[4]. 文中通过脉冲 TIG 焊接工艺, 对 00Cr16Sn 不锈钢母材和焊接接头分别进行腐蚀性试验. 对影响 00Cr16Sn 铁素体不锈钢腐蚀性能因素进行了分析.

1 试验方法

试验采用冷轧 00Cr16Sn 1.2 mm 厚铁素体不锈钢. 材料的化学成分见表 1.

表 1 含锡铁素体不锈钢的化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of materials

	Ti	Sn	P	Si	Nb	C	N	Mn	Cr	S	Fe
00Cr16Sn	0.15	0.32	0.009	0.32	0.14	0.004	0.011	0.06	16.57	0.002	余量

试验采用自动脉冲钨极氩弧焊工艺, 单面焊双

面成形, 焊接工艺参数见表 2. 焊后对脉冲 TIG 焊接接头与母材的腐蚀性能进行比较.

表 2 焊接工艺参数
Table 2 Welding parameters

材料	工艺	电流 I/A	电压 U/V	频率 F/Hz	焊接速度 $v/(mm \cdot s^{-1})$	热量 $Q/(J \cdot mm^{-1})$
00Cr16Sn	脉冲 TIG	50	12	35	5.85	77.95

注:脉冲 TIG 焊的热效率 $\eta = 0.76$.

采用光学显微镜、扫描电镜对 00Cr16Sn 铁素体不锈钢焊接接头进行金相组织形貌观察及分析;并通过电化学腐蚀试验、晶间腐蚀试验,分析焊接接头耐腐蚀能力.

2 试验结果及分析

2.1 母材显微组织

00Cr16Sn 铁素体不锈钢母材显微组织如图 1 所示,基体组织均为细小致密的铁素体等轴晶,晶粒尺寸大约为 $20 \mu m$.

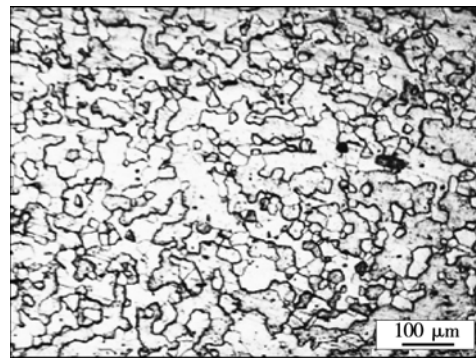


图 1 含锡超纯铁素体不锈钢母材显微组织

Fig. 1 Micro-morphology of ultra-pure ferritic stainless steel with Sn

2.2 焊接接头显微组织

在单面焊双面成形的情况下,采用合适的焊接工艺,对焊接接头表面进行宏观观察,焊接纹路整齐,外观平整,焊缝外观没有明显的裂纹、咬边、下榻等缺陷. 焊接接头的显微组织形貌如图 2 所示.

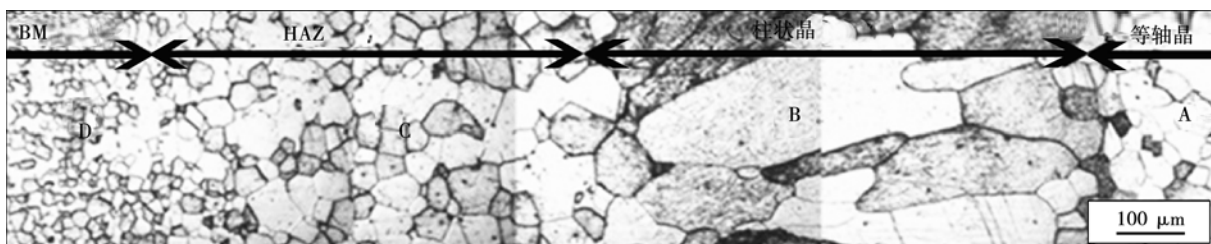


图 2 00Cr16Sn 铁素体不锈钢焊接接头显微组织

Fig. 2 Microstructure of 00Cr16Sn ferritic stainless steel welding joint

从图 2 可以看出,含锡超纯铁素体不锈钢焊接接头从右起依次由焊缝中心的等轴晶区(A)、熔合区(B)和热影响区(HAZ)组织(C)组成. 焊缝组织致密,呈典型的铸态组织. D 区为母材的金相组织.

TIG 焊焊接温度相对较低、冷却速度慢,使焊缝中心的过冷度较小,形核率低,焊缝处晶粒发生再结晶及长大的程度不高;在整个焊缝组织中,由于晶粒取向不同导致材料在各方向导热能力各异,致使晶粒长大呈不均匀状态. A 区等轴晶区:焊缝中央温度梯度较小^[5],使焊缝中心区形成细小的等轴晶. B 区熔合区:由于薄板焊接时散热较快,在熔合区焊缝金属晶粒与母材晶粒联晶生长,沿垂直于焊接熔池切线向内长大成为较粗大的柱状晶粒,其生长方向指向焊缝中心,与散热方向相反. C 区热影响区:铁素体单相组织在焊接热循环的作用下,晶粒明显长大.

对焊接接头区进行成分扫描,Sn, Fe, Cr 三种元

素分布峰值出现的位置接近,产生共聚现象. 另外, Sn 元素除了与铁、铬有相对应的峰值以外,在两个峰之间还出现了许多小峰,小峰之间的距离与晶粒大小有差异,说明锡在晶界处发生的偏聚较轻微,及焊接热循环的扩散过程对锡向第二相界面、晶界处聚集有一定影响作用.

上述现象的发生与锡在铁中的固溶度有关. 锡在 α -Fe 中的固溶度要比在 γ -Fe 中小,且 Sn 原子直径与 Fe 原子直径差异较大,为降低在固溶体中的畸变能,微量锡存在时必然在晶界和表面发生偏聚. 但是由于 Ti 和 Nb 元素的碳氮化合物在晶界与锡产生位置竞争关系,使得在晶界锡含量不足以对材料的塑性和韧性产生消极影响,并且锡在晶界有轻微偏聚,增加了材料的抗腐蚀性能. 焊缝中析出相的数量极少,这是由于焊缝中心的组织凝固时间短,第二相还来不及析出,完全固溶在基体中. 析出相在焊缝中主要起固溶强化作用. 根据固溶强化增量的

公式^[6] $K_{0.2m} = K_m [M]$ (K_m 为比例系数, C, N 的 K_m 推荐值为 4 570, M 为处于固溶态的元素的质量分数), 可以得出文中材料中 (C + N) 的固溶强化为 68.55 MPa.

在铁素体不锈钢中加入 Ti, Nb 双稳定化元素以及 Sn 等抗氧化元素微量合金元素, 形成沉淀物 (氮化物、碳化物、碳氮化物), 产生强烈的细化晶粒及沉淀强化的作用. 它们在焊接热循环中发生长大、溶解、再沉淀. 在焊接后沉淀物仅有的变化是热影响区处粒子稍有长大. 在焊接过程中高温热循环条件下 (大于 1 300 °C), Nb(C, N), Ti(C, N) 细小颗粒都发生溶解, 削弱甚至丧失了铁素体晶界迁移的有效钉扎, 难以阻止铁素体晶粒长大, 只有 TiN, TiC 不溶解.

2.3 焊接接头的耐腐蚀性能

2.3.1 焊接接头的电化学腐蚀

分别取母材与焊缝试样, 按照国家标准 GB/T24196—2009/ISO17475:2005《金属和合金的腐蚀·电化学试验方法恒电位和动电位极化测量导则》, 进行电化学腐蚀试验. 试验结果如表 3 所示. 母材自腐蚀电位大于脉冲 TIG 焊接接头, 分别为 -0.036 6 V 和 -0.303 左右. 最小自腐蚀电流 I_{corr} 和钝化电流 I_p 的规律性是一致的, 其由小到大的顺序为母材小于脉冲 TIG 焊缝.

表 3 电化学试验结果数据

Table 3 Results of electrochemical corrosion

	自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	自腐蚀电流 $i_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
母材	-0.036 6	0.143
脉冲 TIG	-0.228 0	0.552

最小自腐蚀电流表示试样在溶液中的抗腐蚀能力, 自腐蚀电流越小材料表面抗腐蚀能力越强. 钝化电流是在形成钝化膜后的腐蚀电流, 表示试样较长期的抗腐蚀能力. 钝化电流越小, 材料表面抗腐蚀能力越强. 在 3.5% NaCl 溶液中, 母材及焊缝的抗腐蚀能力由大到小的顺序为母材 > 脉冲 TIG 焊缝.

研究表明, Ti 元素的添加有利于不锈钢表面 Cr 元素的富集度. 因此母材显示出较好的耐腐蚀性能. 然而通过焊接热循环, 焊缝的元素有一定量的烧损, 从而抗腐蚀能力略有下降. 并且焊缝的显微组织与化学成分不均匀、晶粒尺寸不同, 影响了表面钝化膜的形成条件. 组织越均匀、晶粒尺寸越小越容易形成致密的钝化膜, 腐蚀介质的离子就越不容易穿过钝化膜, 抗腐蚀能力就越好^[7]. 氯离子 (Cl^-)

的存在会大大加速不锈钢的腐蚀速度. 其主要原因是 Cl^- 穿透力强, 容易透过钝化膜内极小的孔隙, 使钝化膜的结构发生变化. 另外, Cl^- 和氧铬酸离子竞争金属表面上的吸附点, 甚至可取代已吸附的钝化离子, 使电极表面的这些区域成为活性点, 改变了钝化膜的溶解机制, 导致钝化膜减薄, 并使不锈钢表面膜的保护性能降低^[8]. 从而出现图 3 所示的阳极曲线钝化区较短的走向.

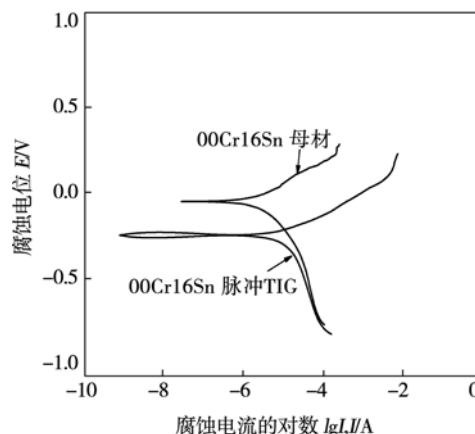


图 3 含锡铁素体不锈钢焊接接头电化学曲线

Fig. 3 Electrochemical corrosion curves in 3.5% NaCl of ferritic stainless steel welding joint with Sn

2.3.2 焊接接头的耐晶间腐蚀

根据国家标准 GB/T4334—2008 标准《金属和合金的腐蚀·不锈钢晶间腐蚀试验方法》, 分别取 00Cr16Sn 母材与焊缝试样进行晶间腐蚀试验. 试验结果母材评级为二类. 金相组织为混合组织, 晶界有腐蚀沟, 但没有一个晶粒被腐蚀沟包围; 焊缝评级为三类. 沟状组织, 晶界有腐蚀沟, 个别晶粒被腐蚀沟包围. 用两种试样的晶间腐蚀试样做弯曲检验, 母材与脉冲 TIG 焊接接头正反面均未出现裂纹. 说明含锡铁素体不锈钢的耐晶间腐蚀性能良好, 焊缝处耐晶间腐蚀性能与母材相当. 这与电化学腐蚀试验结果一致.

晶间腐蚀性能对于含锡铁素体不锈钢来说主要是由含碳量和经焊接热循环作用后晶粒长大程度决定的. 文中材料经过 Nb, Ti 元素双稳定化处理, 且 $(\text{Ti} + \text{Nb})/(\text{N} + \text{C}) \geq 20$, 因此, 碳化物析出甚少. 即使有贫铬碳化物析出, 因为母材及焊缝晶粒细小, 整体表面较大, 其贫铬碳化物也会分散在漫长的晶界, 对晶间敏感性的影响微乎其微^[9].

Nb 和 Ti 作为稳定化元素, 是重要的微合金添加元素. 其原因是微合金化元素 (Nb, Ti) 在热加工过程中优先偏聚于铁素体晶界、亚晶界、变形带和位

错线,由于形变诱导析出其碳、氮化物粒子,这些碳氮化物粒子一方面可以成为铁素体再结晶的核心,另一方面能有效地阻止晶界、亚晶界和位错的运动,抑制再结晶过程的进行和晶粒长大,从而起到细化晶粒的作用。

3 结 论

(1) 细小弥散的第二相 Ti(C,N) 和 Nb(C,N) 以及微量的 Sn 元素的添加使得微合金化的 00Cr16Sn 超纯铁素体不锈钢脉冲 TIG 焊接接头达到优良的腐蚀性能,并且与母材的腐蚀性能相当。

(2) 微合金化的 00Cr16Sn 超纯铁素体不锈钢合金化设计分别达到固溶强化、第二相弥散析出强化和细晶强化三种主要强化机制。

(3) 微量 Sn 元素的添加提高了 00Cr16Sn 超纯铁素体不锈钢的腐蚀性能,这可能与形成了 Sn^{4+} 的双电层有关。并且在焊接接头组织中的微量锡与 Ti(C,N) 和 Nb(C,N) 在晶界形成偏聚的竞争机制,从而得到耐腐蚀性能与母材相当的焊缝组织。

参考文献:

- [1] 刘 静, 罗兴宏, 胡小强, 等. Ti 和 Nb 微合金化对超纯 11% Cr 铁素体不锈钢组织的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(6): 688-696.
- Liu Jing, Luo Xinghong, Hu Xiaoqiang, *et al.* Effect of Ti and Nb micro-alloying on the microstructure of the ultra-purified 11% Cr ferritic stainless steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(6): 688-696.
- [2] Pardo A, Merino M C, Carboneras M, *et al.* Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 510-525.
- [3] Hu J C, Song H M, Jiang L Z. Thermocalc calculation and experimental study of microstructure of SUS 410S and SUS 430 ferrite stainless steels at high temperature[C]// Sino Swedish materials conference proceedings. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute Press, 2007: 183-188.
- [4] 张 勇, 覃作祥, 许鸿吉, 等. 经济型铁素体不锈钢焊接接头组织与耐蚀性能[J]. 焊接学报, 2012, 33(12): 18-22.
- Zhang Yong, Tan Zuoxiang, Xu Hongji, *et al.* The microstructure and corrosion resistant performance of economical ferric stainless steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(12): 18-22.
- [5] 金晓军, 霍立兴, 张玉凤, 等. 热输入对双相不锈钢管接头力学和腐蚀性能的影响[J]. 焊接学报, 2004, 25(12): 22-26.
- Jin Xiaojun, Huo Lixin, Zhang Yufeng, *et al.* The effect of heat input on mechanical and corrosion properties of duplex stainless steel tube joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25(12): 22-26.
- [6] Cleiton C S, Jesualdo P F, Helio C M, *et al.* Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds[J]. Materials Characterization, 2008, 59(5): 528.
- [7] Daehae O, Kyutae H, Seunggab H, *et al.* Effects of alloying elements on the thermal fatigue properties of the ferritic stainless steel weld HAZ[J]. Procedia Engineering, 2011(10): 383-389.
- [8] 王文先, 王一峰, 刘满才, 等. 1Cr18Ni9Ti + Q235 复合钢板对接焊缝组织和抗腐蚀性能分析[J]. 焊接学报, 2010, 31(6): 18-22.
- Wang Wenxian, Wang Yifeng, Liu mancai, *et al.* The microstructure and corrosion resistant performance of 1Cr18Ni9Ti + Q235 steel plate[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(6): 18-22.
- [9] Jeong K K, Yeong H K, Jong S L, *et al.* Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 1847-1852.

作者简介: 张 蕾,女,1986 年出生,硕士研究生. 主要从事铁素体不锈钢焊接性的研究,材料连接及界面行为研究. Email: zhanglei373298076@163.com

通讯作者: 王文先,男,教授,博士研究生导师. Email: ww960@163.com