

保护气对 SUS304 MAG 焊接头耐蚀性能的影响

刘志平¹, 鲁二敬¹, 张艳辉¹, 郝晓卫¹, 马福强¹, 沈长斌²

(1. 中车唐山机车车辆有限公司, 河北 唐山 063035;
2. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028)

摘要: **目的** 研究熔化极活性气体保护电弧 (MAG) 焊的保护气体成分对 SUS304 焊接接头耐晶间腐蚀性能及耐电化学点蚀性能的影响。**方法** 通过不锈钢硫酸-硫酸铁晶间腐蚀试验方法 (GB/T 4334.2—2000)、不锈钢点蚀电位测量方法 (GB/T 17899—1999), 对 97%Ar+3%O₂ 和 95%Ar+5%CO₂ 两种保护气体下的 SUS304 MAG 焊接接头的耐腐蚀性能进行了研究。**结果** 97%Ar+3%O₂ 保护气体下的 SUS304 MAG 焊试件焊缝处的平均腐蚀率为 2.78 g/(m²·h); 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下的试件焊缝处的平均腐蚀率为 2.50 g/(m²·h)。由 SEM 扫描结果可知, 在焊接热影响区, 敏化区以保护气体为 95%Ar+5%CO₂ 的试样晶界腐蚀更严重, 而非敏化区 (焊缝与敏化区之间) 和焊缝区以保护气体为 97%Ar+3%O₂ 的试样腐蚀较严重。采用 97%Ar+3%O₂ 保护气体的 MAG 焊试样热影响区和焊缝的 E'_{b100} 分别为 0.208 V 和 0.144 V; 采用 95%Ar+5%CO₂ 保护气体的试样热影响区和焊缝的 E'_{b100} 分别为 0.199 V 和 0.155 V。保护气体为 95%Ar+5%CO₂ 的 MAG 焊焊缝试样的耐点蚀能力略好, 保护气体为 97%Ar+3%O₂ 的热影响区试样的耐点蚀能力略好。**结论** 两种保护气体下 MAG 焊的接头的耐点蚀性能相差不大, 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下 MAG 焊的接头的耐腐蚀性更好。

关键词: SUS304 奥氏体不锈钢; MAG 焊; 接头; 保护气体; 晶间腐蚀; 点蚀电位

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0225-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.033

Effect of Welding Gases on Corrosion Resistance of SUS304 MAG Welding Joints

LIU Zhi-ping¹, LU Er-jing¹, ZHANG Yan-hui¹, HAO Xiao-wei¹, MA Fu-qiang¹, SHEN Chang-bin²

(1. CRRC Tangshan Co., Ltd, China Railway Rolling Stock Corporation, Tangshan 063035, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of shield gas composition for MAG welding on intergranular corrosion resistance and electrochemical pitting resistance of SUS304 welding joints. Corrosion resistance of SUS304 MAG welding joints was studied in 97%Ar+3%O₂ and 95%Ar+5%CO₂ welding gases were investigated in the method of sulfuric acid-ferric sulfate intergranular corrosion test for stainless steel (GB/T 4334.2—2000) and the method of pitting potential measurement for stainless steel (GB/T 17899—1999). Mean corrosion rate of welding seams on SUS304MAG welding test-piece in 97%Ar+3%O₂ welding gases was 2.78 g/(m²·h) while that in 95%Ar+5%CO₂ was 2.50 g/(m²·h). After SEM scanning, MAG welding test-piece in sensitization zone in HAZ (heat affected zone) of 95%Ar+5%CO₂ welding gases sustained worse grain boundary corrosion. However, the test-piece in un-sensitization zone in HAZ (between sensitization zone and seam) and weld zone of 97%Ar+3%O₂ welding gases was corroded more seriously. E'_{b100} pitting potential in welded HAZ and seam of 97%Ar+3%O₂

收稿日期: 2018-02-11; 修订日期: 2018-03-21

Received: 2018-02-11; Revised: 2018-03-21

作者简介: 刘志平 (1967—), 女, 教授级高级工程师, 主要研究方向为高速铝合金车体焊接工艺。

Biography: LIU Zhi-ping (1967—), Female, Professorate senior engineer, Research focus: welding process of high speed train aluminum alloy body.

welding gases was 0.208 V and 0.144 V, respectively; and that in welded HAZ and seam of 95%Ar+5%CO₂ welding gases was 0.199 V and 0.155 V, respectively. The MAG welding seam test-piece in HAZ of 97%Ar+3%O₂ welding gases exhibited better pitting corrosion resistance. The results shows that: in two different welding gases, MAG welding joints show similar pitting resistance, and MAG welding joints in 95%Ar+5%CO₂ welding gases exhibit better corrosion resistance.

KEY WORDS: SUS304 austenite stainless steel; MAG welding; welding joints; welding gases; intergranular corrosion; pitting potential

在工业生产中,应用最广的不锈钢是奥氏体不锈钢。不锈钢列车车体材料均采用 Ni、Cr 含量高的奥氏体不锈钢——SUS301、302、304 等,304 不锈钢具有非常好的塑性和韧性,因此应用十分广泛^[1-2]。焊接不锈钢时采用在氩气中加入少量活性气体(CO₂或 O₂)作为焊接保护气体的 MAG 焊,可以克服 MIG 和 TIG 焊接时的阴极斑点漂移现象并改善焊缝成形,不过活性气体的加入量要适中,少了起不到克服阴极斑点漂移现象、改善焊缝成形并提高生产效率的目的,多了会导致焊接接头耐腐蚀性能降低^[3]。在焊接奥氏体不锈钢时,如果焊接接头不采取有效的处理措施,在腐蚀介质中工作一段时间后,会产生 3 种腐蚀现象:整体腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀^[4]。其中晶间腐蚀属于局部腐蚀,晶间腐蚀后的合金宏观形貌没有大的变化,但轻轻敲击便会破碎成细粒,强度几乎完全丧失。晶间腐蚀不易检查,危害性极大^[5-6]。奥氏体不锈钢本身含有 Cr 元素,可以在表面生成钝化膜而保护其免遭腐蚀,但焊接热循环中 420~850 ℃是奥氏体不锈钢的敏化温度,这时 Cr 元素会随着碳化物析出,导致晶界贫 Cr,故焊接接头容易受到腐蚀,丧失原有的结合力。晶间腐蚀从金属表面开始,沿晶界向内部发展^[7-8]。电化学腐蚀是一种最常见最普遍的腐蚀形式,是金属在电解质溶液中发生的一种腐蚀,这里的电解质溶液包括雨、海水、空气中的水蒸气^[9]。处在大气环境中的金属发生腐蚀的本质是薄液膜下的电化学腐蚀,其中点蚀是一种危险的局部破坏形式,是不锈钢局部腐蚀中最常见的类型^[10-11]。为了保证奥氏体不锈钢轨道交通车辆的制造质量,并方便管理,有必要对不同保护气体 MAG 焊接的奥氏体不锈钢接头的耐腐蚀性能进行系统研究。

文中通过对两种保护气体(95%Ar+5%CO₂和 97%Ar+3%O₂)下 MAG 焊接的奥氏体不锈钢(SUS304)接头的耐晶间腐蚀性能和耐点蚀性能进行研究,为轨道客车焊接技术做储备,对于提高不锈钢轨道交通车辆的制造水平具有十分重要的现实意义。

1 试验材料及试验方法

1.1 试验材料

试验母材选用 SUS304 奥氏体不锈钢,板材厚度

6 mm。焊接材料为 $\phi 1.0$ mm 的 ER308 实芯焊丝。SUS304 中的化学成分(质量分数)为: C 0.04%, Mn 1.08%, Cr 18.13%, Ni 18.13%, Fe 余量。ER308 中的化学成分(质量分数)为: C 0.012%, Mn 2.11%, Ni 9.78%, Cu 0.03%, Fe 余量。

1.2 焊接工艺

平板对接焊试板尺寸为 350 mm×150 mm×6 mm,坡口形式为 60° V 形,采用 MAG 焊对试板进行多层焊接,保护气体分别采用 95%Ar+5%CO₂和 97%Ar+3%O₂,焊机型号为 Panasonic YD-350GM3。焊接工艺参数见表 1。

表 1 304 奥氏体不锈钢 MAG 焊工艺参数
Tab.1 MAG welding parameters of SUS304

焊道 顺序	电流 I/A	电压 U/V	焊接速度 v $/(cm \cdot min^{-1})$	气体流量 $/(L \cdot min^{-1})$
1	128	18.2	3.2	18
2	170	19	4	18

1.3 晶间腐蚀

根据 GB/T 4334.2—2000《不锈钢硫酸-硫酸铁腐蚀试验方法》^[12]选取硫酸-硫酸铁试验,分别从 95%Ar+5%CO₂和 97%Ar+3%O₂保护气体下的 MAG 焊奥氏体不锈钢试板的焊接接头和母材处各取 3 个试样,试样尺寸为 20 mm×30 mm×3 mm。

将符合 GB/T 625—2007 的优级纯硫酸用去离子水配制成(50.0±0.3)%的硫酸溶液,然后取该溶液 600 mL,加入 25 g 硫酸铁(硫酸铁为含量 21.0%~23.0%的优级纯)加热溶解配制成试验溶液。

测量每个试样的尺寸,计算试样的表面积并取三位有效数字。试验前对试样进行称量并精确到 1 mg。溶液量按试样表面积计算,不少于 20 mL/cm²。每次试验均采用新溶液。单个试样用聚四氟乙烯线悬吊保持于溶液中部,连续煮沸 120 h。试验后取出试样,用去离子水冲洗干净,干燥,电子分析天平称量。

1.4 电化学点蚀

根据 GB/T 17899—1999《不锈钢点蚀电位测量方法》^[13]分别从 95%Ar+5%CO₂和 97%Ar+3%O₂保

护气体下的奥氏体不锈钢 MAG 焊试件板的焊缝、热影响区和母材上各取 3 个试样, 试样尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 试样与溶液的接触面尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。处理试样并配制试验溶液, 测试之前, 将试样在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温溶液中浸泡 10 min , 之后从自然电位开始, 以 4 mV/s 的速度进行电位扫描, 直到阳极电流达到 $500\sim 1000\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 为止。

2 结果与分析

2.1 晶间腐蚀腐蚀率

腐蚀率 (Corrosion rate) 是单位时间内单位面积上金属材料损失的质量, 或单位时间内金属材料平均损失的厚度。依据公式 (1) 分别计算两种保护气体下的试样各部分的腐蚀率。

$$\text{腐蚀率} = (m_{\text{前}} - m_{\text{后}}) / (S \times t) \quad (1)$$

式中: $m_{\text{前}}$ 为试验前试样质量 (g); $m_{\text{后}}$ 为试验后试样质量 (g); S 为试样总面积 (m^2); t 为试验时间 (h)。

两种不同保护气体下 MAG 焊接的 304 奥氏体不锈钢母材的晶间平均腐蚀率相近, 分别为 2.35 、 $2.29\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。 $97\%\text{Ar}+3\%\text{O}_2$ 和 $95\%\text{Ar}+5\%\text{CO}_2$ 保护气体下的奥氏体不锈钢 MAG 焊试件焊缝处的平均腐蚀率分别为 2.78 、 $2.50\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 可见由于较大的焊接热输入, 两种焊接接头处的失重均多于母材处的失重^[14], 且 $95\%\text{Ar}+5\%\text{CO}_2$ 保护气体下焊接的接头的平均腐蚀率较小, 反映了较好的耐晶间腐蚀性能。

图 1 为两种不同保护气体下 MAG 焊后的试样晶间腐蚀后的宏观形貌, 可以看出焊接接头敏化区宽度及距熔合线的位置因采用不同的保护气体而异。 $95\%\text{Ar}+5\%\text{CO}_2$ 保护气体下 MAG 焊接的接头敏化区的平均宽度为 2.5 mm , 距熔合线的位置为 3.2 mm ; $97\%\text{Ar}+3\%\text{O}_2$ 保护气体下 MAG 焊接的接头敏化区的平均宽度为 1.6 mm , 距熔合线的位置为 1.5 mm 。可以看出, 焊接接头敏化区的宽度和距熔合线的位置均是采用 $95\%\text{Ar}+5\%\text{CO}_2$ 保护气体时的更大, 其平均值分别增大了 0.9 和 1.7 mm 。

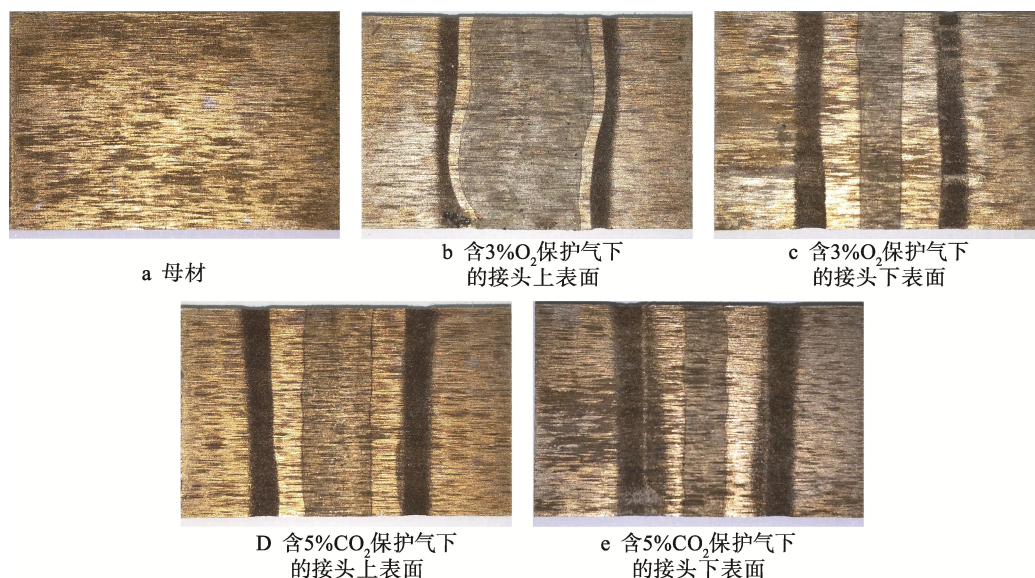


图 1 两种不同保护气体下 MAG 焊的 SUS304 晶间腐蚀试样宏观形貌

Fig.1 Macroscopic morphology of intergranular corrosion of MAG welded SUS304 using different welding gases:

- a) base metal, b) upper side of $3\%\text{O}_2$ protected joint, c) lower side of $3\%\text{O}_2$ protected joint, d) upper side of $5\%\text{CO}_2$ protected joint, e) lower side of $5\%\text{CO}_2$ protected joint

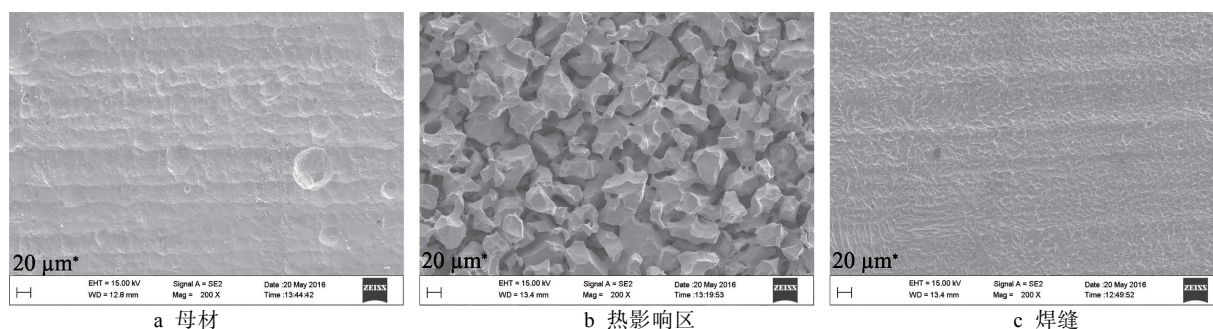


图 2 晶间腐蚀试样 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of intergranular corrosion specimens: a) base metal, b) heat affected zone, c) seam

经 SEM 扫描后分析可知,在焊接热影响区,敏化区以保护气体为 95%Ar+5%CO₂ 的 MAG 焊试样晶界腐蚀更严重,而非敏化区(焊缝与敏化区之间)和焊缝区以保护气体为 97%Ar+3%O₂ 的 MAG 焊试样腐蚀较严重。由此可见,97%Ar+3%O₂ 保护气体下的 MAG 焊试样的腐蚀情况比 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下的试样更严重。且对比图 1 可知,在 97%Ar+3%O₂ 保护气体下,试样的焊缝更宽,从而导致焊接接头的晶间腐蚀率大于 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下的接头。由图 2 可以看出,试样部分热影响区表面发生了晶间腐蚀,而试样的母材和焊缝并没有出现明显的沿晶裂纹,没有明显的晶间腐蚀。

从晶间腐蚀的腐蚀率结果来看,晶间腐蚀后,95%Ar+5%CO₂ 保护气体下 MAG 焊的 SUS304 焊接接头的失重较少,说明其耐晶间腐蚀性能较好。这是由于不同的焊接工艺导致焊接接头各区宽度不一样,各区域的耐晶间腐蚀能力不同。由宏观形貌及扫描形貌可以得知,在热影响区,97%Ar+3%CO₂ 保护气体下的试样敏化区的晶间腐蚀严重,其他区域的晶间腐蚀程度较小,但 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下 MAG 焊的试样的晶界腐蚀更严重。

2.2 电化学腐蚀点蚀电位

以阳极极化曲线上对应电流密度为 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电位中最正的电位值(符号 E'_{b100})来表示点蚀电位。在两种不同保护气体下 MAG 焊的 SUS304 的热影响区和焊缝区在 NaCl 溶液中的极化曲线如图 3—4。

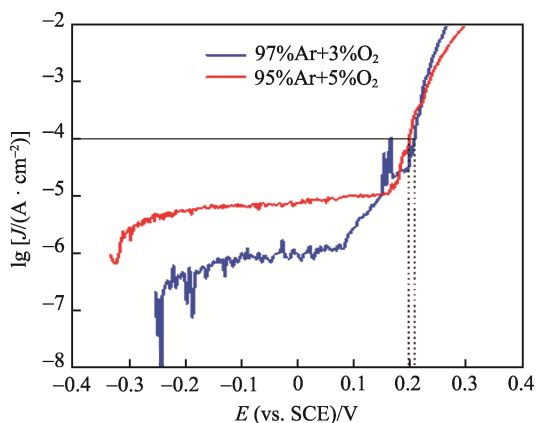


图3 不同保护气体MAG焊下两种试样HAZ极化曲线对比
Fig.3 Polarization curves of MAG welded HAZ specimens in different welding gases

点蚀电位越正表明材料耐点蚀性能越好^[15]。97%Ar+3%O₂ 保护气体下 MAG 焊的试样热影响区(HAZ)和焊缝的 E'_{b100} 分别为 0.208 V 和 0.144 V; 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下的 MAG 焊的试样热影响区和焊缝的 E'_{b100} 分别为 0.199 V 和 0.155 V。通过图 3—4 可以看出,在两种保护气体下 MAG 焊的热影响

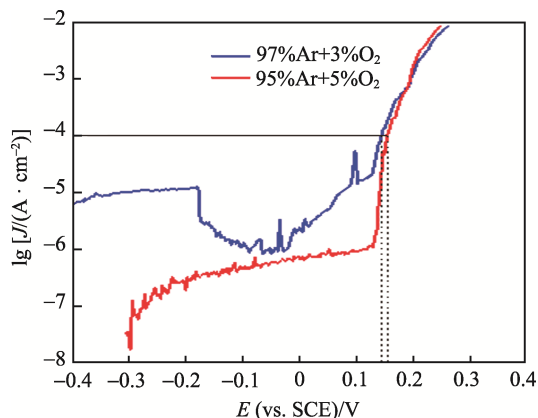


图4 不同保护气体MAG焊下两种试样焊缝极化曲线对比
Fig.4 Polarization curves of MAG welded seam specimens in different welding gases

区试样的点蚀电位都较高,且耐点蚀能力都较好,且在极化曲线上两点相距很近,两种工艺下焊出的材料各部分的耐点蚀性能差别不大。

通过表 2 可以看出,在表 1 所示 MAG 焊工艺参数下,两种保护气体下焊出的试样都表现为热影响区的耐点蚀性能最好,其次是焊缝,最差为母材。采用 95%Ar+5%CO₂ 保护气体的 MAG 焊与 97%Ar+3%O₂ 保护气体的 MAG 焊相比,以母材点蚀电位差作基准($\Delta=0.003$ V),两种保护气体下的试样焊缝和焊接热影响区的电位差分别为 0.011 V 和 -0.009 V,可以认为这两种保护气体下的 SUS304 MAG 焊接头焊缝的耐点蚀性能差别不大,但 97%Ar+3%O₂ 条件下的试样热影响区的耐点蚀性能较好,这与晶间腐蚀的结果一致。

表 2 两种不同保护气体下 MAG 焊的
试样各区电化学点蚀电位

Tab.2 Electrochemical pitting potential in different zones of MAG welded specimens in different welding gases

试样	E'_{b100}/V		
	母材	HAZ	焊缝
97%Ar+3%O ₂ 保护气 MAG 焊试样	0.122	0.208	0.144
95%Ar+5%CO ₂ 保护气 MAG 焊试样	0.125	0.199	0.155

3 结论

1) 从晶间腐蚀的腐蚀率结果来看,晶间腐蚀后,在 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下 MAG 焊的 SUS304 焊接接头的失重较少,耐晶间腐蚀性能较好。

2) 从点蚀电位结果看,两种工艺下焊接的焊缝的耐蚀性能相差不大,但在 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下焊接的接头耐点蚀能力略强。

3) 调整焊接参数,使保护气体为 97%Ar+3%O₂ 的 MAG 焊接接头的焊缝宽度减小,则其耐晶间腐蚀性能较好;调整焊接参数,或进行固溶处理,使敏化

区消失, 则在 95%Ar+5%CO₂ 保护气体下 MAG 焊的接头耐晶间腐蚀性能较好。

参考文献:

- [1] 罗宏, 龚敏. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006(9): 357-360.
LUO Hong, GONG Min. On Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006(9): 357-360.
- [2] ABDEL-KARIM R, ELMAHALLAWI I, EL-MENSHAWY K. Microstructure and Corrosion Properties of Nitrogen Stainless Steel 316L Produced by Hipping[J]. Powder Metallurgy, 2004, 47(1): 43.
- [3] 王再丽. MAG 焊焊接头的分析及在钢桥制作中的应用[J]. 科技信息, 2012, 23(3): 121.
WANG Zai-li. Analysis of MAG Welded Joint and Its Application in Steel Bridge Production[J]. Science & Technology Information, 2012, 23(3): 121.
- [4] 刘书丽, 高亚平, 郑和平, 等. 奥氏体不锈钢焊接接头的晶间腐蚀[J]. 煤矿机械, 2008, 29(1): 96-98.
LIU Shu-li, GAO Ya-ping, ZHENG He-ping. Erosion Between Crystal Lattice of Austenitic Stainless Steel Welding Joint[J]. Coal Mine Machinery, 2008, 29(1): 96-98.
- [5] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 1984: 156.
WEI Bao-ming. Theory and Application of Metal Corrosion[M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 1984: 156.
- [6] KASPAROVA O V. Intergranular Corrosion of Nickel Alloys(Review)[J]. Protection of Metals, 2000, 36(6): 524.
- [7] 张根元, 吴晴飞. 固溶处理温度对 304 奥氏体不锈钢敏化与晶间腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(8): 695-698.
ZHANG Gen-yuan, WU Qing-fei. Influence of Solution Treatment Temperature on Sensitization of 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(8): 695-698.
- [8] 张晓嵩, 徐勇, 张士宏, 等. 塑性变形及固溶处理对奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的协同作用研究[J]. 金属学报, 2017, 53(3): 335-344.
ZHANG Xiao-song, XU Yong, ZHANG Shi-hong, et al. Research on the Collaborative Effect of Plastic Deformation and Solution Treatment in the Intergranular Corrosion Property of Austenite Stainless Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(3): 335-344.
- [9] 赵慧萍, 赵文娟, 张晓芳. 金属电化学腐蚀与防腐浅析[J]. 化学工程与装备, 2013(10): 135-136.
ZHAO Hui-ping, ZHAO Wen-juan, ZHANG Xiao-fang. Metal Electrochemical Corrosion and Anticorrosive Analysis[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2013(10): 135-136.
- [10] 宋麓. 大气环境下金属材料的电化学腐蚀研究方法进展[J]. 鉴定与检测, 2016(2): 52-53.
SONG Chi. Research Methods of Electrochemical Corrosion of Metal Materials in Atmospheric Environment[J]. Identification and Detection, 2016(2): 52-53.
- [11] NISHIKATA A, ICHIHARA Y, TSURU T. An Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Atmospheric Corrosion Study[J]. Corros Sci, 1995(37): 897-911.
- [12] GB/T 4334.2—2000, 不锈钢硫酸-硫酸铁腐蚀试验方法[S].
GB/T 4334.2—2000, Method of Ferric Sulfate-sulfuric Acid Test for Stainless Steels[S].
- [13] GB/T 17899—1999, 不锈钢点蚀电位测量方法[S].
GB/T 17899—1999, Method of Pitting Potential Measurement for Stainless Steels[S].
- [14] 王东东, 梁灿, 白文杰, 等. 316LN 不锈钢焊接接头的晶间腐蚀[J]. 材料研究学报, 2015, 29(4): 299-306.
WANG Dong-dong, LIANG Can, BAI Wen-jie, et al. Intergranular Corrosion of 316LN Stainless Steel Welded Joints[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(4): 299-306.
- [15] GARETH H, THOMAS J G N. The Electrochemistry of Corrosion [J]. National Physical Laboratory, 2010, 65: 25-38.