



设备腐蚀与防护

第二章 影响腐蚀的结构因素

2012-9-14

1



第四节 焊接因素

1. 焊接缺陷与腐蚀

1.1 焊接表面缺陷

- 焊瘤
- 咬边
- 飞溅
- 电弧熔坑等

2012-9-14

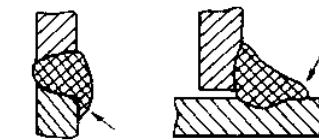
2

第四节 焊接因素

>焊瘤

焊瘤是熔化金属流淌到焊缝之外未熔化部位堆积而成，它与母材没有熔合。角焊、立焊、横焊、仰焊时容易产生焊瘤。
原因：电弧拉得太长、焊速太慢、焊条角度不正确等。

焊瘤不仅影响到焊缝外形美观，垂直焊时有焊瘤的部位往往还存在夹渣和未焊透现象。焊瘤对静载荷强度无影响，但会引起应力集中。对受动载荷的焊接结构能使其强度降低。



(a) 横焊缝的焊瘤 (b) 角焊缝的焊瘤

2012-9-14

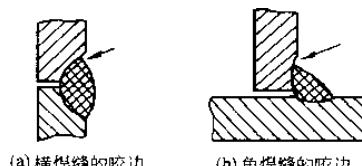
3

第四节 焊接因素

>咬边

咬边是在工件上沿焊缝边缘所形成的沟槽或凹陷，常常因为是电流过大、电弧拉得太长或焊条角度不当，使工件被熔化了一定深度后，填充金属却未能及时流过去补充所致，一般亦是角焊、立、横和仰焊时易产生咬边。

咬边是一种比较危险的焊接缺陷，它不仅减少了接头工作截面，而且在咬边处造成严重应力集中。过深的咬边将显著降低焊接接头的强度，有可能在咬边处导致结构破坏。



2012-9-14

4

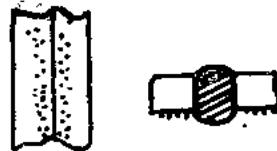
第四节 焊接因素

➤飞溅

飞溅是熔敷金属的小粒子飞散而附着在母材表面的缺陷，当电流过大、焊皮中有水分、电弧太长、粉性熔渣或焊条角度不当时都可能出现这种缺陷。

少量飞溅是焊接的正常现象，是不可避免的。

而严重飞溅不仅浪费焊条，影响焊缝表面美观，而且因为这些飞溅清理不干净，多层焊时还能引起气孔和夹渣等缺陷。



2012-9-14

5

第四节 焊接因素

➤电弧熔坑

焊接过程如果焊条直接在工件表面起弧，常常促使表面出现熔坑，而成为孔蚀的发源地。



2012-9-14

6



第四节 焊接因素

焊瘤或咬边常形成可见的狭缝，飞溅往往在母材板和金属粒的接触区形成缝隙，从而产生缝隙腐蚀。

2012-9-14

7



第四节 焊接因素

1.2 异种金属焊接

如碳钢-不锈钢、奥氏体不锈钢-铁素体不锈钢、复合钢板的焊接等，某些钎焊结构如铜焊、锡焊、银焊。

熔敷金属与母材的组成成分不相同。

在腐蚀环境中由于存在电位差而构成电偶腐蚀，参见异种金属组合因素。

当焊缝金属电位远低于母体金属时，成为大阴极小阳极，焊缝金属将被迅速腐蚀。因此工程上常选用比母材电位更高的金属作焊条，这样在大阳极小阴极情况下，焊缝不被腐蚀，而母材腐蚀轻微。

不过当溶液导电性比较低时，腐蚀将集中在焊缝周围的局部地区而出现较严重的局部腐蚀。

2012-9-14

8

第四节 焊接因素

1.3 焊接残余应力

焊接应力是焊接过程中焊件体积变化受阻而产生的，当已凝固的焊缝金属在冷却的时候，由于垂直焊缝方向上各处温度差别很大，结果高温区金属的收缩会受到低温区金属的限制，而使这两部分金属中都引起内应力。高温区金属内部产生残余拉应力，低温区金属内部产生残余压应力。

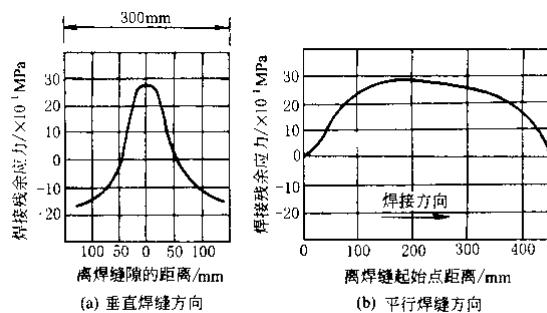


图 2-41 焊接碳钢板应力分布—例

9

第四节 焊接因素

1.3 焊接残余应力

当焊接构件处于某些腐蚀环境中时，由于应力腐蚀破裂具有在垂直于最大拉伸应力方向破裂的特性，并且应力水平即使不太高的情况下也会发生。

降低焊接残余应力的措施

- 设计尽可能做到正确布置焊缝，避免应力叠加，以降低应力峰值。
- 工艺采用不加外力的反变形、长焊缝的逆向分段焊、厚板的多层焊和锤击焊接区的方法。
- 焊后进行热处理。

2012-9-14

10

第四节 焊接因素

1.4 焊接热影响区

焊接过程在焊缝两侧距焊缝远近不同的各点，所经历的焊接热循环是不同的，距焊缝越近的点，其加热最高温度越高，越远则越低。

焊接热影区的各点实际相当于经受一次不同规范的热处理，因此必然有相应的组织变化。如出现晶粒长大、相变重结晶等。

低碳钢，组织变化主要影响机械性能，而对耐蚀性的影响不大。

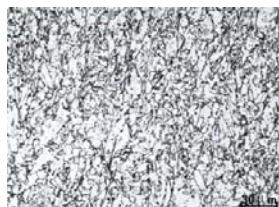
当金属含有大量合金元素时，组织变化复杂。某些情况下，发生严重的局部腐蚀，如焊缝晶间腐蚀。

2012-9-14

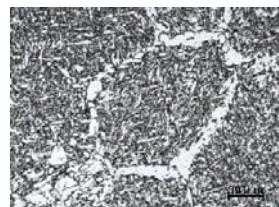
11

第四节 焊接因素

1.4 焊接热影响区



X70钢母材金相组织



X70钢焊缝区金相组织

2012-9-14

12



第四节 焊接因素

2. 焊缝晶间腐蚀

2.1 焊缝晶间腐蚀特征

- 金属在特定的腐蚀介质中沿着材料的晶粒间界发生的腐蚀。
- 腐蚀从金属表面开始，沿着晶界向内部发展，使晶粒间的结合力大大丧失，以致材料的强度几乎完全消失。
- 晶间腐蚀常在不锈钢、镍基合金、铝基合金以及铜合金上发生，主要在焊接接头上或经一定加热过程后使用时发生。
- 危害性较大的局部腐蚀形式之一。（遭受晶间腐蚀的不锈钢，外表虽然十分光亮，但轻轻敲击即可碎成细粉末。）

2012-9-14

13



第四节 焊接因素

2. 焊缝晶间腐蚀

2.1 焊缝晶间腐蚀特征

- 通常，钝态合金组织中的晶界活性不大，但当它具有晶间腐蚀敏感性时，晶界的活性很大，即晶粒与晶界之间存在着一定的电位差，晶界区与晶体形成腐蚀原电池。晶粒为阴极，晶界为阳极，晶界产生选择性的腐蚀。这主要是合金在受热时产生组织变化引起的。此外，晶界区存在杂质、析出物、晶界吸附或产生晶界沉淀，在适当的介质条件下，也会使其电化学性质同晶粒本体显著不同。所以晶间腐蚀是一种组织电化学不均匀引起的局部腐蚀。

2012-9-14

14

第四节 焊接因素

2.1 焊缝晶间腐蚀特征

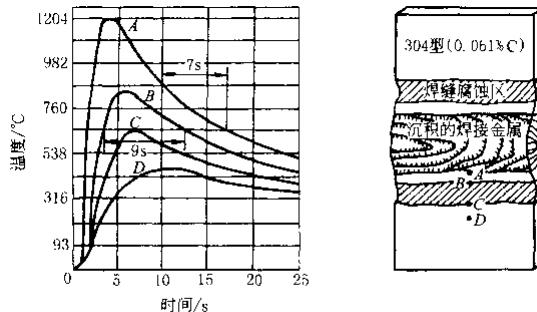


图 2-42 304 型不锈钢电弧焊焊缝热影响区的温度分布

焊缝晶间腐蚀通常发生在热影响区的熔合线附近一个较窄的区域

2012-9-14

15

第四节 焊接因素

2.2 晶间腐蚀机理

从金属一侧而言，有贫化理论、晶界 σ 相析出、晶界吸附理论之分

(1) 贫化理论

是个总称，对于不锈钢来说，是贫铬理论；对于镍铬钼合金，是贫钼理论；对于硬铝合金，是贫铜理论。

以奥氏体不锈钢为例介绍贫铬理论。

2012-9-14

16

第四节 焊接因素

(1) 贫化理论

通常奥氏体不锈钢，尤其是 $1Cr18Ni9$ 不锈钢之所以在氧化性或弱氧化介质中产生晶间腐蚀，多数是由于热处理不当而造成的。固溶状态下的不锈钢，在 $450 \sim 850^{\circ}\text{C}$ 温度范围加热或缓慢冷却时，就会出现晶间腐蚀敏感性。所以这个温度称之为敏化温度。

2012-9-14

17

第四节 焊接因素

(1) 贫化理论

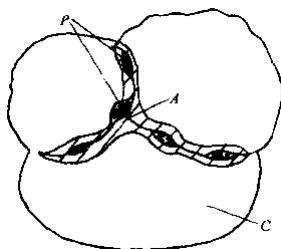
奥氏体不锈钢在 $450^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 长时间加热，例如焊接时，焊缝两侧 $2 \sim 3\text{mm}$ 处将被加热到这个温度范围的所谓晶间腐蚀敏化区。此时晶间的铬和碳化合成为 $(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_4\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni})_7\text{C}_3$ 或 Cr_{23}C_6 ，从固溶体中沉淀出来，生成的碳化物，每 1% C约需 $10\% \sim 20\%$ Cr，导致晶间铬含量降低。这时由于晶内与晶间的元素存在浓度梯度，晶内的碳及铬将同时向晶间扩散，但在 $450^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 时，Cr比C的扩散速度慢(原子半径 $\text{Cr} = 1.28$, $\text{C} = 0.771$)，因此进一步形成的碳化铬所需的Cr仍主要来自晶粒边缘，致使靠近碳化铬的薄层固溶体中严重缺Cr，使Cr量降到钝化所必需的最低含量(11%)以下。这样，当与腐蚀性介质接触时，晶间贫铬区相对于碳化物和固溶体其他部分将形成小阳极对大阴极的微电池，而发生严重的晶间腐蚀。

2012-9-14

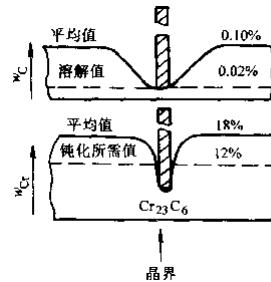
18

第四节 焊接因素

(1) 贫化理论



A—贫铬区 C—18Cr-8Ni 不锈钢
晶粒 P—碳化铬沉淀相 (Cr_2C_6)



晶界碳化物附近碳和铬浓度分布示意图

2012-9-14

19

第四节 焊接因素

(1) 贫化理论

温度影响扩散能力：敏化温度范围易产生晶间腐蚀。

时间影响浓度梯度：一次稳定区，二次稳定区，危险区

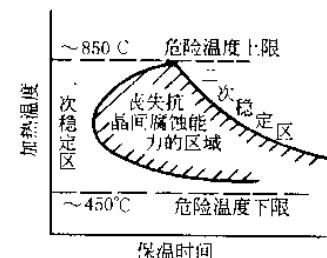


图 2.43 晶间腐蚀与
温度、时间关系

2012-9-14

20

第四节 焊接因素

(2) 晶界 σ 相析出理论

在强氧化性介质中，奥氏体不锈钢也可以由于 σ 相的析出而产生晶间腐蚀。一般认为高铬、钼钢容易形成 σ 相，而当钢中Cr低于20%后不易产生 σ 相，钢中含有铁素体形成元素如钼、硅等时产生 σ 相的倾向增大。所以低碳或超低碳不锈钢，特别是含钼不锈钢，在650~850°C受热时，常由于 σ 相的析出而引起晶间腐蚀，这与奥氏体在敏化时效中析出碳化铬而引起晶间腐蚀不同。对于低碳和超低碳不锈钢，因碳化物析出引起的晶间腐蚀已大为减少。因此，晶间腐蚀与 σ 相晶界析出有关。

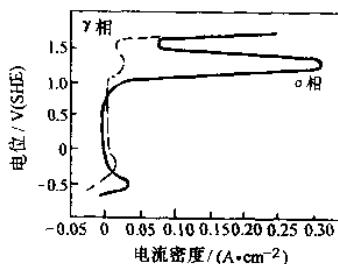
2012-9-14

21

第四节 焊接因素

(2) 晶界 σ 相析出理论

σ 相作为FeCr金属间化合物，Cr为18%~54%，这种晶间腐蚀只能用65%的硝酸才能检验出来。从奥氏体(γ 相)和 σ 相的极化曲线可看出，在过钝化电位区随着 σ 相的溶解，其阳极活性电流急剧增大，这可能与沿晶界分布的 σ 相的选择性溶解有关。



2012-9-14

22

第四节 焊接因素

(3) 晶界吸附理论

固溶处理的奥氏体不锈钢在强氧化性介质中，也能产生晶间腐蚀，而经敏化处理，即含有晶界贫铬区的钢反而不产生晶间腐蚀。这种强氧化性介质一般是热浓的硝酸加上铬酸盐。这种腐蚀现象与在氧化性或弱氧化性介质中的情况不大相同，不能用贫铬理论和晶界 σ 相析出理论来解释。

2012-9-14

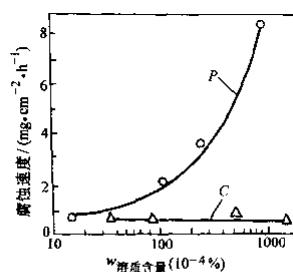
23

第四节 焊接因素

(3) 晶界吸附理论

上述环境中发现磷和硅对退火钢的晶间腐蚀有很大影响。这种类型的晶间腐蚀是晶界吸附溶质产生电化学侵蚀而造成晶界选择性溶解所致。

主要依据是：①因为晶界是高能区，易遭受腐蚀；②由于晶界和基体之间化学成分有差异，晶界存在偏折元素吸附，所以磷和硅与晶界的交互作用形成腐蚀推动力。当固溶体中磷杂质达0.01%以上，会导致晶间腐蚀。



P 对 14Cr-14Ni 钢在
5mol·L⁻¹HNO₃ + 4g/LCr⁺⁶
溶液中的晶间腐蚀的影响

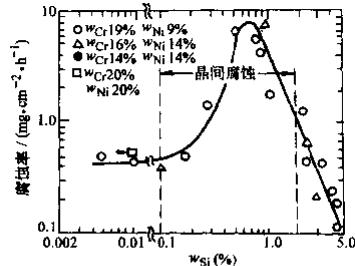
2012-9-14

24

第四节 焊接因素

(3) 晶界吸附理论

或者当固溶体中硅杂质为0.1%以上时，它们便会吸附在晶界上增大腐蚀率。这些杂质在高温区易吸附，且在强氧化性介质作用下便发生溶解，从而导致晶间腐蚀。



Si 对 14Cr-14Ni 钢在 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3 + 4\text{ g/L Cr}^{3+}$ 溶液中的晶间腐蚀的影响（图中峰值是晶间腐蚀）

2012-9-14

25

第四节 焊接因素

晶间腐蚀机理

上述三种晶间腐蚀机理各自适用于一定的合金组织状态，特别是一定的介质条件。对于不锈钢的晶间腐蚀大多是在氧化性或弱氧化性介质中发生，因而多数的晶间腐蚀问题可用贫化理论来解释。

2012-9-14

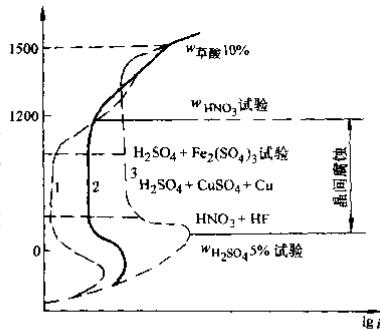
26

第四节 焊接因素

2.3 影响晶间腐蚀的因素

(1) 电极电位与介质

晶间腐蚀的产生，是在一定的电位下，晶界与晶粒本体之间存在电位差，产生了不等速溶解所致。可由晶界区与晶粒本体的阳极极化曲线的差异说明。在氧化性介质中，对于大多数不锈钢产生晶间腐蚀，都处于阳极极化曲线的活化-钝化过渡区以及除过钝化区以外的各电位区间。随着不锈钢中铬含量的减少，从活化态至1200mV电位范围内，阳极电流密度显著增大。由于晶界贫铬，使晶界的电流密度远大于晶粒本体的电流密度，即晶界的腐蚀速度远大于晶粒本体的腐蚀速度。



1Cr18Ni9 不锈钢在非充气的 H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线示意图
1—固溶的 1Cr18Ni9 不锈钢（模拟晶粒本体）
2—敏化后的 1Cr18Ni9 钢 3—低 Cr-9-Ni 钢
(模拟贫铬晶界)

2012-9-14

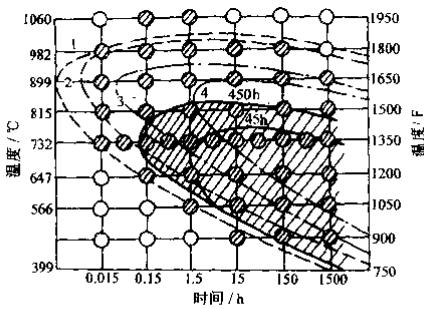
27

第四节 焊接因素

2.3 影响晶间腐蚀的因素

(2) 加热温度与时间的影响

在能够产生晶间腐蚀的电位区内，不锈钢是否发生晶间腐蚀，以及腐蚀程度如何，都依钢的热履历来确定。视钢经受热的程度、时间及冷却速度如何。 $1Cr18Ni9$ 不锈钢碳化物析出物的范围和析出位置图示于图。晶间腐蚀倾向与碳化物析出有着直接关系。不锈钢经过450-850℃温度范围加热，可产生晶间腐蚀倾向，其中在650-750℃范围加热时对晶间腐蚀最为敏感，此时碳化物在短时间内即可析出，说明在此温度下产生晶间腐蚀倾向所需时间最短。在一定的敏化温度下，随着加热时间的增加，钢的腐蚀倾向愈重。



1Cr18Ni9 钢的时间-温度-曲线 (图为碳化物析出的曲线和析出位置以及在 $H_2O_2-CuSO_4$ 中实验 45h 和 450h 产生的晶间腐蚀区晶粒度 1)
1—8/γ 晶界 2—γ/γ 晶界 3—非共格双晶的边界
4—共格的双晶的边界

2012-9-14

28



第四节 焊接因素

2.3 影响晶间腐蚀的因素

(3) 冶金因素的影响

2012-9-14

29



第四节 焊接因素

2.4 晶间腐蚀的评定方法

晶间腐蚀的评定方法依不同金属材料而异。我国制定的不锈钢晶间腐蚀试验方法，有相应的国标。

(1) 硫酸-硫酸铜法(Strauss方法)

该方法是将试样置于100g分析纯硫酸铜，100mL优级纯硫酸，并用去离子水溶解、稀释至100mL再加入铜屑(纯度不小于99.5%)所构成的溶液中，进行连续16h的煮沸实验后，用弯曲法和金相法评定晶间腐蚀倾向。

(2) 65% HNO₃法(Huey法指质量分数) 此方法是采用优级的纯硝酸配制成(65%)左右的硝酸水溶液，将试样煮沸五个周期(1个周期为48h)，每次试验需更换新溶液，并用失重法评定结果。

2012-9-14

30



第四节 焊接因素

2.4 晶间腐蚀的评定方法

(3) 硫酸-硫酸铁法

该方法是用优纯的硫酸配制成50%左右的硫酸水溶液，并从中取出600mL，再加入25g优纯级的硫酸铁，加热使其溶解。之后，将试样煮沸120h，用失重法予以评定。

(4) 草酸电解浸蚀法

将100g优级纯草酸溶解于900ml去离子水中，配制成10%的溶液。实验时，以不锈钢为阴极片，以试样为阳极，在20-50℃条件下，施加1A/cm²的电流密度，电解浸蚀90s，并用金相法观查浸蚀表面。

(5) 硝酸-氢氟酸法 配制成10%硝酸-3%氢氟酸的水溶液(均指质量分数)，在70℃浸泡二个周期(每周期为2h)，并用失重法评定腐蚀倾向性。

2012-9-14

31



第四节 焊接因素

2.5 防止晶间腐蚀的方法

(1) 固溶处理

目的是不使碳化物析出的极快速度冷却，抑制在晶界析出碳化物。加热到1050~1150℃，使焊接时析出的碳化铬重新分解溶入奥氏体内，再在水中冷却，即经淬火进入一次稳定区。此法工艺比较复杂，且构建淬火易变形，仅适宜于小工件。

2012-9-14

32



第四节 焊接因素

2.5 防止晶间腐蚀的方法

(2) 稳定化退火

加热到 $850 \sim 900^{\circ}\text{C}$ ，保温2–5小时后空冷，在这个温度区间内，元素在金属中的扩散相当迅速，使晶粒各处的铬量均匀，进入二次稳定区。

2012-9-14

33



第四节 焊接因素

2.5 防止晶间腐蚀的方法

(3) 超低碳法

控制焊缝的含碳量低于0.04%，可大大降低碳化铬的析出量。目前各国采用了各种精炼方法，以降低钢中C、N、P等有害杂质元素的含量，还可精制超低碳不锈钢将C+N的含量控制在0.002%以下。

2012-9-14

34



第四节 焊接因素

2.5 防止晶间腐蚀的方法

(4) 合金化法

通过添加少量稳定化元素，如钛、铌、钽等比铬亲碳能力更强的元素，使C与它们优先生成TiC或NbC等碳化物，从而避免或减少 Cr_{23}C_6 在晶界的析出，起到稳定奥氏体内铬含量的作用，避免了贫铬。其中以钛元素为最好，因为钛能同时起到细化晶粒的作用。如1Cr18Ni9Ti即属于稳定型的18-8钢，应用十分广泛。

通常钢中加入的Ti、Nb的量为：

$$w_{\text{Ti}} = (w_{\text{C}} - 0.02) \times (5\% \square 8\%)$$

$$w_{\text{Nb}} = 10 \times w_{\text{C}}$$

2012-9-14

35



第四节 焊接因素

2.5 防止晶间腐蚀的方法

(5) 其他方法

通过焊接材料向焊缝掺入铁素体形成元素（钛、铝、硅等），使焊缝呈奥氏体-铁素体双相组织，也能提高抗晶间腐蚀能力。这是因为铬在铁素体内浓度大，扩散速度也大，这样当奥氏体晶界形成碳化铬后，铁素体内的铬就能迅速扩散到晶界，以弥补铬的损失，防止了贫铬区的出现。同时，铁素体在奥氏体内能打破贫铬区的连续性，可减轻晶间腐蚀的危害。铁素体相一般控制在5%以下。

2012-9-14

36



Thank you!

2012-9-14

37