

热处理工艺对 22MnCrNiMo 钢闪光焊缝耐蚀性能的影响

刘夙伟¹ 王晓国² 郭宇航²

(1 江阴职业技术学院机电工程系, 江阴 214405; 2 江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

摘要 研究了 880~960 °C 二次循环淬火, 560~640 °C 20~40 min 回火对 R4s (22MnCrNiMo) 级系泊链钢闪光焊缝区人工海水耐蚀性能的影响。结果表明, 920 °C 2 次淬火 + 600 °C 回火时, 钢的焊缝腐蚀速率和腐蚀深度达到最低。确定出最佳淬火温度、回火温度和回火保温时间为 920 °C, 600 °C 和 30 min, 腐蚀速度在 30 天时为 0.030 g/(m²·h), 60 天时为 0.032 g/(m²·h), 90 天时为 0.43 g/(m²·h)。

关键词 系泊链钢 22MnCrNiMo 热处理 耐蚀性 闪光焊缝

Effect of Heat Treatment Process on Corrosion Resistance of 22MnCrNiMo Steel Flash Weld Seam

Liu Suwei¹, Wang Xiaoguo² and Guo Yuhang²

(1 Department of Mechanical and Electrical Engineering, Jiangyin Polytechnic College, Jiangyin 214405; 2 School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003)

Abstract The effect of 880~960 °C double cycle quenching + 560~640 °C 20~40 min tempering on corrosion resistance of R4s (22MnCrNiMo) mooring chain steel flash weld seam in artificial seawater has been studied. The results show that the corrosion rate and corrosion depth of weld seam in steel with 920 °C double quenching + 600 °C tempering are lowest. The optimum heat treatment of steel is double quenching at 920 °C + tempering at 600 °C for 30 min, the corrosion rate is 0.030 g/(m²·h) for 30 day, 0.032 g/(m²·h) for 60 day and 0.43 g/(m²·h) for 90 day.

Material Index Mooring Chain Steel, 22MnCrNiMo, Heat Treatment, Corrosion Resistance, Flash Weld Seam.

近年来,随着人类对能源需求的增大,各国对海洋资源的开发逐渐向着远洋和深海挺进^[1-4];在海洋资源开发的过程中,舰船的安全离不开系泊系统,这就需要系泊系统中结构等工程用钢具有优良的性能^[5]。R4s 级系泊链主要应用于海洋石油开采浮式生产系统、半潜式石油钻井平台等海洋开发设施,要求有高的强度、好的韧性以及耐海水腐蚀、抗疲劳、耐磨损等特性^[6-8]。

在系泊链的制造过程中,会利用闪光焊接技术将链环对接;其原理就是利用外接电源使接头处金属材料快速熔化,同时,再利用两端施加的外加载荷,当温度足够时迅速施加便可完成焊接。在闪光过程中对口处加热温度高易生成氧化物夹杂,顶锻过程中发生塑形集中,变形程度相对增加,可产生较高的局部位错差值,组织内应力增大,在海洋环境的应用过程中焊缝区易发生晶间腐蚀、点蚀、电偶腐蚀

等^[9]。

1 实验方法与过程

实验材料是由江阴兴澄特种钢铁公司和正茂集团联合研制的经轧制后 R4s 级系泊链钢,规格为 Φ86 mm 轧制棒,化学成分如表 1 所示;闪光对焊前热处理温度为 900 °C,焊接时棒料温度为 1150 °C,烧化长 13 mm,顶锻量 16mm,焊接速度 1.8 mm/s,二次空载电压 12.8 V。轧制 22MnCrNiMo 钢的 Ac₁ 和 Ac₃ 分别为 740 °C 和 810 °C^[10],因此,本实验中的淬火温度分别为 880 °C、900 °C、920 °C、940 °C 和 960 °C 保温 30 min,淬火介质为水。为了使得组织综合性能改善,通常进行高温回火以得到回火索氏体^[11-12];本实验的回火温度选取为 560 °C、580 °C、600 °C、620 °C 和 640 °C,保温 20 min、30 min 和 40 min 空冷。

极化曲线测试的设备为 M283 恒电位仪,软件

表 1 22MnCrNiMo 钢的化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of 22MnCrNiMo steel/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Mo	Nb
0.24~0.30	0.15~0.30	1.2~1.6	≤0.025	≤0.025	0.8~1.3	0.7~1.3	≤0.2	0.02~0.05	0.4~0.8	0.02~0.06

表 2 人工海水配比成分
Table 2 Ingredient of artificial seawater

项目	化学式	相对分子质量	用量/(g · L ⁻¹)
氯化钠	NaCl	58.44	25.00
无水硫酸钠	Na ₂ SO ₄	142.04	4.00
氯化镁	MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.30	11.00
氯化钙	CaCl ₂	111.00	1.20

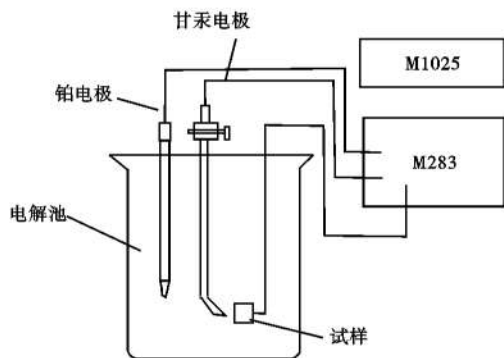


图 1 电化学测试装置图

Fig. 1 Testing equipment of electrochemistry

为 M352 系统。焊缝区试样封样后裸露尺寸为 10 mm × 10 mm; 然后浸泡工作电极于已配置好的人工海水中 5 min, 人工海水配比成分如表 2 所示, 其中辅助电极和参比电极分别为铂电极和饱和 KCl 的甘汞电极 (SCE)。最后将电极置于海水中后, 待到

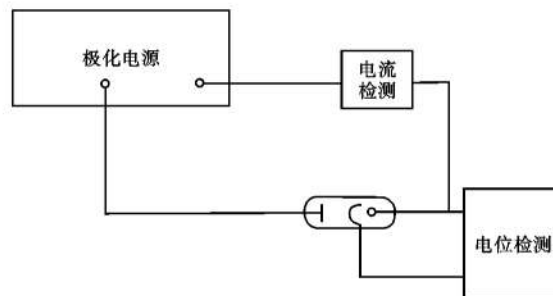


图 2 阻抗曲线测试示意图

Fig. 2 Schematics of polarization curve test

自腐蚀电位基本稳定即可进行测量。电化学测试 (示意图如图 1) 实验时, 测试范围选择 -1.2 V ~ 0.2 V, 测试速度选择为 5 mV/s, 试样密度选择为 7.80 g/cm³。

阻抗测试 (图 2) 设备为 M283 恒电位仪和 M1025 锁相放大器, 软件为 Power Suite 系统, 频率范围为 10 mHz 到 100 kHz。此外, 实验中各元素的定量分析采用 SPECTROMAXx LMM05 直读光谱仪。

2 实验结果与讨论

从图 3 (a) 中可以看到焊缝具有明亮光泽, 其原因可能是由于闪光对焊时温度过高, 焊缝中心区域的碳元素被强烈氧化, 导致该区域含碳量相较于基体和热影响区出现下降, 本实验中通过直读光谱仪测出焊缝中心区碳含量为 0.15%, 热影响区碳含量为 0.20%。在试样经抛光腐蚀后, 低碳的焊缝区同周围母材的抗腐蚀性能不同, 因此在金相显微镜下焊缝呈现出具有明亮光泽的白带^[13]。图 3 (b)(c) 分别是焊缝区放大图和母材区放大图。可以看出, 图 3 (b) 中晶粒尺寸大于图 3 (c) 中晶粒尺寸, 这是由于焊接时温度过高, 且焊接结束后试样的冷却速度较慢, 因此在此区域的晶粒有充足的时间进行长大, 以至于出现图 3 (b)(c) 中的现象。当然, 虽然两区域晶粒大小不一样, 但其组织却是相同的, 主要为板条马氏体和下贝氏体, 此外还存在一定量的残余奥氏体。

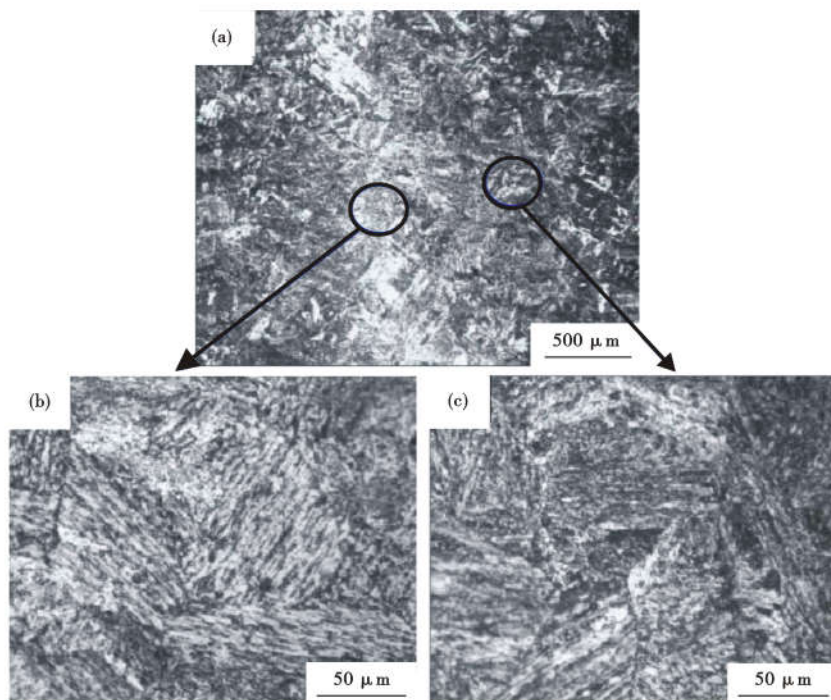


图 3 焊缝区显微组织图, 原始 (a); 焊缝 (b); 基体 (c)

Fig. 3 Original of weld seam zone structure: (a) Original structure; (b) weld seam and (c) base metal

2.1 淬火温度对焊缝区耐蚀性的影响

表 3 不同淬火温度下自腐蚀电流及自腐蚀电压数值

Table 3 Values of self corrosion current and voltage with different quenching temperatures

项目	淬火温度/℃				
	880	900	920	940	960
自腐蚀电流/ μA	53.66	51.28	44.42	48.00	46.27
自腐蚀电压/mV	-986.8	-977.6	-963.1	-975.9	-970.5

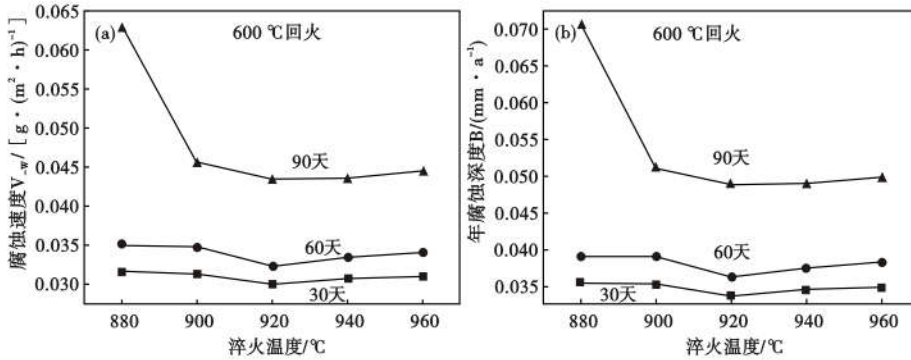


图 4 淬火温度对人工海水中焊缝区腐蚀速度 (a) 和腐蚀深度 (b) 的影响

Fig. 4 Effect of quenching temperature on corrosion rate (a) and corrosion depth (b) of weld seam zone in artificial seawater

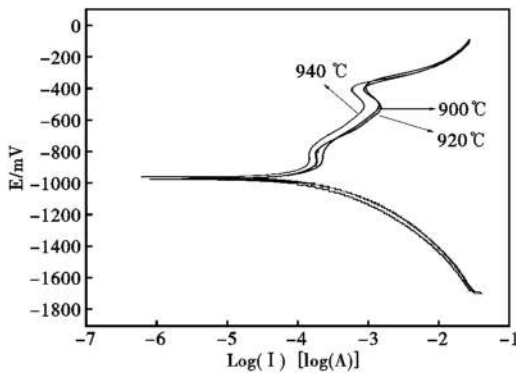


图 5 极化曲线随淬火温度的变化图

Fig. 5 Variation of polarization curve with quenching temperature

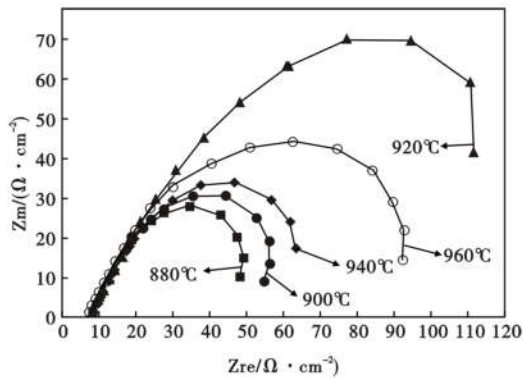


图 6 淬火温度对焊缝区阻抗影响

Fig. 6 Effect of quenching temperature on impedance of weld seam zone

寸的奥氏体晶粒,从而使生成的板条马氏体尺寸更加细小^[14],故本实验中淬火工艺为二次循环淬火,600℃ 30min 回火。采用失重法对试样腐蚀前后质量进行计算,以计算试样的腐蚀速度,为了测定更加精确,同时还计算了试样的平均腐蚀深度^[15]。

从图 4(a)可以看出,在腐蚀时间为 60 天以内时,试样的腐蚀速度随淬火温度的升高先下降再上升,当淬火温度为 920℃ 时腐蚀速度最低。而腐蚀时间延长至 90 天时,在 880℃ 淬火后其腐蚀速度高达 0.063 g/(m²·h),当淬火温度升高至 900℃ 后,腐蚀速度快速下降至 0.045 g/(m²·h) 左右。由图 4(b)可知,在 30 天和 60 天时,腐蚀深度随淬火温度升高先升后降,并在 920℃ 时达到最低。而腐蚀时间延长至 90 天后,在 880℃ 淬火后腐蚀深度达 0.071 mm/a,淬火温度升高至 900℃ 后年腐蚀深度快速下降至 0.052 mm/a,而后保持幅度较小的变化[图 4(b)]。综上分析可知,当淬火温度为 920℃ 时,试样无论是腐蚀速度还是腐蚀深度均最低;而 880℃ 时,腐蚀速度和深度均出现最大值,其耐蚀级别为 2 级,升至 900℃ 后腐蚀速度和深度虽有改变,但变化幅度小,此时的耐蚀级别可达 1 级。

2.2 不同淬火温度下电化学腐蚀性能

从表 3 可以看出,淬火温度升高后,其自腐蚀电流和电压先降后升,均在 920℃ 时出现最小值,为 44.42 μA 和 -963.1 mV,对应的也可以从极化曲线图 5 中可以看出,920℃ 时对应的曲线具有最小值,但可以看出自腐蚀电流和电压随淬火温度的升高整体为下降趋势。不同温度淬火后,再加以后续的回火处理,使得试样的组织为回火索氏体;但回火索氏体中的铁素体相较于粒状渗碳体而言,其具有更低的电位;因此当在腐蚀液中其将会作为阴极而导致阳极出现持续的溶解^[16-18],从而影响材料的耐蚀性能。但随淬火温度的升高,试样组织中的奥氏体晶粒出现长大现象,这将会使得后续处理后得到的回火索氏体较为均匀;同时,部分晶粒的粗大也会使得组织中晶界的减少,导致腐蚀面积减少;这些原因促使了材料的腐蚀性能得到改善。

图 6 为 880~960℃ 五种温度下试样的阻抗图,

研究表明,循环淬火比一次淬火后具有更小尺

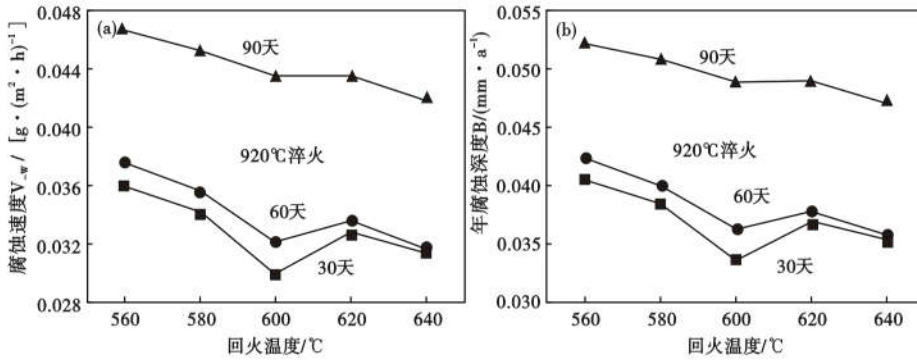


图 7 回火温度对焊缝区腐蚀速度(a)和腐蚀深度(b)的影响

Fig. 7 Effect of tempering temperature on corrosion rate (a) and corrosion depth (b) of weld seam zone

表 4 560 ~ 640 °C 30 min 回火自腐蚀电流及自腐蚀电压数值

Table 4 Values of self corrosion current and voltage with tempering at 560 ~ 640 °C for 30 min

项目	回火温度/°C				
	560	580	600	620	640
自腐蚀电流/ μA	56.99	54.65	44.42	44.46	39.98
自腐蚀电压/mV	-973.5	-972.8	-963.1	-967.9	-947.0

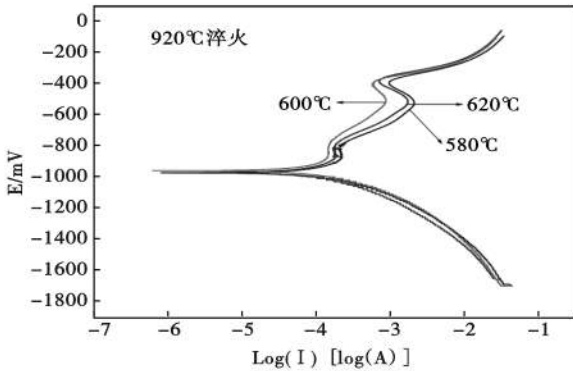


图 8 极化曲线随回火温度的变化图

Fig. 8 Variation of polarization curve with tempering temperature

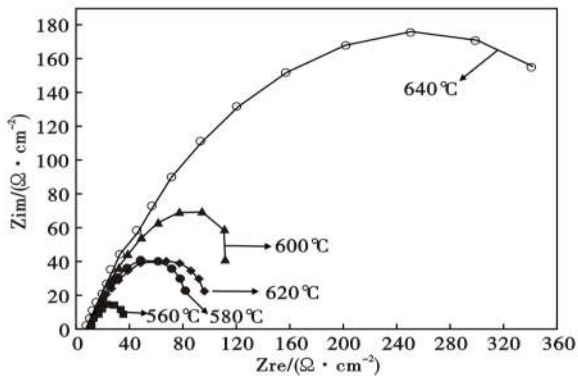


图 9 回火温度对焊缝区阻抗影响

Fig. 9 Effect of tempering temperature on impedance of weld seam zone

阻抗图主要有两部分,一是高频容抗弧;二是低频感抗弧(阻抗在电化学阻抗技术中被定义为一个复数,图 6 中 Zim 表示虚部, Zre 表示实部)。在图 6 中仅存在容抗弧,而并未出现感抗弧。容抗弧主要表示电荷传递电阻,在试样的腐蚀过程中,容抗弧越大代表着阻值越大,腐蚀速度越小^[19-20];可以看出,试样在 920 °C 淬火时其容抗弧大于其他几个温度下

的容抗弧,这表明试样在该温度下具有最好的耐蚀性能。当温度继续升高后,容抗弧变小,耐蚀性相应会降低,在图 4 中表现出来就是腐蚀速度变大,深度增加;而 960 °C 淬火温度下容抗弧大于 940 °C 下的容抗弧,说明其耐蚀性提升,在表 3 中可以看到自蚀电流和电压也稍有增加。未出现低频感抗弧,说明试样在腐蚀过程中未出现具有保护作用的钝化膜,难以起到钝化保护作用。

2.3 回火温度对焊缝区耐蚀性的影响

从图 7(a)可以看出,随腐蚀时间延长,腐蚀速度增大,且时间越长,其增大幅度越大。同时,随回火温度的升高,腐蚀速度先下降后上升再下降,但整体趋势仍呈下降状态;腐蚀 30 天和 60 天时其最小值在 600 °C 回火时分别达到,0.030 g/(m²·h),和 0.032 g/(m²·h),腐蚀 90 天时最小值在 640 °C 回火时达到,0.042 g/(m²·h)。腐蚀 30 天、60 天和 90 天后最小年腐蚀深度分别为 0.034 mm/a、0.036 mm/a 和 0.046 mm/a(图 7b)。当回火温度低于 580 °C 时,试样的耐蚀级别为 2 级,当回火温度高于 600 °C 后,试样的耐蚀级升高至 1 级。

2.4 不同回火温度下电化学腐蚀性能

从表 4 中可以看出,自腐蚀电流和电压随着回火温度的升高而降低,在 640 °C 回火时出现最小值,分别为 39.98 μA 和 -947.0 mV。此外,从表中数值还可知,随回火温度升高后自蚀电流和电压变化幅度变小,这表明回火温度越高对其耐蚀性能的影响缓慢减弱。回火温度升高可促使组织中淬火所产生的马氏体转变为索氏体,同时还能更大程度的消除组织内应力,从而改善了试样的抗腐蚀性能。

从图 9 可以看出,其容抗弧随回火温度的升高整体呈增大趋势,即电荷传递时的阻值随回火温度

表5 不同回火时间下自腐蚀电流及自腐蚀电压数值
Table 5 Values of self corrosion current and voltage with different tempering time

回火时间/min	自腐蚀电流/ μA	自腐蚀电压/mV
20	62.22	-976.6
30	44.42	-963.1
40	43.67	-964.9

升高而增大。但特殊的是600℃时其容抗弧为第二大,这表明其阻值仅次于640℃回火时的阻值,这是由于600℃组织内部的内应力已经较完全的被消除,同时相变程度亦较为完全,故此时耐蚀性能优良。温度稍有升高后,组织中少部分晶粒出现长大,会对自腐蚀电流和电压以及阻抗产生细微影响,导致表4中数值稍有增大和图9中容抗稍有减小。当然回火温度的改变并不能对材料本质产生影响,故其仍未出现感抗弧。

2.5 回火时间对焊缝区耐蚀性的影响

采用920℃二次循环淬火和600℃回火为最佳工艺。由不同保温时间下腐蚀速度和深度图得出,折线呈V字型,在保温30min时试样腐蚀速度和年腐蚀深度具有最小值,分别为0.030 g/(m²·h)和0.034 mm/a(腐蚀30天),0.032 g/(m²·h)和0.036 mm/a(60天),0.044 g/(m²·h)和0.050 mm/a

(90天)。保温20min腐蚀90天后耐蚀级别下降至2级,而保温时间增加至30min后耐蚀级别上升。

920℃2次循环淬火后经600℃回火保温时间对自腐蚀电流和电压的影响,如表5所示。

3 结论

(1)腐蚀速度和腐蚀深度随淬火温度升高呈先升高再下降的趋势;不同的腐蚀时间下均在920℃淬火后具有最低腐蚀速度,30天时腐蚀速度最低为0.030 g/(m²·h),60天时为0.032 g/(m²·h),90天时为0.43 g/(m²·h)。

(2)而随着回火温度升高,焊缝区腐蚀速率和腐蚀深度也呈先下降再上升趋势,腐蚀30天和60天时腐蚀速度最小值在600℃回火时达到,分别为0.030 g/(m²·h),和0.032 g/(m²·h),腐蚀90天时最小值在640℃回火时达到0.042 g/(m²·h)。焊缝区耐蚀等级处于1级或者2级,回火温度对焊缝区耐蚀性影响较大。

(3)22MnCrNiMo闪光焊后最佳热处理工艺为920℃二次循环淬火,600℃30min回火。

参考文献

- [1] Zarandi E P, Skallerud B H. Cyclic Behavior and Strain Energy-Based Fatigue Damage Analysis of Mooring Chains High Strength Steel[J]. Marine Structures, 2020, 70: 102703.
- [2] 董方, 闫瑞军, 杨宗佳, 等. 稀土钪对22MnCrNiMo钢耐蚀性能的影响[J]. 中国冶金, 2019, 29(1): 30-37.
- [3] 沈雁, 刘桂香, 王红星. 系泊缆用22MnCrNiMo钢表面纳米复合镀层的制备[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 50-59.
- [4] 方光锦. 系泊链用R4(22MnCrNiMo)钢CCT曲线测定及分析[J]. 金属热处理, 2020, 45(03): 208-211.
- [5] Cheng Xiaoying, Zhang Xiaoyan, Wu Yuhao, et al. The Character of Hydrogen Embrittlement in Mooring Chain Steel[J]. Journal of Metals, Materials and Minerals, 2020, 72(5): 2003-2010.
- [6] 闫瑞军, 董方, 马征, 等. 稀土Ce对22MnCrNiMo钢组织和力学性能的影响[J]. 内蒙古科技大学学报, 2017, 36(4): 333-337.
- [7] Diogo Trento Buzzatti, Mariane Chludzinski, Rafael Eugenio dos Santos, et al. Toughness Properties of a Friction Hydro Pillar Processed Offshore Mooring Chain Steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(3): 2625-2637.
- [8] Zhang Xiaolong, Hoogeland Martijn. Influence of Deformation on Corrosion of Mooring Chain Steel in Seawater[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(6): 962-972.
- [9] 赖春晓. 焊缝腐蚀的原因和解决方法[J]. 全面腐蚀控制, 2004, (6): 10-12.
- [10] 周丽萍, 谢春生, 朱林放. 热处理对新型系泊链钢22MnCrNiMo组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2009, 38(2): 102-105.
- [11] 李新德. 金属工艺学[M]. 北京: 中国商业出版社, 2007: 69-70.
- [12] 夏立芳. 金属热处理工艺学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1986: 63-65.
- [13] 吴迪, 赵宪明, 宋玉明. 20MnSi钢闪光对焊无头轧制焊缝的变形及金相组织[J]. 钢铁, 2002, 37(2): 43-46.
- [14] 王晓国. R4s级系泊链闪光焊缝组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2010.
- [15] 吴荫顺. 金属腐蚀研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 24-28, 68-73.
- [16] 董杰, 崔文芳, 张思勋, 等. CuPcr钢显微组织对全浸海水腐蚀行为的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(9): 1293-1296.
- [17] 甘阳, 李瑛, 林海潮. 海水中低合金钢局部腐蚀过程的实验室模拟[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(2): 82-87.
- [18] 欧阳维真, 王蕾, 许淳淳. 带锈铁器在海水介质中腐蚀行为的电化学阻抗研究[J]. 桂林工学院学报, 2008, 28(3): 389-392.
- [19] 崔晓莉. 等效电路中元件参数数值对交流阻抗谱的影响[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2002, 26(2): 376-380.
- [20] 黄安国, 李志远, 余圣甫, 等. 低合金钢焊缝金属的腐蚀行为[J]. 焊接学报, 2005, 26(11): 30-34.

刘凤伟(1981-),女,讲师,博士(2010中国科学院金属研究所),2003年江苏科技大学(本科)毕业,,材料金属学研究。E-mail: justlsw@163.com

收稿日期:2020-08-10