

焊接接头微区电位测试装置的研制

赵卫民^{1,2} 薛 锦²

(1. 石油大学机电工程系 东营 257061; 2. 西安交通大学机械学院 西安 710049)

摘要 设计并制造了钨微电极扫描测试装置,由微参比电极、自动扫描机械装置、电解池、A/D 转换器和计算机组成。整套装置简易可行,能够在极缓慢速度下对微区电位进行自动扫描,评价焊接接头表面电化学不均匀性的程度。实验表明,在酸性环境下,钨微电极也具有好的稳定性与重现性,可以用于微区腐蚀电位的测试。

关键词 扫描参比电极技术 钨微电极 接头

中图分类号 TG174.3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)03-0182-03

AN APPARATUS FOR EVALUATING CORROSION TENDENCY OF WELDED JOINTS

ZHAO Weimin^{1,2}, XUE Jin²

(1. University of Petroleum, Dongying 257061; 2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

ABSTRACT A potential measuring apparatus using tungsten microprobe has been designed and constructed, which is composed of reference microprobe, scanning mechanical device, electrolytic cell, analog-digital converter and computer. The apparatus is simple but can evaluate the distribution of free corrosion potential on the surface of welded joints. Tungsten microprobe is used in the apparatus, and it is confirmed by experiments that the stability and reproducibility of tungsten microprobe meet the requirements of measuring the corrosion potentials on metal surfaces in acid environment.

KEY WORDS SRET, tungsten, welded joint

由于焊接接头区焊后不可避免地存在化学成分、组织和应力的变化,而这些变化会引起材料电极电位发生变化,因此焊接接头区往往存在严重的电化学不均匀性。扫描微电极技术可迅速测量金属在腐蚀介质中其表面各位置电位分布和电流密度分布变化,由此可以研究各种形式下的局部腐蚀行为。近年来,该技术该项技术已成为研究金属局部腐蚀的重要手段。

国内外都有专家对扫描参比电极技术(SRET)进行过研究,但目前商用的测量系统很少,且均为进口设备,价格昂贵。厦门大学曾在 80 年代中期建立了 WF- 型、WF- 型微区电位、电流密度分布测量装置,并在国内一定范围内推广,但现在也不再生产。本文结合实验室现有条件,自行设计并制造了微区腐蚀测试装置,并对浸于腐蚀介质中的实际焊接接头进行了表面微区电位分布测试。

1 测量原理

对于电化学腐蚀,阴极反应与阳极反应发生在同一电极的不同部位,在金属中电子从阳极区流向阴极区,在溶液中电流通过离子从阳极区流向阴极区。金属是良导体,其表面基本是等电位的。而溶液相对于金属具有很大的电阻,局部腐蚀电流通过介质便有了电位降,即形成了电位分布。在介质中,这一电场的发生、发展与消失直接反映了局部腐蚀的发生、发展与终止。因此,若能获得金属表面溶液中的电位与电流密度分布图象,就能够对金属的局部腐蚀进行研究。根据郭海丁的计算^[1],等电位线为过被研究点的射线,等电流线则是以原点为圆心的半圆,在原点电流密度最大。由此可见,当微参比电极靠近金属表面时就能检测到所对应处的电位,若微电极靠近且平行于表面扫描时,就能检测到溶液相中的电位分布。当然,距离被测点越远电场越弱(i 小),信号容易失真,测不出局部电位变化,但微电极与金属表面间的距离不能小于微电极尖端的外径,否则会扰乱金属表面介质中的自然电场分布^[2]。Derek A Sargeant 测试时微电极尖端距离被测试体 $40\mu\text{m}$ ^[3],林昌健等建议 50

收到初稿:2001-03-19;收到修改稿:2001-06-19

作者简介:赵卫民,女,1970 年生,在职博士生,讲师

Tel:0546-8396975 E-mail:ydyzwm@mail.hdpu.edu.cn

$\mu\text{m}^{[4]}$,作者采用了后者.

2 测试装置的结构

扫描参比电极测试装置主要由五部分构成:微参比电极、自动扫描机械装置、电解池、数据采集与处理部分.

2.1 微参比电极

对文献[5]给出了微参比电极的基本要求是^[5].目前,常用于研究腐蚀的微参比电极有两类:一类是 Pt、Sn、Sb、W 等金属电极;另一类是以玻璃毛细管做盐桥的非极化参比电极(如甘汞电极,Ag/AgCl 电极等)^[6].本装置采用了 W(钨)微参比电极,因为可直接购买到尖端直径在 $10\ \mu\text{m}$ 左右的 W 探针,且制作容易,稳定性和重现性好.

W 微参比电极块中可采用单根 W 极,也可采用阵列电极.为防止实验过程中调整 W 电极尖端与试块之间的距离时损坏微电极尖端,可在电极块上安置两根缝衣针.先使缝衣针比 W 微参比电极尖端突出 $30\ \mu\text{m}$ (立体显微镜下进行),然后利用机械调节部分使缝衣针先触及试块表面,再向上调节到所需的距离.

2.2 自动扫描机械

由于测量时参比电极尖端与试块相距微米范围,为保证这一精度本装置借用了显微镜的上下调节部分,其微调精度可达到 $1\ \mu\text{m}$.参比电极块固定在显微镜上.

为了利用微电极研究焊接接头的微区电化学反应,需要制作相应的扫描测试装置,使微参比电极能够相对试块运动.为使动态扫描所测出的试块表面各点的电极电位尽可能接近于其静态值,保证测量的准确性,相对扫描速度应低于 $0.25\ \text{mm/s}$.用于微区电位测量的机械扫描方法有两种^[6]:一种是固定样品,扫描微电极,这种方法在机械制造时比较困难,且难以达到较高的扫描精度,另一种方法是高速转动样品,慢速垂直移动微电极,这一方法可能由于转动引起不稳定,且与一般实际腐蚀体系差别较大.自行设计的扫描测试装置是在第二种方法的基础上进行改进,即固定微参比电极,水平移动试块.本扫描测试装置模拟车床刀具进给机构,最小扫描速度可达到 $0.01\ \text{mm/s}$.

2.3 电解池

将待测试块放入一平底玻璃槽中,接头上的导线与 A/D 转换器相连,向槽中倒入介质并没过试块.测试过程中将玻璃槽放在扫描测试装置的平台上随之移动.

2.4 数据采集与处理

联机利用 A/D 转换器自动采集由微参比电极

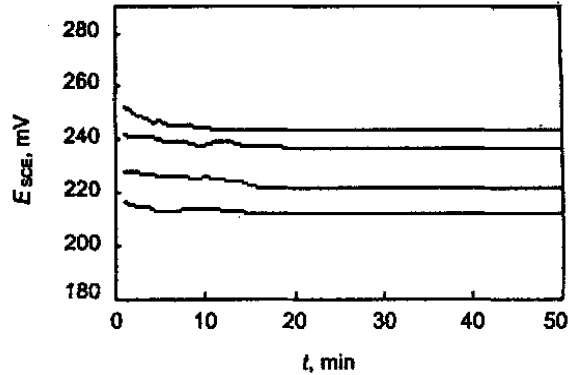


Fig. 1 Relation of microprobe potential to time

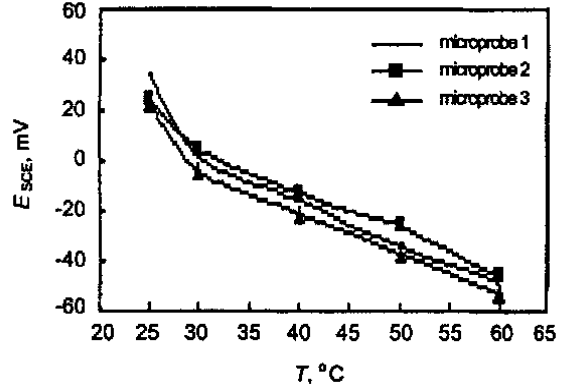


Fig. 2 Relation of electrode potential to temperature of medium

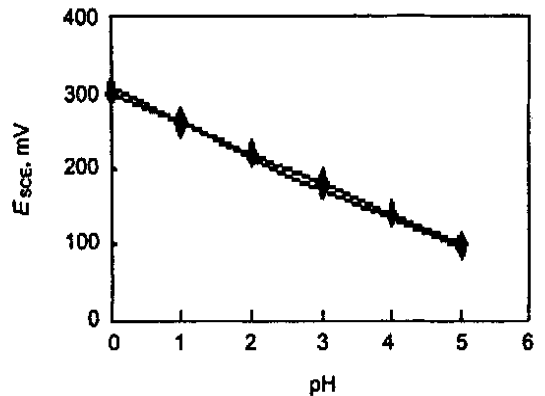


Fig. 3 Relation of electrode potential to pH of medium

测出的试块表面不同位置的电位值,并利用现成的商用软件画出电位分布图.

3 微电极的制作

微电极的制作是决定本装置能否使用的关键.

3.1 W 微电极的制备方法

将 W 探针用金相砂纸打磨并清洗干净,尖端直径在 $4\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$,用有机玻璃块密封,然后将 W 电极尖端在浓 HNO_3 中氧化 24 h,再用蒸馏水洗净,干燥后备用.

3.2 微电极性能检测

3.2.1 单根电极的稳定性 图 1 为利用 PS - 168

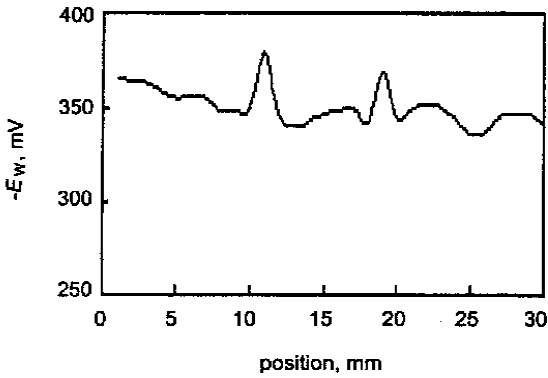


Fig. 4 Potential distribution on surface of low carbon steel welded joint

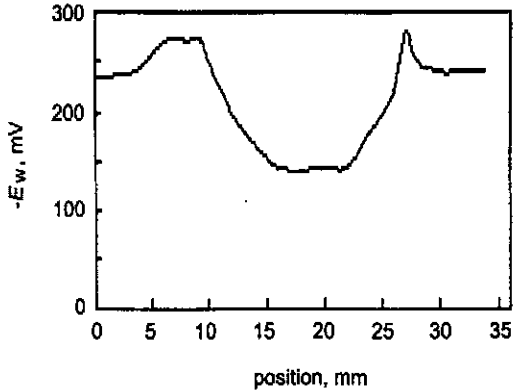


Fig. 5 Potential distribution on surface of dissimilar metal welded joints

腐蚀测试系统测量的 4 根 W 电极在 $\text{pH}=2$ 的酸性溶液中电位随时间的变化曲线。可以看出 W 电极的电位在达到稳定后不发生波动,稳定性很好。同时也发现同批制作的 W 电极具有不同的稳定电位,一般尖端直径越大,其电极电位的稳定值越低。实验也证实介质温度和 pH 值对稳定电位也有很大影响,温度越高, pH 值越高,电位越低(图 2 和图 3)。因此,利用装置进行测量时应保持介质温度的恒定,而且考虑到各电极起始电位存在差别,编程时所测位置的实际电位为 A/D 转换器所采集的数据减去初始电位的差值。

3.2.2 单根电极的重现性 由 W 微参比电极的制作来看,应属于难溶氧化物电极,这种电极应在酸性介质或碱性介质中使用,且实验也证明 W 电极在酸性介质中具有良好的重现性(图 3)。由于溶液的电阻越大越容易测出局部微区的电位差别,考虑到蒸馏水中也或多或少存在 H^+ 和 OH^- ,因此作者研究了 W 电极在蒸馏水中的电位重现性,并与 W 电极在 pH 值为 2 的情况进行了对比,结果表明 W 电极不适用于在蒸馏水中使用。而在酸性介质中有着良好的重现性。

由于蒸馏水不能作为测试介质,而采用导电性

差的介质会提高测试结果的真实性,因此,应在保证电极稳定性与重现性的前提下采用导电性不太强的介质。

4 系统的可行性实验测试

选择低碳钢焊接接头作为研究对象,利用自制装置测量其表面微区电位分布。由于只考察 W 微电极测试装置能否测出接头因焊材选择或焊接热循环作用引起的微观电化学不均匀性,因此参比电极选用了单根 W 极,垂直于焊缝方向作一维扫描。考虑到局部区域的电极电位随时间是变化的,采取了扫描后沿测试路线再反向扫描,所测点电位取平均值的方法。两侧定位针与 W 极分别相距 10 mm,溶液采用 $\text{pH}=2$ 的酸性溶液,常温测试。试块在使用前用砂轮打磨以去除焊缝余高,再用水砂纸逐级磨至整个试块获得均一的平滑表面,最后抛光。在侧面非测试面焊导线,并将所有非测试面密封。将试块放入溶液中浸泡使其表面局部生锈,再进行测试,结果见图 4。可以看出,在熔合线部位电位有突变,此处的电极电位最低。众所周知,金属电位越低,越容易发生腐蚀。实际生产生活中,低碳钢焊接接头腐蚀最为严重的部位一般在热影响区及熔合线。因此,自制设备测出的结果能够反映接头表面的电化学不均匀性程度,为从耐蚀性方面合理确定焊接材料和焊接工艺提供参考。图 5 为不锈钢焊条焊接低碳钢母材的接头,可以看出,不仅熔合线处电位存在突变,而且母材与焊缝的电位相差巨大,因此此种焊材的选择极不合理。

5 结论

- 1 设计并制造了 W 微电极扫描测试装置,由微参比电极、自动扫描机械装置、电解池、A/D 转换器和计算机组成;
- 2 W 微电极电位在一定条件下(酸性介质, pH 值和温度一定)具有很好的稳定性以及重现性;
- 3 以 W 微电极做扫描参比电极对焊接接头进行测试,结果与理论分析一致。

参考文献:

- (1) 郭海丁,田锡唐,王杰. 腐蚀科学与防护技术,1996,8(1):72
- (2) Isaacs H S, Brijesh Vyas. Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727,1979:3-14
- (3) Derek A Sargeant. Corrosion Prevention & Control,1997,(8):92
- (4) 田昭武,林昌健,卓向东. 中国腐蚀与防护学报,1982,2(4):1
- (5) 赵崇军,鄂利海. 抚顺石油学院学报,1998,18(2):15
- (6) 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法. 北京:化学工业出版社,1988.63