

# X60 钢及其焊接热影响区的腐蚀行为对比研究

刘成虎, 柳伟, 路民旭

北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083

**摘要:**通过热模拟方法得到 X60 钢焊接热影响区组织, 并对其微观组织进行分析, 研究了母材及其热影响区在两种不同溶液中的自腐蚀电位、极化曲线和电化学阻抗谱。结果表明, 当腐蚀介质使 X60 钢及其热影响区表面产生活性溶解时, 热影响区的耐蚀性优于 X60 钢; 当表面均生成腐蚀产物膜时, X60 钢表面的产物膜保护性较好, 使得耐蚀性优于其热影响区

**关键词:**X60 钢; 热影响区; 耐蚀性; 腐蚀产物膜

**中图分类号:**TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2008)03-0206-03

## COMPARATIVE STUDY ON CORROSION BEHAVIOR OF X60 STEEL AND ITS WELDING HEAT-AFFECTED ZONE

LIU Cheng-hu, LIU Wei, LU Min-xu

School of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

**Abstract:** The welding coarse grain heat-affected zone (CGHAZ) of X60 steel was obtained by heat simulation method. The microstructures of X60 steel and its CGHAZ were observed and analyzed, and their corrosion potential, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectra were measured respectively. The results show that when the corrosion media made X60 steel and its CGHAZ dissolved actively, the corrosion resistance of CGHAZ was higher than that of X60 steel; when corrosion scale formed on the surface of X60 and its CGHAZ in another corrosion media, the corrosion resistance of X60 steel was higher than that of its CGHAZ due to higher protectiveness of its scale of corrosion products.

**Keywords:** X60 steel; heat-affected zone; corrosion resistance; corrosion scale

管线钢及其腐蚀接头的耐蚀性能日益受到重视。管线钢的热影响区晶粒粗大, 组织不均匀。一些文献阐明该粗晶区 (CGHAZ) 的耐蚀性高于母材, 但也存在相反的观点<sup>[1-3]</sup>。本文选用两种不同腐蚀介质使 X60 钢及其 CGHAZ 表面呈现为活性腐蚀和带膜腐蚀两种状态, 通过对这两种状态的腐蚀电化学行为进行比较, 明确了在上述两种情况下 X60 钢及其 CGHAZ 之间耐蚀性的差异, 并分析了原因。

### 1 实验方法

试验材料为 X60 钢, 化学成分 (mass%) 为: 0.10 C, 1.13 Mn, 0.26 Si, 0.04 Nb, 0.003 Ti, 0.04 Cu, 0.027 P 和 0.010 S。对试样进行热模拟试验, 以 200°C/s 的升温速度加热到 1350°C, 保温 1.2 s, 按  $E = 21 \text{ kJ/cm}$  正常焊接热循环曲线冷

却 ( $t_{8/5} = 30 \text{ s}$ ), 以得到在该线能量下相对应的 CGHAZ 组织。将原试样与热循环后的试样加工尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ , 打磨抛光后用 5% 的硝酸酒精浸蚀, 用光学金相显微镜观察微观组织。用环氧树脂对两种试样进行封装, 制成暴露面积为  $1 \text{ cm}^2$  的电化学试样, 电化学测试前用 SiC 水砂纸逐级打磨至 800#, 用蒸馏水清洗, 丙酮除油。

试验介质分别为溶液 A (0.5 mol/L NaCl, 0.01 mol/L HCl) 和溶液 B (0.5 mol/L NaCl, 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  并通  $\text{CO}_2$  至饱和)。测量 X60 钢和 CGHAZ 在这两种溶液中自腐蚀电位的变化, 时间为 8 h, 然后分别测量极化曲线, 扫描速度为 1 mV/s; 同时取平行试样测试电化学阻抗谱, 频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz, 阻抗测量信号为幅值 5 mV 的正弦波。以上测试参比电极均为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 微观组织

图 1 是 X60 钢母材及其 CGHAZ 的微观组织形貌。由图 1 可见, X60 钢母材为带状的铁素体和少量珠光体组织, 铁素体晶粒细小, 约为  $10 \mu\text{m}$ 。图 1b 中, CGHAZ 的组织主要为

收稿日期: 2006-11-22 初稿; 2007-04-01 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (50571014) 和石油科技中青年创新基金 (05E7004) 资助

作者简介: 柳伟 (1970 -), 男, 博士, 副教授, 从事金属腐蚀与防护研究  
Tel: 010-62333972 E-mail: weilu@mater.ustb.edu.cn

原奥氏体晶界形核长大的少量铁素体与大量 M-A 组元, CGHAZ 组织体现了该区的相变过程, 由于快速冷却, 碳原子只能发生短程扩散, 过冷奥氏体晶界形核的铁素体没有充足的时间向晶内生长, 使富碳的过冷奥氏体所占比例较大, 出现粗大的富碳奥氏体岛, 当温度降到马氏体相变温度时, 过冷奥氏体开始向马氏体转变, 最终形成 M + 残余  $\gamma$ , 即 M-A 组元<sup>[4]</sup>. 由此可见, CGHAZ 的组织不均匀, 主要由铁素体、马氏体、残余奥氏体及少量碳化物组成.

## 2.2 电化学行为

图 2 是 X60 钢母材及 CGHAZ 在溶液 A 和 B 中的自腐蚀电位随时间变化曲线, 可以看到, 在两种溶液中 X60 钢母材的自腐蚀电位均略高于其热影响区, 这可能是由于 X60 钢母材组织均匀所致. 从图 2a 看出, 自腐蚀电位均快速降低, 1 h 后达到稳定, 这与该溶液中高浓度  $\text{Cl}^-$  和一定量  $\text{H}^+$  有关, 使得表面没有产生任何保护性腐蚀产物膜<sup>[5]</sup>, 而直接生成疏松的锈层, 并使电位快速达到稳定. 图 2b 中看到在溶液 B 中, 开始时自腐蚀电位都呈上升趋势, 1 h 后稳定, 再经过 3 h 后自腐蚀电位快速下降最终达到稳定, 这一过程同样与该溶液的组分相关. 由于该溶液能使试样表面生成稳定的  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜<sup>[5]</sup>, 所以试样在接触溶液的起始阶段中, 在空气中形成的氧化层来不及溶解同时又伴随着腐蚀产物膜的生成, 使得开始阶段电位略有上升, 之后氧化层的溶解速率和  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜的生成速率达到平衡, 这时自腐蚀电位暂时有所稳定, 还可以看到此时 X60Q 钢的电位较

CGHAZ 的高, 说明 X60 钢表面更易成膜, 且腐蚀膜的保护性更好. 当经过 3 h 后氧化层完全溶解, 这时只有产物膜形成, 两种试样的自腐蚀电位开始下降, 最后稳定在约  $-760 \text{ mV}$ .

自腐蚀电位达到稳定后, 测量极化曲线, 得到溶液 A 中的结果见图 3. X60 钢母材表面的阴极反应完全由氧的扩散控制, 而 CGHAZ 的阴极反应受氧扩散和电化学活化混合控制, 且阴极电流较 X60 钢低, 这可能是由于 CGHAZ 表面的晶粒粗大, 晶界较少降低了表面的活性<sup>[6]</sup>, 使得在其表面发生的阴极反应的交换电流密度较小, 出现了 CGHAZ 的自腐蚀电流密度比 X60 钢母材的略低. 通过计算得出 X60 钢母材和 CGHAZ 的  $I_{\text{cor}}$  分别为  $32.3 \text{ A/cm}^2$  和  $23.6 \text{ A/cm}^2$ , 表明在溶液 A 中 CGHAZ 的耐蚀性高于 X60 钢母材.

在自腐蚀电位下测得溶液 A 中的 X60 钢及其 CGHAZ 的电化学阻抗谱见图 4. X60 钢的电荷转移电阻 ( $R_t = 700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 仅是 CGHAZ ( $R_t = 2100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 的 1/3. 同时 X60 钢在低频端还出现明显的感抗弧, 而 CGHAZ 则无法看到. 这表明此时 X60 钢表面的活性较 CGHAZ 的大, 出现的活性溶解更明显. 通过相应的波特图得出此时两者的双电层电容弥散指数  $n$  有一定差别, 计算得到  $n_{\text{X60}} = 0.84$ ,  $n_{\text{CGHAZ}} = 0.54$ , 说明 X60 钢均匀的组织使双电层的电容特性更明显, 在相同条件下腐蚀较严重.

图 5 是 X60 钢母材和 CGHAZ 在溶液 B 中测得的极化曲线. 在该溶液中由于  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜的生成进而出现了钝化现象, 且 X60 钢母材的钝化电流更低, 产物膜保护性

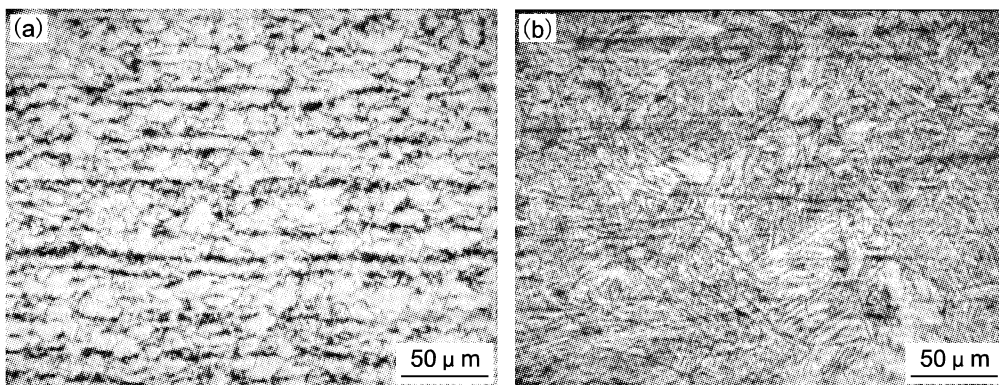


Fig. 1 Optical micrograph of X60 matrix (a) and CGHAZ (b)

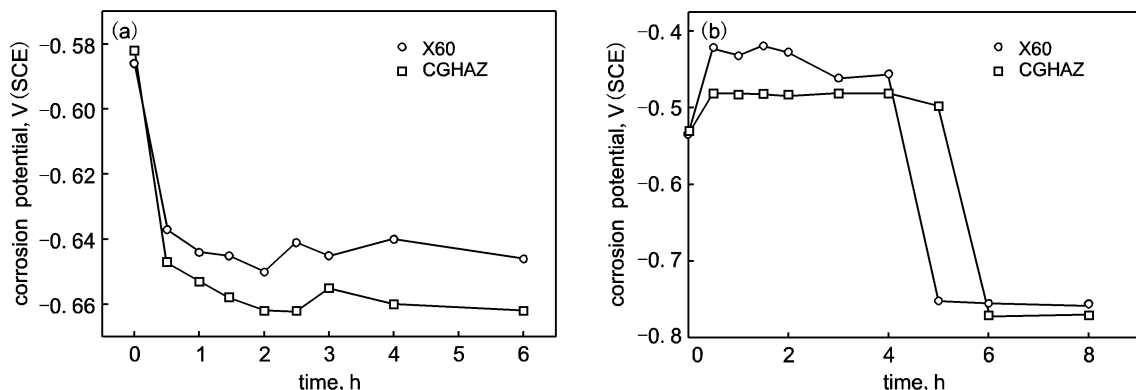


Fig. 2 Corrosion potential of X60 matrix and CGHAZ in Solution A (a) and Solution B (b)

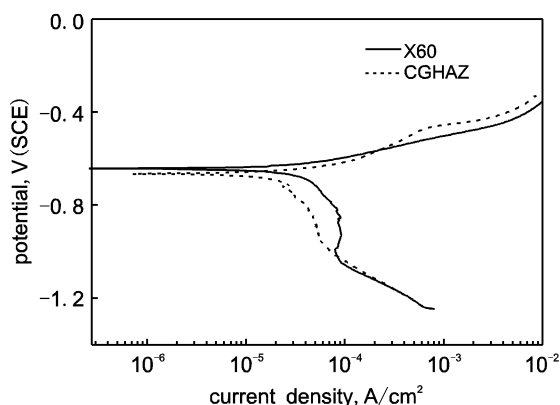


Fig. 3 Potentiodynamic polarization behavior for matrix and CGHAZ of X60 in Solution A

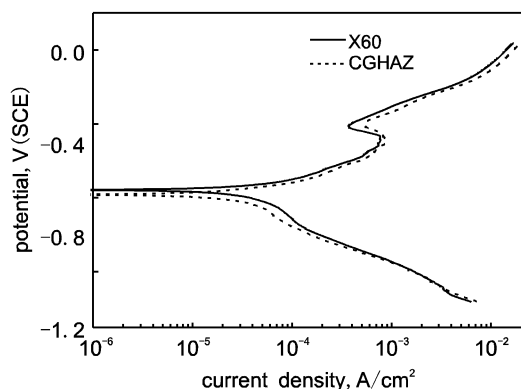


Fig. 5 Potentiodynamic polarization behavior for matrix and CGHAZ for X60 in solution B

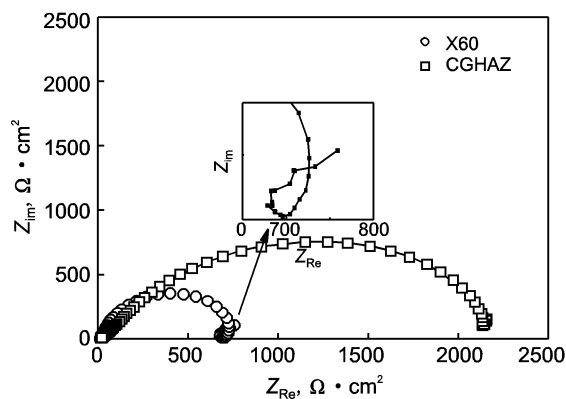


Fig. 4 Nyquist plots for matrix and CGHAZ of X60 in Solution A

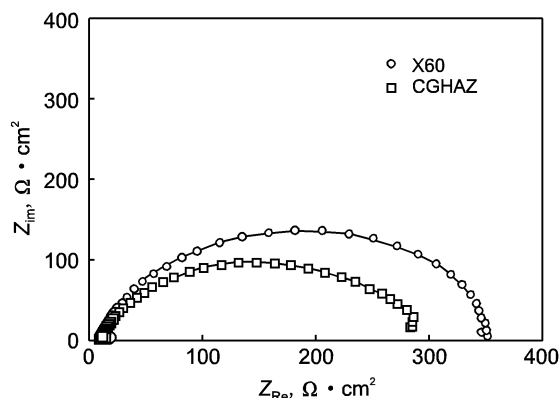


Fig. 6 Nyquist plots at 100mV vs. O. C for matrix and CGHAZ of X60 in Solution B

更好. 两者的阴极极化曲线基本重合. 这是由于此时的阴极去极化剂均为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  分解出的  $\text{H}^+$ , 只是产物膜保护性之间的差异造成了他们腐蚀电流密度的不同, 计算得出  $I_{\text{corr}}$  (X60 钢) 为  $40.1 \text{ A/cm}^2$  而  $I_{\text{corr}}$  (CGHAZ) 为  $51.2 \text{ A/cm}^2$ , 比在溶液 A 中各自的腐蚀电流密度都高很多. 这主要是由于溶液 B 的腐蚀性本来就强于溶液 A, 所以尽管表面有一定的  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜生成, 但腐蚀电流密度相对于在溶液 A 中的来说仍然很高. 为了使腐蚀产物膜更加明显, 在该溶液中将两者阳极极化 1 h, 极化电压为 100 mV (相对于自腐蚀电位), 同时在该极化电位下进行阻抗谱的测试 (图 6). 可以看到, 此时 X60 钢母材的电荷转移电阻  $R_t$  较大, 但相对于溶液 A (图 4) 中的情况, 两者之间  $R_t$  的差别并不十分明显, 仅为  $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 所以在溶液 B 中 X60 钢母材表面的  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜比 CGHAZ 表面生成的更加致密, 保护性略好. 同时测量双电层的电容弥散指数为  $n_{\text{X60}} = 0.80$ ,  $n_{\text{CGHAZ}} = 0.53$ , 这一结果与在溶液 A 中测得的值十分接近, 可认为这两种溶液中, X60 钢母材和 CGHAZ 表面的电容特性一样,  $n$  值不随腐蚀介质的改变而变化.

### 3 结论

1. 由本试验制定的热模拟参数得出的 X60 钢 CGHAZ 组织不均匀, 为少量粗大铁素体、大量 M-A 组元及少量碳化

物. X60 钢母材为带状的细小铁素体和少量珠光体.

2. 当 X60 钢母材及其 CGHAZ 表面产生活性溶解时, 热影响区表面活性较低使得其耐蚀性优于 X60 钢母材; 然而当表面均有  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜生成时, X60 钢母材表面的产物膜更加致密, 保护性更好, 使其耐蚀性优于 CGHAZ.

3. X60 钢母材和 CGHAZ 相应的双电层电容弥散指数  $n$  值不随腐蚀介质的变化而改变, 但 X60 钢母材的  $n$  值较 CGHAZ 的大, 电容特性更加明显.

### 参考文献:

- [1] 刘顺洪, 李志远, 林兆凤. 焊接热影响区晶粒尺寸对腐蚀疲劳裂纹扩展机理的影响[J]. 热加工工艺, 1994, 3:13.
- [2] W Osorio, C Freire, A Garcia. The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings [J]. Materials Science and Engineering, 2005, A(402):22.
- [3] P Bala Srinivasan, V Muthupandi, W Dietzel. An assessment of impact strength and corrosion behaviour of shielded metal arc welded dissimilar weldments between UNS 31803 and IS 2062 steels[J]. Materials and Design, 2006, 27:182.
- [4] 于少飞, 钱百年. 加速冷却对 X70 钢热影响区组织与韧性的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(4):402.
- [5] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80 钢  $\text{CO}_2$  腐蚀电极过程交流阻抗分析[J]. 金属学报, 2002, 38(7):770.
- [6] 曹中秋, 刘伟华, 郑治国. 不同晶粒尺寸的 Cu-40Ni 合金在酸性介质中的耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1):170.