

镍合金 N6 等离子弧焊接接头耐蚀性及导电性的分析

王希靖¹, 柴廷玺¹, 刘 骁¹, 赵青山¹, 王 江²

(1. 兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100)

摘 要: 采用等离子弧填对镍合金 N6 进行填充焊丝与不填焊丝的焊接工艺试验。采用金相组织观察、XRD 分析、硬度、腐蚀失重试验和电阻率测试等手段, 研究了焊接工艺对 N6 焊缝的组织结构、硬度、耐蚀性及导电性的影响。结果表明, 焊接工艺对焊缝的耐蚀性与导电性有重要的影响, 填丝焊缝与不填丝焊缝的耐蚀性, 较母材有所降低; 与填丝焊缝相比, 不填丝焊缝的失重腐蚀速度、电阻率均较大; 母材与焊缝金属之间的耐蚀性的差异主要取决于焊缝微观组织结构、硬度及夹杂物等因素, 电阻率的大小主要与晶粒尺寸、夹杂物等因素有关。

关键词: 镍合金 N6; 等离子弧焊; 焊缝金属; 耐蚀性; 电阻率

中图分类号: TG456.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0426-05

镍合金 N6 具有优良的耐蚀性, 较高的电真空性能和电磁控制性能, 同时具有优良的焊接性能、加工性能和较好的机械性能, 广泛应用于化工、机械电子、食品等方面, 因此镍是工业上应用最广泛的材料^[1]。

空蚀是液体局部压力降低时, 液体内部或液固界面上的蒸汽或气体空穴的形成、发展和溃灭的过程。空蚀是由于空化过程所造成的材料损伤, 又称为气(汽)蚀, 19 世纪后期科学家在螺旋桨叶片上发现空蚀, 空蚀现象的理论有了较大的发展^[2]。但是长期以来, 空蚀严重影响着泵、阀、管道、水轮机和船舶推进器等过流部件的性能和使用寿命, 成为当今造船、宇航、化工、水工机械、核电、建筑及机器制造等工业发展的主要障碍之一。水轮机、泵等过流部件常因发生局部空蚀而导致效率下降, 甚至危及正常运行, 造成十分惊人的能源和材料损失。金属材料抗空蚀性能试验时, 以失重法应用较普遍, 国内外均广泛应用此法, 目前很多重要成果及一些基本规律都是基于该法得到的, 本实验采用失重法测试镍合金 N6 母材、焊缝的抗蚀性能, 试验将为镍合金 N6 耐蚀性、导电性的研究提供理论依据。

1 实 验

试验材料采用经过固溶和保护气氛退火热处理后的 5.5 mm 厚的热轧镍合金 N6 板材 (N6 主要化学成分

见表 1), 试板尺寸为 300 mm×100 mm, 采用对接方式, 填充 $\Phi 1.0$ mm 的 ERNi-1 焊丝, 表 2 为 ERNi-1 焊丝化学成分。焊接前对 N6 试板待焊区进行机械打磨去除表面氧化层, 再用丙酮擦拭, 去除表面油污、杂质。

试验采用美国飞马特 Power-Master 500 型等离子焊接设备对待焊试板进行焊接, 采用“T”型坡口, 要求一次焊透, 单面焊双面成形。离子气体与保护气体均采用 99.99% 的纯氩气, 保护气体流量均为 12 L/min, 焊接工艺参数见表 3。焊后采用线切割对焊缝金属及母材进行取样, 尺寸为 10 mm×10 mm×5.5 mm, 试样经砂纸研磨、抛光、丙酮清洗、烘干、称重处理后放入 30% 的 H₂SO₄ 溶液中进行常温静态失重腐蚀实验, 用 JSM6700 F 型扫描电镜 (SEM) 及能谱分析仪 (EDS) 对腐蚀后的焊缝微观组织进行观察, X 射线衍射仪分析焊缝金属的物相, 在 HX-1000 TM 光学显微硬度计上测显微硬度, 以检查母材、焊缝金属耐蚀性的差异; 采用 SB2230 型直流数字电阻测量仪测试母材与焊缝的电阻, 试样按国标加工成标准试样, 每个试样测试 3 组数据, 取平均值作为该试样的电阻率值。

表 1 母材化学成分

Table 1 Chemical composition of parent metal (wt%)

Si	C	S	Ti	Ni	Fe	Al
0.073	0.081	0.015	0.056	99.7~99.8	0.062	Bal.

收稿日期: 2015-01-10

基金项目: 甘肃省科技支撑计划资助项目(1104GKCA051)

作者简介: 王希靖, 男, 1956 年生, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: wangxj@lut.cn

表 2 ERNi-1 焊丝化学成分

Table 2 Chemical composition of ERNi-1 (wt%)

C	Mn	Fe	P	S	Si
0.15	1.0	1.0	0.03	0.015	0.75
Cu	Ni	Al	Ti	Impurities	
0.25	93.0	1.5	2.0~3.5	≤0.5	

表 3 焊接工艺参数

Table 3 Welding process parameter

Diameter, Φ /mm	Welding current, I/A	Gas flow, $q/L \text{ min}^{-1}$	Welding speed, $v/\text{mm min}^{-1}$	Wire feed rate, $v/\text{cm min}^{-1}$
-	175~180	1.4	180	-
1.0	180~185	1.4	180	60~65

2 结果及分析

2.1 焊接接头力学性能及焊缝外观分析

对 N6 母材、不填丝接头、填丝接头进行力学性能测试。母材抗拉强度 341 MPa, 显微硬度(HV)平均值 2442.5 MPa; 不填丝接头抗拉强度 302.4 MPa, 达到母材强度的 88.56%, 断后伸长率 23.7%, 显微硬度平均值 2300 MPa, 不填丝焊缝表面容易存在气孔、裂纹、咬边等缺陷; 填丝接头抗拉强度 337.5 MPa, 达到母材的 98.7%, 断后伸长率 43.8%, 显微硬度值平均 2755 MPa, 填丝接头焊缝成形良好, 变形小且无气孔、裂纹等焊接缺陷; 综合分析表明, 填丝接头的外观成形、力学性能要明显优于不填丝接头的, 填丝接头显微硬度值高于不填丝接头与母材的。

2.2 母材及焊缝微观组织形貌分析

图 1 为镍合金 N6 母材及焊缝的微观组织形貌, 图 1a 为 N6 母材的微观组织形貌, 组织为均匀细小的

等轴晶, 基体为奥氏体; 图 1b 为不填丝接头焊缝的微观组织形貌, 组织为粗大的奥氏体晶粒, 由于一次焊透 5.5 mm 厚的镍合金板, 必须有足够的热输入, 等离子弧焊的电弧能量集中且镍合金 N6 焊接过程中容易过热, 晶粒会发生二次再结晶, 形成粗大晶粒; 图 1c 为填丝接头焊缝的微观组织形貌, 其组织表现为等轴晶, 晶粒较小且均匀, 这是由于等离子焊接过程中填充焊丝, 大量弥补了焊接熔池中易烧损的合金元素, 致使熔池中出现了成分过冷度增加, 进一步促使熔池中晶体的异质形核。焊丝中的 Ti (2.0%~3.5%) 元素为熔池中晶体的异质形核提供了大量的难熔质点, 使晶粒得到细化; 同时填充焊丝可以避免熔池过热, 在一定程度上阻碍的晶粒的过度长大。分析比较晶粒由大至小的排列顺序为不填丝焊缝→填丝焊缝→母材。

2.3 母材、焊缝金属的相组成

对母材、焊缝分别进行 X 射线衍射分析, N6 母材基体为单相奥氏体; 不填丝焊缝的 X 射线衍射图谱, 主要为 $\gamma(\text{Fe})$ 相; 填丝焊缝的 X 射线衍射图谱, 焊缝中的相组成与母材类似, 主要为奥氏体基体 γ 相、同时析出 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})\text{C}$ 为主的 γ' 相, 这说明该合金在焊接过程中没有发生二次相变, 焊缝金属保持母材原有的奥氏体相, 只是焊缝中的奥氏体微观形貌与母材不同^[3]。 γ' 相是面心立方有序结构相, γ' 相是特殊的金属间化合物相, 其强度随温度升高而增加, 此外 γ' 相固有的塑性使它本身不会成为断裂源^[4]。焊缝中的 Al、Ti 元素主要来源于 ERNi-1 焊丝。

2.4 母材、焊缝电阻率测试

将试样加工成尺寸为 100 mm×10 mm×5.5 mm 标准试样, 然后测量其电阻率, 分析母材、焊缝电阻率与材料组织结构、夹杂物等因素的关系。测试数据见表 4。

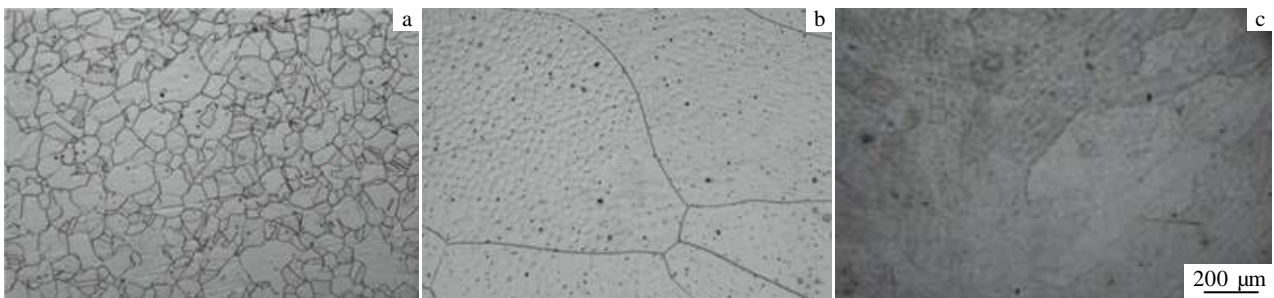


图 1 母材、焊缝微观组织形貌

Fig.1 Microstructure of base metal and weld: (a) base metal, (b) welding without filler wire, and (c) welding with filler wire

表 4 母材、焊接接头电阻率

Table 4 Surface resistivity of base metal and weld

Material	Base metal	Welding without filler wire	Welding with filler wire
Resistivity, $\rho/\mu\Omega \cdot \text{m}$	0.0974	0.0908	0.08695

试验表明，母材的电阻率最大，填丝焊缝的电阻率值最小，表明电阻率与材料有一定关系。马基申等人把金属电阻率看成由金属基本电阻率 $\rho(T)$ 和残余电阻率 $\rho_{残}$ 组成。这表明在一级近似下，不同散射机制对电阻率的贡献可以加法求和，这一导电规律称为马基申定律^[5]，即

$$\rho = \rho(T) + \rho_{残} \quad (1)$$

式中， $\rho(T)$ 为与温度有关的金属的基本电阻率，即溶剂金属(纯金属)的电阻率， $\rho_{残}$ 为与化学缺陷、物理缺陷有关的残余电阻率。高温时金属电阻率基本上取决于 $\rho(T)$ ，低温时取决于 $\rho_{残}$ 。 $\rho_{残}$ 是电子在杂质和缺陷上的散射引起的， $\rho_{残}$ 的大小可以用来评定金属的电学纯度，即晶体越纯越完善，其电阻率越大。

根据马基申定律可知，之所以母材的电阻率值在 3 者中最高，因为其晶体纯度高，与焊缝相比其组织更加完善，缺陷更少且晶粒细小；镍合金板材经焊接加工后，焊缝中会存在缺陷，晶体纯度也随之降低导致焊缝的电阻率减小；对同种材料，晶粒越小，其电阻率越大，虽然不填丝焊缝的晶粒比填丝焊缝的晶粒粗大，但是试验表明不填丝焊缝内部缺陷(气孔、夹杂、裂纹)要多于填丝焊缝的，晶粒尺寸、金属晶体的纯度等因素的综合作用，导致不填丝焊缝的电阻率反而大于填丝焊缝的电阻率。

2.5 空蚀失重实验

将处理好的母材、焊缝金属试样称重后，于 20 °C 的室温下放入 300 mL 30% 的 H_2SO_4 溶液中进行室温静态腐蚀失重实验。称重后穿上塑料线，浸入腐蚀液，试样平行挂在腐蚀液内，试样之间不能彼此接触，也不能与容器接触，浸入深度为试样上端距液面应大于 2 cm，腐蚀时间为 75 h。

失重腐蚀速度计算公式：

$$V = \frac{W_0 - W_1}{ST} \quad (2)$$

式中， V 为腐蚀速度， $g/(m^2 h)$ ； W_0 为金属试件初始重量， g ； W_1 为消除腐蚀产物后的金属试件重量， g ； S 为金属试件表面积， m^2 ； T 为腐蚀进行的时间， h 。腐蚀深度计算公式：

$$V_A = \frac{(V \times 365 \times 24) \times 10}{100^2 \times \rho} = \frac{8.76 \times V}{\rho} \quad (3)$$

式中， V_A 为用腐蚀深度表示的腐蚀速度， mm/a ； ρ 为金属的密度， g/cm^3 ； V 为腐蚀的失重指标， $g/(m^2 h)$ 。

空蚀试样从腐蚀液中取出后清洗、烘干，用扫描电镜观察腐蚀表面的微观形貌，图 2 为腐蚀试样的微观形貌。图 2a, 2b, 2c 反映了典型的空蚀形貌表面粗糙、凹凸不平、带有麻点腐蚀坑，图 2a 为母材的空蚀形貌，空蚀形貌表面粗糙，腐蚀空洞大小均匀，其失重腐蚀速度较慢；图 2b 为未填充焊丝的焊缝金属试样空蚀形貌，空蚀表面比较粗糙，孔洞分布不均匀，有疏有密，大小也不一致，该试样失重腐蚀速度最快；图 2c 为填丝焊缝金属空蚀形貌，可以发现腐蚀空洞大小不均匀，存在微小的腐蚀坑，也有的腐蚀坑比较大也比较深，有的区域较平整，而有些区域较粗糙，腐蚀速度居中。

结果表明，失重腐蚀速度从大至小的排列顺序：不填丝焊缝→填丝焊缝→母材；腐蚀深度从大至小的排列顺序：不填丝焊缝→填丝焊缝→母材(见表 5)，失重腐蚀速度与腐蚀深度的变化趋势是一致的。

研究表明^[6]，空蚀程度的影响因素较多，主要与环境与材料两方面因素有关。对于本试验，试样都在相同环境下进行试验，因此可以忽略环境因素对试样的影响，主要考虑材料因素的影响，材料的影响主要来源于以下几个方面：材料组分、合金元素的分布和偏聚、显微结构和相组成、晶粒尺寸、热处理和力学性能等。金属材料的耐蚀性与其组织结构有很大关系，体心立方和密排六方晶体，抗空蚀性能较差^[7,8]，而面心立方晶体抗空蚀性能较高。镍属于面心立方，因此其抗空

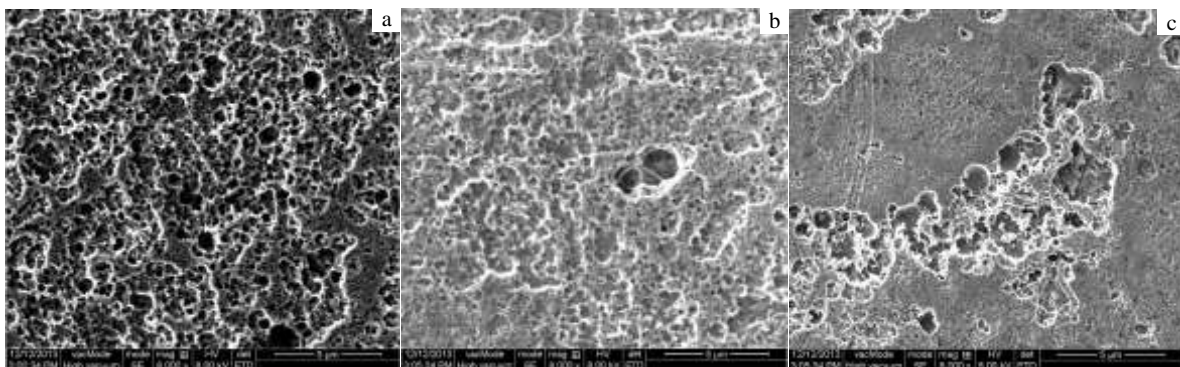


图 2 N6 空蚀形貌图

Fig.2 Microcosmic appearance of N6 cavitating: (a) base metal, (b) welding without filler wire, and (c) welding with filler wire

表5 室温静态腐蚀速度

Table 5 Quiescent corrosion rate of N6 at room temperature (20 °C)

Material	Base metal	Welding without filler wire	Welding with filler wire
Corrosion rate, $V/g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	0.6173	1.0211	0.8477
Corrosion depth, $V_A/mm \cdot a^{-1}$	0.6076	1.0051	0.8343

蚀性能较好; 许多学者研究了多种金属及合金的空蚀行为, 并尝试探讨了材料抗空蚀性能与其力学性能如强度、硬度、塑性、韧性等之间的关系, 但至今仍未取得令人满意的结果^[9,10]。

一般对结构相近的材料, 其硬度较好地反映材料的抗空蚀性能, 即硬度越高, 材料的抗空蚀性能越好, 但有时加工硬化能力、夹杂物水平、合金元素的偏析等在一定条件下也起作用。夹杂物的存在通常对材料的抗空蚀性能产生有害影响, 夹杂物的存在使应力不连续, 材料表面变形局部化, 裂纹容易在夹杂物处萌生^[11]。材料的晶粒尺寸、表面粗糙度都会影响材料的抗空蚀性能。对于力学性质和耐腐蚀性大致相同的材料, 晶粒细小的材料其抗空蚀性能相对较高。因为细化晶粒有利于改善夹杂物等缺陷的分布, 并使晶界强化^[12]。

填丝焊缝的耐蚀性要明显优于不填丝焊缝的, 这主要是因为填丝焊缝的晶粒细小、硬度值较高, 而且填丝焊缝中存在变态奥氏体相, 这些因素的综合作用导致填丝焊缝耐蚀性的提高。母材的耐蚀性要优于焊缝的耐蚀性, 虽然填丝焊缝的硬度高于母材的硬度, 但由于金属材料经过焊接以后, 焊缝会存在夹杂物、焊缝合金元素发生偏析等问题, 此时由于夹杂物和偏析共同作用, 导致母材的耐蚀性又优于填丝焊缝的耐蚀性。

由于空蚀涉及流动动力学条件、机械冲击、过流部件材料种类与成分以及材料表面与液体的电化交互作用等诸多方面, 损伤机理比较复杂, 现在主要存在4种理论^[13]。(1) 机械作用理论: 1984年 Shima 和 Takayama 通过研究发现当空泡距离壁面在一定范围内时, 微射流为主要作用, 这个范围以外冲击波的破坏作用逐渐加强, 距离壁面达到一定距离后则壁面的破坏以冲击波为主;(2) 电化理论: 在空泡溃灭时高温、高压的作用下, 金属晶粒中可形成热电偶, 冷热端间存在电位差, 形成微电池, 形成电化腐蚀;(3) 热作用理论: 如果溃灭的空泡中含有相当数量的永久气体, 则在空泡溃灭终了时气体的温度就会很高, 而由于溃灭的过程很快, 以致热交换不能使空泡内的气

体在短时间内被周围水体冷却, 这些热气体与金属表面接触时, 使金属表面局部加热到熔点, 或使其局部强度降低而造成破坏;(4) 化学腐蚀理论: 当气泡在高压区被压缩时放出热量, 同时由于水锤压力对材料表面冲击也会产生局部高温, 在这种高速和高压作用下, 可能产生材料的局部氧化, 在气泡溃灭冲击作用下, 氧化膜反复产生和消失, 进一步加剧了腐蚀。

3 结 论

1) 填充焊丝的焊缝、不填丝的焊缝与母材的相组成无本质区别, 填丝更利于消除焊接过程中的热裂纹和气孔倾向且接头力学性能也有较大的提升; 焊丝中的 Ti、Al 元素都可以提高晶间液相的流动性与结晶温度, 缩小结晶温度区间, 同时细化焊缝晶粒; 填充焊丝有效的减少熔池过热度, 使晶粒长大状况得到一定抑制。

2) 失重腐蚀速度、腐蚀深度从大至小的顺序均为: 不填丝焊缝→填丝焊缝→母材, 失重腐蚀速度与腐蚀深度的变化趋势是一致的。

3) 对于结构相近的镍合金 N6 母材、焊缝, 其抗空蚀性能主要与材料的组织结构、力学性能、晶粒尺寸等因素有关, 母材的抗空蚀性能最优, 经过焊接处理后的 N6, 抗空蚀性能有所下降。

4) 母材的电阻率高于焊缝的, 由于母材的晶粒纯度高, 晶粒细小导致电阻率高; 虽然不填丝焊缝的晶粒粗大, 但是不填丝焊缝内部缺陷(气孔、夹杂物、裂纹)要多于填丝焊缝的, 各种因素综合作用导致不填丝焊缝的电阻率大于填丝焊缝的电阻率。

参考文献 References

- [1] Huang Boyun(黄伯云), Li Chenggong(李成功), Shi Likai(石力开) et al. *Chinese Material Engineering Dictionary, Vol5*(中国材料工程大典, 第5卷)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 2
- [2] Huang Jitang(黄继汤). *The Principle of Cavitation and Cavitation Erosion and Application*(空化与空蚀的原理及应用)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1991: 1
- [3] Guan Xiurong(管秀荣), Wei Jian(魏健), Liu Enze(刘恩泽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1990
- [4] Wei Li(魏丽), Zhang Heng(张恒), Li Shusuo(李树所) et al. *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(2): 178
- [5] Tian Shi(田蔚). *The Physical Properties of Materials* (材料物理性能)[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2004: 35

- [6] Li Gensheng(李根生), Shen Xiaoming(沈晓明), Shi Lide(施立德) *et al.* *Journal of the University of Petroleum* (石油大学学报)[J], 1997, 21(1): 97
- [7] Karimi A, Martin J L. *International Metals Reviews*[J], 1985, 31: 219
- [8] Al-Hashem A, Caceres P G, Abdullah A *et al.* *Corrosion*[J], 1997, 53(2): 103
- [9] Wang Biao(王 飏). *Chinese Engineering Science*(中国工程科学) [J], 2000, 2(2): 64
- [10] Bedkowsi W. *Wear*[J], 1999, 230: 201
- [11] Tomlinson W J, Moule R T, Blount G N. *Tribology International*[J], 1988, 21(1): 21
- [12] Zhu Jun(朱 军), Shen Lida(沈理达), Tian Zongjun(田宗军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2371
- [13] Yin Xiaoyan(尹晓燕). *Chlor-Alkali Industry*(氯碱工业)[J], 2006(1): 40

Corrosion Resistance and Electrical Conductivity of Nickel Alloy N6 Plasma Arc Welded Joints

Wang Xijing¹, Chai Tingxi¹, Liu Xiao¹, Zhao Qingshan¹, Wang Jiang²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Jinchuan Group Co., LTD, Jinchang 737100, China)

Abstract: The industrial nickel alloy N6 was experimentally studied by plasma arc welding with filler wire and without filler wire. The effects of welding on microstructure, hardness, corrosion resistance and electrical conductivity of nickel alloy N6 were investigated by OM, XRD and testing of hardness, corrosion mass loss as well as resistivity. The results show the significant effects of welding procedure on corrosion resistance and electrical conductivity. The corrosion resistance of the weld with filler wire and without filler wire decreases compared with the base metal. The corrosion rate and resistivity of welded joints without filler wire is larger than that of welded joints with filler wire. The corrosion resistance of the base metal and welded metal is mainly dependent on microstructure, hardness and inclusions. The resistivity is associated with such factors as grain size and inclusions.

Key words: nickel alloy N6; plasma arc welding; weld metal; corrosion resistance; resistivity

Corresponding author: Wang Xijing, Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: wangxj@lut.cn