

耐候钢 Q370qENH 埋弧焊焊接接头锈蚀行为与机理研究^①

孙洪斌¹, 杨少军¹, 张丛², 于夏洋³, 朱志辉⁴, 汪冰峰³

(1. 山东铁路投资控股集团有限公司, 山东 济南 250102; 2. 中铁十局集团有限公司青岛分公司, 山东 青岛 266000; 3. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 4. 中南大学土木工程学院, 湖南 长沙 410075)

摘要: 为了研究耐候钢 Q370qENH 埋弧焊材的锈蚀机理, 对 Q370qENH 埋弧焊焊缝试样和基材试样进行浸泡腐蚀实验和电化学腐蚀实验, 并对 Q370qENH 浸泡腐蚀后形成的锈层形貌和成分进行表征。结果表明, Q370qENH 埋弧焊焊材焊缝处的耐蚀能力低于基材, 其电化学阻抗为基材的 38%。分析了 Q370qENH 埋弧焊材焊缝耐蚀能力低于基材的原因和表面锈层的形成机理, 研究结果可为耐候钢在高速铁路钢桥等工程项目中的服役安全评估和维修养护提供科学依据和理论基础。

关键词: 耐候钢; 焊接接头; 耐蚀性能; 焊缝组织; 埋弧焊; 电化学腐蚀实验

中图分类号: TG115

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.033

文章编号: 0253-6099(2024)01-0152-05

Corrosion Behavior and Mechanism of Weld Joints of Q370qENH Weathering Steel After Submerged Arc Welding

SUN Hongbin¹, YANG Shaojun¹, ZHANG Cong², YU Xiayang³, ZHU Zhihui⁴, WANG Bingfeng³

(1. Shandong Railway Investment Holding Group Co Ltd, Jinan 250102, Shandong, China; 2. Qingdao Branch of China Railway No10 Engineering Group Co Ltd, Qingdao 266000, Shandong, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 4. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, Hunan, China)

Abstract: In order to study the corrosion mechanism of welded material of Q370qENH weathering steel by submerged arc welding (SAW), experiments were conducted on immersion corrosion and electrochemical corrosion of Q370qENH substrate samples and weld seam samples after SAW process, and the morphology and composition of the surface rust formed after immersion corrosion were characterized. The results indicate that the corrosion resistance of the weld seam of Q370qENH by SAW process is lower than the substrate, and its electrochemical impedance is 38% of the substrate. The reason for the lower corrosion resistance of weld seam than the substrate and the formation mechanism of surface rust were all analyzed. The research results can provide scientific and theoretical basis for the safety assessment for the service of weathering steel in engineering projects of steel bridges for high-speed railway, as well as its following maintenance.

Key words: weathering steel; weld joints; corrosion resistance performance; weld seam structure; submerged arc welding (SAW); electrochemical corrosion experiment

潍莱高铁道路中(120+82) m 全焊接耐候钢桁梁桥是我国高速铁路中首次全部采用免涂装耐候钢焊接连接的桥梁, 全桥采用 Q370qENH 与 Q345qDNH 两种耐候钢材, 主要连接方式为埋弧自动焊与栓接。耐候钢在工业应用环境下能形成致密的锈层, 起到减缓腐蚀的作用^[1], 但耐候钢的焊接节点组织分布不均匀^[2-3], 且焊接过程中引入的残余应力与焊接缺陷会使

焊接节点成为局部腐蚀的敏感区^[4], 导致耐候钢焊接节点的锈蚀规律和损伤退化模式复杂化, 难以对工程应用中焊接节点的服役安全水平进行评估。本文基于高铁钢桁桥中耐候钢的实际使用情况, 开展耐候钢 Q370qENH 埋弧焊材浸泡腐蚀实验和电化学实验, 对腐蚀后 Q370qENH 埋弧焊材进行显微组织和化学成分表征, 分析耐候钢焊接接头的锈蚀机理, 为耐候钢在

① 收稿日期: 2023-08-23

基金项目: 山东省交通运输行业重点科研项目(021-MS4-097); 山东省交通运输厅科技计划(2021B103)

作者简介: 孙洪斌(1968—), 男, 山东济南人, 正高级工程师, 主要从事桥梁工程等方面的研究。E-mail: 448974031@qq.com

通信作者: 汪冰峰(1978—), 男, 湖南岳阳人, 博士, 教授, 主要研究方向为材料特种成型技术及变形机制。E-mail: wangbinfeng@csu.edu.cn

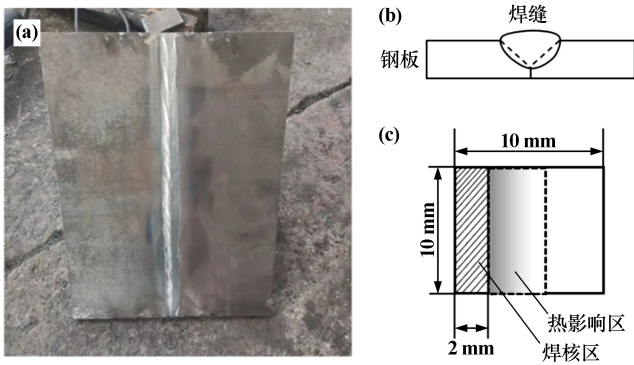
高速铁路钢桥等工程项目中的服役安全评估和维修养护提供科学依据与理论基础。

1 实验材料及方法

实验材料为耐候钢 Q370qENH,其化学成分见表 1。对耐候钢 Q370qENH 板材进行对接埋弧焊,埋弧焊丝为 TH500-NQ-Ⅲ、焊剂为 F55A4-SJ105NQ。焊接前将钢板焊接处用线切割切成 V 字坡口,焊接电流 677 A,焊接速度 135 m/h,焊接成品与焊接示意图分别如图 1(a)和图 1(b)所示。在 Q370qENH 焊接接头的焊缝和基材处采用线切割取样,得到尺寸 10 mm × 10 mm × 10 mm 的实验样品,焊缝处取样情况如图 1(c)所示。

表 1 Q370qENH 板材化学成分(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	V	Ni	Cr	Cu	Fe
0.17	0.27	1.36	0.015	0.006	0.020	0.01	0.02	0.02	余量



(a) 焊接成品; (b) V 字坡口对接焊示意图; (c) 焊缝样品取样示意图

图 1 焊接成品与焊接示意图及焊缝处取样情况

为了模拟高铁桥梁极端服役情况和加速腐蚀进度,采用 3.5%NaCl 溶液+60 °C 腐蚀环境对 Q370qENH 埋弧焊材进行浸泡腐蚀实验,实验步骤如下:对焊缝试样和基材试样暴露的表面进行研磨抛光,将抛光后的试样浸泡在 3.5%NaCl 溶液中,通过保温炉供热,将溶液环境温度控制在 60 °C,每隔一段时间将试样取出清洗和烘干并拍摄记录表面锈蚀情况。浸泡腐蚀试验周期设为:1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、32 h、48 h、96 h、144 h、192 h。

电化学试验在 ZAHNER Im6ex 电化学工作站上进行,腐蚀环境为 3.5% NaCl 溶液+室温,极化曲线扫描范围-1.6~0.2 V、扫描速度 1 mV/s、阻抗图谱扫描频率 10⁻²~10⁵ Hz。

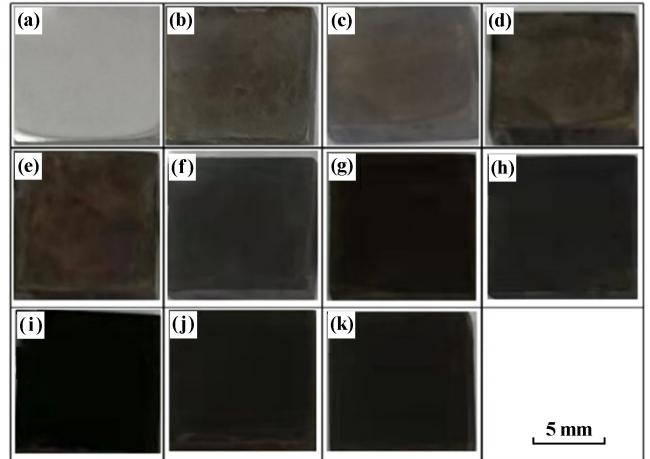
对 Q370qENH 焊缝和基材试样进行镶嵌、研磨和抛光后,用 4%硝酸酒精溶液侵蚀 5 s,在 POLYVER-MET 光学显微镜下观察试样的金相组织。

采用场发射扫描电镜在工作电压 20 kV 下表征完成浸泡腐蚀的试样表面;采用扫描电子显微镜(SEM)观察 Q370qENH 焊缝和基材的锈层表面和截面形貌;采用能谱探头对样品进行面扫描,分析元素组成与分布;采用 X 射线光电子能谱仪对锈层进行 X 射线光电子能谱分析(XPS)。

2 结果与讨论

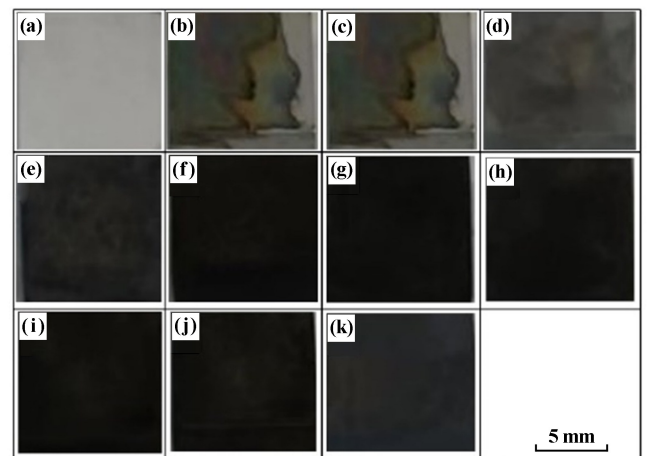
2.1 锈层表面形貌

Q370qENH 埋弧焊焊材基材试样和焊缝试样浸泡不同时长后的表面形貌分别如图 2 和图 3 所示。图 2 表明 Q370qENH 基材在浸泡 2 h 后,已经形成一层均匀的锈层,随着浸泡时间延长,锈层颜色变深。由图 3 可得,Q370qENH 焊缝试样生成锈层的速度低于基材试样,前者在浸泡 16 h 后才生成均匀的锈层,且锈层先在基材区域形成,再在焊缝区域形成。



(a) 浸泡前; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h; (e) 8 h; (f) 16 h; (g) 32 h; (h) 48 h; (i) 96 h; (j) 144 h; (k) 192 h

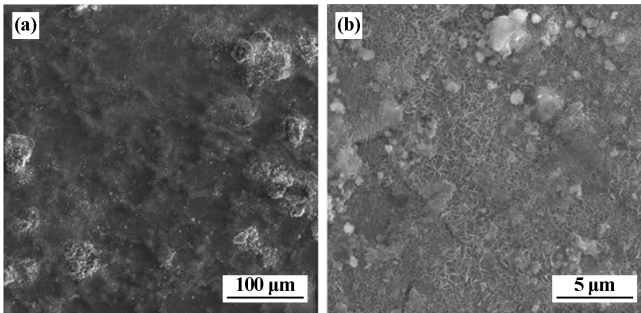
图 2 Q370qENH 基材试样浸泡腐蚀不同时长后的表面形貌



(a) 浸泡前; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h; (e) 8 h; (f) 16 h; (g) 32 h; (h) 48 h; (i) 96 h; (j) 144 h; (k) 192 h

图 3 Q370qENH 焊缝试样浸泡腐蚀不同时长后的表面形貌

图4为Q370qENH基材经浸泡腐蚀后表面锈层的扫描电镜照片。Q370qENH基材表面存在一层均匀的锈层基体,在基体上形成少量放射状氧化物。



(a) 平整的锈层表面; (b) 锈层表面的氧化物

图4 Q370qENH基材试样锈层二次电子图像

图5为Q370qENH基材经浸泡腐蚀后锈层截面的扫描电镜照片和能谱结果。图5表明,Q370qENH基材表面存在一层较薄的锈层,且锈层中主要包含Fe、O、Si和C元素。

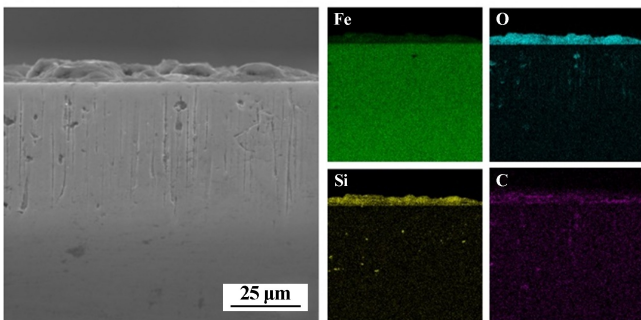
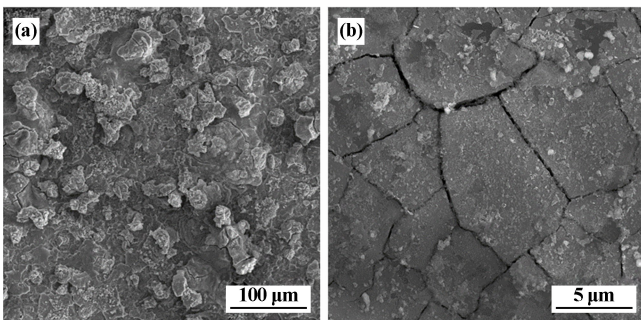


图5 Q370qENH基材试样锈层截面二次电子图像与对应的EDS结果

图6和图7分别为Q370qENH焊缝试样经浸泡腐蚀后表面锈层及锈层截面扫描电镜照片与能谱结果。由图6可知,Q370qENH焊缝试样表面的锈层形貌不均匀且出现龟裂现象。图7表明,锈层中主要包含Fe、O、Si和C元素。



(a) 不均匀的锈层表面; (b) 龟裂的锈层表面

图6 Q370qENH焊缝试样锈层表面二次电子图像

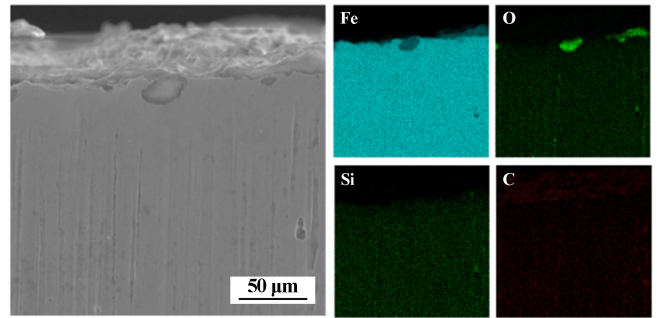


图7 Q370qENH焊缝试样截面二次电子图像与对应的EDS结果

2.2 锈层成分分析

对腐蚀后的Q370qENH埋弧焊基材和焊缝分别进行了XPS宽谱分析,结果如图8所示。

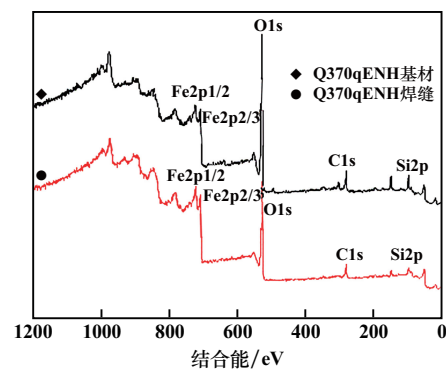


图8 Q370qENH基材和焊缝试样的XPS宽谱

对Q370qENH基材和焊缝做Fe2p精细谱扫描,结果如图9所示。由图9可知,Fe2p光谱由Fe2p1/2和Fe2/3两个峰组成,基材和焊缝中Fe2p1/2峰的结合能分别为721.72 eV和721.43 eV,查表得此处对应的物质为Fe₃O₄。基材和焊缝中Fe2p2/3峰的结合能分别为709.59 eV和709.09 eV,根据文献[5],推测此峰对应的物质为FeOOH。由此可以推断Q370qENH基材和焊缝处铁的氧化物主要以Fe₃O₄和FeOOH形式存在。由此得出图4(b)中Q370qENH基材锈层表面的放射状氧化物为FeOOH。

为了统计FeOOH和Fe₂O₃的相对含量,对Q370qENH基材和焊接材试样Fe2p精细谱分峰结果作峰面积统计,发现Q370qENH基材中FeOOH的含量占含铁氧化物的31.12%,Q370qENH焊缝中FeOOH的含量占含铁氧化物的21.98%,表明Q370qENH焊缝处锈层中的FeOOH远少于Q370qENH基材,这也是Q370qENH焊缝耐蚀性能不如Q370qENH基材的原因。

2.3 耐蚀能力分析

采用电化学极化曲线和阻抗图谱表征Q370qENH的耐蚀能力,结果如图10所示。Q370qENH基材极化

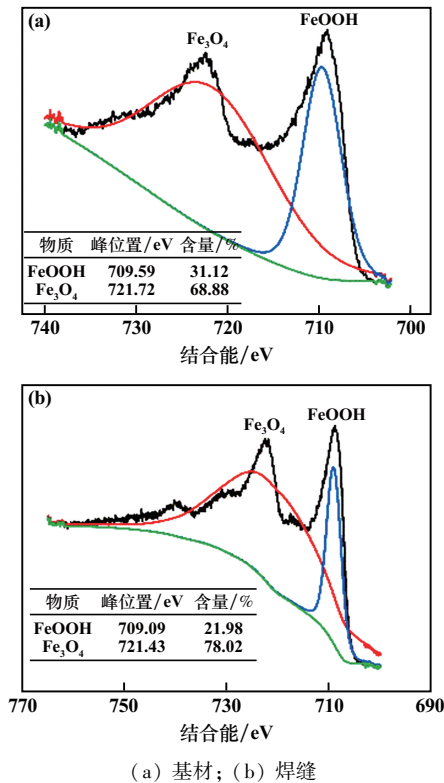


图 9 Q370qENH 基材和焊缝试样的 Fe2p 精细谱和分峰结果

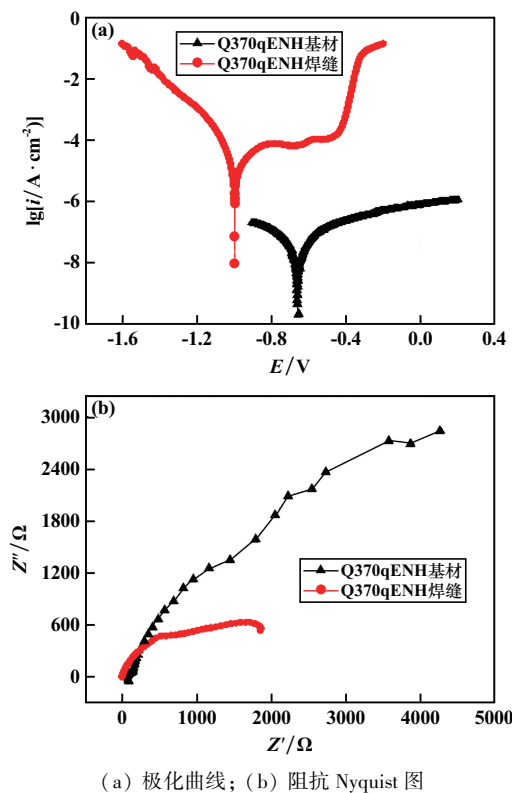


图 10 Q370qENH 基材试样和焊缝试样的电化学性能

曲线的电流密度 (i) 远低于 Q370qENH 焊缝, 而腐蚀电流是材料的溶解造成的, 可推断 Q370qENH 焊缝的

耐蚀性能低于 Q370qENH 基材。Q370qENH 焊缝的极化曲线存在一段平台区, 表明 Q370qENH 焊缝处形成了钝化膜, 然后电流密度突然升高, 表明 Q370qENH 焊缝处发生了严重的点蚀, 破坏了钝化膜的保护作用。Q370qENH 焊缝的 Nyquist 图半径小于基材, 说明 Q370qENH 基材的阻抗大于焊缝, 即焊缝的耐蚀性能弱于基材的耐蚀性能, 这与极化曲线的结果一致。

由极化曲线和阻抗曲线可得 Q370qENH 基材和焊缝的阻抗、 $\lg i$ 和腐蚀电位, 如表 2 所示。Q370qENH 焊缝的阻抗值仅为 Q370qENH 基材的 38%, $\lg i$ 仅为 Q370qENH 基材的 62%。

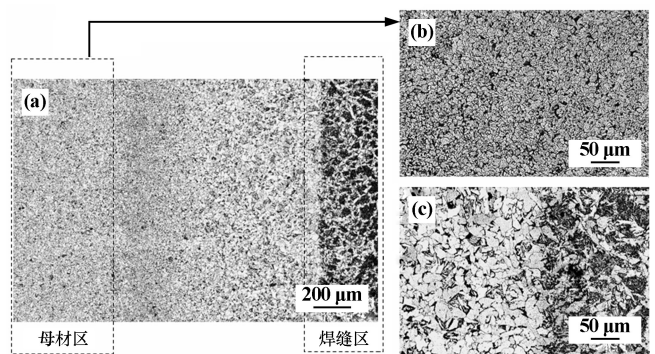
表 2 Q370qENH 基材和焊缝试样的电化学数据

样品	阻抗/R	$\lg [i / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})]$	腐蚀电位/V
Q370qENH 基材	5 128	-7.754	-0.656
Q370qENH 焊缝	1 948	-4.834	-0.996

2.4 Q370qENH 埋弧焊焊材锈蚀机理讨论

浸泡腐蚀实验和电化学腐蚀实验结果表明, Q370qENH 焊缝试样的耐蚀能力低于 Q370qENH 基材试样。从 Q370qENH 基材和焊缝试样锈层的 XPS 分析结果来看, Q370qENH 焊缝处锈层中的 FeOOH 含量远少于 Q370qENH 基材, 而 FeOOH 是 Q370qENH 锈层中致密的成分, 因此 Q370qENH 焊缝形成的锈层的致密度低于 Q370qENH 基材, 致密的锈层意味着对基体更强的保护能力, 所以 Q370qENH 基材试样的耐蚀能力更强。

Q370qENH 埋弧焊材的金相组织如图 11 所示。Q370qENH 基材主要由铁素体和少量珠光体组成, 焊接热影响区由粗大的铁素体与珠光体组成, 而 Q370qENH 焊缝区域主要由贝氏体、残余奥氏体和铁素体以及少量珠光体组成, 且在越靠近焊缝的地方, 铁素体晶粒越大、贝氏体含量越多。



(a) 埋弧焊焊接接头; (b) 母材区; (c) 焊缝区

图 11 Q370qENH 埋弧焊焊材金相组织

对浸泡腐蚀后的 Q370qENH 焊缝试样进行抛光

去除表面锈层,拍摄金相显微照片,如图12所示。结果表明,Q370qENH焊缝热影响区的珠光体部分发生点蚀。热影响区的铁素体-珠光体组织可分为两个区域:由层状铁素体相和层状渗碳体相组成的前共析铁素体区和珠光体区。在耐候钢的腐蚀过程中,珠光体中层状铁素体的腐蚀速度快于前共析铁素体,因此,珠光体部分会优先发生腐蚀。

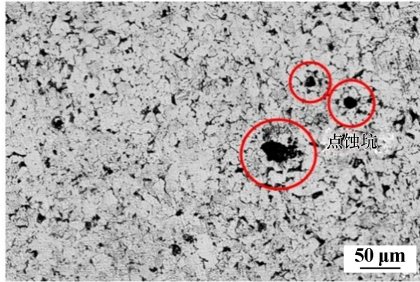
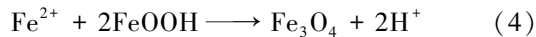
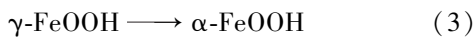
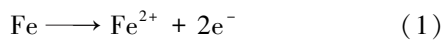


图12 Q370qENH焊缝试样腐蚀后的金相组织

综合Q370qENH腐蚀后的SEM、EDS和XPS分析结果可知,Q370qENH锈层的主要构成为 Fe_3O_4 和 FeOOH 。根据文献[6-7]中关于 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 显微形貌的描述,结合Q370qENH表面锈层氧化物的形态,可以确定Q370qENH锈层的表面由致密的放射状 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、少量球状 $\alpha\text{-FeOOH}$ 及不均匀分布的疏松 Fe_3O_4 组成。XPS宽谱扫描没有发现Cl元素,说明锈层能很好地抵挡 Cl^- 的侵蚀。

$\gamma\text{-FeOOH}$ 是腐蚀的初始产物^[8],它的晶系与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相同,互为同质异象体,因此它们之间容易发生转化^[5]。另外,有研究表明, $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 均可与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 反应生成 Fe_3O_4 ^[9]。

因此,可推导出Q370qENH埋弧焊材的锈层形成机制如图13所示。焊缝在腐蚀过程中会发生如下反应:



3 结 论

1) Q370qENH埋弧焊基材的耐蚀性能高于焊缝,基材试样在浸泡腐蚀2h后已经形成了均匀致密的锈层,而焊缝试样在浸泡16h后才能形成均匀的锈层,且焊缝阻抗值仅为基材的38%。

2) Q370qENH焊缝耐蚀性低于基材的原因是锈层中的 FeOOH 含量较低,焊缝区域组织不均匀,热影响区中珠光体组织优先被腐蚀,产生点蚀。

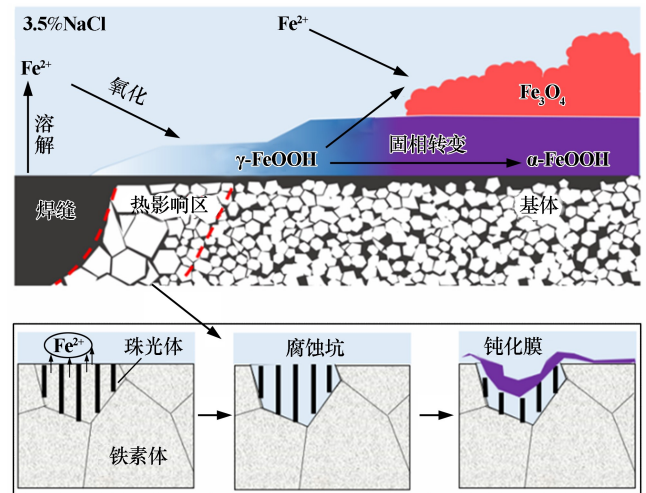


图13 Q370qENH锈蚀机理

3) Q370qENH埋弧焊材在3.5%NaCl溶液中的锈层形成机制为:首先热影响区珠光体组织中的层状铁素体在溶液中溶解为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 由水供氧生成 $\gamma\text{-FeOOH}$,且随着腐蚀时间增加,焊缝处与热影响区中的铁也会开始溶解并形成锈层。基体中的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 会固相转变为 $\alpha\text{-FeOOH}$,同时会生成 Fe_3O_4 。

参考文献:

- [1] 封辉,刘峰,王本贤,等. Cu和Cr对耐候钢的力学性能及耐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012,33(1):110-116.
- [2] 张兴,杜双明,张伟,等. 特厚F690海工钢焊接接头的组织及腐蚀磨损研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(5):111-113.
- [3] 胡加瑞,刘旺,谢亿,等. 未级过热器12Cr2MoWVTiB/TP347H异种钢焊口失效分析[J]. 矿冶工程, 2015,35(1):123-125.
- [4] Sakashita M, Sato N. The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions[J]. Corrosion Science, 1977,17(6):473-486.
- [5] FU G, GAO X, JIN D, et al. Effect of Mo, Cr on corrosion behavior of low-carbon weathering steels [C]//2012 AIST Steel Properties & Applications Conference Proceedings. 2012:509-515.
- [6] Morcillo M, Díaz I, Chico B, et al. Weathering steels: from empirical development to scientific design. A review[J]. Corrosion Science, 2014,83(7):6-31.
- [7] MA Y, LI Y, WANG F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content[J]. Corrosion Science, 2009,51(5):997-1006.
- [8] Kamimura T, Nasu S, Segi T, et al. Influence of cations and anions on the formation of $\beta\text{-FeOOH}$ [J]. Corrosion Science, 2005,47(10):2531-2542.
- [9] 宋立英. 紫外辐射对Q235碳钢/09CuPCrNi耐候钢大气腐蚀过程影响机制的研究[D]. 青岛:中国科学院研究生院, 2015.

引用本文: 孙洪斌,杨少军,张丛,等. 耐候钢Q370qENH埋弧焊焊接接头锈蚀行为与机理研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):152-156.