

抗高温氧化腐蚀专用焊条

李志勇¹, 李俊岳¹, 李 桓¹, 王 宝²

(1. 天津大学 材料学院, 天津 300072; 2. 太原理工大学 焊接研究所, 山西 太原 030024)

摘 要: 通过 A402, A302, A202 及 Cr24Ni7 不锈钢焊条熔敷金属的抗高温氧化腐蚀性能对比试验分析, 设计了新的专用焊条合金系统 Cr26Ni6, 并在焊条药皮中分别添加微量稀土氧化物 La₂O₃ 及 CeO₂, 研究不同稀土氧化物添加量对焊条熔敷金属在空气中和含硫气氛中抗高温氧化及腐蚀性能的影响, 从而确定了合理的稀土氧化物加入量。最后, 对合金系统为 Cr26Ni6 的专用焊条进行工艺评价。结果表明, 专用焊条工艺性好, 用该焊条所焊焊缝的性能可满足抗高温氧化腐蚀使用要求。微量稀土氧化物在焊条药皮中的加入, 对其熔敷金属的抗高温氧化性能有所提高, 对在含硫气氛中的抗高温腐蚀性能有显著提高; 加入 La₂O₃ 的焊条熔敷金属比加入 CeO₂ 的焊条熔敷金属抗高温氧化及硫化腐蚀性能更好。

关键词: 高温氧化; 高温腐蚀; 稀土氧化物; 焊条; 药皮

中图分类号: TG422 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2003)06-81-04



李志勇

0 序 言

在石油、化工、冶金、能源等行业中, 在高温(1 200 ℃左右)腐蚀环境下, 尤其是在含硫气氛中工作的许多设备, 其焊缝由于高温氧化腐蚀, 易于过早失效破坏, 经济损失巨大。如: 用皮江法冶炼金属镁时的还原罐, 在高温燃煤气体的冲刷腐蚀下, 经常在封头焊缝处造成破坏。而目前在生产中所广泛使用的奥氏体耐热钢焊条 A 402, A 302, A 202, 其在含硫气氛中的抗高温腐蚀性能往往难以很好地满足使用要求, 不能与罐体(3Cr24Ni7SiN)性能相匹配, 同时也存在成本高的问题^[1]。鉴于以上原因, 在参考炼钢中添加稀土氧化物提高合金抗氧化腐蚀性能的

启发下, 通过在焊条药皮中添加稀土氧化物 La₂O₃ 及 CeO₂, 并适当降低 Ni 的含量, 研究了在焊条药皮中加入微量稀土氧化物对其熔敷金属抗高温氧化性能及腐蚀性能的影响, 在提高性能的同时降低成本。

1 焊条抗高温氧化腐蚀性分析

1.1 试验材料和试验方法

1.1.1 试验材料

试验所用的四种焊条 A 402, A 302, A 202 及 Cr24Ni7 熔敷金属的化学成分如表 1^[2] 所示。表 1 中的 Cr24Ni7 是以钢种 3Cr24Ni7SiN 为基础设计的焊条熔敷金属对比试样。

表 1 A402, A302, A202 及 Cr24Ni7 熔敷金属的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of weld metal(A402, A302, A202, Cr24Ni7)

Electrode	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	P
A402	≤0.08	≤0.9	0.5~2.5	17~21	11~14	2~2.5	≤0.03	≤0.035
A302	≤0.15	≤0.9	0.5~2.5	22~25	12~14	—	≤0.03	≤0.035
A202	≤0.20	≤0.75	1.0~2.5	25~28	20~22.5	—	≤0.03	≤0.035
Cr24Ni7	≤0.25	≤0.75	0.5~2.5	23~27	7~8.5	—	≤0.03	≤0.03

1.1.2 试验方法

试验采用高温氧化及含硫气氛腐蚀失重法来进行研究。

(1) 试样制备: 焊条 φ3.2 mm, 按正常工艺参数(I=120 A), 堆焊长约 200 mm, 高度为 8~10 mm

的焊道, 焊道宽度不小于 20 mm。用线切割机切出厚 4 mm, 长 20 mm, 宽 10 mm 的熔敷金属试样, 处理表面毛刺。

(2) 高温氧化及高温硫化腐蚀试验: 测出原始试样尺寸及重量, 分别经循环高温(1 200 ℃)氧化及高温硫化腐蚀失(增)重试验, 按循环周期测定试样重量; 算出失(增)重量与试样表面积之比, 即为失

(增)重率;作出失(增)重率随时间变化曲线。

1.2 试验结果与分析

图 1 为四种焊条的熔敷金属试样氧化失重率随时间变化曲线。

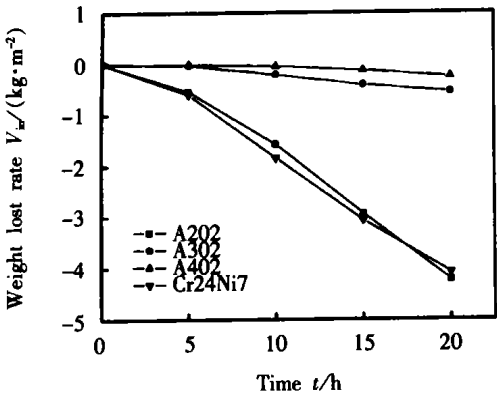


图 1 氧化失重率随时间变化曲线

Fig. 1 Weight lost rate versus time

试样在循环氧化过程中, 由于冷热交替所造成的应力及其它一些因素的作用, 当膜厚达到一定程度, 就要脱落。在氧化腐蚀达到平衡, 只要没有造成成分不均匀及其他灾难性腐蚀, 保护性氧化膜的生成和脱落基本达到平衡; 其性能的好坏可以从氧化速率(试验中为等时间的失重率)大小来反映。从氧化试验结果来看(图 1), A202 及 Cr24Ni7 合金系统失重率较 A402, A302 几乎高一个数量级。

图 2 为四种焊条的熔敷金属试样在含硫气氛中增重率随时间变化曲线。

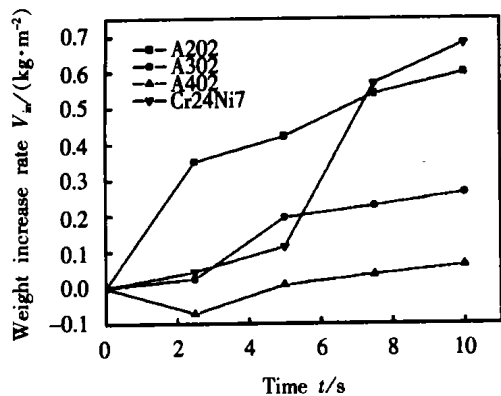


图 2 腐蚀试验增重率随时间变化曲线

Fig. 2 Weight increase rate versus time

在含硫腐蚀气氛中, A402 抗高温腐蚀性能明显优于其余三种焊条。A202 及 Cr24Ni7 有大量多空隙的琉璃状粘附物产生(因此采用增重法), 这是由于供 Cr 速度小于腐蚀速度, 难以使腐蚀过程限制在合金表面进行, S 与 O 向内扩散反应, 发生内硫化及内氧化^[3]。值得注意的是, 在腐蚀过程中, 有一个腐蚀加速阶段, 含 Cr 高低与加速阶段有较大联系。虽然在加速腐蚀阶段后增重速度有所降低, 但这并

不能说明它改善了抗腐蚀性能, 恰恰相反, 由于腐蚀方式转变为沿孔隙的扩散, 这种不均匀腐蚀有更大危害。更科学的方法是评定腐蚀深度。

通过对比试验得出: A402 抗高温腐蚀性能最好, A302 次之, A202 及 Cr24Ni7 不能满足使用要求。但 A402 在含硫腐蚀气氛中的抗高温腐蚀性能仍有待提高。

2 新焊条合金系统的设计

2.1 基础合金系统设计

通过焊条熔敷金属的对比试验可知, 由于焊缝组织中成分的不均匀及在循环氧化中 Cr₂O₃ 的脱落, 造成表层的贫 Cr 区, 引起供 Cr 不足, 从而难以达到重新形成连续 Cr₂O₃ 的成分要求; 同时, 在含硫气氛中, Cr 对提高抗高温硫化腐蚀性能也是至关重要的^[3]。完整的 Cr₂O₃ 膜可减缓 S 沿晶界向焊缝金属内的扩散, 降低内硫化腐蚀程度; 除此之外, Cr 含量高使得供 Cr 条件好, 也可以减弱 S 向焊缝金属组织晶内扩展。A402 焊条熔敷金属较其余三种焊条熔敷金属抗高温腐蚀性能好, 主要是因为其 Cr 含量较高且在奥氏体组织中能均匀分布有关, 但含 Cr 量过高会使焊缝组织综合性能下降; 故该合金系统取 Cr 含量在 25% 左右。

国内研制的钢种 3Cr24Ni7SiN, 以 N 代 Ni(N 为奥氏体化元素)来满足要求; 在保证性能的基础上降低成本。选择合金系统适当降低 Ni 含量, 但不宜太低, 一是要兼顾高温强度; 二是保持一定 Ni 含量, 可以改善组织, 提高氧化皮的附着力及力学性能。另外, 含 Ni 量太高, 在含 S 气氛中工作, 会带来不利影响。最后确定含 Ni 量为 14%~18%。

添加 Al 可改善金属抗氧化腐蚀性能, 但 Al 元素通过药皮过渡较困难, 故不特别考虑; Si 对高温性能可以带来好处, 合金系统中确定 Si 含量 ≤ 1.5%。(如果 Si 含量过大, 会降低焊缝的抗裂性能)

2.2 添加稀土氧化物种类的选择

中国有丰富的稀土资源, 目前, 稀土金属和稀土氧化物在许多方面都得到广泛应用。在钢中的应用主要反映在以下几个方面^[4]: 变质作用, 用来细化组织; 净化作用, 利用晶界吸附作用, 降低固溶体杂质含量; 强化作用, 改善高温力学性能, 改善高温抗腐蚀及抗氧化性能。

稀土改善高温抗腐蚀性能, 这在国内外都是一个重要研究方向。国内外的研究者分析其机理有以下几种解释^[5]: 稀土起到钉扎作用, 提高氧化膜与

基体的结合力; 稀土元素原子半径大, 可以起到消除晶格空位的作用, 从而在合金/氧化膜界面能阻止空位聚集成空隙, 提高结合力; 稀土元素聚集在合金/氧化膜界面, 起到缓解界面处应力的作用; 稀土元素可提高 Cr 的扩散速度, 促进 Cr_2O_3 保护膜的形成; 稀土元素固溶在氧化膜中, 氧化膜的塑性变形能力增大。

向钢中添加稀土多以压入法加入纯稀土, 而稀土的烧损问题, 一直是冶金上的一个难题。日本及美国一些研究者发现, 在钢中加入稀土氧化物, 也有类似效应^[6-7]。试验尝试通过在焊条药皮中加入稀土氧化物使其过渡到熔敷金属, 达到提高抗高温腐蚀性能的目的。

稀土氧化物种类的选择: 查阅国外一些研究资料^[6-8], 通过对比 La_2O_3 、 ThO_2 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Li_2O 的加入对高温性能的影响, La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 的加入可以较明显提高其抗高温腐蚀性能, 对热循环作用下的抗高温腐蚀性能具有更加明显的效果。由于价格上的差异, 而性能又基本接近, 试验选用 A (La_2O_3) 及 B (CeO_2) 作为添加的稀土氧化物。

3 稀土氧化物加入量对焊条性能影响

3.1 试验

3.1.1 试验材料

试验所用的七种焊条 Re0、Re1、Re2、Re3、Re4、Re5、Re6 熔敷金属的基础合金成分见表 2。表 3 给出七种焊条中稀土氧化物种类及加入量。

表 2 专用焊条基础合金成分(质量分数, %)

Table 2 Basic alloy system for special electrode

C	Si	Mn	Cr	Ni
≤0.20	≤0.15	1~2.5	25~28	14~18

表 3 七种焊条中稀土氧化物加入量(质量分数, %)

Table 3 Addition amount of rare earth oxidation

Electrode	Re0	Re1	Re2	Re3	Re4	Re5	Re6
Rare earth oxidation	—	0.5%A	1%A	1.5%A	0.5%B	1%B	1.5%B

焊条制备使用 H0Cr21Ni10 不锈钢焊芯, 选用钛型药皮以及焊芯和药皮共同过渡合金的设计方案, 从根本上解决了不锈钢焊条长期存在的药皮发红、开裂等工艺质量问题, 并使其具有高效、节能、节材、节省工时等特点^[9]。

3.1.2 试验方法

试验采用高温氧化及含硫气氛腐蚀失重法, 如上节中所示。

3.2 试验结果及分析

图 3 为专用焊条试样氧化失重率随时间变化曲线。图 4 为专用焊条腐蚀试验失重率随时间变化曲线。

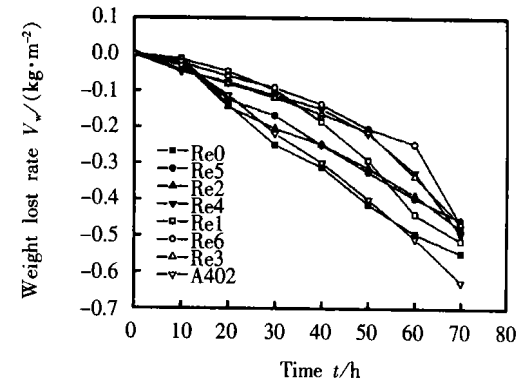


图 3 专用焊条氧化失重率随时间变化曲线

Fig. 3 Weight lost rate of special electrode oxidation versus time

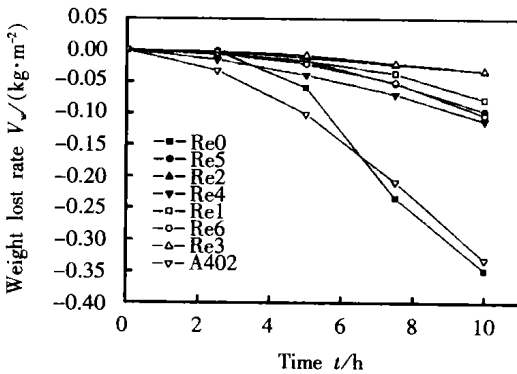


图 4 专用焊条腐蚀试验失重率随时间变化曲线

Fig. 4 Weight lost rate of special electrode sulphidation versus time

在氧化失重曲线中, 随着焊条药皮中 A 添加量的增加, 焊条熔敷金属的抗氧化性能有所提高; 而在添加 B 的焊条中, 添加量为 1.5%B 的焊条性能却略有下降。这与文献^[8]中, 提高稀土氧化物含量, 抗氧化性能提高的报道有所不同。总的来说, 稀土氧化物在焊条中的加入对在空气中抗氧化性的影响不如文献中显著。在含硫腐蚀气氛中, 添加不同量 A 的 Re1、Re2、Re3 相比较, Re1 中 A 添加量最少, 性能比 Re2、Re3 有较大降低。但 Re2、Re3 性能差别却很小。在添加稀土氧化物 B 的焊条中也存在类似现象。可见, 随着所添加稀土氧化物含量的增加, 焊条熔敷金属的抗高温腐蚀性能有较大提高, 但当稀土氧化物添加量超过一定值时, 其性能变化不大。另外, 值得注意的是: A 对提高在含硫腐蚀气氛中抗高温腐蚀性能作用优于 B 的作用。稀土氧化

物对在含硫腐蚀气氛中抗高温腐蚀性能提高有明显作用。

随添加稀土氧化物含量的增加, 试验合金系统的焊条抗高温腐蚀性能有所提高, 但超过一定添加量时, 性能提高不是太大。最后确定 Re2 为抗高温氧化腐蚀专用焊条。

4 抗高温氧化腐蚀专用焊条的工艺性及成本核算

用 KAPPMETER 焊接电弧参数分析仪测试专用焊条的工艺性如表 4 所示。

表 4 Re 2 专用焊条的工艺性
Table 4 Characteristics of special electrode

Testing	Result
Fusing coefficient/($g^{\circ}A^{-1} \cdot min^{-1}$)	0.166
Deposition efficiency(%)	118.3
Power consumption/($kw^{\circ}h^{\circ}kg^{-1}$)	2.28
Biggest deposition rate/($kg^{\circ}h^{-1}$)	2.0
Deposition weight of 1 kg electrode/ kg	0.6
Number of electrodes for 1 kg deposition metal/(electrode $^{\circ}kg^{-1}$)	28.8
Deposition weight per electrode / ($kg^{\circ}perelectrode^{-1}$)	0.034 7
Arcing time of per electrode/($s^{\circ}perelectrode^{-1}$)	62.3
Slag detachability	Easy
Bead forming	Good
Welding arc	Stable
Spatter	Slight

Note: The data above are provided by national welding material testing department

由表 4 可知, Re 2 专用焊条具有熔敷效率高, 耗电少, 工艺性能稳定等特点。

Re 2 专用焊条熔敷金属中的 Ni 含量明显低于 A402 焊条熔敷金属。Re 2 专用焊条虽在药皮中加入了少量稀土氧化物, 但降低了熔敷金属中的 Ni 含量。经计算, 每吨焊条比 A402 焊条可节约原材料费用 5000 元人民币。同时, 因 Re 2 专用焊条所焊焊缝具有更强的抗高温氧化和硫化腐蚀性能, 延长了所焊设备的使用寿命。例如: 目前 Re 2 已用于炼镁还原罐的焊接, 使其具有更强的抗高温氧化和硫

化腐蚀性能, 延长了炼镁还原罐的使用寿命, 使镁罐消耗量下降, 换罐次数减少。按每年节约 3 万只炼镁还原罐计算, 年节省费用达 3000 多万元, 经济效益显著。

5 结 论

(1) 在现用焊条中, A402 抗高温腐蚀性能最好。

(2) 稀土氧化物对在含硫腐蚀气氛中抗高温腐蚀性能提高有明显作用, 稀土氧化物 La_2O_3 对提高在含硫腐蚀气氛中抗高温腐蚀性能作用优于 CeO_2 的作用。

(3) 确定专用焊条的合金系统为 Cr26Ni16, 添加稀土氧化物为 1% La_2O_3 。

(4) 专用焊条具有优越的工艺性, 能很好满足使用要求, 并且大大降低成本, 具有推广价值。

参考文献:

[1] 段汉桥, 毛有武, 肖理明 等. 炼镁还原罐早期失效分析[J] . 华中理工大学学报, 1996 24(4): 71~74.
[2] 李志勇, 王宝, 张汉谦. 稀土氧化物对焊缝金属抗高温氧化腐蚀性能的影响[J] . 稀土, 1999, 20(2): 57~59.
[3] 齐慧滨, 朱日彰. 高温腐蚀及高温腐蚀材料[M] . 北京: 航空航天出版社, 1985.
[4] 林 勤. 稀土在钢中的作用规律与最佳控制[J] . 北京科技大学学报, 1992, 14(2): 225~228.
[5] 尚丽娟. 我国应用稀土改性金属表面的现状[J] . 稀有金属, 1995, 19(2): 132~135.
[6] 永井宏, 岡林 真, 武林鹿树. レア. アース酸化物を分散添加したFe-Cr 及 Ni-Cr 合金の高温耐酸化性と皮膜組成[J] . 高温学会志, 1981, 7(2): 64~75.
[7] Harold T Michels. The effect of dispersed reactive metal oxides on the oxidation resistance of nichel- 20 wt pet chromium alloys[J] . Metallurgical Transactions A, 1976, 7A(3): 379~386.
[8] Strafford K N, Datta P K. High temperature corrosion creep and fatiage process and their interaction[A] . Int conf on behavior of high temperature alloys in aggressive environment[C] . Petten Theetherlands. 1979.
[9] 王 宝, 刘满才, 孟庆森等. 高效 E0-19-10-16 型不锈钢焊条的研究[J] . 太原工业大学学报, 1991, 22(2): 1~6.

作者简介: 李志勇, 男, 1972 年 5 月出生, 天津大学在读博士。主要从事焊接电弧物理, 焊接过程控制及焊接材料方面的研究。发表论文 6 篇。

Email: lzhy-2002@eyou.com