

海洋环境钢结构焊接接头腐蚀与 防护工艺研究进展

李川¹, 刘正涛², 陈大军², 付扬帆²

(1. 海军装备部驻广州地区军事代表局, 重庆 400000; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 介绍了海洋腐蚀环境的特点, 分析了钢结构焊接接头的腐蚀特性。在此基础上, 总结了国内外学者关于焊接接头在海洋环境下的腐蚀机制和影响因素等研究成果, 明确了焊接接头以电偶腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳为主导的电化学腐蚀行为。针对钢结构焊接接头的海洋腐蚀防护要求, 总结了当前主要的腐蚀防护方案, 如添加合金元素、焊接工艺优化、热处理、表面强化和防腐涂层等。最后, 综合当前钢结构焊接接头海洋腐蚀与防护研究现状, 提出了在海洋实际工况验证和防护手段不足等方面的问题。

关键词: 海洋腐蚀; 钢结构; 焊接接头; 腐蚀防护

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2023)07-0109-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.07.014

Research Progress on Corrosion and Protection Technology of Welded Joints of Steel Structures in Marine Environment

LI Chuan¹, LIU Zheng-tao², CHEN Da-jun², FU Yang-fan²

(1. Military Representative Bureau of Naval Armaments Department in Guangzhou, Chongqing 400000, China;

2. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: In this work, the characteristics of marine corrosion environment were introduced and the corrosion characteristics of welded joints of steel structures were analyzed. On this basis, the research achievements of domestic and foreign scholars on the corrosion mechanism and influencing factors of welded joints in the marine environment were summarized, and the electrochemical corrosion behavior of welded joints dominated by galvanic corrosion, stress corrosion and corrosion fatigue was defined. According to the requirements of marine corrosion prevention for welded joints of steel structures, the main corrosion prevention schemes were summarized, such as adding alloy elements, welding process optimization, heat treatment, surface strengthening and anti-corrosion coating. Finally, based on the current research status of marine corrosion and protection of welded joints of steel structures, the problems of insufficient verification in actual marine working conditions and inadequate protection measures were proposed.

KEY WORDS: marine corrosion; steel structure; welded joints; corrosion prevention

收稿日期: 2022-11-25; 修订日期: 2022-12-18

Received: 2022-11-25; Revised: 2022-12-18

作者简介: 李川(1972—), 男。

Biography: LI Chuan (1972-), Male.

通讯作者: 刘正涛(1994—), 男, 硕士。

Corresponding author: LIU Zheng-tao (1994-), Male, Master.

引文格式: 李川, 刘正涛, 陈大军, 等. 海洋环境钢结构焊接接头腐蚀与防护工艺研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(7): 109-116.

LI Chuan, LIU Zheng-tao, CHEN Da-jun, et al. Research Progress on Corrosion and Protection Technology of Welded Joints of Steel Structures in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(7): 109-116.

海洋资源丰富,世界各国为争夺海洋资源、抢占制海权,均大力发展海洋力量,船舶、海上平台等海洋装备的数量和规模都在快速增长。这些装备中,钢质构件是最主要的应用形式,海洋腐蚀一直是威胁钢结构使用安全性和使用寿命的重点问题。此外,焊接是钢结构中最常用的连接方式,可以保证工程构件的结构稳定性,但接头焊缝不仅是整个构件力学性能最薄弱的地方,同时也是钢结构在海洋环境下腐蚀最严重的部位,焊缝腐蚀失效带来的危害不可忽视。因此,焊接接头的腐蚀与防护问题成为海洋装备健康、可持续发展过程中面临的重点问题。本文分析了钢结构焊接接头在海洋环境中的腐蚀特性,综述了国内外学者在不同海洋腐蚀环境下焊接接头腐蚀机制及影响因素的研究成果,并总结了焊接接头主要的腐蚀防护方法,对提高海洋装备使用安全性和使用寿命有较为重要的借鉴意义。

1 海洋环境焊接接头腐蚀特性分析

1.1 海洋腐蚀环境特点

海洋环境是腐蚀极为恶劣的自然环境之一,主要原因在于海水中含有大量穿透力极强的 Cl^- , 很容易穿透金属表面的钝化膜等,同时海水中还含有充足的氧气、颗粒有机物以及种类繁多的微生物,共同构成了复杂的腐蚀性电解质环境^[1]。海洋环境沿垂直方向可分为海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区、海水全浸区和海底泥土区等5个腐蚀区域,各区域之间构成的腐蚀环境因素存在较大差异。如阴阳离子组成及含量、含氧量、温度、pH值、海洋生物等^[2]。其中,海洋大气区中的腐蚀介质主要含有水蒸气、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 SO_2 以及悬浮于其中的氯化盐和硫酸盐等,环境条件表现为湿度大、盐分和温度高,存在明显的干湿循环效应。浪花飞溅区是海洋环境中腐蚀最严重的区域,钢结构在该区域不仅受到海水剧烈冲击,而且在与海水的周期性接触下,干湿交替频繁,水膜停留时间长,大量的 Cl^- 、氧气等构成的电解质加速了金属腐蚀速率。潮差区与浪花飞溅区相比,海水冲击较弱,但也随海水涨落呈现干湿交替,涨潮时金属被含氧量充足的海水浸没,从而受到海水和海浪的共同作用;退潮时金属露出海面,表面附着的水膜以及海洋生物可造成氧浓差电池,因此该区域的腐蚀也很严重。海水全浸区中的金属全部浸泡在海水中,受到海水中高含氧、高含 Cl^- 腐蚀介质的直接作用,以及海水流动、海水温度变化和微生物附着的影响,使海水全浸区成为金属腐蚀的重点区域之一。海底泥土区主要由海底沉积物和微生物组成,虽然该区域氧含量较低,但由于海底沉积物具有含盐度高、电阻率低的特点,加上微生物呼吸产生大量的腐蚀性气体(如 NH_3 、 H_2S)等构成了良好的电解质环境,均会加速

金属腐蚀^[3]。海洋腐蚀环境具有影响因素复杂,腐蚀破坏性强,且不可人为干预等特点,对海洋环境中服役的装备钢结构造成极大的腐蚀破坏威胁。

1.2 焊接接头结构特点及腐蚀特性

焊接接头通常由焊缝区、热影响区、母材区组成,其中焊缝区是焊接热量输入的中心区域,该区域材料发生了剧烈的晶体结构变化、元素扩散,甚至发生了相变,形成新的金属间化合物,组织结构相较于母材发生了较大转变。热影响区受到低于液相线焊接温度的热影响,主要发生回复或再结晶,晶粒尺寸会发生一定程度的增大或减小,但物相一般不发生转变。母材区则保持初始状态,成分组织分布较均匀。因焊接接头不同区域之间的化学成分/微观组织结构等存在较大差异,导致各区域之间电化学电位不同,在局部区域内形成了腐蚀原电池。当其处在电解质环境中,将构成复杂的多极电化学体系,其中低电位的阳极区优先发生腐蚀,而高电位的阴极区受到保护,即为电偶腐蚀。随着各区域的电位差增大,电偶腐蚀倾向也随之增大^[4-5]。此外,焊接接头内的残余应力、气孔、裂纹等焊接缺陷和优先腐蚀区(如焊缝点蚀)在腐蚀介质和外力共同作用下,将诱发应力腐蚀开裂和疲劳腐蚀断裂等破坏^[6]。因此,焊接接头的焊缝区/热影响区是整个焊接构件防腐的薄弱点,当接头部位发生了优先腐蚀破坏,将威胁到整个焊接构件的使用寿命和使用安全性。

2 焊接接头海洋腐蚀行为

海洋装备中,焊接结构应用广泛,在多样性的海洋腐蚀性电解质溶液和海水流动冲刷等共同作用下,会加剧焊接接头以电偶腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳为主的腐蚀行为。当焊接构件无防护措施时,焊缝区域将发生严重的优先腐蚀破坏,最终导致构件整体失效。国内外学者针对钢结构焊接接头的海洋腐蚀行为做了大量研究,明确了焊接接头在海洋腐蚀环境下的腐蚀破坏机制,为海洋装备钢质焊接结构的腐蚀防护提供了理论依据。

2.1 电偶腐蚀

电偶腐蚀是2种及以上电化学特性不同的材料在腐蚀介质中因腐蚀电位差构成原电池而发生的一种电化学腐蚀行为。焊接接头焊缝区、热影响区在焊接热作用下发生了化学成分或组织结构转变,使得各区域之间的电学性能不一致,形成电位差。若接头处没有特殊防护,在海洋等强腐蚀电解质环境中,将构成原电池,发生电偶腐蚀。其中,焊缝区、热影响区腐蚀电位通常较母材低,作为阳极优先腐蚀,而母材则作为阴极受到保护。Deng等^[7]研究了异种合金

钢焊接接头分别在模拟海水和模拟生活中的腐蚀行为, 结果表明, 海水的腐蚀特性促进了接头的电偶腐蚀, 热影响区腐蚀电位最低, 腐蚀最严重, 其次是母材和焊缝, 并且随着腐蚀介质温度的升高, 电偶腐蚀增强。Chaves 等^[8]在 X65 管线钢焊接接头的模拟海水腐蚀试验中同样发现, 热影响区的腐蚀速率远大于母材区和焊缝区, 并随着浸泡时间延长, 差距逐渐增大, 热影响区的蚀坑深度最大可达到母材区和焊缝区的 2 倍。焊缝附近区域的腐蚀电位低是由多方面因素决定的, 如组织成分、结构、形态等。Han 等^[9]研究发现, 316L 不锈钢焊接接头焊缝中不均匀分布的第二相粒子和大量 α 铁素体的存在是导致其在 3.5% NaCl 溶液中耐蚀性降低的主要原因。此外, 电偶腐蚀中阴阳极面积比对各区域的腐蚀速率有较大影响, 随阴阳极面积比增大, 阴极和阳极的腐蚀速率都增大, 但阳极的增大程度始终高于阴极^[10]。焊接结构的焊缝面积远通常小于母材面积, 会形成大阴极小阳极的电偶对, 这加剧了焊缝电偶腐蚀的破坏程度。

海洋环境中影响焊接接头腐蚀速率的因素有 Cl^- 、pH 值和温度等, 其中 Cl^- 半径较小, 容易穿透金属表面的钝化膜, 继而引发聚集性点蚀, 加速腐蚀速率。Dhanapal 等^[11]研究发现, 低 pH 值和高 Cl^- 浓度的腐蚀环境会加速焊接接头的电偶腐蚀, 并且随浸泡时间延长, 腐蚀速率加快。pH 值持续降低可能还会引起焊接接头不同区域的电化学生阴阳极反转。Henimingsen 等^[12]在研究不同 pH 值下碳钢焊接接头的电偶腐蚀行为时发现, 随着腐蚀介质中的 pH 值减小, 电偶对中的阳极由热影响区改变为母材区, 但由于母材面积远大于焊缝, 形成了大阳极小阴极的电偶腐蚀模式, 因此母材的腐蚀速率较小。腐蚀环境温度对电偶腐蚀的影响也较大, 通常随温度升高, 焊接接头腐蚀电流增大, 对电偶腐蚀有促进作用^[13-14]。除了以上因素以外, 海洋环境中大量的微生物也对焊接接头的电偶腐蚀起到推动作用。这些微生物通常由各种类型的腐蚀性细菌组成, 这些细菌通过与金属表面接触、反应后, 分泌出胞外聚合物 (EPS), 在金属表面形成生物膜, 并参与到电化学反应中, 最终使得焊接接头的电偶腐蚀速率加快^[15]。

2.2 应力腐蚀

应力腐蚀是在拉应力和腐蚀介质的共同作用下发生的腐蚀行为。焊接接头中的残余应力、气孔、微裂纹等是引发应力腐蚀的潜在隐患, 而海水中高含氧、高含 Cl^- 的强腐蚀环境以及海水冲击等多种因素是导致焊接构件发生应力腐蚀破坏的最主要原因。廖柯熹等^[16]采用慢应变速率拉伸试验方法对比研究了 X65 钢焊接接头在空气及模拟浅表海水环境中的抗应力腐蚀性能, 结果表明, 接头试样在模拟浅表海水中的伸长率为 14.6%~15.8%, 远小于在空气中的

22.3%。试样在空气中的断裂为韧性断裂, 而在浅表海水环境中, 试样的断裂为韧性断裂与脆性断裂的混合断裂。通过计算得出, 焊接接头试样在模拟浅表海水中的应力腐蚀敏感性指数达到 29.1%~34.5%, 具有较高的应力腐蚀倾向。主要原因在于, 海水中大量的 Cl^- 加剧了焊接接头的腐蚀速率, 导致焊接接头的断裂失效风险增加。海水中不同区域的含氧量不同, 还会诱发焊接接头不同的腐蚀机制, 应力腐蚀敏感性存在差异。研究表明^[17], 在深海环境中, 含氧量较低, 焊接接头的阳极氧还原反应受到抑制, 但促进了析氢反应, 氢渗透到接头内部, 容易产生氢脆或氢致裂纹。接头腐蚀速率较低, 但应力腐蚀敏感性明显提高, 而浅海环境中含氧量高, 焊接接头以阳极还原反应为主, 虽腐蚀速率较深海区大, 但应力腐蚀开裂的倾向相对较小。因此, 无论是深海还是浅海环境中, 接头焊缝处均优先腐蚀, 并成为应力腐蚀裂纹萌生和发展的主要区域。Wan 等^[18]研究了氢在模拟深海环境下对 X65 钢焊接接头应力腐蚀行为的影响, 结果表明, 加氢使接头变脆, 易形成微裂纹, 同时还降低了焊缝的腐蚀电位和电荷转移电阻, 在拉应力作用下, 极易诱发接头应力腐蚀开裂。阴极保护是海洋钢结构常用的腐蚀防护方法, 但阴极保护电位对焊接接头的氢脆敏感性有较大影响。陈祥曦等^[19]研究表明, 随阴极保护电位负移, E460 钢在海水中的氢脆敏感性增大, 当阴极保护电位达到 -950 mV 时, 接头氢脆系数增加至 32.04%, 断口形貌表现出明显的脆性断裂特征, 增大了其应力腐蚀开裂倾向。但也有研究表明^[20], 极负阴极保护电位 (-1 200 mV 和 -1 400 mV) 下的 SUS301L 不锈钢焊接接头在 3.5% NaCl 溶液中具有较高的氢原子溶解度和较低的氢脆敏感性, 接头焊缝的应力腐蚀敏感性仅为母材的 1/2。因此, 在实际工况下, 需针对不同材料选择合适的阴极保护电位范围, 才能最大限度降低焊接接头的应力腐蚀。此外, 环境温度也会影响焊接接头的应力腐蚀开裂行为。Fu 等^[21]研究发现, AISI301L 不锈钢焊接接头在 3.5% NaCl 溶液中的应力和应变随温度的升高而减小。当腐蚀介质温度低于 40 °C 时, 焊接接头的腐蚀机制为阳极溶解; 当腐蚀介质温度高于 40 °C 后, 氢诱导的应力腐蚀敏感性大大提高, 焊接接头腐蚀机制为阳极溶解和氢致开裂, 具有较高的应力腐蚀倾向。以上研究表明, 海洋环境会加剧钢质焊接接头的氢致应力腐蚀开裂行为, 应从减少接头焊接缺陷、降低氢脆敏感性和选择合适的阴极保护电位等方面缓解焊接结构的应力腐蚀倾向。

2.3 腐蚀疲劳

腐蚀疲劳是在腐蚀介质和交变载荷的共同作用下发生的腐蚀行为。焊接接头在海水腐蚀和波浪的循环冲击作用下, 极易诱发腐蚀疲劳破坏。Han 等^[22]

对比了 EH36 钢焊接接头分别在空气、海水和阴极保护等不同环境下的疲劳性能,结果表明,接头在海水中产生的腐蚀凹坑引起了应力集中,促进了疲劳裂纹的萌生,循环 2×10^6 次的疲劳强度较空气和阴极保护下降了 41.3%。阴极保护可以提高接头的疲劳寿命,但在不同应力范围内,氢脆对阴极保护下接头疲劳裂纹扩展的影响不同。试验表明,阴极保护下接头试样的疲劳寿命与空气中接头试样的疲劳寿命之比从 64% ($\Delta\sigma=450$ MPa) 提高到了 93% ($\Delta\sigma=390$ MPa)。其原因是,当循环应力较低时,接头焊缝处于弹性状态,削弱了氢脆的影响;当循环应力较高时,氢脆加剧了局部变形区的裂纹扩展,降低了疲劳寿命。腐蚀介质、焊接残余应力、循环载荷都是引发腐蚀疲劳的重要因素,但在腐蚀疲劳不同时期,影响疲劳裂纹扩展速率的主要因素不同。Xu 等^[23]建立了海洋钢结构焊接接头腐蚀疲劳裂纹扩展速率预测模型,并分析了海洋钢结构焊接接头的腐蚀疲劳裂纹扩展机理。研究得出,在裂纹扩展初期,焊接接头腐蚀疲劳裂纹扩展速率主要受腐蚀作用控制,而在裂纹扩展后期,循环载荷的影响更大。海洋环境的强腐蚀性介质是焊接接头早期疲劳裂纹萌生和扩展的主要推动力,在疲劳裂纹扩展后期,加载频率和有效应力比分别影响腐蚀疲劳裂纹尖端保护膜破裂周期和腐蚀裂纹增量的长度,焊接残余应力可以提高循环加载的有效应力比,因此焊接残余应力的存在加快了焊接接头的腐蚀疲劳裂纹扩展速率。对于海洋装备焊接构件而言,通过热处理降低接头残余应力或选择合适的阴极保护,均可有效提高腐蚀疲劳寿命。此外,由于疲劳裂纹通常起源于构件表面,通过焦油环氧树脂涂层、低塑性抛光和热障涂层等表面处理,也可以大大提高焊接接头的腐蚀疲劳寿命^[24]。

3 焊接接头腐蚀防护方法

在海洋环境服役的装备中,焊接结构应用非常广泛,但焊接接头不仅是力学性能的薄弱点,同时也是耐腐蚀性最差的区域,很容易因腐蚀破坏导致构件失效,焊接结构的耐蚀性决定了整个构件在海洋环境中的服役寿命。因此,有必要对焊接区域进行特殊的腐蚀防护处理,尤其是针对在复杂海洋环境中的电化学腐蚀防护,以保证焊接结构的安全性^[25]。当前,针对焊接结构接头腐蚀防护的措施主要有添加合金元素、焊接工艺优化、热处理、表面强化、涂料及金属涂层等。这些方法主要从以下方面对焊接接头进行腐蚀防护:提高接头焊缝的组织结构均匀性、减少焊接缺陷,缩小焊接接头各区域的电化学性能差异,抑制局部腐蚀和应力集中;通过在表面生成钝化膜或涂覆防腐涂层,将腐蚀介质与金属基体物理隔绝开,达到防腐目的;采用阴极保护,即牺牲阳极或外加电流方法,使

接头焊缝处于高电位,避免优先腐蚀。

3.1 添加合金元素

合金元素的作用:优化接头焊缝组织,提高焊缝区的自腐蚀电位,减小腐蚀倾向;在接头表面生成致密腐蚀膜,物理隔绝腐蚀介质进一步接触金属基体,从而起到保护焊缝的作用。有研究表明^[26],在钢结构焊缝中加入 Ni、Cr、Cu 和 Mo 等合金元素后,可在表面生成致密的腐蚀产物膜,对腐蚀介质具有较好的屏蔽作用,可以有效保护焊缝。陈慧等^[27]研究得出,增加焊缝中的 Cu 含量,有利于得到均匀细小的组织,并减少晶界析出相,从而提高焊缝金属的自腐蚀电位,减小腐蚀倾向。此外,在焊缝表面生成了更致密的腐蚀产物,可增强抗点蚀能力。但合金元素含量过高不但起不到保护作用,可能还会加剧焊缝的腐蚀破坏。Zhang 等^[28]研究了 Ni 含量对低合金钢焊接接头在热带海洋大气环境下的耐蚀性能的影响,结果表明,随着接头内 Ni 含量的增加,熔合线区的电化学活性增强,局部电偶腐蚀效应增强,过量的 Ni 含量不利于提高焊接接头耐蚀性, Ni 的优选含量应与母材中的含量一致。因此,在焊缝合金成分优化时,应注意把控各元素含量,充分发挥合金元素对金属基体的腐蚀防护作用。

3.2 焊接工艺及热处理

当焊接材料和焊接方法确定后,焊接参数优化和焊后热处理是优化焊缝组织、减少焊接缺陷的主要手段。焊缝内形成大量细小均匀的多边形铁素体有利于提高腐蚀电位,抑制接头电偶腐蚀,同时还可以显著改善腐蚀产物膜的致密性,提高对基体的保护作用。通过焊后热处理还能极大地消除焊接残余应力,对于减小应力腐蚀敏感性、降低疲劳裂纹扩展速率具有突出效果^[29]。Zhao 等^[30]研究了不同热输入对 X80 管线钢焊接接头耐蚀性的影响,结果表明,增大焊接热输入有利于提高接头的耐蚀性。其中,细晶热影响区的耐蚀性最高,其次是焊缝区和粗晶热影响区。Lu 等^[31]研究表明,增大焊接热输入有利于减少焊缝根部的针状铁素体数量,促使形成更多均匀细小的不规则多边形铁素体。此外,增大热输入使焊缝金属表面晶粒取向为 $\{101\} \parallel RD-TD$,从而降低表面能,以上结果均有利于增强焊缝耐蚀性能。Alizadeh 等^[32]、Bordbar 等^[33]通过焊后热处理来改善钢结构焊接接头的显微组织,获得了均匀分布的多边形铁素体,并减少了贝氏体的体积分数,改善了腐蚀膜的致密性,从而提高了腐蚀膜对基体的保护性,使焊接接头的耐蚀性显著提高。Ravi 等^[34]对 HLSA-80 高强钢焊接接头进行焊后热处理发现,焊接接头的残余拉应力显著降低,改善了焊接接头的疲劳性能,降低了氢脆敏感性,同时还减小了焊接接头的电化学腐蚀倾向。Moon 等^[35]研

究发现, 经过 550 °C 热处理后, RE36 钢焊接接头各区域之间的电位差减小, 降低了焊接接头发生电偶腐蚀的倾向。优化焊接工艺和焊后热处理是焊接构件最常用的强化方法, 对于提高其力学性能、耐蚀性能等效果突出。

3.3 表面强化

表面强化主要是通过机械冲击、超声冲击等方法对焊接接头表面进行强化处理, 使表面晶粒细化、缺陷密度降低, 减小残余应力, 避免应力集中和裂纹萌生、扩展等, 从而提高整个焊接接头的抗应力腐蚀性能和抗腐蚀疲劳性能。李东东^[36]利用超声冲击对 Q345qD 钢焊缝进行强化处理后, 使焊缝两侧残余应力消除 200% 以上, 改善了焊趾处的应力集中。此外, 还使接头表面晶粒得到细化, 并减少了气孔、疏松、裂纹等缺陷, 在以上因素的共同作用下, 焊接接头的腐蚀速率显著降低。Lu 等^[37]对 304 不锈钢接头进行表面喷丸处理后, 表面晶粒明显细化, 表面硬度显著提高, 同样有利于改善应力腐蚀和腐蚀疲劳。Knysh 等^[38]对 15KhSND 钢焊接接头进行了高频机械冲击硬化处理, 并开展了 1 200 h 的中性盐雾加速试验和循环 2×10^6 次的疲劳性能测试。结果表明, 机械冲击在接头试样表面形成了一层塑性变形金属层, 使其疲劳强度提高了 25%, 疲劳寿命提高了近 10 倍, 但该强化层并不能有效提高金属表面的耐蚀性。表面机械强化方法对焊接构件的结构、尺寸等有一定限制, 还无法大面积应用在大型海上装备上。

3.4 防腐涂层

为提高钢结构焊接接头在海洋环境中的耐蚀性能, 当前最普遍、最直接有效的方法就是在金属构件表面涂覆/制备特殊防腐涂料或金属涂层。其防腐蚀机制主要涵盖以下几个方面: 物理屏蔽作用, 涂层阻止腐蚀介质与金属基体接触, 从根源上解决金属腐蚀问题; 电阻效应, 具有较高阻抗模值的涂层可减缓电化学反应所形成的离子扩散速率, 使电化学反应受阻; 缓蚀作用, 从涂层中解离出的缓蚀分子或离子在金属表面形成钝化膜, 使阳极电位正移, 达到延缓腐蚀的作用; 阴极保护作用, 在涂层中加入活泼金属, 使其作为阳极优先发生腐蚀, 而基体金属作为阴极受到保护^[39-40]。

当前, 常用于海洋重防腐涂料的基体树脂主要包括聚氨酯、氟碳树脂和环氧树脂等。杨耀辉等^[41]以双酚 A(E-20)和双酚 F(E-58)共混树脂为环氧涂料的基础树脂, 酚醛胺为环氧涂料的固化剂, 制备了一种适用于海洋腐蚀环境的环氧涂料。经测试表明, 该涂料具有优异的耐海水浸泡和耐阴极剥离性能。Elhalawany 等^[42]将聚苯胺和纳米二氧化硅 1:1 混合, 制成了一种耐酸耐碱能力较强的涂料, 可以对基

体金属起到较好的腐蚀防护。随着涂层防护技术的不断提高和完善, 尤其针对海洋复杂腐蚀环境中服役的钢结构, 涂层逐渐由单一防腐性能向自愈合、耐冲刷、耐高温等特殊功能方向发展。叶育伟等^[43]在环氧涂层中加入了含缓蚀剂 BTA 的多孔结构石墨烯, 发现涂层可实现自修复能力, 相较于纯环氧涂层, 在 3.5% NaCl 溶液中的长期防护性能大大提高。

金属涂层与涂料的涂覆方式不同, 其主要采用电镀、渗镀、喷涂、气相沉积等方法在金属表面制备金属保护层, 该涂层结合了物理屏蔽作用和阴极保护作用的双重保护手段, 改善基体金属材料的耐蚀性能, 防腐蚀性能提升明显。王珂等^[44]采用电弧喷涂方法制备了一种 Al-Zn-Si 合金封孔涂层, 并在盐水全浸实验和中性盐雾实验中模拟涂层海洋环境耐蚀性能, 结果表明, 该涂层在电化学腐蚀过程中具有较正的自腐蚀电位和较小的腐蚀电流密度, 且封孔处理后的涂层具有自修复作用, 可通过牺牲阳极作用和腐蚀膜的屏蔽作用为基体提供长效的腐蚀防护。Zhang 等^[45]通过火焰喷涂制备出一种非晶/纳米晶的铁基涂层, 该涂层在 3.5% NaCl 溶液中的测试结果表明, 其腐蚀电位和耐点蚀保护电位均高于基体, 在模拟海洋环境中具有良好的耐点蚀性能。

综上所述, 无论是有机涂料还是金属涂层, 均能提高钢结构的海洋防腐性能, 但需针对不同构件和不同的防腐蚀要求选择合适的防腐涂层技术。涂料适合防护面积较大、精密度要求不高且腐蚀环境相对简单的金属构件, 而金属涂层制备工艺较复杂, 成本较高, 适合于服役环境较复杂、耐蚀性要求高的精密零件。

4 结语

钢结构焊接接头因各区域的化学成分和组织不均匀性以及焊接缺陷的存在, 促使其在高含氧、高含 Cl^- 以及干湿交替、海水冲击等复杂海洋环境的综合作用下, 极易发生以电化学腐蚀为主的腐蚀破坏行为, 降低了钢质焊接结构的整体使用寿命。焊接接头的海洋腐蚀问题受到国内外学者的高度重视, 通过大量试验研究了接头各区域的腐蚀机制及其影响因素, 并提出了焊缝合金化、焊接工艺优化、热处理、表面强化和防腐涂层等一系列防护措施, 对提高海洋装备钢质焊接结构耐蚀性有极大推动作用。当前针对钢结构焊接接头海洋腐蚀的研究还存在以下问题。

1) 实际的海洋使役工况错综复杂、变化无常, 现场试验难度较大, 大多数研究仍集中在模拟海洋腐蚀环境, 实验室的研究成果在真实海洋环境下的适用性待进一步验证。

2) 目前还没有针对焊接接头海洋腐蚀的特殊防护方法, 合金化、焊接工艺优化等均是优化焊缝组织、减少焊接缺陷出发提高自身耐蚀性, 但只能减缓

焊缝腐蚀速度,难以达到与母材同等耐腐蚀效果,而施加涂层或阴极保护则是依靠外物进行保护,受外部环境因素的影响更大,难以达到长效防护要求。

针对以上问题,研究人员还需在实际海洋工况下对焊接接头腐蚀问题开展深入探讨,并加强防护手段的研究与开发,促进海洋装备防腐技术积极正向发展。

参考文献:

- [1] 程鹏,黄先球,张万灵,等.海洋环境下的金属材料腐蚀研究进展[J].武钢技术,2014,52(5):59-62.
CHENG Peng, HUANG Xian-qiu, ZHANG Wan-ling, et al. The Research Progress of the Corrosion of Metallic Materials in Marine Environment[J]. Wuhan Iron and Steel Corporation Technology, 2014, 52(5): 59-62.
- [2] 杜琮昊,白秀琴.海洋环境下典型金属材料腐蚀与磨损研究进展[J].润滑与密封,2021,46(2):121-133.
DU Cong-hao, BAI Xiu-qin. Research Progress on Corrosion and Wear of Typical Metal Materials under Marine Environment[J]. Lubrication Engineering, 2021, 46(2): 121-133.
- [3] 冯立超,贺毅强,乔斌,等.金属及合金在海洋环境中的腐蚀与防护[J].热加工工艺,2013,42(24):13-17.
FENG Li-chao, HE Yi-qiang, QIAO Bin, et al. Corrosion and Protection of Metal and Alloy in Marine Environment[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(24): 13-17.
- [4] ZHU Jin-yang, XU Li-ning, FENG Zhi-cai, et al. Galvanic Corrosion of a Welded Joint in 3Cr Low Alloy Pipeline Steel[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 391-403.
- [5] WENG S, HUANG Y H, XUAN F Z, et al. Correlation between Microstructure, Hardness and Corrosion of Welded Joints of Disc Rotors[J]. Procedia Engineering, 2015, 130: 1761-1769.
- [6] 赵兵兵,张慧霞,贾瑞灵,等.低合金钢焊接接头腐蚀性能研究进展[J].装备环境工程,2013,10(6):60-64.
ZHAO Bing-bing, ZHANG Hui-xia, JIA Rui-ling, et al. Research Progress on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel Weldments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 60-64.
- [7] DENG Hong-da, ZENG Shun-peng. Corrosion of Welded Joints of Bimetallic Composite Tube in Simulated Off-shore Gas Field Environment[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2014, 61: 380-386.
- [8] CHAVES I A, MELCHERS R E. Pitting Corrosion in Pipeline Steel Weld Zones[J]. Corrosion Science, 2011, 53(12): 4026-4032.
- [9] HAN Li-qing, LIN Guo-biao, WANG Zi-dong, et al. Study on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel Welded Joint[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(3): 393-396.
- [10] 黄毓晖,张建辉,胡语林,等.核电汽轮机转子堆焊焊接接头的电偶腐蚀行为及有限元仿真[J].焊接学报, 2021, 42(8): 33-39.
- [11] HUANG Yu-hui, ZHANG Jian-hui, HU Yu-lin, et al. Galvanic Corrosion Behavior and Finite Element Simulation of Overlaying Welded Nuclear Steam Turbine Rotor[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2021, 42(8): 33-39.
- [12] DHANAPAL A, RAJENDRA BOOPATHY S, BALASUBRAMANIAN V. Corrosion Behaviour of Friction Stir Welded AZ61A Magnesium Alloy Welds Immersed in NaCl Solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 793-802.
- [13] HEMMINGSEN T, HOVDAN H, SANNI P, et al. The Influence of Electrolyte Reduction Potential on Weld Corrosion[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(24): 3949-3955.
- [14] HUANG L, BROWN B, NEŠIĆ S. Investigation of Environmental Effects on Intrinsic and Galvanic Corrosion of mild Steel Weldment in CO₂ Environment[C]// NACE-International Corrosion Conference Series. Houston: NACE, 2014.
- [15] BLASCO-TAMARIT E, IGUAL-MUÑOZ A, GARCÍA ANTÓN J, et al. Corrosion Behaviour and Galvanic Coupling of Titanium and Welded Titanium in LiBr Solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1000-1026.
- [16] 田丰,白秀琴,贺小燕,等.海洋环境下金属材料微生物腐蚀研究进展[J].表面技术,2018,47(8):182-196.
TIAN Feng, BAI Xiu-qin, HE Xiao-yan, et al. Research Progress on Microbiological Induced Corrosion of Metallic Materials under Ocean Environment[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 182-196.
- [17] 廖柯熹,陈卓婷,曹增辉. X65 管线钢焊接接头在模拟浅表海水环境中的应力腐蚀试验研究[J].材料保护, 2018, 51(3): 21-25.
LIAO Ke-xi, CHEN Zhuo-ting, CAO Zeng-hui. Experimental Study of Stress Corrosion of X65 Pipeline Steel Welded Joint in Seawater Environment[J]. Materials Protection, 2018, 51(3): 21-25.
- [18] WAN Hong-xia, LIU Zhi-yong, CUIWEI D U, et al. Stress Corrosion Behavior of X65 Steel Welded Joint in Marine Environment[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(10): 8437-8446.
- [19] WAN Hong-xia, DU Cui-wei, LIU Zhi-yong, et al. The Effect of Hydrogen on Stress Corrosion Behavior of X65 Steel Welded Joint in Simulated Deep Sea Environment[J]. Ocean Engineering, 2016, 114: 216-223.
- [20] 陈祥曦,马力,赵程,等.阴极保护电位对E460钢氢脆敏感性的影响[J].腐蚀与防护,2015,36(11):1026-1029.
CHEN Xiang-xi, MA Li, ZHAO Cheng, et al. Effect of Cathodic Protection Potentials on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of E460 Steel[J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(11): 1026-1029.
- [21] FU Z H, LI T, SHAN M L, et al. Hydrogen Atoms on the

- SCC Behavior of SUS301L-MT Stainless Steel Laser-Arc Hybrid Welded Joints[J]. *Corrosion Science*, 2019, 148: 272-280.
- [21] FU Z H, GOU G Q, XIAO J, et al. The Effect of Temperature on the SCC Behavior of AISI301L Stainless Steel Welded Joints in 3.5% NaCl Solution[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2017, 31(16/17/18/19): 1744048.
- [22] 苏云龙, 白雪平, 易丛, 等. EH36 钢焊接接头海水腐蚀疲劳性能及断裂机制[J]. *焊接*, 2022(12): 20-24.
SU Yun-long, BAI Xue-ping, YI Cong, et al. Seawater Corrosion Fatigue Properties and Fracture Characteristics of EH36 Steel Welded Joints[J]. *Welding & Joining*, 2022(12): 20-24.
- [23] XU Qian, SHAO Fei, BAI Lin-yue, et al. Corrosion Fatigue Crack Growth Mechanisms in Welded Joints of Marine Steel Structures[J]. *Journal of Central South University*, 2021, 28(1): 58-71.
- [24] AL J E, TJPRC. Corrosion Fatigue of Welded Joints in Marine and Naval Structures, a Review[J]. *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, 2017, 7(6): 155-162.
- [25] 孔祥强, 胡昌兵. 海洋工程钢结构焊缝腐蚀与防护拓展研究[J]. *中国金属通报*, 2021(9): 150-151.
KONG Xiang-qiang, HU Chang-bing. Study on Weld Corrosion and Protection Expansion of Steel Structure in Ocean Engineering[J]. *China Metal Bulletin*, 2021(9): 150-151.
- [26] LU Yong-xin, JING Hong-yang, HAN Yong-dian, et al. Recommend Design of Filler Metal to Minimize Carbon Steel Weld Metal Preferential Corrosion in CO₂-Saturated Oilfield Produced Water[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 609-622.
- [27] 陈慧, 罗宏, 范银东, 等. Cu 含量对油船货油舱焊缝耐蚀性的影响[J]. *电焊机*, 2020, 50(8): 129-135.
CHEN Hui, LUO Hong, FAN Yin-dong, et al. Effect of Cu Content on Corrosion Resistance of Oil Tank Cargo Welding Seam[J]. *Electric Welding Machine*, 2020, 50(8): 129-135.
- [28] ZHANG Tian-yi, LIU Wei, DONG Bao-jun, et al. Investigation on the Nickel Content Design and the Corrosion Resistance of Low Alloy Steel Welded Joint in Tropical Marine Atmosphere Environment[J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(10): 1620-1634.
- [29] 姜亮亮, 巩建鸣, 耿鲁阳, 等. 焊后热处理对 13MnNiMoR 钢焊接接头在服役环境下 SCC 敏感性的影响[J]. *压力容器*, 2012, 29(4): 1-6.
JIANG Liang-liang, GONG Jian-ming, GENG Lu-yang, et al. Influence of Post Heat-Treatment on the Stress Corrosion Cracking Sensitivity of 13MnNiMoR Weld Joints in Service Condition[J]. *Pressure Vessel Technology*, 2012, 29(4): 1-6.
- [30] ZHAO Wei, WANG Jia, LI Zhen, et al. Effect of Heat Input on Microstructure and Corrosion Resistance of X80 Laser Welded Joints[J]. *Metals*, 2022, 12(10): 1654.
- [31] LU Yong-xin, JING Hong-yang, HAN Yong-dian, et al. Effect of Welding Heat Input on the Corrosion Resistance of Carbon Steel Weld Metal[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(2): 565-576.
- [32] ALIZADEH M, BORDBAR S. The Influence of Microstructure on the Protective Properties of the Corrosion Product Layer Generated on the Welded API X70 Steel in Chloride Solution[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 170-179.
- [33] BORDBAR S, ALIZADEH M, HASHEMI S H. Effects of Microstructure Alteration on Corrosion Behavior of Welded Joint in API X70 Pipeline Steel[J]. *Materials & Design*, 2013, 45: 597-604.
- [34] RAVI S, BALASUBRAMANIAN V, NEMAT NASSER S. Influences of Post Weld Heat Treatment on Fatigue Life Prediction of Strength Mis-Matched HSLA Steel Welds[J]. *International Journal of Fatigue*, 2005, 27(5): 547-553.
- [35] MOON K M, LEE M H, KIM K J, et al. The Effect of Post-Weld Heat Treatment Affecting Corrosion Resistance and Hydrogen Embrittlement of HAZ Part in FCAW[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169-170: 675-678.
- [36] 李东东. 超声冲击法加固钢结构焊接接头的疲劳性能研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
LI Dong-dong. Research on Fatigue Performance of Welded Joints of Steel Structure Reinforced by Ultrasonic Impact[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2020.
- [37] LU Zhi-ming, SHI Lai-min, ZHU Shen-jin, et al. Effect of High Energy Shot Peening Pressure on the Stress Corrosion Cracking of the Weld Joint of 304 Austenitic Stainless Steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 637: 170-174.
- [38] KNYSH V V, SOLOVEI S O, NYRKOVA L I, et al. Influence of Marine Media on the Fatigue Strength of Butt Welded Joints of 15KhSND Steel Hardened by High-Frequency Mechanical Impacts[J]. *Materials Science*, 2020, 55(6): 812-821.
- [39] 高燕, 任思明, 刘成宝, 等. 涂层/钢结构腐蚀与耐久性评价中的微区电化学实验研究[J]. *宁波工程学院学报*, 2021, 33(1): 13-20.
GAO Yan, REN Si-ming, LIU Cheng-bao, et al. Application of Micro Zone Electrochemical Technology in Corrosion and Assessment on the Coating Steel Structural[J]. *Journal of Ningbo University of Technology*, 2021, 33(1): 13-20.
- [40] 刘书法, 李同跃, 付春雷, 等. 海洋钢结构腐蚀原因及防腐方法分析[J]. *石油和化工设备*, 2021, 24(5): 91-94.
LIU Shu-fa, LI Tong-yue, FU Chun-lei, et al. Analysis of Corrosion Reasons and Anti-Corrosion Methods of Marine Steel Structure[J]. *Petro & Chemical Equipment*,

2021, 24(5): 91-94.

[41] 杨耀辉, 李玲杰, 郭富超, 等. 一种海洋环境环氧防腐涂层的研发及其性能[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(3): 232-234.
YANG Yao-hui, LI Ling-jie, GUO Fu-chao, et al. Development and Property of an Anticorrosive Epoxy Coating for Marine Environment[J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(3): 232-234.

[42] ELHALAWANY N, SALEEB M M, ZAHRAN M K. Novel Anticorrosive Emulsion-Type Paints Containing Organic/Inorganic Nanohybrid Particles[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2): 548-556.

[43] 叶育伟. 改性石墨烯基环氧复合涂层耐蚀行为机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
YE Yu-wei. Study on Mechanism of Corrosion Resistance of Modified Graphene-Based Epoxy Composite Coatings[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.

[44] 王珂, 缪强, 梁文萍, 等. 电弧喷涂 Al-Zn-Si-RE 合金涂层与 Al-Zn 伪合金涂层的耐蚀性能对比[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 58-66.
WANG Ke, MIAO Qiang, LIANG Wen-ping, et al. Comparison of the Corrosion Resistance of Al-Zn-Si-RE and Al-Zn Pseudo-Alloy Coatings by Arc Spraying[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 58-66.

[45] ZHANG Ji-fu, LIU Min, SONG Jin-bing, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Fe-Based Amorphous Coating Prepared by HVOF[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 721: 506-511.

责任编辑: 刘世忠