

船用低合金钢焊接件腐蚀行为研究

张彭辉, 顾良华, 丁康康, 逢昆, 范林

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛, 266101)

摘要: **目的** 研究船用低合金钢焊接件在海水中的腐蚀行为。**方法** 采用金相组织观察、极化曲线、电化学阻抗谱测试, 以及扫描振动电极技术 (SVET), 对船用低合金钢焊接件在天然海水中的腐蚀行为进行研究。**结果** 船用低合金钢焊接件中热影响区与焊缝区及母材区金相组织发生明显分化, 热影响区腐蚀倾向最大, 耐蚀性最差, 并且易与母材区形成电偶发生破坏。SVET 测试结果表明, 最大阳极电流出现在热影响区, 随着浸泡时间的延长集中于靠近母材处。**结论** 焊接件各区域间组织存在较大差异, 热影响区成为最易发生腐蚀破坏的区域, 在海水中阳极反应发生在热影响区, 随浸泡时间延长电流增大, 腐蚀加重。

关键词: SVET; 焊接件; 低合金钢; 海水腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.019

中图分类号: TJ04; TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0097-05

Corrosion Behaviors of Welded Low-alloy Hull Steel

ZHANG Peng-hui, GU Liang-hua, DING Kang-kang, PANG Kun, FAN Lin

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: **Objective** To study corrosion behaviors of low-alloy hull steel in seawater. **Methods** Corrosion behaviors of low-alloy hull steel were studied by metallurgical structure observing, potentiodynamic scanning, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and scanning vibration electrode test. **Results** There was obvious difference among metallographic structures in basement zone (BZ), heat-affected zone (HAZ) and weld zone (WZ). HAZ tended to have corrosion firstly, while the corrosion resistance of which was the lowest. And there was the probability of galvanic corrosion between HAZ and BZ. The result of SVET showed that the highest anodic current appeared in HAZ, and concentrated near BS as the time went on. **Conclusion** There are obvious differences among metallurgical structures in different zones, while HAZ turns out to be prior to corrode. Anodic reaction occurs at HAZ, and the max anodic current and corrosion increase with time.

KEY WORDS: SVET; weldment; low-alloy steel; seawater corrosion

低合金钢因其良好的性能, 在船舶工业中得到广泛应用^[1-4]。焊接结构是低合金钢在船舶上的主要结构形式, 由于在焊接过程中接头部位容易出现金属成分和组织结构的改变, 以及气孔、夹杂等焊接缺陷和残余应力问题, 使得焊缝区成为整个构件的薄弱环节, 在实际使用过程中易发生局部破坏, 导致整个构件失效^[5-9]。海水是一种复杂、苛刻的腐蚀介质, 船舶长时间服役于海洋环境中, 更加加剧了焊接件的腐

蚀, 不仅严重影响着船舶的服役寿命, 更造成巨大的安全隐患。

焊接件由于各区域组织发生分化, 其腐蚀以局部腐蚀为主。传统的宏观电化学研究方法是以整个电极为研究对象, 获得电极过程的平均信息, 无法获得电极表面微区的电化学特性。扫描振动电极技术 (SVET) 可在不接触样品表面的情况下检测样品的局部腐蚀电位 (电流) 信息, 在局部腐蚀、涂层性能

研究等方面得到了应用^[10-13]。采用 SVET 技术可以在无损情况下对焊缝腐蚀进行原位研究,可以更好地对焊接件局部位置的腐蚀过程和机理进行分析,从而弥补传统电化学方法的不足。S. Wang 等^[14]采用 SVET 技术结合其他多种测试技术,对低合金钢(A508)与镍基合金(52M)焊缝在模拟压水反应堆介质中的腐蚀行为进行了研究。L.W. Wang 等^[15]采用热模拟方法对 X80 管线钢进行处理,制得了模拟焊接热影响区的试样,并采用 SVET, LEIS 等方法对其腐蚀行为进行了原位表征。S. J. Luo 和 R. Wang^[16]研究了高频焊接管材钢焊接接头在含硫条件下的腐蚀行为,研究结果发现,与母材区相比,焊缝区电位负,腐蚀电流密度大,焊缝区会由于与母材区形成微电偶

而导致腐蚀加速。采用 SVET 对焊接接头的腐蚀过程进行研究,能够从微观角度更好地研究焊接接头的腐蚀行为,因此文中采用 SVET 测试技术,结合金相组织分析、极化以及电化学阻抗测试方法,对船用低合金钢埋弧焊焊接件在海水中的腐蚀行为进行研究。

1 实验

1.1 材料

焊接件母材材料为船用低合金钢,其化学成分见表 1。

焊接件采用埋弧焊工艺进行加工,焊条成分见表 2。

表 1 低合金钢化学成分

元素	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	V
质量分数/%	0.06~0.11	0.17~0.37	0.3~0.6	≤0.01	≤0.015	2.6~3	0.9~1.2	0.2~0.27	0.04~0.1

表 2 焊条化学成分

元素	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	S+P
质量分数/%	0.055~0.095	≤0.3	1~1.45	≤0.015	≤0.02	3.05~3.4	0.05~0.24	0.05~0.24	≤0.03

1.2 方法

1) 金相组织分析。采用线切割切取尺寸为 100 mm×16 mm×10 mm 的试样,试样取样以焊缝为中心,左右各取 20 mm 长度母材,确保所取试样包含母材区、热影响区以及焊缝区。用 180#, 400#, 800#, 1200#, 2000#砂纸逐级打磨试样,然后用金刚石研磨膏抛光至镜面。抛光后用无水乙醇清洗表面,并用吹风机吹干。采用 4%硝酸酒精溶液对试样表面进行浸蚀,浸蚀时间为 15 s,然后用去离子水和无水乙醇依次清洗表面,吹干后采用 Leica DIM 5000 M 金相显微镜观察试样的金相组织。

2) 电化学测试。在试样焊缝区、热影响区、母材区分别切割试样,试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm,工作面积为 1 cm²。试样除油吹干后在背部焊接铜导线,然后用环氧树脂封装,制成电化学测试试样。工作面用 180#, 400#, 800#, 1000#砂纸逐级打磨,并用无水乙醇清洗表面,吹干后放入干燥器备用。将试样浸泡在天然海水中,并对其电化学阻抗测试和极化曲线测试,对比分析各区域电化学性质的差异。电化学测试采用三电极体系,工作电极为低合金钢试样,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂电极。采用 PMC 电化学工作站进行电化学阻抗和动电位极化曲线测试,电化学阻抗测试频率范围为 100 kHz~10 mHz,激励信号幅值为 10 mV。动电位极化曲线测试电位(vs OCP)范围为-0.25~1.6 V,扫描速率为 0.33 mV/s。

3) SVET 测试。按图 1 切取试样,试样尺寸为 15 mm×7 mm×4 mm。试样背后焊接铜导线后用环氧树脂封装,露出工作面,工作面面积为 15 mm×7 mm。对工作面进行打磨抛光,用无水乙醇清洗表面,并用吹风机吹干。SVET 测试采用 VersaSCAN 电化学扫描系统,扫描探针为直径 50 μm 的 Pt-Ir 微电极。试验开始时将试样置于电解槽中,并将试样工作面调至水平。扫描探针在试样上方沿垂直于试样工作面方向振动,振幅为 30 μm,调整探针与试样表面间距离为 100 μm,扫描区域如图 1 所示。扫描面积为 3 mm×15 mm,由母材区向焊缝区进行扫描。试验开始前向电解槽中注入天然海水并没过探针。SVET 测试结果为试样表面局部氧化还原反应的离子电势差,依据仪器数据处理规范将测得数据转换为局部电流密度。

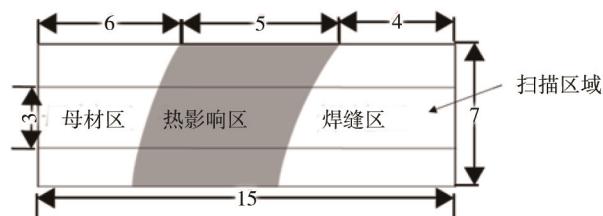


图 1 焊接件测试试样

2 结果与讨论

2.1 金相组织观察

对低合金钢焊接试样表面进行侵蚀后表面形貌

如图2所示。对焊接件表面不同区域进行金相观察，对应区域金相组织如图3所示。由图3可知，焊接件不同区域金相组织差异较大。焊缝区微观组织分布均匀，晶粒细小，其金相组织由大量的针状铁素体和粒状贝氏体组成。热影响区主要为铁素体和珠光体，呈明显的带状分布，并且离焊缝区越远，带状组织分化越明显。母材区以板条贝氏体和针状铁素体为主，表面分布着碳化物颗粒。

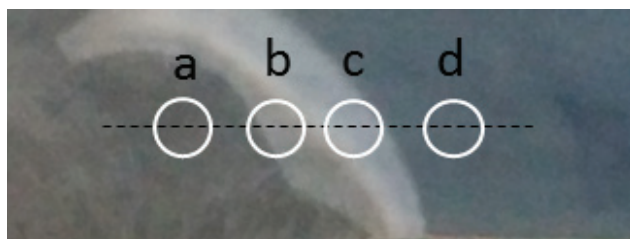


图2 焊接件金相试样侵蚀后形貌

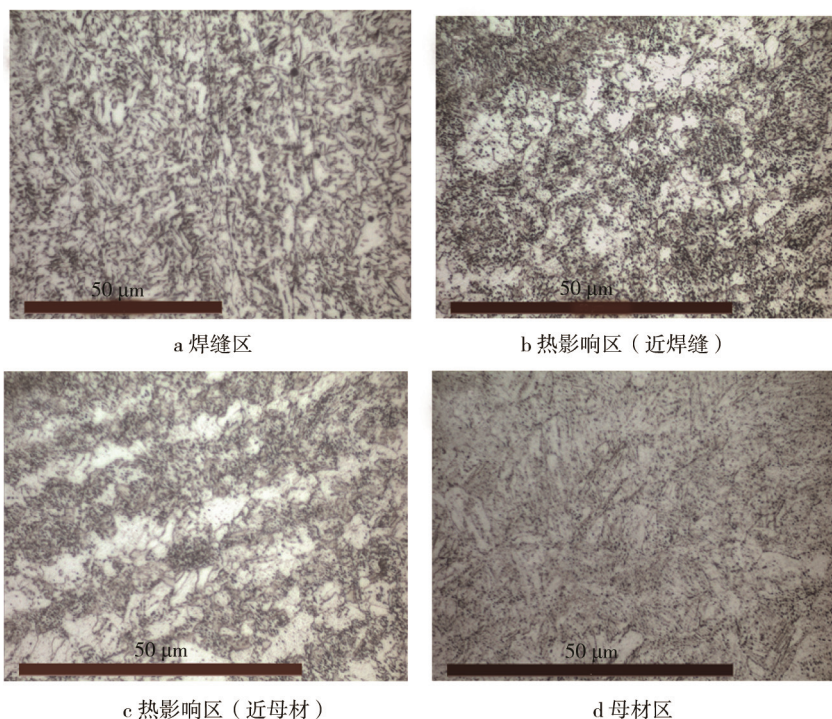


图3 焊接件金相组织观察结果

由于焊缝区是由焊条在热源作用下，经熔化凝固后形成的，因此焊缝与母材金相组织不同。热影响区受热源热输入影响，其组织发生变化，并且离热源距离不同，受到的影响不同。由图3可以看出，与母材相比，热影响区组织明显发生分化，导致热影响区的组织与母材区不同。同时可看出，离热源越远，热影响区组织不均匀性越小。

2.2 电化学测试

焊接件不同区段极化曲线的测试结果如图4a所示。由电流密度可以看出，热影响区的自腐蚀速率最大。试样热影响区腐蚀电位为 -0.638 V ，与焊缝区(-0.642 V)接近，低于母材区电位(-0.631 V)。由于焊接过程中热影响区成分和组织发生变化，化学成分和组织的不均匀性导致热影响区的电极电位与母材区存在差异，使热影响区与母材区之间易发生电偶腐蚀，使焊接件腐蚀失效^[14]。

电化学阻抗测试结果如图4b所示。采用三元件等效电路进行拟合，等效电路如图5所示。其中 R_s

代表溶液电阻， R_t 代表电荷转移电阻， Q 代表具有双电层电容特性的常相位角元件。

焊接件各区域电化学阻抗测试结果拟合数据见表3。由阻抗测试结果可知，在整个焊接件中，热影响区的阻抗值为最低，其耐蚀性最差。根据极化曲线测试结果，在焊接件中热影响区发生腐蚀的倾向最大。同时，其腐蚀电位与母材区之间存在较大差值，因此热影响区易与母材区形成电偶而发生腐蚀。在整个焊接结构中，热影响区面积最小，因此在与母材形成电偶发生腐蚀过程中极易出现大阴极小阳极的情况，腐蚀一旦发生，热影响区会发生较为严重的腐蚀，从而导致整个构件的失效。

2.3 SVET 测试结果

SVET测试结果如图6所示。试验开始时，最大腐蚀电流出现在热影响区与母材交界处。随着时间的延长，热影响区阳极电流覆盖面积增加，阴极区仍出现在母材区。浸泡至5 h时，阳极电流密度明显增大，热影响区发生严重腐蚀，阳极电流峰值主要出现在热

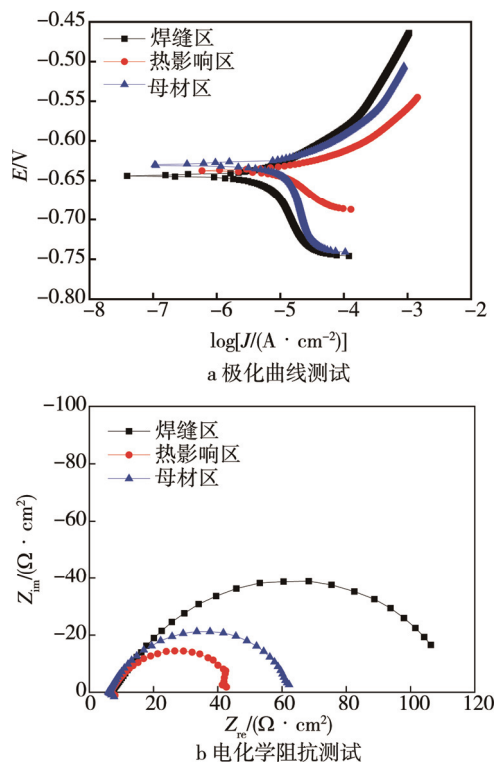


图4 焊接件试样电化学测试结果

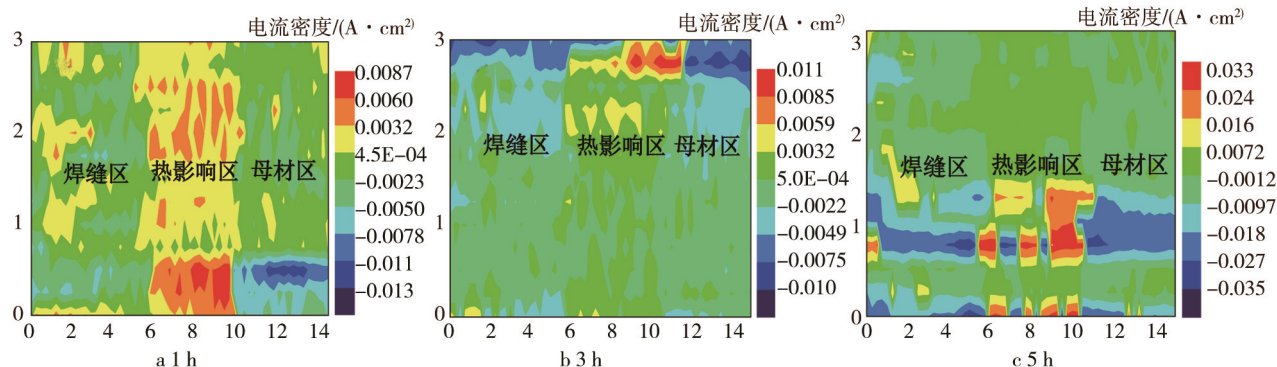


图6 不同浸泡时间 SVET 测试结果

差异^[18]。由于焊接过程中热输入的影响,使热影响区与母材区组织发生明显分化,导致热影响区与母材区之间存在明显的电位差,从而在热影响区与母材区之间产生了不同组织之间的电偶腐蚀。因此当试样浸入海水中时,阳极反应首先在热影响区发生,母材区则作为阴极得到保护,并且最大阳极电流出现在热影响区与母材区交界处。同时根据极化以及电化学阻抗测试的结果,热影响区自腐蚀速率最大,阻抗值最低,进一步加速了热影响区的腐蚀。因此随着时间的延长,热影响区的腐蚀电流密度进一步增大。热影响区在整个试验周期中均作为阳极发生腐蚀,并且随着浸泡时间的延长,表现为较为集中的局部阳极电流峰。这可能是由于受热源影响不同,热影响区本身组织也不均匀,其局部区域的电化学性质也存在一定差异,电偶腐蚀发生后,对缺陷位置的加速作用更加明显。

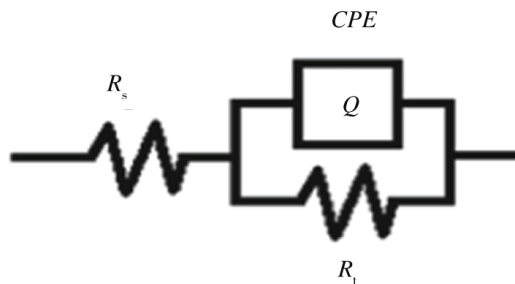


图5 三元件拟合等效电路

表3 焊接件各区域电化学阻抗测试结果拟合数据

	焊缝区	热影响区	母材区
R_s/Ω	7.41	6.876	6.302
R_l/Ω	104.7	39.71	57.16
CPE	0.000 796 1	0.000 611 8	0.000 555 4

影响区与母材区交界处,同时母材区阴极电流也增大,并且焊缝区也表现为阴极区。由图6可知,在试验周期内,阳极反应主要发生在热影响区,并且随浸泡时间的延长,最大阳极电流密度增大。

研究表明,钢铁中不同组织之间存在电化学性能

因此在浸泡周期内,热影响区内局部区域出现较大阳极电流。

3 结论

1) 实验用船用低合金钢焊接件各区段之间的组织存在明显差异,焊缝区金相组织由大量的针状铁素体和粒状贝氏体组成。热影响区主要为铁素体和珠光体,呈明显的带状分布,并且离焊缝区越远,带状组织分化越明显。母材区以板条贝氏体和针状铁素体为主,表面分布着碳化物颗粒。

2) 低合金钢焊接件热影响区具有最大的自腐蚀速率和腐蚀倾向,同时其阻抗值最小,耐蚀性最差。热影响区与母材区存在较大的电位差,并且热影响区在整个焊接结构中面积最小,热影响区会由于电偶腐

蚀而发生破坏。

3) 实验用船用低合金钢材料在海水中发生局部腐蚀, 阳极反应发生在热影响区。随浸泡时间的延长, 最大阳极电流密度增大, 腐蚀加重。阳极电流峰值主要出现在热影响区与母材区交界处。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 赵艳君, 许立伟, 阎良萍, 等. 高强高韧低合金锰钢的研制[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(2): 196—200.
- [3] 翁宇庆, 杨才福, 尚成嘉. 低合金钢在中国的发展现状与趋势[J]. 钢铁, 2011, 46(9): 1—10.
- [4] 东涛, 刘嘉禾. 我国低合金钢及微合金钢的发展问题和方向[J]. 钢铁, 2000, 35(11): 71—75.
- [5] 李晓刚. 材料腐蚀与防护[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009.
- [6] ELIAZ N, SHACHAR A, TAL B, et al. Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High-strength Steels[J]. Engineering Failure Analysis, 2002(9): 167—184.
- [7] PENG Qun-jia, XUE He, HOU Juan, et al. Role of Water Chemistry and Microstructure in Stress Corrosion Cracking in the Fusion Boundary Region of an Alloy 182-A533B Low Alloy Steel Dissimilar Weld Joint in High Temperature Water[J]. Corrosion Science, 2011(53): 4309—4317.
- [8] HOU Juan, PENG Qun-jia, TAKEDA Y, et al. Microstructure and Stress Corrosion Cracking of the Fusion Boundary Region in an Alloy 182-A533B Low Alloy Steel Dissimilar Weld Joint[J]. Corrosion Science, 2010 (52): 3949—3954.
- [9] KIM W K, KOH S U, YANG B Y, et al. Effect of Environmental and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Cracking of HSLA Steels[J]. Corrosion Science, 2008(50): 3336—3342.
- [10] BASTOS A C, SIMÕES A M, FERREIRA M G. Corrosion of Electrogalvanized Steel in 0.1 M NaCl Studied by SVET[J]. Portugaliae Electrochimica Acta, 2003(21): 371—387.
- [11] OLTRA R, MAURICE V, AKID R, et al. Local Probe Techniques for Corrosion Research[J]. Crc Press, 2007.
- [12] DESHPANDE K B. Experimental Investigation of Galvanic Corrosion: Comparison between SVET and Immersion Techniques[J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 2819—2826.
- [13] SIMÕES A M, BASTOS A C, FERREIRA M G, et al. Use of SVET and SECM to Study the Galvanic Corrosion of an Iron-zinc Cell[J]. Corrosion Science, 2007, 49(2): 726—739.
- [14] WANG S, DING J, MING H, et al. Characterization of Low Alloy Ferritic Steel-Ni Base Alloy Dissimilar Metal Weld Interface by SPM Techniques, SEM/EDS, TEM/EDS and SVET[J]. Materials Characterization, 2015, 100: 50—60.
- [15] WANG L W, LIU Z Y, CUI Z Y, et al. In Situ Corrosion Characterization of Simulated Weld Heat Affected Zone on API X80 Pipeline Steel[J]. Corrosion Science, 2014, 85(1): 401—410.
- [16] LUO S J, WANG R. Identification of the Selective Corrosion Existing at the Seam Weld of Electric Resistance-welded Pipes[J]. Corrosion Science, 2014, 87(5): 517—520.
- [17] ZOU Y, KONG X F, BAI Q, et al. Corrosion Behavior of Dissimilar Metal Weld Joint by Underwater[C]// The International Conference on Machinery, Materials Science and Energy Engineering. 2015.
- [18] 王力伟, 杜翠薇, 刘智勇, 等. X70 钢焊接接头在酸性溶液中的局部腐蚀 SVET 研究[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(11): 935—939.