

海洋用钢焊接接头海水腐蚀行为研究

黄桂桥^{1,2}, 韩冰^{1,2}, 杨海洋^{1,2}

(1. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071;
2. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:目的 研究海洋用钢焊接接头海水腐蚀行为。方法 采用海水暴露试验、电偶腐蚀试验和腐蚀电位测量等方法。结果 获得了5种海洋用钢焊接接头海水腐蚀结果。结论 海洋用钢焊接接头的熔合区易产生腐蚀沟槽。在全浸区、潮差区和飞溅区条件下,同一焊接接头的腐蚀行为相同,焊接接头的腐蚀严重程度顺序为全浸区>潮差区>飞溅区。焊缝-母材的电偶腐蚀试验结果与焊接接头的暴露腐蚀结果一致。

关键词: 钢; 焊接接头; 海水; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.04.003

中图分类号: TJ04; TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)04-0011-05

Seawater Corrosion Behavior of Welding Joints of Steels for Marine Applications

HUANG Gui-qiao^{1,2}, HAN Bing^{1,2}, YANG Hai-yang^{1,2}

(1. Qingdao NCS Testing & Corrosion Protection Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China;
2. Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the seawater corrosion behavior of welding joints of steels for marine application. **Methods** The methods including exposure tests, galvanic corrosion tests and potential measurements were carried out for the study. **Results** Seawater corrosion results of welding joints of steels for marine application were obtained. **Conclusion** Corrosion grooves were easily occurred in the fusion zone of welding joints. Corrosion behavior of certain welding joint of the steels is same among full immersion zone, tidal zone and splash zone; the order of localized corrosion degree of is full immersion zone> tidal zone> splash zone. Results of galvanic corrosion tests of weld metal-base metal are consistent well to the exposure tests of the welding joints in seawater.

KEY WORDS: steel; welding joint; seawater; corrosion

焊接是海洋工程和海洋工程装备钢结构中最主要的连接方式。由于焊接接头的化学成分和组织结构的不均匀性、残余应力及应变的存在等,在海水中心焊缝、熔合区、热影响区和基体金属之间容易产生电

偶腐蚀。电偶腐蚀严重时,在焊接接头处形成较深的腐蚀沟槽,可能导致非常严重的后果。因此,海洋用钢焊接接头的腐蚀研究一直受到重视。

在海洋用钢焊接接头腐蚀行为研究的文献中,多

收稿日期: 2015-04-30; 修订日期: 2015-05-15

Received: 2015-04-30; Revised: 2015-05-15

作者简介: 黄桂桥(1957—),男,山东青岛人,教授级高级工程师,主要研究方向为海水腐蚀。

Biography: HUANG Gui-qiao(1957—), Male, from Qingdao, Shandong, Professor of engineering, Research focus: seawater corrosion.

数采用室内试验^[1-9],试验方法有模拟海水浸泡和间浸试验^[1-6]、极化曲线测量^[2-4]、各区腐蚀电位测量^[3-6]、恒电位阳极溶解试验^[5-7]、微区腐蚀电位曲线测量^[7-9]等。海水暴露试验结果更能反映海洋用钢焊接接头实际服役的腐蚀情况。由于海水暴露试验周期长、花费大、试验条件不能控制等原因,导致采用海水暴露试验方法研究海洋用钢焊接接头腐蚀行为的文献很少。1978年机械部哈尔滨焊接研究所^[10]报道了3种海洋用钢焊接接头在海水全浸、间浸条件下暴露1年的腐蚀行为,以及这三种焊接接头各区在人造海水中的腐蚀电位。目前还没有见到海洋用钢焊接接头在海水飞溅区的腐蚀行为及采用电偶腐蚀试验方法研究

海洋用钢焊接接头腐蚀的文献。为了研究海洋用钢焊接接头在海水中的腐蚀行为,为海洋用钢焊接结构应用、焊缝材料研制、焊接工艺制定等提供依据,文中通过海水暴露试验,电偶腐蚀试验和自腐蚀电位测量获得了5种海洋用钢焊接接头的腐蚀结果,讨论了试验钢焊接接头的腐蚀行为和规律。

1 试验

试验的海洋用钢的焊接接头共5种,其母材的牌号和化学成分见表1。焊接接头的焊材见表2。

表1 试验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of steels tested

										%
steel	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	
Q235C	≤ 0.18	0.35~0.80	≤ 0.30	≤ 0.040	≤ 0.040					
E2	≤ 0.10	0.50~2.00	≤ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.030	0.40~0.60	2.60~2.80	0.40~0.60	0.40~0.60	Al:1.60~2.00
Q345NHY	≤0.12	≤1.50	≤1.00	≤0.030	≤0.030		≤1.30	≤0.30	≤0.40	
907A	≤ 0.12	0.50~0.80	0.80~1.10	≤ 0.035	≤ 0.035	0.50~0.80	0.60~0.90		0.40~0.60	
921A	0.07~0.14	0.30~0.60	0.17~0.37	≤ 0.020	≤ 0.015	2.60~3.00	0.90~1.20	0.20~0.27		V:0.04~0.10

表2 用于暴露试验的焊接接头的试样尺寸、表面状态、暴露条件和时间

Table 2 Samples size and surface states, exposing condition and period of welding joints for exposure test

焊接接头, 母材/焊材	试样尺寸 /mm	表面 状态	暴露条件			暴露时 间/a
			全浸 区	潮汐 区	飞溅 区	
Q235C/T402	80×80×9	磨光	✓	✓	✓	1
E2/J606L	90×50×9	磨光	✓	✓	✓	1
Q345NHY/BH500	200×100×10	刨光	✓	✓	✓	2
907A/JS40CuC	200×100×10	酸洗	✓	✓		1
921A/CH66	200×100×5	磨光	✓			2

1.1 暴露试验

进行海水暴露试验的焊接接头的试样尺寸、表面状态、暴露条件和时间见表2。每种试验条件设3个平行样。试样投放在钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所海水腐蚀试验场。试验场位于青岛小麦岛,即北纬36° 03',东经120° 25'。此处潮汐为正规半日潮,平均潮差为2.7 m,海水平均温度为13.7℃,平均盐度

为31.5,平均溶解氧浓度为5.9 mL/L,平均pH值为8.3,海水平均流速为0.1 m/s。

试验方法按GB 5776—1986执行。计算焊接接头的腐蚀速率。观察焊接接头各区的腐蚀形貌,测量各区的最大局部腐蚀深度。

1.2 电偶腐蚀试验和自腐蚀电位测量

在E2/J606L, Q345NHY/BH500和907A/JS40CuC焊接接头上分别截取的焊缝金属和母材试样,尺寸为10 mm×8 mm×3 mm。参照GB/T 15748—1995进行电偶腐蚀试验。焊缝金属和母材试样工作表面的面积比为1:1,均为160 mm²。试样其余表面用环氧树脂涂封。试验介质为取自青岛小麦岛的海水,盐度为31.5,pH为8.2,静止。温度为20℃,用恒温水浴控制。焊缝金属作为研究电极,母材为对比电极。用FC4-B电偶腐蚀仪测量电偶电流,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,绘制焊缝金属-母材偶对的电偶电流密度-时间曲线,试验时间为168 h。在相同条件下,同时测量焊缝金属和母材的自腐蚀电位,绘制焊缝金属和母材的腐蚀电位-时间曲线。

2 结果和讨论

2.1 海水暴露的腐蚀行为

五种焊接接头的海水暴露试验结果见表3,其中两种焊接接头试样的腐蚀形貌如图1所示。由结果可以看出,E2/J606焊接接头焊缝区的腐蚀比母材的腐

蚀严重,形成沟槽。这表明它的焊缝金属的腐蚀电位与母材匹配不合理,焊缝金属与母材间发生严重的电偶腐蚀。试验的其他四种焊接接头焊缝区的腐蚀与母材相同或比母材轻。结果表明,它们的焊缝金属的腐蚀电位与母材匹配合理。

在三种条件下暴露的所有焊接接头,熔合区都出现了腐蚀沟槽。这表明在海水中海洋用钢焊接接头熔合区容易产生腐蚀沟槽。试验的焊接接头熔合区

表3 焊接接头在海水中暴露的腐蚀结果
Table 3 Corrosion results of welding joints exposed to seawater

焊接 接头	暴露 时间/a	暴露 条件	腐蚀速率/ (m·a ⁻¹)	焊缝 区	熔合区		热影响区	
					腐蚀形貌	沟槽最大深度/mm	过热区	正火区和不完全正火区
Q235C/T402	1	全浸	0.21	同母材	沟槽	0.12	同母材	同母材
		潮差	0.25	同母材	沟槽	0.09	同母材	同母材
		飞溅	0.39	同母材	沟槽	0.07	同母材	同母材
E2/J606L	1	全浸	0.14	形成沟槽,平均深度为0.5 mm	沟槽	0.32	同母材	有沟槽,平均深度为0.35 mm
		潮差	0.21	形成沟槽,平均深度为0.2 mm	沟槽	0.18	同母材	有沟槽,平均深度为0.2 mm
		飞溅	0.28	形成沟槽,平均深度为0.1 mm	沟槽	0.12	同母材	有沟槽,平均深度为0.15 mm
Q345NHY /BH500	2	全浸	0.15	比母材轻	沟槽	0.77	同母材	同母材
		潮差	0.22	比母材轻	沟槽	0.36	同母材	同母材
		飞溅	0.32	比母材轻	沟槽	0.25	比母材轻	同母材
907A /JS40CuC	1	全浸	0.18	比母材轻	沟槽	0.30	同母材	同母材
		潮差	0.24	比母材轻	沟槽	0.15	同母材	同母材
921A/CH66	2	全浸	0.14	同母材	沟槽	0.13	比母材轻	同母材

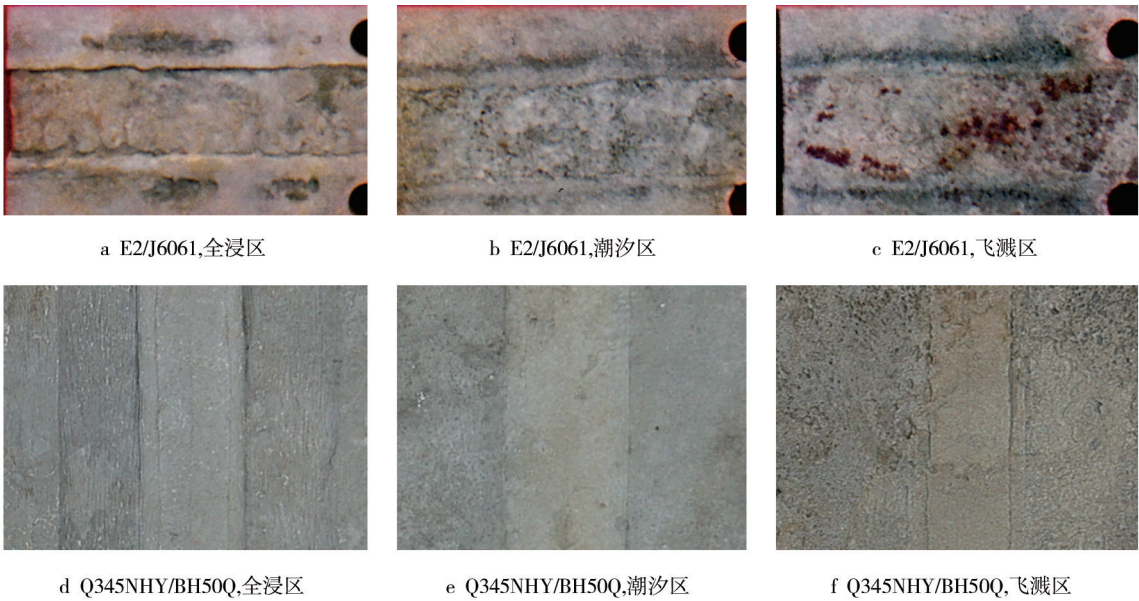


图1 在海水中暴露的焊接接头的腐蚀形貌
Fig.1 Corrosion morphology of welding joints exposed to seawater

的腐蚀沟槽深度有较大差别, Q345NHY/BH500 和 E2/J606 焊接接头熔合区的腐蚀深度较大, Q235C/T402 和 907A/JS40CuC 焊接接头熔合区的腐蚀深度较小。

由五种焊接接头热影响区的腐蚀结果可以看出, 过热区的腐蚀都比母材轻或与母材相同。这表明海洋用钢焊接接头过热区的腐蚀电位比母材正或与母材很接近, 在海水中过热区不是腐蚀的薄弱区。在全浸区、潮汐区和飞溅区等三种条件下, E2/J606L 焊接接头的热影响区正火区-不完全正火区都产生腐蚀沟槽。其他4种焊接接头的正火区-不完全正火区的腐蚀比母材轻或与母材相同。

比较同一焊接接头在全浸区、潮差区和飞溅区的腐蚀结果, 可以看出, 焊接接头各区的腐蚀轻重顺序在三种试验条件下相同, 即焊接接头的某区在某一试验条件下比其他区腐蚀轻/重, 那么在其他两种试验条件下, 该区的腐蚀也比其他区也轻/重。这表明在全浸、潮差和飞溅三种条件下, 海洋用钢焊接接头有相同的腐蚀行为。

在全浸、潮差和飞溅三种条件下, 焊缝区腐蚀严重程度(各区腐蚀差别的大小, 腐蚀沟槽深度)顺序为全浸区>潮差区>飞溅区, 而整个试样腐蚀速率的大小顺序则与此相反。这一规律能用三种暴露条件的介质电阻差别导致电偶腐蚀效应不同来解释。在全浸区, 试样接触的海水体积大, 锈层疏松多孔, 其中水分多, 介质电阻小, 焊接接头各区的电偶腐蚀效应大。在飞溅区, 试样表面干湿交替, 锈层中水分少, 介质的电阻大, 电偶腐蚀效应小。在潮汐区, 试样浸入水后介质的电阻小, 露出水面后介质的电阻大, 电偶腐蚀效应在全浸区与飞溅区之间。

2.2 电偶腐蚀电流和自腐蚀电位

三种焊缝金属-母材偶对在海水中的电流密度-时间曲线如图2所示。在试验的三种焊缝金属-母材偶对中, BH500-Q345NHY, JS40CuC-907A 的偶合腐蚀电流是正的(焊缝金属为研究电极), 即这两种偶对的焊缝金属为阴极, 母材为阳极。在腐蚀过程中, BH500-Q345NHY, JS40CuC-907A 偶对的焊缝金属受到保护, 腐蚀减轻。由此推测, Q345NHY/BH500, 907A/JS40CuC 焊接接头暴露在海水中, 其焊缝区作为电偶阴极受到保护, 腐蚀比母材轻。J606L-E2 偶对的腐蚀电流是负的, 它的焊缝金属为阳极, 母材为阴极。在腐蚀过程中, E2-J606L 偶对的焊缝金属加速溶解, 腐蚀加重。由此推测, E2/J606L 焊接接头暴露在海水中, 其焊缝区作为电偶阳极加速溶解, 腐蚀比母

材重。显然, 三种焊缝-母材的电偶腐蚀试验结果与暴露试验腐蚀结果一致。

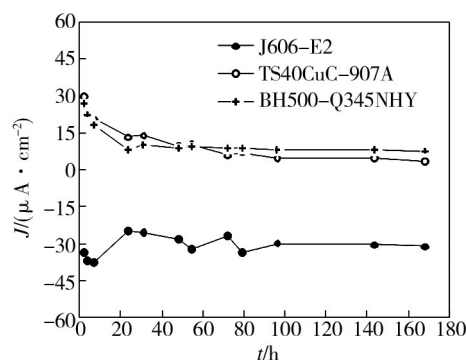


图2 焊缝金属-母材偶对在海水中的电流密度-时间曲线

Fig.2 Current density-time curves of base metal-welding metal couples in seawater

焊缝金属-母材的偶合腐蚀电流能反映焊缝与母材间的电偶腐蚀行为, 但不能反映熔合区、过热区、正火区和不完全正火区与母材及焊缝金属间的电偶腐蚀行为。就是说, 焊缝金属和母材间的电偶腐蚀结果不能全面评估焊接接头的电偶腐蚀行为。

焊缝金属和母材在海水中的腐蚀电位-时间曲线如图3所示。结果显示, 测量期间, BH500 的电位比 Q345NHY 正 12~19 mV, J606L 的电位比 E2 负 42~68 mV。这表明 BH500 与 Q345NHY 在海水中偶合, BH500 是阴极; J606L 与 E2 偶合, J606L 是阳极。J606L 与 E2 间的电位差较大, 它的电偶腐蚀效应较大。这与它们焊接接头的暴露试验结果一致。

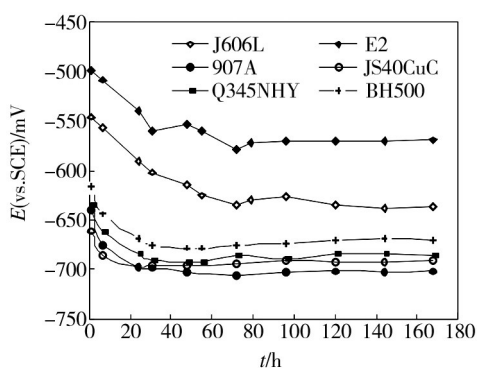


图3 母材和焊缝金属在海水中的腐蚀电位-时间曲线

Fig.3 Free corrosion potential of base metals and welding metals in seawater

在电位测量期间, JS40CuC 与 907A 的电位发生反转。试验开始, JS40CuC 的电位比 907A 正; 24 h 后 JS40CuC 的电位比 907A 负; 试验 1~7 h 后, JS40CuC 的电位比 907A 正 11~21 mV; 试验 72 h 后, JS40CuC 的电

位比 907A 负 10~13 mV。仅从测量的腐蚀电位看, JS40CuC 与 907A 偶合, 开始时 JS40CuC 是阴极, 24 h 后, JS40CuC 是阳极。电偶结果和暴露试验结果表明, JS40CuC 在试验中一直是阴极。这说明电偶腐蚀电流结果比自腐蚀电位结果能更好地反映焊缝与母材在海水中的电偶腐蚀行为。张英等^[1]在研究海水中船体钢的电偶腐蚀时发现, 由于舰船钢在海水中电位接近, 由自腐蚀电位难以判断电偶的极性。电偶的极性在腐蚀过程中可能产生逆转。由以上讨论可知, 用焊缝金属和母材的自腐蚀电位评估焊缝和母材的电偶腐蚀行为有时是不可靠的。

3 结论

1) 在海水中暴露的海洋用钢焊接接头, 熔合区容易形成腐蚀沟槽。

2) 在全浸区、潮差区和飞溅区条件下, 同一焊接接头的腐蚀行为相同, 焊接接头的腐蚀严重程度(焊接接头各区腐蚀差别大小)顺序为全浸区>潮差区>飞溅区。

3) 在海水中焊缝金属-母材的电偶腐蚀试验结果与焊接接头暴露试验结果一致。

参考文献:

- [1] 侯世忠. 几种船体钢焊接接头室内全浸腐蚀性能研究[J]. 中国造船, 2006, 47(增刊): 314—317.
HOU Shi-zhong. The Study of Indoor Immersion Corrosion Properties for Several Kinds of Hull Structure Steel Welding Joints[J]. Shipbuilding of China, 2006, 47(S): 314—317.
- [2] 于美, 王瑞阳, 刘建华, 等. 模拟海洋环境中两种结构钢焊接接头腐蚀特性[J]. 北京航空航天大学学报 2012, 39(8): 1020—1025.
YU Mei, WANG Rui-yang, LIU Jian-hua, et al. Corrosion Properties of two Kinds of Hull Steel Welding Joints in Simulate Marine Environment[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2012, 39(8): 1020—1025.
- [3] 孔小东, 杨明波, 童康明, 等. 焊接工艺对低合金海洋用钢焊接接头耐蚀性的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(5): 9—13.
KONG Xiao-dong, YANG Ming-bo, TONG Kang-ming, et al. Effects of Welding Processes on Corrosion Resistivity of Joints of Low-alloy Steels in Offshore Applications[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2007, 30(5): 9—13.
- [4] 范舟, 刘建仪, 李士伦, 等. X70 管线钢焊接接头组织及其海水腐蚀规律[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2009, 31(5): 171—174.
FAN Zhou, LIU Jian-yi, LI Shi-lun, et al. Microstructure and Seawater Corrosion to Welding Joint of X70 Pipeline Steel[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2009, 31(5): 171—174.
- [5] 王素华, 朱梅五, 孔小东, 等. B 级碳素船体钢焊接接头耐蚀性研究[J]. 船舶工程, 2000(6): 54—56.
WANG Su-hua, ZHU Mei-wu, KONG Xiao-dong, et al. A Study on Corrosion Resistance of Welded Joints of B Grade Marine Carbon Steel[J]. Ship Engineering, 2000(6): 54—56.
- [6] PARKINSON L D, MALIK L, LUFT H B. Laboratory and Field Assessment of Weld-Zone Corrosion[J]. Corrosion: September, 1990, 46(9): 774—777.
- [7] SAVVA G C, WENTHERLY G C, AUST K T. Heat-Affected-Zone Corrosion Behavior of Carbon-Manganese Steels[J]. Corrosion, 1989, 45(3): 243—248.
- [8] 陈铠, 叶赐麒. 海水中 921 钢及其焊接接头的腐蚀性能—微区电极电位测定和腐蚀行为研究 I [J]. 北京工业大学学报, 1992, 18(1): 11—16.
CHEN Kai, YE Ci-lin. The Measurement of Potential Distribution on the Surface of 921 Steel and It's Welding Joint and the Study of the Corroded Behavior in Marine Water II[J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 1992, 18(1): 11—16.
- [9] 梁成浩, 温殿江. 海水中碳钢及低合金钢的焊接接头腐蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(3): 260—264.
LIANG Cheng-hao, WEN Dian-jiang. Corroded Behavior of Welded Joints of Low-alloy Steel and Carbon Steels[J]. Corrosion Science and Protection Technique, 1994, 6(3): 260—264.
- [10] 机械部哈尔滨焊接研究所. 低合金钢焊接接头在海水中腐蚀特点的探讨[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
Harbin Research Institute of Welding. Corrosion Properties of Welded Joints of Low-Alloy Steels in Seawater[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1978.
- [11] 张英, 戴明安. 海水中舰船钢低电位差电偶的腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报. 1993, 13(1): 87—90.
ZHANG Ying, DAI Ming-an. Galvanic Corrosion of Ship-building Steel Couples with Low Potential-difference in Seawater[J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 1993, 13(1): 87—90.