

阴极极化对高强钢焊接件应力腐蚀敏感性的影响

高海平, 张慧霞, 郭为民, 侯健, 周娟, 宋泓清

(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 研究不同极化电位下高强钢焊接件在海水中的应力腐蚀敏感性。方法 采用慢应变速率试验(SSRT)和电化学阻抗技术来判定不同极化电位条件下高强钢焊接件在海洋环境中应力腐蚀敏感性的大小,利用扫描电镜和三维视频测试技术观察试样断裂处的颈缩情况和断裂方式。结果 在 $E_{\text{corr}} \sim -0.9$ V 电位区间内,高强钢焊接件在海水中没有明显的应力腐蚀敏感性;在 $-1.1 \sim -1.2$ V 电位区间内,焊接件断口出现脆性断裂特征,力学性能下降明显,具有很强的应力腐蚀敏感性。结论 阴极极化对高强钢焊接件在海水中的应力腐蚀敏感性影响显著。

关键词: 高强钢; 阴极极化; 海水; 应力腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.01.002

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)01-0007-06

Effect of Cathodic Polarization on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Weld High Strength Low Alloy Steel in Seawater

GAO Hai-ping, ZHANG Hui-xia, GUO Wei-min, HOU Jian, ZHOU Juan, SONG Hong-qing

(Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: Objective To study the stress corrosion cracking behaviors of high-strength low-alloy steel in seawater under different cathodic polarization potentials. **Methods** Slow strain rate tests (SSRT), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the effect of cathodic polarization on stress corrosion cracking susceptibility, scanning electron microscopy (SEM) and Microscopic three-dimensional screen research tools were used to study the necking and fracture surface of samples. **Results** There is no stress corrosion cracking susceptibility under the $E_{\text{corr}} \sim -0.9$ V potential, and high stress corrosion cracking susceptibility under the $-1.1 \sim -1.2$ V potential. **Conclusion** Cathodic polarization showed significant influence on the stress corrosion cracking behavior of weld high strength low alloy steel in seawater.

KEY WORDS: high-strength steel; cathodic polarization; sea water; stress corrosion

收稿日期: 2013-09-16; 修订日期: 2013-10-11

Received: 2013-09-16; **Revised:** 2013-10-11

作者简介: 高海平(1983-),女,山东安丘人,硕士研究生,工程师,主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: GAO Hai-ping(1983-), Female, from Anqiu, Shandong, Master, Engineer, Research focus: marine corrosion and protection.

高强度低合金钢具有优异的力学性能,目前在海洋工程装备、舰船结构及海滨建筑中得到了广泛应用,但是此类钢在海水和波浪冲击下极易发生腐蚀疲劳和应力腐蚀破裂^[1-4]。为减缓高强钢在海水中的溃疡腐蚀、坑蚀等,通常对海洋工程、舰船等进行阴极保护。在阴极极化条件下,高强钢在海水中的应力腐蚀敏感性会因阴极析氢而增加^[5-8]。此外,高强钢构件在使用过程中大多会进行焊接,焊接处的残余应力及高硬度也会增加其应力腐蚀敏感性。因此,研究高强度低合金钢焊接件在阴极极化条件下的应力腐蚀行为具有重要意义。

文中采用慢拉伸试验、电化学阻抗技术并结合扫描电镜和三维视频测试技术,考察了不同极化电位下高强钢焊接件在海水中的应力腐蚀敏感性,为高强钢在海洋环境中的应用提供重要的设计依据。

1 实验方法

1.1 实验材料及试样准备

实验材料选用高强钢板材,屈服强度大于710 MPa,板材厚度为25 mm。焊接前将板材加热到150℃进行预热,焊丝规格分别为 $\phi 3.2$ mm和 $\phi 4$ mm,对应的焊接电流分别为110 A和130 A。

自焊接板垂直于焊缝的方向取样,焊缝位于试样的中部,按照GB/T 228-2010设计试样尺寸。试样工作段尺寸为 $\phi 5$ mm \times 30 mm。依次用400#,600#,800#,1000#,1200#砂纸将试样打磨平滑(表面粗糙度为0.8 μ m),然后用无水乙醇、丙酮擦洗并用冷风吹干。试样工作面积为2 cm²,其它部分用704硅胶密封。试样形状及尺寸如图1所示。

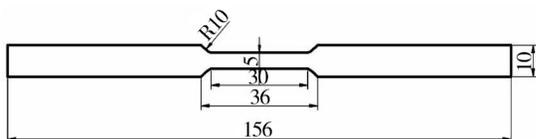


图1 试样形状及尺寸

Fig.1 The shape and size of the specimen

1.2 慢应变速率实验

采用美斯特工业系统有限公司生产的CMT5305系列电子万能试验机进行慢应变速率实验,拉伸速率为 2.78×10^{-6} s⁻¹(0.005 mm/min)。试样通过腐蚀槽与电子万能试验机的2个夹具连接。各项拉伸参数,例如载荷、位移、时间等,均由连接试验机的微机系统自动采集。

试样断裂后,采用断面收缩率和断裂时间来判定不同极化电位条件下高强钢焊接件在海洋环境中应力腐蚀敏感性的大小。断面收缩率数值越小,说明应力腐蚀敏感性越大。

1.3 电化学测试

采用电化学工作站(ACM Field Machine Serial No. 1527 made in England)进行电化学测试。采用三电极体系测量试样的交流阻抗,铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,工作电极为高强钢试样,工作面积为3 cm²的圆柱面。交流阻抗测试参数:试验频率为100 kHz~100 mHz,扰动电压为10 mV,同时施加不同极化电位。

1.4 断口形貌观察

分别采用三维视频显微镜和扫描电子显微镜(FEI/Philips XL30)对试样断口的宏观和微观形貌进行观察。从宏观断口形貌可以观察到试样断裂处的颈缩情况,从微观断口形貌可以观察断口处试样的断裂方式,以区别试样是韧性断裂还是脆性断裂。

2 结果与讨论

2.1 海水中的应力腐蚀敏感性

高强钢焊接件试样在空气中和海水中的应力-应变曲线如图2所示,可以看出,高强钢焊接件在空气和海水中的应力-应变曲线几乎重合,应变量近似相等,分别为16.27%,16.43%。这表明在海水中自腐蚀状态下,高强钢焊接件没有明显的应力腐蚀敏感性。

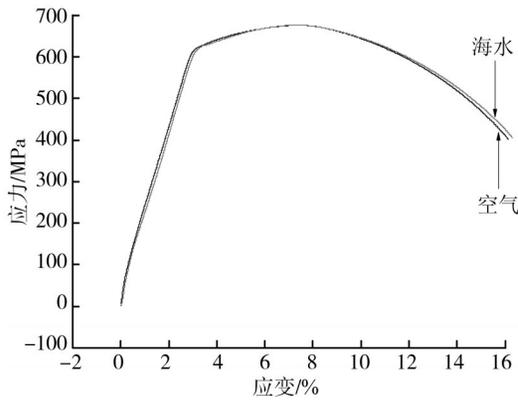


图2 高强度钢焊接件试样在海水和空气中的应力-应变曲线
Fig.2 Stress-elongation curves of steel specimens in air and seawater

2.2 不同极化电位下的力学性能

不同阴极极化电位下高强度钢焊接试样的应力-应变曲线如图3所示,可以看出,随着极化电位负移,高强度钢焊接件的应变呈现先增大后逐渐降低

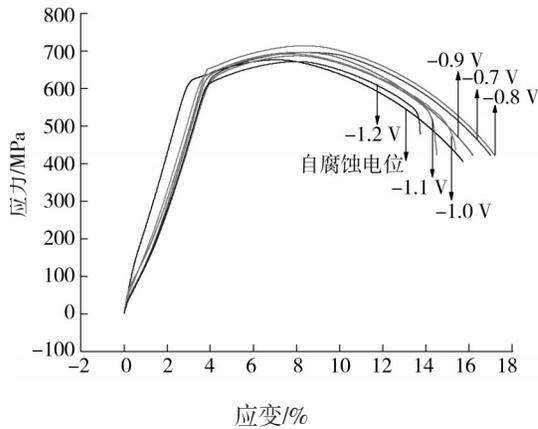


图3 不同极化电位下高强度钢焊接件应力-应变曲线
Fig.3 Stress-elongation curves of steel specimens with different polarization potential

的趋势。在-0.8 V电位下,高强度钢焊接件的应变最大。与自腐蚀状态相比,施加-0.7~-0.9 V电位后,高强度钢焊接试样应变增大,表明在此电位区间材料得到了保护,没有应力腐蚀敏感性。在-1.0 V电位下,高强度钢焊接试样的应变量为15.87%,开始低于自腐蚀状态下的数值。随着施加极化电位持续负移,应变继续减小,在-1.2 V电位下,试样的应变量为14.08%。综上所述,在-1.1~-1.2 V电位下,试样的应变明显减小,因此,在此极化电位区间内,高强度钢焊接件具有明显

的应力腐蚀敏感性。

高强度钢焊接件试样的断裂时间和断面收缩率随阴极极化电位的变化曲线如图4所示,可以看出,随着极化电位负移,断裂时间和断面收缩率呈现出一致的变化趋势。与自腐蚀状态下的参数相比,断裂时间和断面收缩率在极化电位-0.8 V时取得最大值,然后逐渐减小。

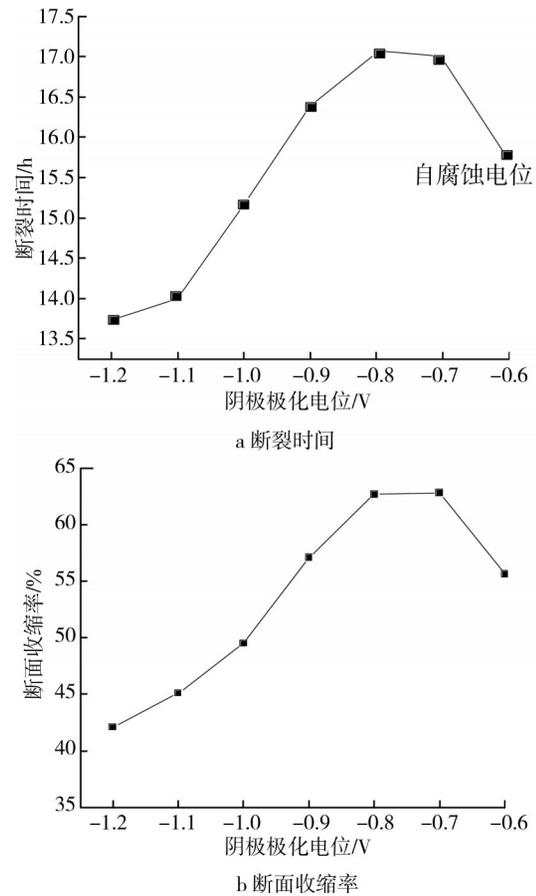


图4 焊接件断裂时间和断面收缩率随阴极极化电位的变化曲线

Fig. 4 Fracture time and percentange reduction of area of high-strength low-alloy steel specimens with polarization potential

2.3 电化学阻抗

不同极化电位下,高强度钢焊接件在拉伸过程中的电化学阻抗图谱如图5所示。阻抗图谱由2个半圆组成,高频率区代表的是锈层电阻及其电容,低频率区代表的是电荷转移电阻及其电容。可以看出,

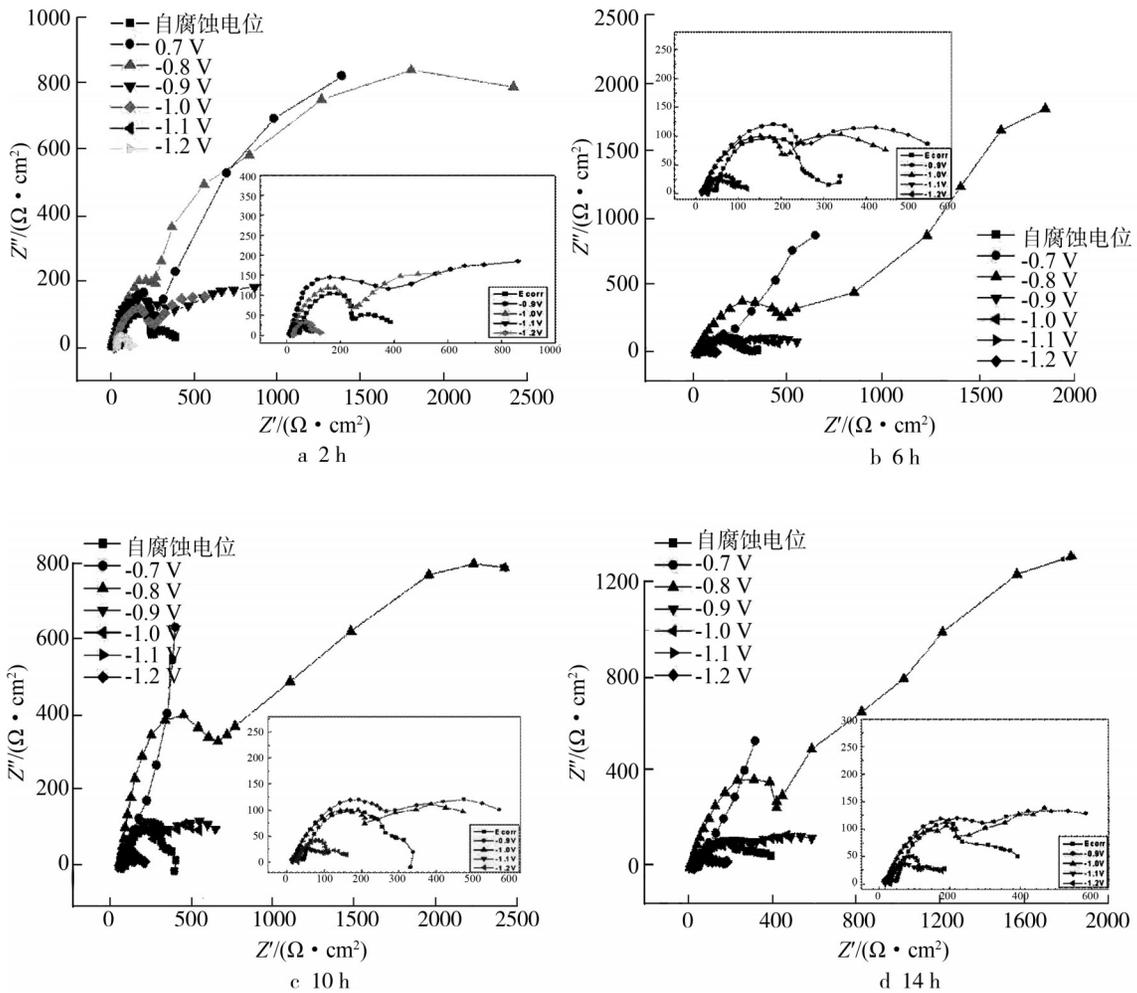


图5 不同极化电位下高强度焊接件在拉伸不同时间的电化学阻抗

Fig.5 Electrochemical impedance Nyquist plots of high-strength low-alloy steelspecimens with different polarization potential

在相同拉伸时间下,施加不同极化电位的高强度焊接件阻抗图谱有很大的差别。在 $E_{corr} \sim -0.8\text{ V}$ 电位区间内,随着电位的负移,阻抗半圆弧增大,阻抗值增大,表面腐蚀程度减小。在 $-0.9 \sim -1.2\text{ V}$ 电位区间内,随着电位的负移,阻抗半圆弧逐渐减小,说明腐蚀程度的增加。

利用如图6所示的等效电路对高强度焊接件拉伸试样的电化学阻抗进行拟合。其中 R_1 是溶液电阻, CPE1 是与锈层电阻 R_2 对应的长相位角元件, CPE2 是与电荷转移电阻 R_3 对应的长相位角元件。通过阻抗数据拟合的结果,绘制出高强度焊接件在海水中的腐蚀产物电阻和电荷转移电阻随极化电位的变化曲线,如图7所示。

从图7可以看出,锈层电阻与电荷转移电阻随

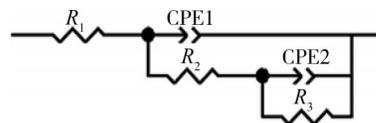


图6 高强度焊接件在海水中的等效电路

Fig.6 Equivalent circuit model

极化电位的规律一致,都是随着电极电位的负移,先增加后减小,在 -0.8 V 左右取得最大值。在 $E_{corr} \sim -0.8\text{ V}$ 区间内,锈层电阻和电荷转移电阻逐渐增加,腐蚀速率较慢,表明在该极化电位下材料得到了良好的保护。在 $-0.9 \sim -1.2\text{ V}$ 区间内,锈层电阻和电荷转移电阻逐渐减小,表明在此电位区间内高强度焊接试样的腐蚀加剧,焊接件应力腐蚀敏感性逐渐增大。

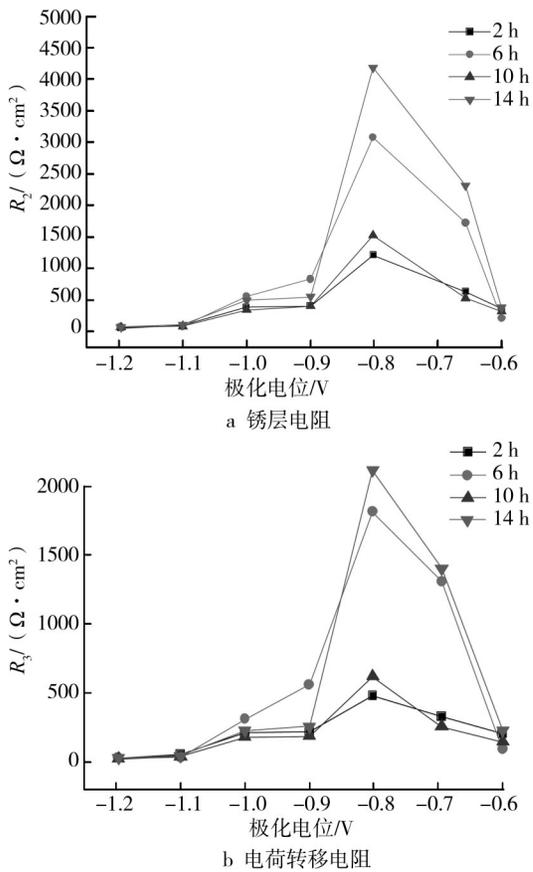


图7 高强钢焊接件在海水中锈层电阻和电荷转移电阻随极化电位的变化曲线

Fig.7 The rusty scale resistance and the charge transfer resistance of the high-strength low-alloy steel specimens with different polarization potential

2.4 断口形貌观察

不同极化电位下高强钢焊接件慢拉伸实验断口三维视频形貌如图8所示,可以看出,随极化电位正移,颈缩现象逐渐明显。在空气和自腐蚀状态下,断口具有明显的颈缩现象,断口处呈现杯锥形状。在-0.7~-1.0 V电位区间内,材料断口仍存在颈缩现象。在-1.1 V电位下,断口的颈缩减弱,并出现撕裂痕。在-1.2 V电位下,断口颈缩已经不明显,出现脆性断口的宏观形貌,进一步证明了在-1.2 V电位下,高强钢焊件具有明显的应力腐蚀敏感性。

图9a和b分别是在空气和海水自腐蚀状态下断口的SEM形貌,可以看出,断口有明显的韧窝,可知在空气和海水自腐蚀电位下,材料发生韧性断裂。极化电位为-0.7~-1.0 V区间时,材料的断口处仍出

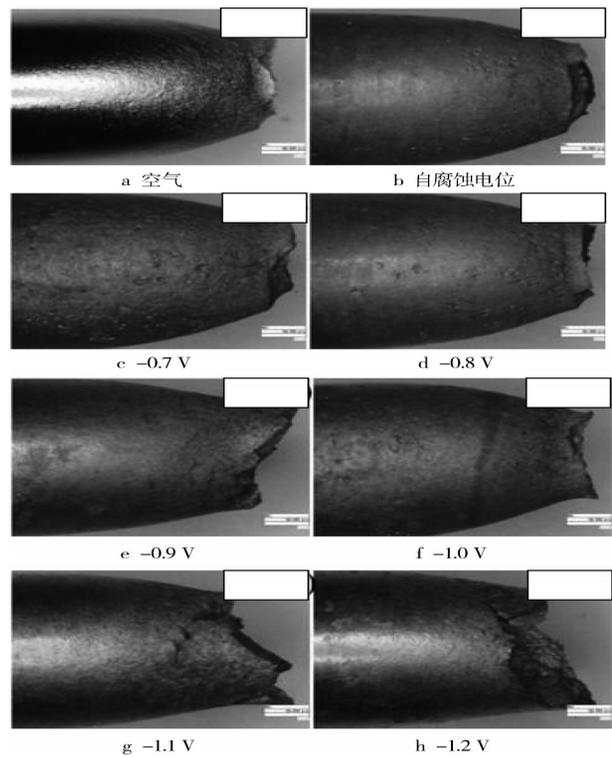


图8 不同极化电位下高强钢焊接件拉伸断口三维视频照片
Fig.8 The fracture of high-strength low-alloy steelspecimens with different polarization potential

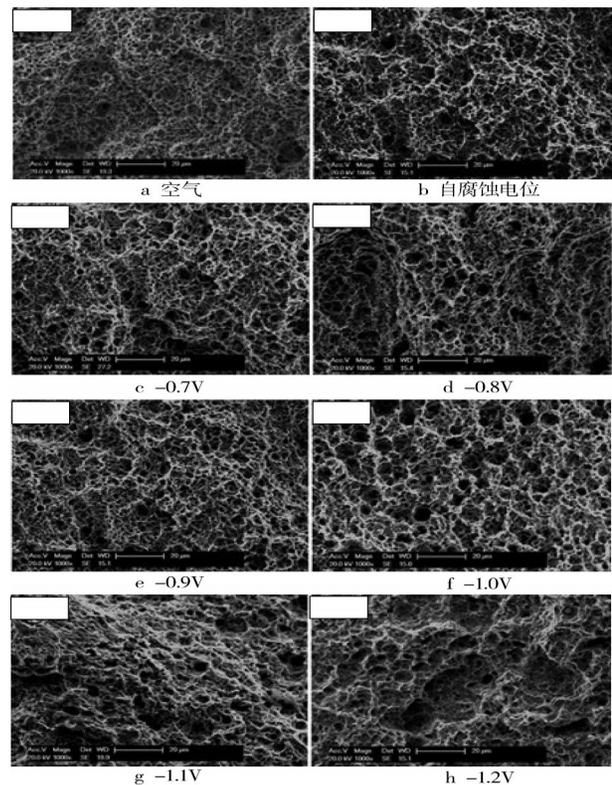


图9 不同极化电位下高强钢焊接件拉伸断口SEM照片
Fig.9 The fracture surface of high-strength low-alloy steelspecimens with different polarization potential

现大量的韧窝,表明材料在慢拉伸实验中伴随有大量的塑性变形;电位为-1.1 V时,如图9g所示,断口出现小部分解理面;电位为-1.2 V时,如图9h所示,断口出现了较大面积的解理面,占总面积的20%左右,呈现了解理、沿晶断裂的脆性断裂特征。综上所述,在 $E_{\text{corr}} \sim -0.9$ V极化电位区间内,材料的断裂方式主要是韧性断裂;当电位达到-1.1 V时,材料有脆性断裂的倾向;当电位负于-1.2 V时,材料以脆性断裂为主。这是因为在该极化电位下,会出现过保护情况,发生析氢反应,氢会扩散到裂纹的前端,从而使裂纹前端的金属发生脆变。随着应力腐蚀的进行,氢会不断扩散到裂纹前端,从而加速裂纹的扩展,使材料在远低于其断裂应力的条件下断裂。

过保护产生的氢使高强钢焊接件发生断裂,其主要原因是氢降低了原子键合力和表面能。由于键合力是原子间相互作用力曲线的最大值,表面能又是这个曲线下的面积,所以氢降低键合力的同时,也降低了表面能^[9-10]。此外,氢的存在促进局部塑变,从而促进断裂。氢会使裂纹尖端发生位错,同时促使位错运动。当外应力较高时,位错源就会开动使微裂纹转化为空洞,从而导致韧断。如果外应力较低,裂纹会在无位错区域形成,这是因为低的外应力周围的位错源不能开动,就不会形成空洞,只会形成解理裂纹,最终导致材料发生氢致脆断。这种氢引起的韧性断裂和脆性断裂主要是由外加应力和氢量的大小决定的^[11-15]。

3 结论

1) 在自腐蚀电位下,高强钢焊接件在海水中没有明显的应力腐蚀敏感性。

2) 在 $E_{\text{corr}} \sim -0.9$ V极化电位区间内,高强钢焊接件在海水中没有明显的应力腐蚀敏感性。

3) 在-1.1~-1.2 V极化电位区间内,高强钢焊接件断口出现脆性断裂特征,力学性能下降明显,具有很强的应力腐蚀敏感性。

参考文献:

[1] ELIAZ N, SHACHAR A B. Characteristics of Hydrogen Embrittlement in High-strength steels [J]. Engineering Failure Analysis, 2002, 9:167-184.

- [2] CWIEK J, NIKIFOROV K. Hydrogen Degradation of High-strength Weldable Steels in Seawater [J]. Material Science, 2004, 40(6): 831-835.
- [3] 王伟伟, 郭为民, 张慧霞. 不锈钢深海腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 79-83.
WANG Wei-wei, GUO Wei-min, ZHANG Hui-xia. Research on the Corrosion of Stainless Steel in Deep Ocean [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 79-83.
- [4] 何建新, 秦晓洲, 易平, 等. Q235钢海洋大气腐蚀暴露试验研究[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 21-23.
HE Jian-xin, QIN Xiao-zhou, YI Ping, et al. Corrosion Exposure Study on Q235 Steel in Marine Atmospheric [J]. Surface Technology, 2006, 35(4): 21-23.
- [5] 张慧霞, 程文华, 邓春龙, 等. 疲劳裂纹扩展对高强钢电化学性能的影响[J]. 装备环境工程, 2011, 8(1): 57-60.
ZHANG Hui-xia, CHEN Wen-hua, DENG Chun-long, et al. Study of Corrosion Fatigue Crack Propagation Behavior of High Strength Steel by Electrochemical Method [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(1): 57-60.
- [6] 张慧霞, 王伟伟, 邓春龙. 高强钢腐蚀疲劳裂纹扩展速率与电位关系研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(2): 16-19.
ZHANG Hui-xia, WANG Wei-wei, DENG Chun-long. Study on the Relationship between Corrosion Fatigue Crack Propagation Rate and Potential of High Strength Steel [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(2): 16-19.
- [7] 张慧霞, 戚霞, 邓春龙. 极化电位下高强钢腐蚀疲劳裂纹扩展的电化学表征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(3): 228-232.
ZHANG Hui-xia, QI Xia, DENG Chun-long. Characterization of Corrosion Fatigue Crack Propagation of a High Strength Steel by Electrochemical Polarization [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(3): 228-232.
- [8] 王春涛, 章海, 朱从容. 海水循环水管道复合防护技术应用[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 66-72.
WANG Chun-tao, ZHANG Hai, ZHU Cong-rong. Study on Uniting Protection Technology of Sea Water Cycle Pipe [J]. Surface Technology, 2005, 34(6): 66-72.
- [9] BATT C, DDODSON J, ROBINSON M J. Hydrogen Embrittlement of Cathodically Protected High Strength Steel in Sea Water and Seabed Sediment [J]. British Corrosion Journal, 2002, 37: 194-198.
- [10] 谭文志, 杜元龙, 傅超. 阴极保护导致ZC-120钢在海水中环境氢脆[J]. 材料保护, 1998, 21(3): 10-13.

- Life Test Method[S].
- [6] GB 2689.2—1981, 寿命试验和加速寿命试验的图估计法(用于威布尔分布)[S].
GB 2689.2—1981, The Probability Paper Estimation for Life Test and Accelerated Life Test (for Weibull Distribution) [S].
- [7] 茆诗松, 王玲玲. 加速寿命试验[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1984.
MAO Shi-song, WANG Ling-ling. The Acceleration Life Test [M]. Shanghai: East China Normal University Publishing House, 1984.
- [8] 中国电子标准化研究所. 可靠性试验用表(增订本)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1987.
The Chinese Electronics Standardization Institute. Tables for Reliability Test(Revised and Enlarged Book)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1987.
- [9] 茆诗松, 李亿民, 陆淑兰, 等. 恒定应力加速寿命试验中无失效数据的处理[J]. 应用概率统计, 1993, 9(2): 216—218.
MAO Shi-song, LI Yi-min, LU Shu-lan, et al. Data Processing for Accelerated Life Test in Constant Stress [J]. Chinese Journal of Applied Probability and Statistics, 1993, 9(2):216—218.
- [10] GB 2689.4—1981, 寿命试验和加速寿命试验的最好线性无偏估计[S].
GB 2689.4—1981, The Best Linear Unbiased Estimation for Life Test and Accelerated Life Test[S].
- [11] 徐健. 定时截尾恒加寿命试验下无失效数据的Bayes处理方法[J]. 上饶师范学院学报, 2007, 27(3):1—7.
XU Jian. Bayesian Statistical Method for Non-failure Data under Accelerated Life Test Based on Type I Censoring[J]. Journal of Shangrao Normal College, 2007, 27(3):1—7.
- [12] 王乃生, 王玲玲. 恒定应力加速寿命试验数据缺失时的统计分析[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2002(1):35—44.
WANG Nai-sheng, WANG Ling-ling. Statistical Analysis of Constant Stress Accelerated Life Testing under Multiply Type-II Censoring[J]. Journal of East China Normal University(Natural Science), 2002(1):35—44.
- [13] 李亿民. 恒加寿命试验中无失效数据的处理[J]. 山东工程学院学报, 1996, 10(4):55—59.
LI Yi-min. A Method for Processing Non-failure Data in Constant Stress Accelerating Life Test[J]. Journal of Shandong Institute of ENG, 1996, 10(4):55—59.
- [14] 严栓航, 师义民. 恒应力加速寿命试验中无失效数据的处理[J]. 纯粹数学与应用数学, 2006, 22(2): 145—148.
YAN Shuan-hang, SHI Yi-min. Zero-failure Data Process of Constant Stress Accelerated Life Testing [J]. Pure and Applied Mathematics, 2006, 22(2): 145—148.
- [15] 唐彦峰, 王森, 刘祥凯, 等. 基于Bayes方法的无失效数据寿命分布研究[J]. 军事交通学院学报, 2011, 13(9): 58—60.
TANG Yan-feng, WANG Sen, LIU Xiang-kai, et al. On Bayesian Method for Life Distribution of Zero-failure Data [J]. Journal of Military Transportation University, 2011, 13(9):58—60.

(上接第12页)

- TAN Wen-zhi, DU Yuan-long, FU Chao. Environmental Embrittlement of ZC-120 Steel in Seawater Induced by Cathodic Protection [J]. Materials Protection, 1998, 21(3): 10—13.
- [11] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 373—380.
XIAO Ji-mei. Corrosion of Metal under the Stress [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990: 373—380.
- [12] WANG G, YAN Y, LI J, et al. Hydrogen Embrittlement Assessment of Ultra-high Strength Steel 30CrMnSiNi2 [J]. Corrosion Science, 2013, 77(1): 273—280.
- [13] TORIBIO J. hydrogen Embrittlement Of Prestressing Steels: the Concept of Effective Stress in Design [J]. Materials & Design, 1997, 18(2): 81—85.
- [14] MICHLER T, MARCHI C S, NAUMANN J, et al. Hydrogen Environment Embrittlement of Stable Austenitic Steels [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(21): 16231—16246.
- [15] KOYAMA M, AKIYAMA E, TSUZAKI K. Effect of Hydrogen Content on the Embrittlement in a Fe-Mn-C Twinning-induced Plasticity Steel [J]. Corrosion Science, 2012, 59(6):277—281.