

焊接脆性与腐蚀和安全

束润涛 ◇ 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

焊接脆性与腐蚀和安全

束润涛 主编

中国石化出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

焊接脆性与腐蚀和安全 / 束润涛主编.

—北京: 中国石化出版社, 2017. 11

ISBN 978-7-5114-4727-2

I. ①焊… II. ①束… III. ①焊接-脆性-研究

IV. ①TG405

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 288001 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710 × 1000 毫米 16 开本 18.5 印张 2 彩页 345 千字

2017 年 11 月第 1 版 2017 年 11 月第 1 次印刷

定价: 80.00 元



前言

2017 首届全国“焊接脆性与腐蚀和安全”学术研讨会在本人倡议下,以湖北省职工焊接技术协会为平台开始筹备工作,得到了湖北省焊协领导和各界领导的大力支持。学术研讨会在筹办期间也得到了很多机构和专家学者的大力支持,深感欣慰并致由衷的感谢!

焊接制造是传统基础工业中的基础,由焊接脆性所导致的火灾、爆炸以及桥梁垮塌事故频发,都没有引起业界足够重视。

焊接脆性的概念为本人提出,概括的说,就是在不规范的焊接过程中由于不当热循环所造成焊缝金属及热影响区组织的脆性转变,不同材料的焊接具有不同的脆性转变特点,这种看不见摸不着的焊接脆性具有极大的安全事故隐患。随着本次学术研讨会的召开,我相信在大家的共同努力下,一定会推动焊接制造和焊接管理的技术进步,提高大家在焊接脆性方面的认识,有利于消除和降低由焊接脆性所造成的腐蚀问题和安全隐患。焊接脆性无小事!也许,我们学术研讨会中某一篇文章的观点,或某一种新的研究成果或研究发现,或某个有价值的建议,就可以大大降低使用风险,甚至会减少某些安全悲剧(如爆炸、起火、垮塌等)的发生。

本次学术研讨会邀请到几位高度关注焊接脆性与腐蚀和安全的资深专家,他们站在不同行业角度对我们的学术研讨会给予了大力支持,并将与我们大家一起分享他们专题报告的精彩内容。

本次学术研讨会的论文集共收到专题报告 6 篇(其中摘要 1 篇),焊接工艺及相关学术研究 8 篇(其中摘要 1 篇),焊接脆性失效分析及焊接裂纹成因分析 12 篇,TP347&TP347H 焊接脆性与焊后稳定化热处理专题研究 6 篇(其中摘要 1 篇)。

由于研讨会筹备时间仓促,有几篇重要的约稿未能在论文集出版之前完稿,只能以摘要的形式登载在论文集中(会议期间会进行 PPT 介绍),不能不说是一个很大的遗憾。

此次学术研讨会专门开设了“TP347&TP347H 焊接脆性及稳定化热处理专题研究”专栏,目的是让与会专家一起讨论困扰业界很久的理论和标准规范问题。

对于 TP347 焊接脆性原理以及稳定化热处理等在国内外均存在学术上的争议,本着百家争鸣的原则,本论文集保留了部分作者的观点,便于大家共同探讨,求同

存异，希望能在此次会议上达成一致观点，为高温高压管道和设备的安全使用提供理论和技术上的保障，并期待能够形成此次学术研讨会的重要成果。

此次学术研讨会征集到焊接接头失效分析的研究案例，丰富了大家对于焊接脆性的直观印象，并能够有更深入的理解。对于原材料脆性质量问题所导致焊缝附近母材的裂纹问题，也应引起业界的高度重视。

筹办并举办“焊接脆性与腐蚀和安全”学术研讨会对本企业的发展并不会带来直接的经济效益，但却可以以此促进本企业以及与焊接相关的全行业提高焊接质量意识，也是一个展现企业软实力的价值体现。

对于本次学术研讨会征集到的稿件，本人均进行了认真拜读。在整个阅稿和审稿过程中，通过与作者在专业方面的进一步沟通，让我不知不觉又学到了不少专业知识，受益匪浅！

由于筹办这个学术研讨会的时间比较仓促，论文集在编审过程中难免会有一些偏差和错误，请大家谅解并指正。

由于本人精力和能力有限，邀请了部分专家和学者一起参与审稿，并共同探讨学术和技术问题，在此一并致谢！

本次学术研讨会将以科研的思维，公益的心态，持续的传承，与大家分享技术成果，乐己利人！

此次在武汉成功举办首届全国“焊接脆性与腐蚀和安全”学术研讨会以后，今后将每两年或三年举办一次，欢迎各核电石化电力等用户单位、实体制造企业、科研院所、大学院校持续关注并支持我们的工作。

再次致谢！



2017年11月12日于武汉



目 录

专题报告

对我国压力容器产业发展的思考	寿比南	3
E690 钢在南海飞溅区环境下的应力腐蚀行为与机理	李晓刚, 郝文魁, 刘明	4
钢结构低温脆性断裂案例及防止技术	戴为志	26
桥梁钢结构焊接脆断的研究与防治	任自放, 陈兴慧	40
加氢装置奥氏体不锈钢管线焊缝开裂与对策	李春树	46
实施承压设备焊后热处理急待规范	房务农, 王笑梅, 高丹萍, 戈兆文	58

焊接工艺及相关学术研究

多次焊接热循环作用下 X70 管线钢焊接接头的局部脆化行为研究	陈玉华	71
热输入与坡口参数对套磨铣焊接残余应力的影响	毛展召, 余圣甫	73
35CrMo 调质钢超窄间隙 MAG 焊接头的应力主导型裂纹及其防止	郭嘉琳, 张国栋, 张富巨	83
有关氢脆研究和案例分析的英文书籍介绍	王立世, 余善文, 丰涛, 胡心彬	90
制氢装置中 Incoloy800HT 合金及其焊接接头的高温持久性能	朱文胜, 王晓军, 夏天东	96
建筑结构 20Mn 钢电弧增材制造的组织与性能	代轶励, 余圣甫, 刘曙, 侯军华	103
6063 铝合金脉冲激光点焊工艺及裂纹控制	李智, 余圣甫	112
16MnDR 液氯液化器焊缝低温冲击功不合格原因分析及工艺改进措施	姚勇, 虞宏, 刘汉平	120

焊接脆性失效分析及焊接裂纹成因分析

UNS N10276(哈氏合金 C-276)管材纵焊缝发生晶间腐蚀的原因分析	赵博, 郭静, 于海洋, 于宇新, 张帅, 吴彦 ²	131
--	---------------------------------------	-----

2198 铝锂合金真空电子束焊接接头腐蚀行为	张子阳, 王善林, 左瑶, 柯黎明	144
液态金属渗透导致固态金属开裂现象的研究	孙振超, 李鹏远, 罗蓉蓉, 张腾, 韩石磊	155
国产大型环氧乙烷反应器的开裂及修复	曾凡梁, 陈行易	164
渣油加氢装置间断注水线截止阀阀体裂纹成因分析	黄琦	172
Q370R 钢制 3000m 液氨球罐应力腐蚀裂纹成因分析及修复	房务农, 王剑	183
自卸货车液压油缸爆裂原因分析	张彦文, 陈方玉	195
不锈钢换热器焊接的失效分析	祁红璋, 袁象恺	202
驱动轴焊接接头的失效分析	李锴, 王梗蕊	215
减压塔顶 S22053 抽真空器腐蚀失效分析	刘志梅, 束润涛, 肖广军	224
常顶挥发线碳钢管道焊缝脆性断裂分析	束润涛	233
浅谈锅炉对流管焊接脆性引发的事故	周凤英, 李劼	238

专题研究

TP347H 不锈钢焊接接头固态失塑行为研究	陈忠兵	245
TP347H 不锈钢厚壁管不进行焊后稳定化热处理的原因和效果	孙树涛, 贾燕中, 张希堂	246
高温烟气管线的选材探讨及 347 高温模拟试验研究	徐文广, 胥晓东	253
TP347H 高温高压管道原材料检验及焊后稳定化热处理研究	赵岩, 侯树军, 束润涛, 杨鹏, 余亚文	262
TP347H 高压不锈钢管脆性分析及恢复性能热处理研究	束润涛, 徐建民, 李大星, 吴雯, 侯树军	270
TP347 不锈钢高压管道焊缝脆性成因分析及工艺改进	束润涛, 朱华平	278

对我国压力容器产业发展的思考

李永强 王学军

中国机械工业集团有限公司 北京 100070

摘要：本文结合我国压力容器产业的发展现状，对我国压力容器产业的发展进行了思考，提出了我国压力容器产业发展的思路，并对我国压力容器产业的发展进行了展望。关键词：压力容器；产业发展；思考

专题报告

Think about the development of the pressure vessel industry in China

Li Yongqiang Wang Xuejun

China Mechanical Engineering Group Co., Ltd. Beijing 100070

Abstract: This paper combines the current situation of the development of the pressure vessel industry in China, and thinks about the development of the pressure vessel industry in China, and puts forward the development of the pressure vessel industry in China.

Keywords: Pressure vessel; Industry development; Thinking

1. Introduction

1.1 Background

1.2 Purpose

1.3 Scope

1.4 Method

1.5 Conclusion

1.6 Acknowledgment

1.7 Reference

1.8 Appendix

1.9 Summary

1.10 Conclusion

1.11 Acknowledgment

1.12 Reference

1.13 Appendix

1.14 Summary

1.15 Conclusion

对我国压力容器产业发展的思考

寿比南

(中国特种设备检测研究院, 北京 100029)

摘要: 本文综合分析了在国际化大趋势环境中, 中国压力容器产业发展中存在的问题, 涉及国际化市场环境、政府管理制度、产业存在的技术难点、中国制造的竞争力分析等影响产业发展的因素, 提出了解决这些问题的思路和相应技术路线。笔者认为, 中国的压力容器产业是具有潜在的国际竞争力的产业, 只有坚持优化市场环境、提升产品的技术和质量水平, 全行业推进市场主导、制度支持、法规标准支撑和落实企业责任, 中国制造 2025 的目标才可能实现。

Think the development of pressure vessel industry in china over

Shou Binan

(China Special Equipment Inspection and Research Institute (CSEI), Beijing 100029, China)

Abstract: this paper comprehensively analyzed the problems existing in the development of pressure vessel industry in china comparing with the global trend. The contents involved in the globalized market environment, government management system, technical difficulties in the industry, analysis of china's manufacturing competitiveness etc. The above are all factors that will affect the development of pressure vessel industry in china. Also this paper offered ideals and applicable technical methods to solve those problems. The author thinks that the pressure vessel industry in china has great potential competitive with the international industry. Only if we can insist on optimizing market environment, promoting product's technical and quality level, propelling the market leading role and system, regulation and standard support, and practicing enterprise responsibility, we might achieve the aim of china manufacturing by 2025.

[作者简介] 寿比南, 辽宁省沈阳市人, 教授级高工。1982年毕业于大连理工大学化工机械专业, 获工学学士学位, 1995年毕业于清华大学工程力学专业, 获硕士学位。曾任中国特种设备检测研究院副院长兼总工程师、全国锅炉压力容器标准化技术委员会秘书长, 中国机械工程学会压力容器分会副理事长。现任国家质量监督检验检疫总局特种设备安全技术首席研究员。

E690 钢在南海飞溅区环境下的应力腐蚀行为与机理

李晓刚, 郝文魁, 刘明

(北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要: 采用动电位极化和交流阻抗电化学试验方法以及恒位移试样, 研究了模拟南海飞溅带环境下 E690 钢的应力腐蚀行为。随试验周期延长, E690 钢阴极电流密度逐渐增加, 阳极电流密度逐渐减小, 耐腐蚀性能先减小后略有增大。E690 钢在模拟严酷海洋环境下具有明显的 SCC 敏感性, SCC 机理为阳极溶解和氢脆的混合控制机制, 裂纹扩展模式为典型的穿晶扩展。E690 钢腐蚀产物以 Fe_3O_4 为主, 并伴有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 FeOCl 。E690 钢种的 Cr 促进了锈层的致密化, 有利于材料耐腐蚀性能的提高, 减缓了均匀腐蚀; 但 Cl^- 存在能穿过锈层并富集在金属基体表面, 加速局部阳极溶解, 促进了金属基体表面的局部酸化和氢浓度的升高, E690 钢在模拟南海飞溅带环境下具有明显的应力腐蚀开裂倾向。

关键词: E690 钢; 干湿交替; 极化曲线; 应力腐蚀; 阳极溶解

The SCC behavior and mechanism of E690 steel in the splash zone of the South China Sea

Li Xiaogang, Hao Wenkui, Liu Chao

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Potentiodynamic polarization technique, electrochemical impedance spectroscopy and loading with constant displacement were employed to investigate the SCC behavior of E690 steel in the simulated harsh alternating wet-dry marine environment of the South China Sea. As the experiment cycle extends, cathodic current density gradually increases; anodic current density shows a gradual decline; corrosion resistance decreases and then increases slightly. It can be seen that E690 steel in simulated harsh alternating wet-dry marine environment exerts distinct SCC susceptibility; SCC is in the mixed control of a-

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划(973)(2014CB643300), 国家科技基础条件平台建设项目。

[作者简介] 李晓刚(1963—), 男, 湖北广水人, 北京科技大学教授, 博士生导师, 国家材料环境腐蚀平台主任, 中国腐蚀与防护学会副理事长兼秘书长, 教育部腐蚀与防护重点实验室主任“海洋腐蚀 973 项目”首席科学家, 国际腐蚀理事会理事。E-mail: lixiaogang99@263.net。

nodic dissolution and hydrogen embrittlement, and the propagation mode of SCC cracks is typical TG-SCC. Corrosion products are mainly made up of Fe_3O_4 , accompanied with $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ and FeOCl . Cr can densify the rust layer, enhancing the corrosion resistance and mitigating uniform corrosion; however, Cl^- can pass through the rust layer and gather on the surface of the matrix, which accelerates the local anodic dissolution and local acidification, increasing the concentration of H^+ and leading to SCC.

Keywords: E690 steel; Alternating wet-dry; Polarization curves; SCC; Anodic dissolution

0 引言

随着我国深远海事业的发展, 高温高湿高盐雾的南海环境给海洋装备带来了严重的腐蚀失效的问题, 腐蚀已经成为我国深远海装备发展的技术瓶颈。南海具有高温高湿高盐雾高辐照的严酷环境, 金属材料在此服役, 将发生严重的腐蚀。另一方面, 研究表明, 海洋环境纵向各区带中, 飞溅带内的腐蚀最严重。海洋飞溅区系指海水平均高潮位以上受浪溅影响的区域, 其特点是海水飞溅、润湿和表面充分充气随潮位涨落呈周期变化。处于海水飞溅区的材料常被饱和空气的海水湿润, 与海洋大气区类似, 在这区带里没有附着生物, 但含盐粒子量及海水干湿程度均比海洋大气区大。对飞溅带中均匀腐蚀行为与机理的研究, 已经取得了很多成果, 但是对其局部腐蚀, 尤其是应力腐蚀 SCC 行为与机理仍然缺乏明确的认识, 由于应力腐蚀属于可能造成重大灾难的突发性失效形式, 因此, 对南海飞溅区中服役设备的应力腐蚀行为与机理研究是必须尽快解决的首要腐蚀问题。

海洋工程目前大量使用的是低中碳配以适当合金元素和诸如淬火回火处理的低合金钢, 这类钢具有一定的 SCC 敏感性, 且随着强度提高, 其应力腐蚀敏感性增加。世界海洋工程对高强度钢的需求主要级别是屈服强度为: 355、420、460、500、550、620、690 MPa, 低温性能要求至少 -40°C , 甚至 -60°C , 抗层状撕裂性能达到 Z 向 35%, 对耐腐蚀性能提出了很高的要求, 对自升式海洋平台的桩腿、悬臂梁、升降电动齿轮、齿条机构等要求更加苛刻, 需要 690 MPa 以上钢级的高强度或特厚等专用钢, 并要有优良的低温韧性、焊接性能和耐腐蚀开裂性能, 厚度规格需要均在 100 mm 以上, 甚至达 259 mm^[1]。目前, 通过船级社认证的最高强度级别为 FH690^[2]。但强腐蚀环境致使其耐腐蚀及 SCC 的性能要求越来越严格。日本已开发了耐海水腐蚀、大线能量焊接等系列的高强钢板海洋工程用钢, 通过细化焊接热影响区晶粒尺寸, 减少钢中的铌及钒含量, 控制热影响区的游离氮, 显著改进热影响区及母材的韧性和耐腐蚀开裂性; 其海洋平台钢板品种有优良的耐腐蚀性能, 最高强度级别已达 980 MPa, 但由于腐蚀开裂的问题, 980 级高强钢在海洋工程中还未得到应用^[3]。欧洲海洋工程用钢的耐腐蚀性处于领先地位, 海洋平台建设的钢种应

用最广泛的为 S355、S420、S460 及 S690，耐腐蚀性能良好^[4]。挪威埃科菲斯克 II 号海洋钻井平台是欧洲第 1 座使用改进韧性 S690Q 钢板的海洋平台。690 级高强钢在海洋平台中的应用越来越多，但扩大此类钢板的应用还需解决高强钢板易开裂及耐腐蚀性差等问题。在海洋平台建设中也应用更高强度级别的钢板，最高屈服强度可达 1100MPa，但由于焊接和耐腐蚀开裂问题，超高强钢在海洋建设中应用较少。

2012 年 5 月我国首次自主设计建造的 3000m 深水半潜式钻井平台“海洋石油 981”，在南海首钻，所用钢的强度达到 690MPa，但我国自行研制的海洋工程用钢耐腐蚀及腐蚀开裂性能较差现状，仍制约了我国自主开发海洋资源的能力^[5]。我国海洋工程主要使用屈服强度为 355 ~ 460MPa 的 D、E 及 F 级钢板，基本实现国产化，少数企业已能生产 FH 屈服强度 690MPa 中厚板，并通过九国船级社认证，而且已开发出 690MPa 级的海洋平台齿条特厚板等高附加值品种，但厚度在 120mm 以上时，在产品质量及性能的稳定性、耐腐蚀开裂等方面存在问题^[2,5]。在建造海洋工程的关键部位所用的高强度、厚规格、耐海洋腐蚀开裂的钢板多数仍需进口，特别是具有良好综合力学性能且厚度在 120mm 以上、屈服强度在 690MPa 以上高韧性、耐腐蚀、易焊接的海洋工程用钢基本依赖进口，耐海水腐蚀钢板、大线能量焊接钢板及其焊接热影响区的韧化技术开发相对滞后^[1]。因此高强度、厚规格、耐腐蚀及腐蚀开裂性能好的海洋工程用高强钢的研发和应用是我国今后的主要研究方向之一，高强钢在海洋环境中的腐蚀及应力腐蚀开裂行为的研究，将对我国海洋工程用高强钢的开发和应用起到了关键的作用。

海洋工程用高强钢在南海海域的工作环境恶劣，高温高湿高盐雾，加上飞溅带干湿交替作用明显，金属表面的薄液膜很少稳定不变，而呈现厚度和分布形态不断变化的动态性和分散性特征的干湿交替状态。而且其液膜中腐蚀性离子如 Cl^- 等浓度高，使海洋工程用高强钢处于一个高 SCC 的敏感的干湿交替腐蚀环境中。加之海洋工程用高强钢承受巨大的自身重量，工作应力、工作载荷及环境载荷极高，并且由于大量的焊接加工过程，造成大量的残余应力存在，当这些应力高于临界值时，在环境和应力联合作用下，高强钢裂纹萌生并逐渐扩展，最终导致高强钢 SCC 发生。由于海洋环境干湿交替下高强钢的 SCC 危害极大，已经成为广泛关注的重要问题之一。但目前对海洋环境飞溅带干湿交替中的 SCC 研究还不充分，人们并没有认识清飞溅带干湿交替环境中 SCC 行为及影响因素，对飞溅带干湿交替环境下的 SCC 机理及裂纹的扩展模式更没有清晰的认识。

本文通过周浸试验方法模拟我国西沙严酷海洋飞溅带干湿交替环境，采用动电位极化和交流阻抗法，以及恒位移试样长期干湿交替实验，在进一步理清海洋飞溅带薄液环境腐蚀机理的基础上，着重阐明了海洋飞溅带薄液环境下应力腐蚀机理、

其主要影响因素及其作用规律，并对其裂纹扩展模式及腐蚀产物和锈层进行了分析，目的是发展海洋飞溅带应力腐蚀评价方法，为飞溅区高强度钢海工结构的应力腐蚀风险评估及其防控技术奠定基础。

1 实验方法

实验材料为 E690 钢，其化学成分及基本力学性能分别如表 1 和表 2 所示。把试样打磨至 2000#后抛光，用 4% (体积分数) 硝酸酒精侵蚀，分别用 Polyvar MET 金相显微镜和 QUANTA250(SEM) 扫描电子显微镜观察其显微组织，显微组织如图 1 所示，由图可见 E690 钢组织主要由粒状贝氏体 + 少量板条状贝氏体组成，组织相对均匀，并没有明显的夹杂存在。

表 1 实验用 E690 钢化学成分 %

C	Si	Mn	P	S	Al	V	Cr	Ni	Cu	Mo	B	Ti
0.095	0.21	1.47	0.009	0.0012	0.0236	0.033	0.45	0.32	0.31	0.46	0.0018	0.015

表 2 实验用 E690 钢力学性能

钢种	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%	夏比冲击吸收功(-40℃)/ J			
船规	≥690	770 ~ 940	≥14	单个 ≥46		平均 ≥46	
E690	739	799	19	140	140	116	132

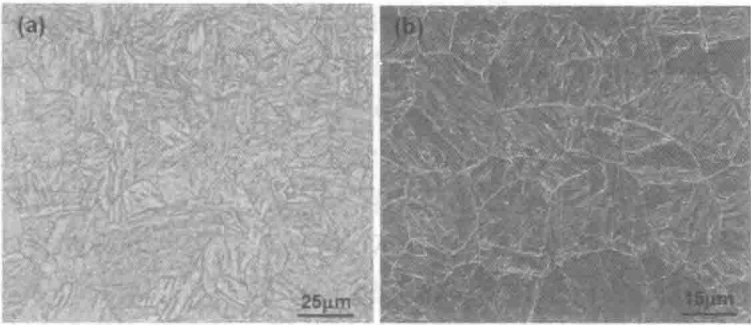


图 1 E690 钢显微组织结构(a - 体视显微镜观察, b - SEM 观察)

实验电化学试样为 1cm² 正方形试样，焊接导线后用环氧树脂密封留出 1cm² 工作面，将表面用耐水砂纸逐级打磨至 1500#砂纸，除油、清洗、脱水后备用。恒位移应力腐蚀 C 形环及 U 形试样长度方向均平行于材料轴向。所有试样表面用耐水砂纸顺着试样长度方向逐级打磨至 1500#砂纸，除油、清洗、脱水。

通过采用 EA-08 周浸腐蚀试验箱进行干湿交替试验,模拟南海海洋飞溅带环境,中国南海海水含盐量约为 3.4%^[6],水浴溶液选择 NaCl 为 3.5%,pH=7.5,中国南海海域气温可超过 25℃^[7],西沙海域 2008~2011 年最高平均温度(图 2)约为 30.38℃,所以溶液温度为 30℃±2℃,干燥室温度为 30℃±2℃,下浸时间为 12min,上升时间为 48min。试验周期最长为 2880h。

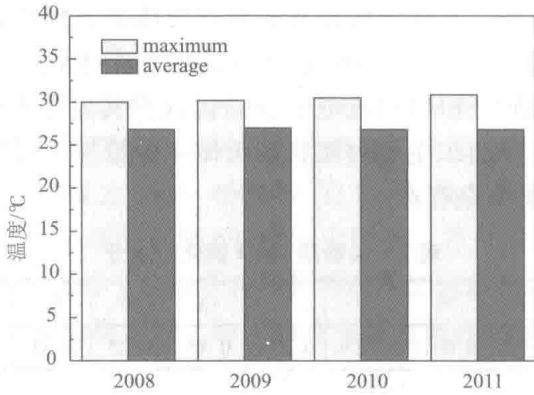


图 2 中国西沙年最高平均气温

电化学实验在 APR 多通道电化学工作站上进行,采用三电极体系,E690 钢原始材料和不同时长干湿交替试验后的试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 片为对电极,试验溶液为 3.5% NaCl。EIS 试验从腐蚀电位开始,振幅约 ±10mV,频率为 0.01~10000Hz,动电位极化曲线扫描速率为 0.5mV/s。采用恒位移打孔 C 形和 U 形试样干湿交替试验研究了 E690 钢 SCC 敏感性和裂纹扩展模式。恒位移应力腐蚀试样如图 3 所示,U 形弯试样是将平板试样正面中心位置打孔(空直径为 2.17mm),并将其压弯至张角 30°±1°,然后用螺栓加载至张角为 0°(U 形)。C 形环试样加载为屈服强度的 90%,并在顶端中心位置打孔(空直径为 2.17mm)。将螺栓部位用硅胶密封、试样表面除油后,进行不同时长的干湿交替试验,在不同时长干湿交替试验后先用 KEYENCE VHX-2000 体视显微镜观察试样表面的腐蚀产物形貌;并收集腐蚀产物,采用 XRD(MAC Science-M21X)和 EDS(QUANTA250)进行腐蚀产物成份及锈层分析,对干湿交替 2880h 之后的试样进行锈层分析;之后切取待观察部位,先用丙酮清洗除油,再用洗液(500mLHCl+500mL H₂O+3~10g 六次甲基四胺)超声波清洗 3min 去除腐蚀产物、去离子水超声波清洗,再用丙酮清洗除水,吹干后观察,以排除残留溶液及腐蚀产物的影响,用扫描电子显微镜 QUANTA250(SEM)对试样表面及裂纹形貌进行观察(C 形及 U 形试样观察顶端打孔处观察,并将 U 形试样圆孔顶端垂直于裂纹处沿横截面切开观察)。

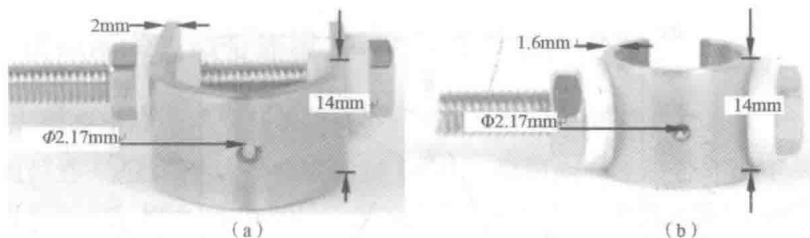


图3 恒位移试样结构(a-U形试样, b-C形试样)

2 实验结果

2.1 模拟南海飞溅带环境 E690 钢电化学行为

图4为不同时长干湿交替,即模拟南海飞溅带环境后带锈 E690 钢动电位极化曲线,由图可见,不同时长干湿交替后 E690 钢电化学行为有明显的差异,随干湿交替时间的延长,阳极电流密度逐渐减小,阴极电流密度逐渐增加,这主要与腐蚀产物层的种类和结构有关^[8-11],而阴极电流密度的增加会极大地促进析氢作用的发生,进而促进氢致 SCC 的发生。图5为不同时长干湿交替后 E690 钢的零电流电位及腐蚀电流曲线,由图可以知,试样的腐蚀电流先增大,后减小;零电流电位先减小,后增大,说明在干湿交替初期,形成的腐蚀产物对 E690 钢的腐蚀有促进作用,当腐蚀产物达到一定厚度和结构时,对基体本身有一定的保护作用,使其耐腐蚀性能增加,但在锈层底部, Cl^- 浓度升高,易使局部酸性提高,并形成点蚀,在拉应力的作用下,可能引起 SCC 现象的发生。

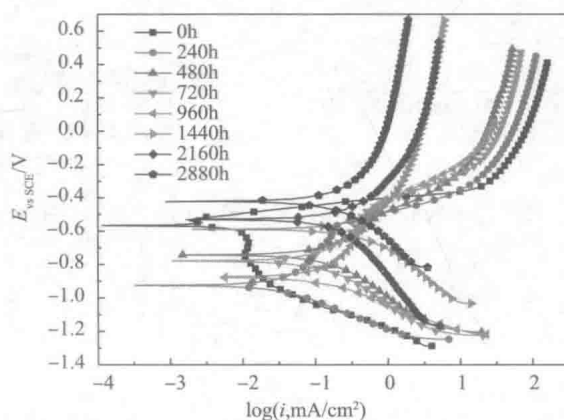


图4 不同时长干湿交替后 E690 钢动电位极化曲线

图6为不同时长干湿交替后带锈 E690 钢 Nyquist 图,由图可见不同时长干湿交替后带锈试样阻抗谱虽都呈单一容抗弧特征,但随干湿交替时间的延长电化学阻抗

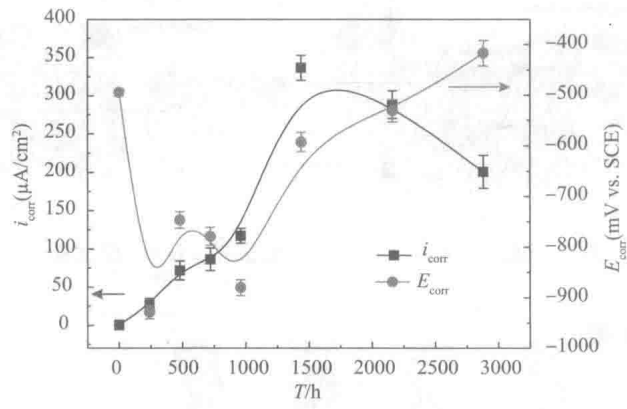


图5 不同时长干湿交替后 E690 钢腐蚀电流密度和零电流电位

弧的半径先减小后增大。与动电位极化曲线测量结果一致，说明其锈层初期对 E690 钢的腐蚀有一定的促进作用，但随时间的延长，锈层对基体起到了一定的保护作用，减缓了其腐蚀，这对 SCC 也会产生很大的影响。其等效电路如图 7 所示， $R_{\text{outerlayer}}$ 、 $C_{\text{outerlayer}}$ 分别为外锈层电阻和电容， $R_{\text{innerlayer}}$ 、 C 分别为内锈层电阻和电容， Q 为常相位角元件， R_{ct} 为电荷转移电阻， Z_w 为扩散阻抗。

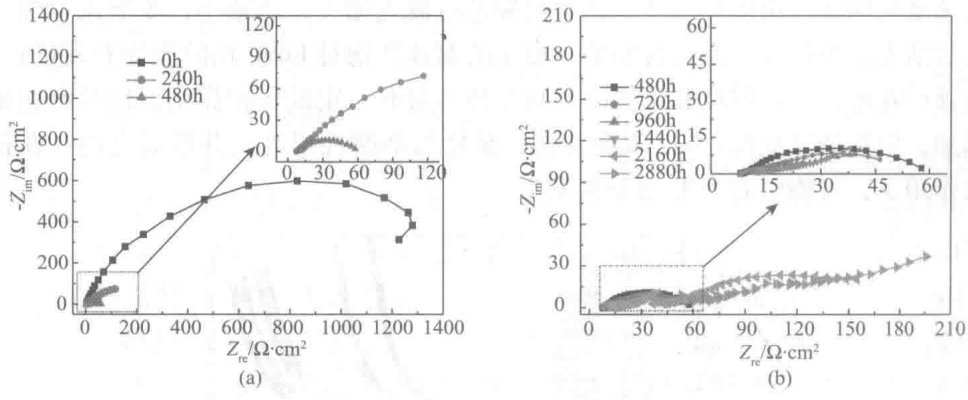


图6 不同时长干湿交替后 E690 钢 Nyquist 图

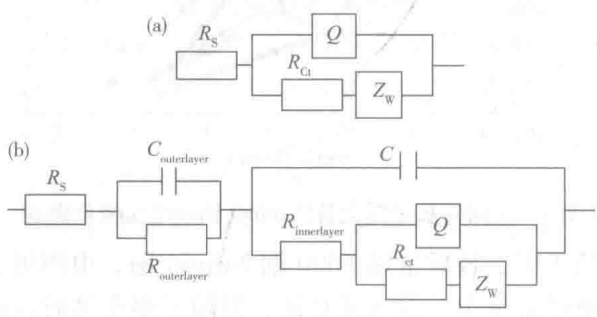


图7 不同时长干湿交替后 E690 钢 3.5% NaCl 溶液中等效电路图

(a - 原始材料, b - 干湿交替后带锈材料)