



静水压力对吉帕级海工钢母材及 焊材腐蚀行为的影响

王亚东¹ 马荣耀² 万晔¹ 董俊华²

1 沈阳建筑大学材料科学与工程学院 沈阳 110168

2 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要 本文采用线性极化电阻(LPR)、电化学阻抗谱(EIS)、动电位极化及电化学噪声方法(EN)研究了不同静水压力(0.1、6和12 MPa)对一种吉帕级海工钢母材及其焊缝金属在3.5%NaCl溶液中腐蚀行为的影响。结果表明:在不同静水压力条件下,吉帕级海工钢母材的耐蚀性优于焊缝金属;静水压力对吉帕级海工钢母材及焊缝金属的阴极过程影响较小,但可促进其阳极溶解过程,从而加速吉帕级海工钢母材及焊缝金属的腐蚀速率;提高静水压力使吉帕级海工钢母材及焊缝金属的局部腐蚀倾向增大。

关键词 静水压力,吉帕级海工钢,母材,焊缝,电化学噪声

中图分类号 TG172

文章编号 1005-4537(2025)03-0653-11

Influence of Hydrostatic Pressure on Corrosion Behavior of Base Metal and Welded Joint of GPa-grade Offshore Engineering Steel in 3.5%NaCl Solution

WANG Yadong¹, MA Rongyao², WAN Ye¹, DONG Junhua²

1 School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China

2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: MA Rongyao, E-mail: ryma14b@imr.ac.cn

WAN Ye, E-mail: ywan@sjzu.edu.cn

Supported by Major R&D Project of Liaoning Province (2020JH1/10100001) and National Natural Science Foundation of China (52201094)

Manuscript received 2024-05-31, in revised form 2024-09-28

ABSTRACT The effect of different hydrostatic pressures (0.1, 6, and 12 MPa) on the corrosion behavior of the base metal and welded joint for a GPa-grade offshore engineering steel in a 3.5%NaCl solution was investigated by using linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization, and electrochemical noise (EN) methods. The results indicate that in conditions of various hydrostatic pressures, the corrosion resistance of the base metal of the GPa-grade offshore engineering steel is better than that of the welded joint. Hydrostatic pressure has a minor impact on the cathodic process of both the matrix and the welded joint, but it can promote their anodic dissolution process, thereby accelerating the corrosion rate of both. With the increasing hydrostatic pressure, the local corrosion susceptibility of both the base metal and welded joint of GPa-grade offshore engineering

资助项目 辽宁省科技重大专项(2020JH1/10100001)和国家自然科学基金(52201094)

收稿日期 2024-05-31 定稿日期 2024-09-28

作者简介 王亚东,男,1998年生,硕士生

通讯作者 马荣耀, E-mail: ryma14b@imr.ac.cn, 研究方向为金属腐蚀与防护

万晔, E-mail: ywan@sjzu.edu.cn, 研究方向为先进材料的制备与性能研究、材料腐蚀与防护

DOI 10.11902/1005.4537.2024.171

steel was enhanced.

KEYWORDS hydrostatic pressure, GPa-grade offshore engineering steel, base material, welded joint, electrochemical noise

深海环境的极端条件,如高静水压力、低温、强腐蚀性等,是对海洋工程材料耐腐蚀性能的严峻挑战。吉帕级海工钢以其高强度、高韧性、良好的耐腐蚀性能,成为支撑深海油气开采、海底矿产资源勘探、深海空间站建设等重大工程的关键材料。然而,深海环境中的高静水压力是一个重要的环境因素,它可能对吉帕级海工钢及其焊缝的腐蚀行为产生显著影响。因此,需要深入研究这些影响,以便更准确地评估吉帕级海工钢及其焊缝的耐腐蚀性能和使用寿命。

目前,已有较多关于静水压力对多种材料的腐蚀行为影响的研究,如贾红刚^[1]研究表明在常压下,15.5 MPa 海水环境中 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极的电化学容量及电流效率均有所降低。孙海静^[2]研究表明静水压力主要通过加速阴极氧还原过程加速了 Al-Zn-In-Mg-Ti 合金的腐蚀,静水压力的升高使 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极消耗率增大,输出电量降低,阳极质量损耗明显增大,放电效率下降。王金龙^[3]研究表明 15 MPa 的静水压力下 Q235 钢腐蚀失重增加了 48%,自腐蚀电位和阳极反应变化不大,阴极反应速度加快。贾红刚^[1]认为静水压力的增大未改变低碳钢的腐蚀机理,却一定程度上抑制了阴极过程和阳极过程,从而导致腐蚀速率逐渐降低。Yang 等^[4,5]研究了静水压力对 X70 钢点蚀行为的影响,结果表明静水压力可以增加亚稳态点蚀萌生的频率,加速点蚀的形成和生长。Beccaria 等^[6-14]研究了静水压力对 Al 及其合金、AISI 300 和 400 不锈钢点蚀的影响,结果表明静水压力可通过改变腐蚀产物的组成及致密性影响材料的点蚀性能。腐蚀产物性质的改变既可能促进、也可能抑制材料的耐蚀性。郑家青^[15]研究表明提高循环静水压力促进了 2Cr13 钢的阳极过程而对阴极过程影响微弱,而对 0Cr18Ni9 和 00Cr17Ni14Mo2 钢的阴、阳极过程均有促进作用。相较于常压条件,在高静水压力下形成的钝化膜较薄且更不稳定。文献[16-18]从多角度分别研究了静水压力对 316L 不锈钢钝化及点蚀行为的影响。Zhang 等^[19]认为静水压力提高了 Fe-20Cr 合金发生亚稳态点蚀的频率和向稳态点蚀发展的倾向。Yang 等^[20,21]研究表明静水压力对 Ni-Cr-Mo-V 高强钢亚稳态点蚀的生长有促进作用,静水压力促使 10Ni5CrMoV 钢的腐蚀形貌由局部腐蚀特征向均匀腐蚀特征转变。由此可见,静水压力对不同材料的

腐蚀行为有着不同的影响机制。

焊接是海工钢制造和使用过程中必不可少的工艺,焊接接头处不可避免受到热循环的影响,出现晶粒粗大、组织偏析、化学成分不均匀等不良现象^[22,23]。研究^[24]表明,A710 焊接接头的母材、热影响区和焊缝的组织不一致,导致各区域的耐蚀性存在差异。焊缝区组织存在板条马氏体,其耐蚀性最差,其次是热影响区和母材。研究^[25]表明,母材电位较负,焊缝区电位较正。由于微观组织不均匀,熔合区和热影响区中的电位分布不均匀,熔合区中的粒状贝氏体电极电位高于针状铁素体,热影响区的针状铁素体电位高于块状铁素体,因此,这些微区电位的差异会导致在腐蚀环境中形成微小原电池,促使这些区域发生腐蚀。对 X70 管线钢焊接接头各区域耐蚀性的研究表明,焊缝的耐蚀性最优,热影响区耐蚀性次之,近热基体耐蚀性最差^[26,27]。然而,另一项研究^[28]表明,X56 钢焊接接头在海水中焊缝部位的腐蚀速率大于母材与热影响区。焊接接头中热影响区作为阴极被保护,焊缝和母材作为阳极优先腐蚀。在浅海和深海(1000 m)环境中,X65 钢焊接接头在浅海环境下的腐蚀速率大于深海环境下的腐蚀速率,浅海环境以点蚀为主,深海环境只在熔合线附近腐蚀相对较快,焊缝区腐蚀不明显;热影响区(HAZ)的腐蚀电位均低于焊缝和母材区,导致焊缝区域存在电偶效应,加速了 HAZ 的腐蚀^[29]。由此可见,在不同实验体系中,焊接接头的腐蚀机制影响因素较为复杂,所呈现的腐蚀规律有所不同。因此,作为一种新研发的高强海工钢,阐明吉帕级海工钢及其焊缝在静水压力作用下的腐蚀行为及机制是十分必要的。

鉴于此,本文以一种吉帕级海工钢母材及其焊缝金属为研究对象,采用线性极化电阻(LPR)、电化学阻抗谱(EIS)、动电位极化及电化学噪声方法(EN)研究了不同静水压力(0.1、6 及 12 MPa)对该材料在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中腐蚀行为的影响,并讨论了相应的影响规律和机制,期望能够为吉帕级海工钢焊接接头的腐蚀防护提供理论依据和技术支持,进而延长海工构筑物的使用寿命,降低维护成本,对工业生产和实际应用具有重要意义。

1 实验方法

实验材料为焊接吉帕级海工钢板,分别按母

材及焊缝区域,用线切割将其分别切割成大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的试样。进行电化学测试前用环氧树脂冷镶嵌,保留工作面大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。将工作面用砂纸逐级打磨至 2000 号,置于干燥器中备用。

利用实验室搭建的模拟深海腐蚀电化学测试系统^[30]进行常压和高压下电化学测试,用低温恒温循环水槽控制高压釜内温度为 $(25 \pm 0.2)\text{ }^\circ\text{C}$,实验所用电化学工作站为 Gamry Reference 600 Plus,工作电极为海工钢试样,辅助电极为纯 Pt 片,参比电极为实验室自制的 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.5\%\text{NaCl}$ 参比电极(本文用 Ag/AgCl 表示,常压下其电极电位相对于饱和甘汞电极为 5 mV)。

将试样置于静水压力分别为 0.1、6 和 12 MPa 的 3.5%NaCl 中进行开路电位(OCP)、EIS 和动电位极化测试。线性极化时设定扫描速率为 0.166 mV/s ,扫描范围为 $\pm 20\text{ mV vs OCP}$ 。EIS 测试时,设定扫描频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}\text{ Hz}$,扰动幅值为 10 mV 。动电位极化测试时,设定扫描速率为 0.5 mV/s 。

在 0.1 及 12 MPa 的 3.5%NaCl 溶液中分别进行电化学噪声测试。工作电极和对电极为等面积的吉帕级海工钢试样,参比电极为 Ag/AgCl 电极,采用 ESA 410 软件采集电化学噪声信号,测量模式为 ZRA 模式,采样频率为 5 Hz 。使用 MathWorks Matlab 2018b 软件编写代码对实验数据进行处理分析。在基于散粒噪声理论的随机极值分析时,采用 DWT 去除直流漂移,选择小波函数为“db4”,分解层数为 8 层。

使用 SiC 砂纸将吉帕级海工钢母材及焊缝金属逐级打磨至 2000#,然后使用金刚石抛光膏进行抛光,最后用 $4\%\text{HNO}_3$ -酒精溶液刻蚀 3 s。用 FEI XL-30FEG 型扫描电镜(SEM)分别观察吉帕级海工钢母材及焊接接头区域的金相组织特征。将实验后的金属试样依次清洗、烘干,采用 SEM 观察样品表面腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 吉帕级海工钢母材及焊缝的金相组织

图 1 为吉帕级海工钢母材及焊缝的金相组织 SEM 照片。由图可见,吉帕级海工钢母材由板条贝氏体组织构成,分布较为均匀,无明显晶界。吉帕级海工钢焊缝金属的金相组织同样由板条贝氏体组织构成,但分布较不均匀,且贝氏体组织有所增大。

2.2 吉帕级海工钢母材及焊缝的腐蚀形貌

图 2 为吉帕级海工钢母材及焊缝在 0.1 和 12 MPa 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后表面 SEM 形貌。可以看出,0.1 MPa 下,母材表面主要发生均匀腐蚀,当压力升高到 12 MPa 后,表面除了均匀腐蚀形貌,还呈现出局部区域腐蚀倾向增大的趋势。对于焊缝金属,在 0.1 MPa 下,表面腐蚀呈现均匀腐蚀以及局部腐蚀坑,当静水压力增大至 12 MPa 后,局部腐蚀坑更为明显。这说明,静水压力对母材及焊缝金属的局部腐蚀都有促进作用。相较于母材,焊缝金属的局部腐蚀倾向更为明显,这可能与图 1 所示组织差异有关。焊缝金属板条贝氏体组织更为粗大且不均匀,更易形成微电偶腐蚀^[25],导致局部腐蚀倾向增大。而静水压力对不同金属或组织的电位差异具有放大效应^[31],这意味着微电偶腐蚀在静水压力的作用下会进一步增大,从而导致高静水压力下焊缝金属的局部腐蚀倾向进一步增强。

2.3 吉帕级海工钢母材及焊缝的极化曲线

图 3 分别为吉帕级海工钢母材及焊缝金属在静水压力分别为 0.1、6 和 12 MPa 的 3.5%NaCl 中的极化曲线。可见,吉帕级海工钢母材及焊缝金属的阴极过程受氧的极限扩散控制,而阳极过程主要发生金属的活性溶解过程。提高静水压力,对母材及焊缝金属的阴极过程影响较小,而促进了母材及焊缝金属的阳极溶解过程。根据极化曲线拟合所得 E_{corr} 及 I_{corr} 列于表 1。可见,静水压力升高,使母材及焊缝

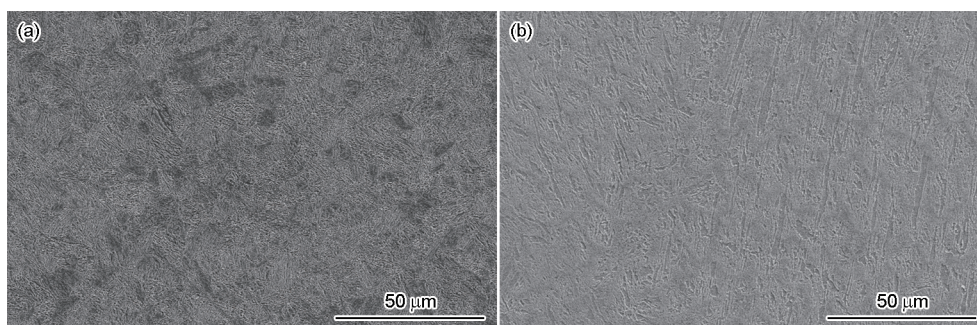


图 1 吉帕级海工钢母材及焊缝的金相组织 SEM 照片

Fig.1 Metallographic structure of the base metal (a) and welded beam (b) of GPa-grade offshore engineering steel

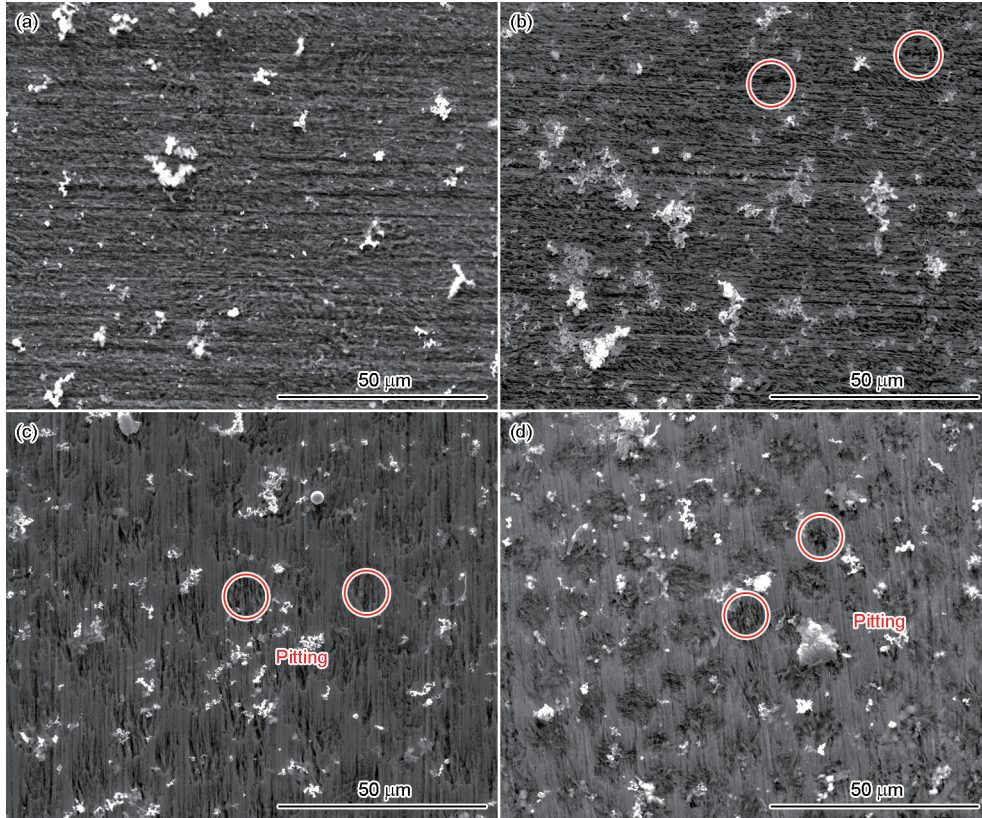


图2 吉帕级海工钢母材及焊缝在0.1和12 MPa 3.5%NaCl溶液中腐蚀后表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of GPa-grade offshore engineering steel base metal (a, b) and welded beam (c, d) after corrosion in 0.1 MPa (a, c) and 12 MPa (b, d) 3.5%NaCl solution

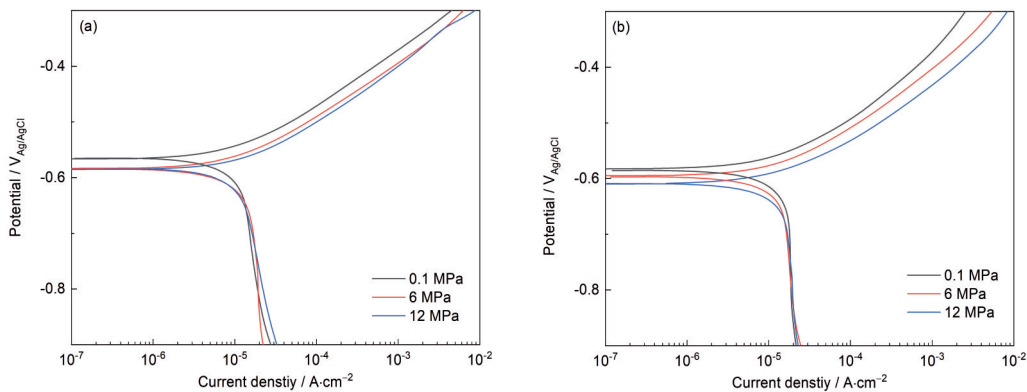


图3 吉帕级海工钢母材及焊缝在不同静水压力下的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of the base metal (a) and welded beam (b) of GPa-grade offshore engineering steel under different hydrostatic pressures

表1 根据极化曲线拟合所得 E_{corr} 及 I_{corr} 参数

Table 1 E_{corr} and I_{corr} parameters obtained by fitting the polarization curve

Materials	Pressure / MPa	E_{corr} / V	$I_{corr} / \mu A \cdot cm^{-2}$
Matrix	0.1	-0.533	3.154
	6	-0.589	3.851
	12	-0.592	5.503
Welded	0.1	-0.586	3.275
	6	-0.594	5.978
	12	-0.612	6.575

金属的 E_{corr} 降低, I_{corr} 增大。在不同静水压力条件下, 母材的 E_{corr} 均略高于焊缝金属, 母材的 I_{corr} 均略低于焊缝金属。这表明, 提高静水压力, 促进了母材及焊缝金属的腐蚀速率, 且母材的耐蚀性能优于焊缝金属。

2.4 吉帕级海工钢母材及焊缝的线性极化电阻及 EIS

图4所示为吉帕级海工钢母材及其焊缝金属在静水压力分别为0.1、6和12 MPa的3.5%NaCl中的

线性极化电阻(R_{LPR})图。一般情况下, R_{LPR} 值的大小反映出材料的腐蚀快慢。由图可见,提高静水压力,吉帕级海工钢母材及焊缝金属的 R_{LPR} 均减小,静水压力增大提高其腐蚀速率。在不同静水压力条件下,母材的 R_{LPR} 均大于焊缝金属,这表明母材比焊缝具有更高的耐蚀性。

图5所示分别为吉帕级海工钢母材及其焊缝

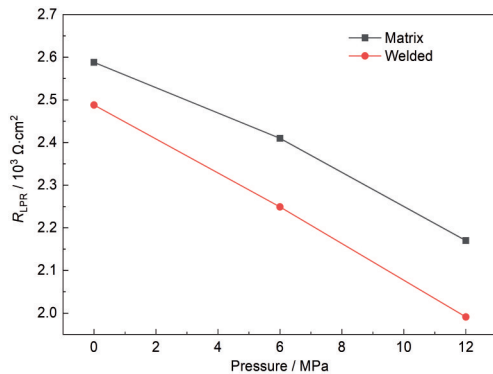


图4 吉帕级海工钢母材及焊缝在不同静水压力下的

R_{LPR}

Fig.4 R_{LPR} values of the base metal and welded beam of GPA-grade offshore engineering steel under different hydrostatic pressures

金属在静水压力分别为0.1、6和12 MPa的3.5%NaCl中的EIS图。由图可见,母材及焊缝金属的阻抗都呈现容抗特征,圆弧半径的大小可表示阻抗值的大小,反应出材料的耐蚀性能的高低。提高静水压力,母材及焊缝金属的阻抗圆弧半径均降低,说明静水压力升高降低了材料的耐蚀性。在不同静水压力条件下,母材的阻抗圆弧半径均大于焊缝金属,这表明在不同静水压力条件下,母材的耐蚀性能均优于焊缝金属。在中低频区,随静水压力升高,母材及焊缝金属的相位角均逐渐降低。此外,在相同静水压力条件下,与母材相比,焊缝金属的相位角也有所降低。一般情况下,在低频及中低频区,电极过程与物质的扩散过程密切相关,电化学反应往往受到扩散控制的影响。图3所示极化曲线结果显示,海工钢母材及焊缝金属的阴极去极化过程均受氧的极限扩散控制,阳极发生钢的活性溶解反应。当相位角增大时,可能意味着扩散控制的减弱。这是因为相位角的增大通常与电荷传递阻抗的减小相关联,而电荷传递阻抗的减小可能是由于电极反应动力学速率的加快或扩散路径的改善。这意味着,提高静水压力可能导致电极过程中电荷

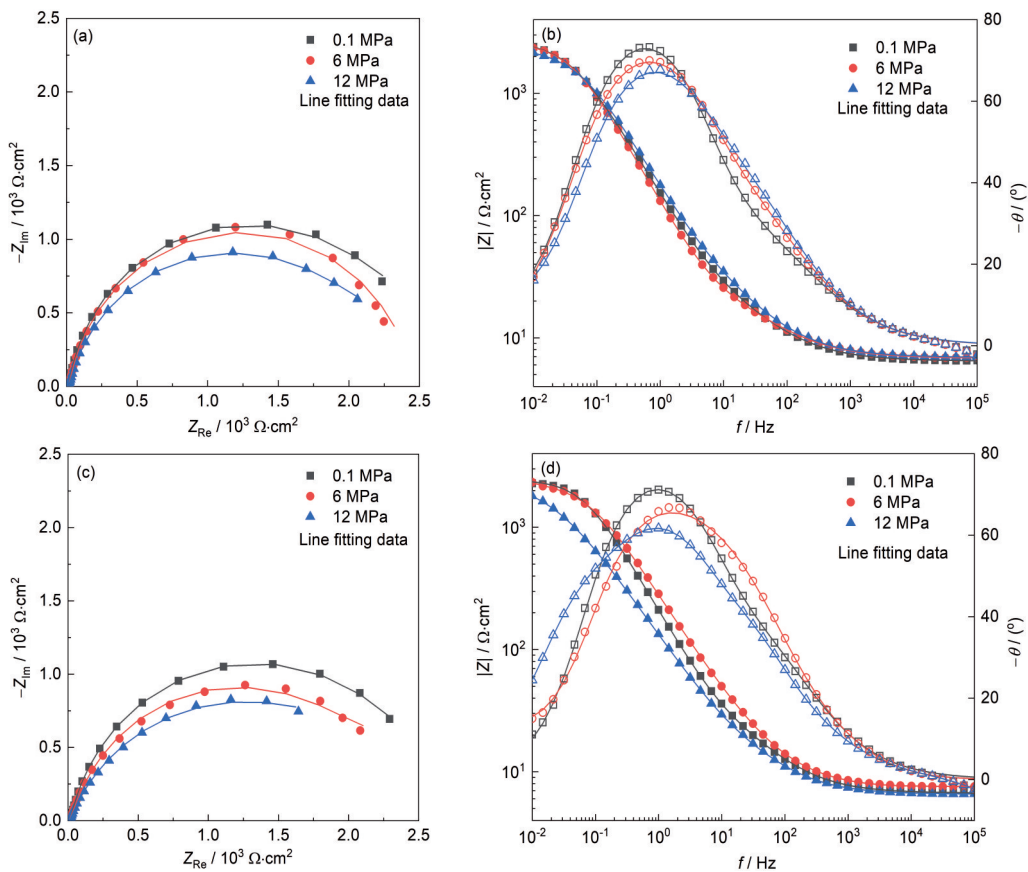


图5 吉帕级海工钢母材及焊缝在不同静水压力下的EIS图

Fig.5 Nyquist (a, c) and Bode (b, d) plots of the base metal (a, b) and welded beam (c, d) of GPA-grade offshore engineering steel under different static hydrostatic pressures

传递阻抗的减小。

为阐明静水压力对上述电极过程的具体影响机制,采用图6所示的等效电路对抗数据点进行拟合,其结果列于表2。其中, R_s 代表溶液电阻, Q_o 和 R_o 分别代表氧还原反应的常相位角元件和电阻, Q_a 和 R_a 分别表示阳极反应的常相位角元件和电阻。由表可见,在同等静水压力条件下, R_o 值远大于 R_a 值,这表明阴极电阻更大,阴极是腐蚀过程的控制步骤,这与极化曲线结果一致。此外,随静水压力升高, R_o 及 R_a 值均逐渐降低,这表明提高静水压力同时促进了母

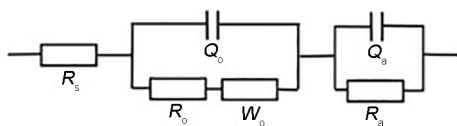


图6 用于拟合EIS的等效电路
Fig.6 Equivalent circuit for fitting EIS

表2 根据电化学阻抗拟合所得参数

Table 2 The parameters obtained by fitting the electrochemical impedance

Material	Pressure MPa	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_o, Y $\text{mS} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^2$	Q_o, n -	R_o $\Omega \cdot \text{cm}^2$	W_o $\text{mS} \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^2$	Q_a, Y $\text{mS} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^2$	Q_a, n -	R_a $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Matrix	0.1	6.44	1.35×10^{-3}	0.875	2569	3.95×10^{-2}	4.29×10^{-4}	0.597	17.24
	6	6.79	1.45×10^{-3}	0.920	2390	1.74×10^{-2}	3.34×10^{-2}	0.605	13.31
	12	6.89	1.19×10^{-3}	0.864	2146	1.65×10^{-3}	4.55×10^{-3}	0.584	12.84
Welded	0.1	6.68	9.18×10^{-4}	0.902	2436	1.24×10^{-2}	2.60×10^{-3}	0.633	14.59
	6	6.56	1.90×10^{-3}	0.758	2237	1.88×10^{-2}	5.01×10^{-3}	0.632	5.525
	12	7.58	7.46×10^{-5}	1.000	1991	8.45×10^{-3}	8.55×10^{-4}	0.856	0.687

材及焊缝金属的阴极及阳极反应速率。与母材相比,焊缝金属的 R_o 及 R_a 值均略低,这进一步说明焊缝金属的耐蚀性低于母材。

2.5 吉帕级海工钢母材及焊缝的电化学噪声结果

图7和8分别为母材及焊缝金属在0.1和12 MPa下电化学电位和电流噪声去直流漂移后的噪声图谱。由图可见,在等同静水压力条件下,焊缝金属的电位及电流噪声信号的波动幅值明显大于母材,这说明焊缝金属表面的腐蚀反应更为剧烈^[32]。此外,焊缝金属的电流及电位噪声信号呈现更强且更多的瞬态峰,这说明焊缝金属的局部腐蚀倾向更高。当静水压力增大,母材及焊缝金属的电化学电位及电流噪声信号的波动幅值均变大,这说明静水压力促进了母材及焊缝金属表面腐蚀反应的剧烈程度。

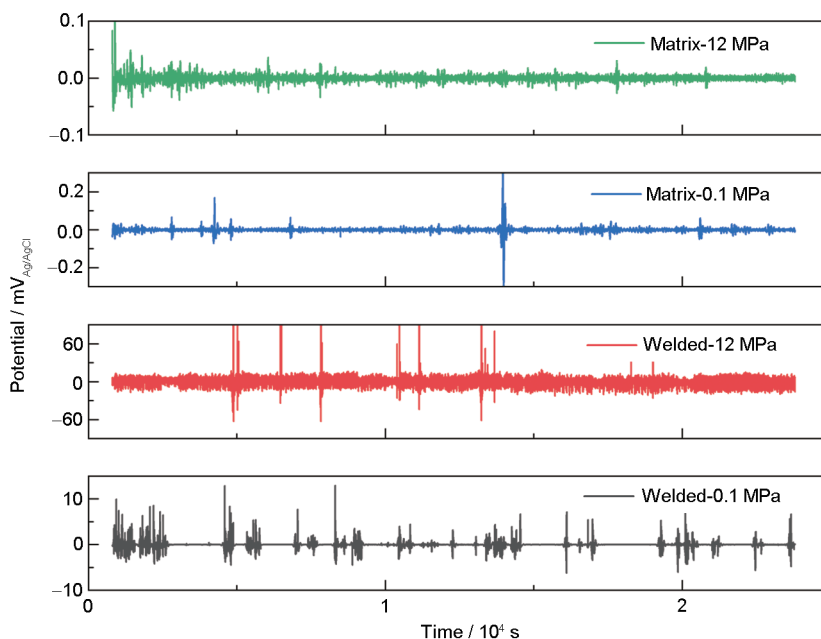


图7 母材及焊缝金属分别在0.1和12 MPa下电化学电位噪声去直流漂移后的噪声图谱

Fig.7 Noise spectra of electrochemical potential after DC drift removal for the base metal and welded beam at 0.1 and 12 MPa, respectively

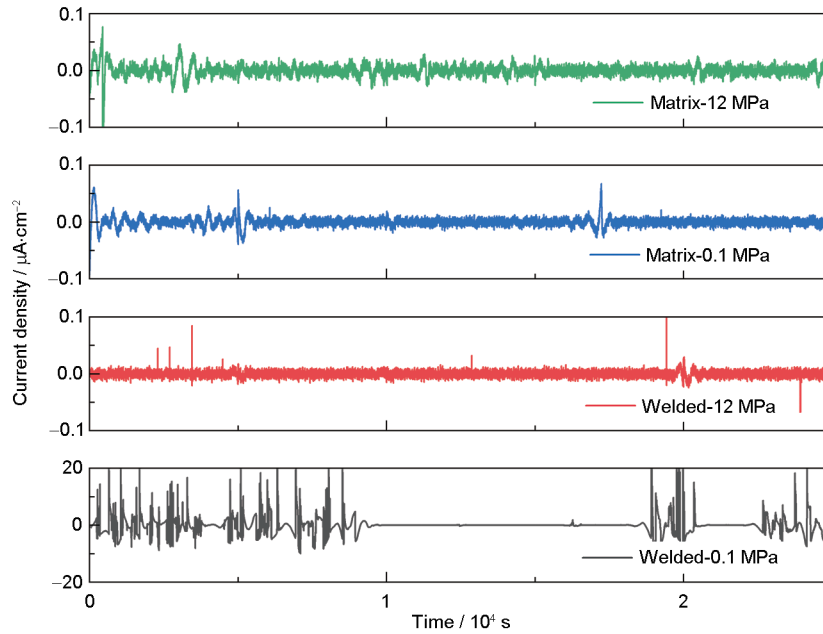


图8 母材及焊缝金属分别在0.1和12 MPa下电化学电流噪声去直流漂移后的噪声图谱

Fig.8 Noise spectra of electrochemical current after DC drift removal for the base metal and welded at 0.1 and 12 MPa, respectively

散粒噪声理论是一种用于噪声数据分析的常用手段,可有效识别材料的腐蚀模式及机制。散粒噪声理论^[33-35]有两个重要的参数:腐蚀事件发生的频率(f_n /Hz)和腐蚀事件的平均电量(q /C),可以使用式(1)和(2)算出。二者的乘积为该腐蚀体系的平均腐蚀电流密度 I_{corr} ,如式(3)所示。

$$f_n = I_{corr}/q = B^2/(\psi_E \cdot S) \quad (1)$$

$$q = \sqrt{\psi_E \times \psi_I}/B \quad (2)$$

$$I_{corr} = q \times f_n \quad (3)$$

式中, B 为Geary-Stern常数, S (m^2)为电极面积, ψ_E (V/rt-Hz)、 ψ_I (A/rt-Hz)分别为电位、电流功率谱密度的低频极限值。通常在腐蚀过程中 f_n 越小,表明试样表面发生的腐蚀事件越少,腐蚀形态则越趋于局部腐蚀;反之,则倾向于均匀腐蚀。 q 越大,说明每个腐蚀事件所放出的电量越大,越倾向于局部腐蚀;反之,则倾向于均匀腐蚀或者钝化状态^[36-39]。因此,高 f_n 、低 q 代表着均匀腐蚀,低 f_n 、高 q 代表着局部腐蚀,高 f_n 、高 q 代表着严重的非均匀的全面腐蚀,低 f_n 、低 q 代表着钝化状态^[40]。

图9所示为吉帕级海工钢母材及焊缝金属在静水压力分别为0.1和12 MPa的3.5%NaCl中的 q vs f_n 图。由图可知,在不同静水压力条件下,焊缝金属比母材具有更大的 q 值及更小的 f_n 值,这说明焊缝金属的局部腐蚀倾向更大。对于母材及焊缝金属,提高静水压力均使 q 值增大 f_n 值减小,说明提高静水压力导致母材及焊缝金属的局部腐蚀倾向

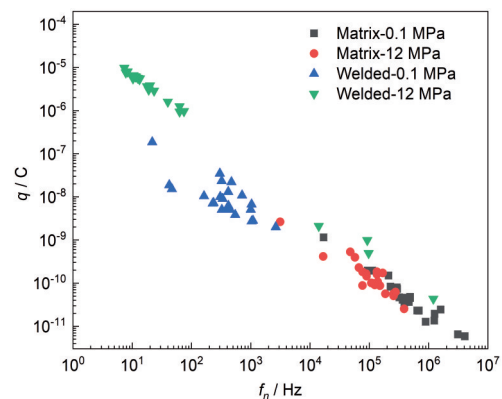


图9 吉帕级海工钢在静水压力分别为0.1和12 MPa的3.5%NaCl中的 q vs f_n 图

Fig.9 q vs f_n plots for GPA-grade offshore engineering steel in 3.5%NaCl at static hydrostatic pressures of 0.1 and 12 MPa

皆增大。

时频分析后的电化学噪声数据可以更详细地表征材料的腐蚀过程。通过区分不同电位和电流噪声信号可以将腐蚀过程细分为有着短时间尺度、高频率的活化控制;有着长时间尺度、低频率的扩散控制和有着中时间尺度和中等频率的混合控制。一般来说有着最高相对能量的时间尺度在腐蚀过程中占据主导地位。较短的时间尺度(高频率)与相对较快的过程相关,如点蚀形核、亚稳态点蚀、稳态点蚀过程等;较长的时间尺度(低频率)与相对较慢的过程相关,如气泡吸脱附、腐蚀产物脱落和扩散过程等。一般认为,点蚀形核过程总是先于其他类型的局部腐

蚀,且比腐蚀产物的扩散、脱附等过程快得多^[41]。均匀腐蚀以长时间尺度过程为主,而局部腐蚀以短时间尺度过程为主^[42-47]。

希尔伯特黄变换 (Hilbert-Huang Transform, HHT) 方法作为一种较为先进的电化学信号时频分析技术被广泛应用。HHT^[48]的核心在于经验模态分解 (EMD)。EMD 是将噪声信号 $x(t)$ 分解为 N 个固有模态函数 (IMF)。 $x(t)$ 可表示为所有 IMF 分量及一个残余趋势量 $r_N(t)$ 的总和,即:

$$x(t) = \sum_{n=1}^N c_n(t) + r_N(t) \quad (4)$$

对所有的 IMF 分量逐一进行 Hilbert 变换:

$$\tilde{c}_n(t) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{c_n(\tau)}{t - \tau} d\tau \quad (5)$$

式中, P 为 Cauchy 主值,形成的解析信号为:

$$z_n(t) = c_n(t) + i \cdot \tilde{c}_n(t) = a_n(t) e^{i\theta_n(t)} \quad (6)$$

式中 $i = \sqrt{-1}$, 瞬时幅值 $a_n(t) = \sqrt{c_n^2(t) + \tilde{c}_n^2(t)}$, 瞬时相位 $\theta_n(t) = \arctan[\tilde{c}_n(t)/c_n(t)]$, 瞬时频率 $\omega_n(t) = d\theta_n(t)/dt$ 。

忽略式(4)中的残余趋势量 $r_N(t)$, 则有:

$$x(t) = \text{Re} \left[\sum_{j=1}^n a_n(t) e^{i\int \omega_n(t) dt} \right] \quad (7)$$

式中, Re 代表复数量的实部值。至此,可以得到“幅值 $a_n(t)$ -频率 $\omega_n(t)$ -时间 t ”的三维分布图,称为

Hilbert 谱。将幅值 $a_n(t)$ 表示为频率和时间为自变量的函数 $a_n(\omega, t)$, 将其对时间进行积分, 如式(8)所示, 则可得到 Hilbert 边际谱: “ $a(\omega)$ - ω ”的二维分布图。边际谱是对每个频率值的总振幅(或能量)贡献的一种度量, 它在概率意义上表示整个数据跨度的累积振幅, 是一种类似能量分布的 PSD 谱^[49]。

$$a(\omega) = \int_0^T a(\omega, t) dt \quad (8)$$

图 10 为吉帕级海工钢母材及焊缝金属在静水压力分别为 0.1 和 12 MPa 的 3.5%NaCl 中典型 EPN 的 Hilbert 谱, 为便于与原始噪声信号比较, 将原始噪声信号的振幅归一化后绘制于图的后侧面。图 11 为吉帕级海工钢母材及焊缝金属在静水压力分别为 0.1 和 12 MPa 的 3.5%NaCl 中 Hilbert 边际谱。结合 Hilbert 谱及边际谱图可见, 母材在 0.1 MPa 下相对振幅主要集中于高频区域, 说明其表面主要发生均匀腐蚀; 而在 12 MPa 下, 相对振幅主要集中于中低频区域, 这表明其局部腐蚀倾向增大。焊缝金属在 0.1 MPa 下, 相对振幅主要分布于中低频区域, 同时出现均匀腐蚀及局部腐蚀的情况; 而在 12 MPa 下, 相对振幅进一步向低频区域移动, 这表明焊缝金属的局部腐蚀倾向进一步增大。

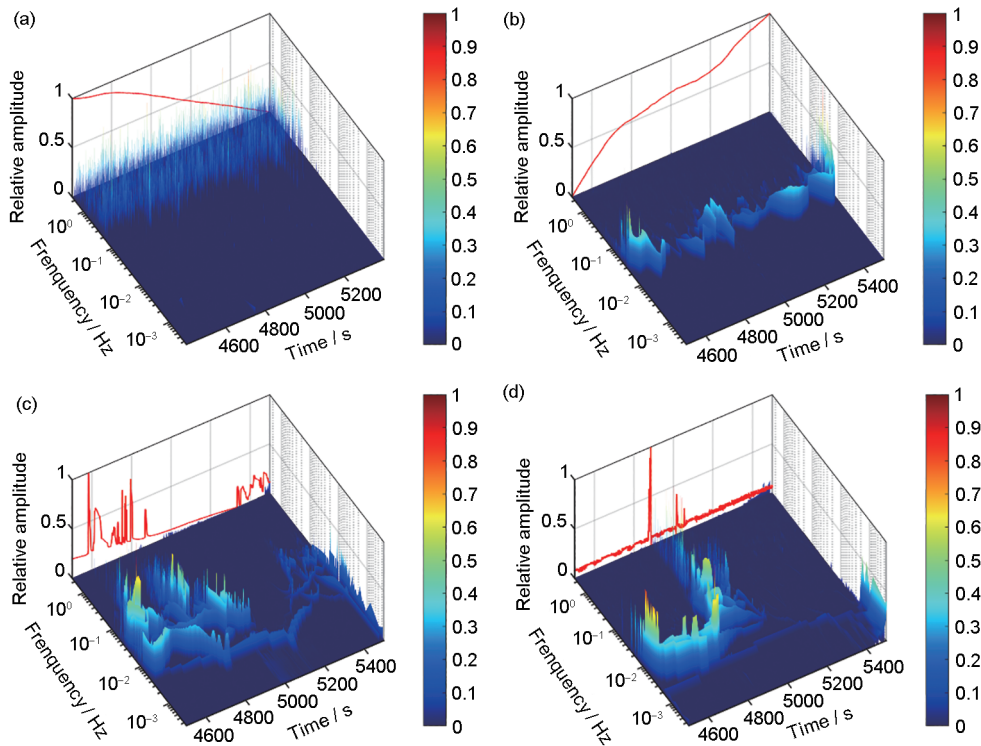


图 10 吉帕级海工钢母材及焊缝金属在静水压力分别为 0.1 和 12 MPa 的 3.5%NaCl 中典型 EPN 的 Hilbert 谱

Fig.10 Typical Hilbert spectra of electrochemical potential noise (EPN) for the base metal (a, b) and welded beam (c, d) of GPa-grade offshore engineering steel in 3.5%NaCl at static hydrostatic pressures of 0.1 MPa (a, c) and 12 MPa (b, d)

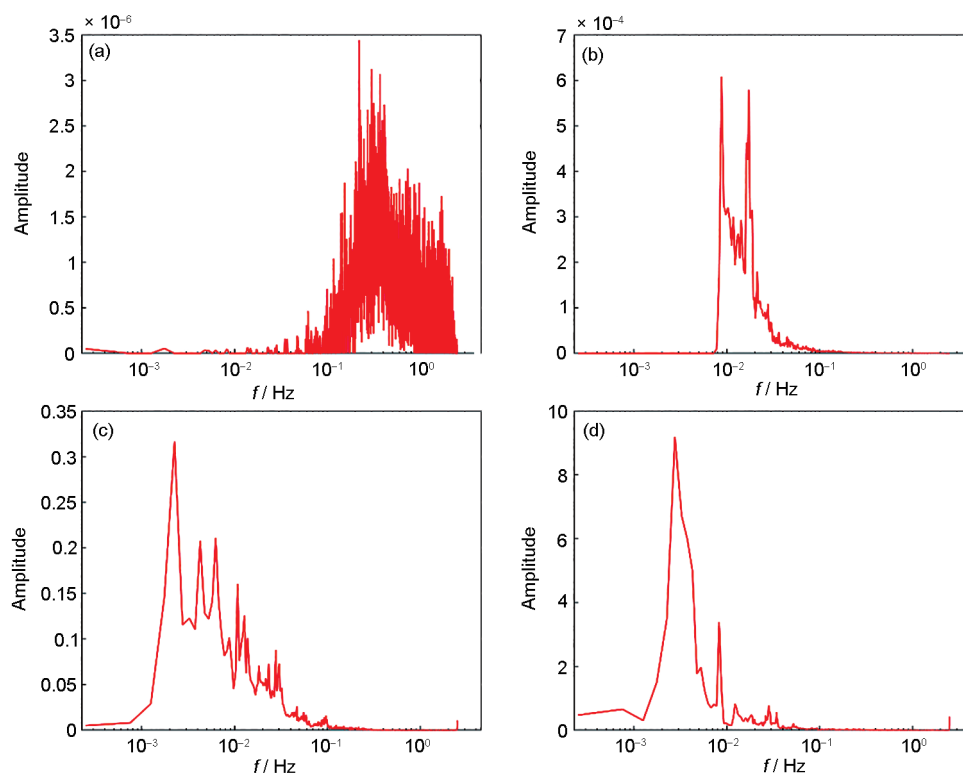


图 11 吉帕级海工钢母材及焊缝金属在静水压力分别为 0.1 和 12 MPa 的 3.5%NaCl 中 Hilbert 边际谱
 Fig.11 Hilbert marginal spectra of the base metal (a, b) and welded beam (c, d) of GPa-grade offshore engineering steel in 3.5%NaCl at static hydrostatic pressures of 0.1 MPa (a, c) and 12 MPa (b, d)

3 结论

(1) R_{LPR} 及 EIS 结果显示,在不同静水压力条件下,吉帕级海工钢母材的耐蚀性均优于焊缝金属。

(2) 极化曲线结果表明,静水压力对吉帕级海工钢母材及焊缝金属的阴极过程影响较小,但明显促进其阳极溶解过程,从而加速吉帕级海工钢母材及焊缝金属的腐蚀速率。

(3) 腐蚀表面形貌表征结果显示,提高静水压力使吉帕级海工钢母材及焊缝金属的局部腐蚀倾向均有所增大。

参考文献

- [1] Jia H G. Research on property of Zn reference sacrificial electrode and aluminium alloy anodes under deep-sea simulation [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014
(贾红刚. 模拟深海环境下锌参比电极与铝合金牺牲阳极性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014)
- [2] Sun H J. Study on the corrosion behavior of low alloy steel and cathodic protection properties of sacrificial anode in deep sea environment [D]. Shenyang: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences), 2013
(孙海静. 深海环境下低合金钢的腐蚀行为及其牺牲阳极阴极保护研究 [D]. 沈阳: 中国科学院大学(中国科学院金属研究所), 2013)
- [3] Wang J L. The manufacture of experiment equipment for simulated deep sea pressure and study on the influence of deep sea pressure on corrosion behaviors of Q235 mild steel and 316L stainless steel [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013
(王金龙. 模拟深海压力实验装置的制备以及压力对 Q235 碳钢和 316L 不锈钢腐蚀行为的影响 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013)
- [4] Yang Z X, Kan B, Li J X, et al. Hydrostatic pressure effects on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in a simulated deep-sea environment [J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2017, 42: 27446
- [5] Yang Z X, Kan B, Li J X, et al. A statistical study on the effect of hydrostatic pressure on metastable pitting corrosion of X70 pipeline steel [J]. Materials (Basel), 2017, 10: 1307
- [6] Beccaria A M, Poggi G. Influence of hydrostatic pressure on pitting of aluminium in sea water [J]. Br. Corros. J., 1985, 20: 183
- [7] Beccaria A M, Poggi G, Gingaud D, et al. Effect of hydrostatic pressure on passivating power of corrosion layers formed on 6061 T6 aluminium alloy in sea water [J]. Br. Corros. J., 1994, 29: 65
- [8] Beccaria A M, Poggi G. Influence of hydrostatic pressure and salt concentration on aluminum corrosion in NaCl solutions [J]. Corrosion, 1986, 42: 470
- [9] Beccaria A M, Poggi G. Aluminum corrosion in slightly alkaline sodium sulfate solutions at different hydrostatic pressures [J]. Corrosion, 1987, 43: 153
- [10] Beccaria A M, Ltraverso P, Poggi G, et al. Effect of hydrostatic pressure on corrosion behaviour of 5086 Al-alloy in sea water [J]. High Press. Res., 1991, 7: 347
- [11] Beccaria A M, Poggi G. Effect of some surface treatments on kinet-

- ics of aluminium corrosion in NaCl solutions at various hydrostatic pressures [J]. *Br. Corros. J.*, 1986, 21: 19
- [12] Beccaria A M, Fiordiponti P, Mattogno G. The effect of hydrostatic pressure on the corrosion of nickel in slightly alkaline solutions containing Cl^- ions [J]. *Corros. Sci.*, 1989, 29: 403
- [13] Beccaria A M, Poggi G, Arfelli M, et al. The effect of salt concentration on nickel corrosion behaviour in slightly alkaline solutions at different hydrostatic pressures [J]. *Corros. Sci.*, 1993, 34: 989
- [14] Beccaria A M, Poggi G, Castello G. Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance to localised corrosion of some stainless steels in sea water [J]. *Br. Corros. J.*, 1995, 30: 283
- [15] Zheng J Q. Research of process of pitting corrosion of stainless steels in simulated deep-sea environment [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011
(郑家青. 模拟深海环境下不锈钢点蚀性能研究 [D]. 镇江: 江苏科技大学, 2011)
- [16] Zhang C, Zhang Z W, Liu L. Degradation in pitting resistance of 316L stainless steel under hydrostatic pressure [J]. *Electrochim. Acta*, 2016, 210: 401
- [17] Wang Z Y, Cong Y, Zhang T. Effect of hydrostatic pressure on the pitting corrosion behavior of 316L stainless steel [J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9: 778
- [18] Cong Y. Effect of crevice and hydrostatic pressure on the corrosion behaviors of 316L stainless steel [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2010
(丛园. 缝隙和静水压力环境对316L不锈钢腐蚀行为的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2010)
- [19] Zhang T, Yang Y G, Shao Y W, et al. A stochastic analysis of the effect of hydrostatic pressure on the pit corrosion of Fe-20Cr alloy [J]. *Electrochim. Acta*, 2009, 54: 3915
- [20] Yang Y G, Zhang T, Shao Y W, et al. Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behaviour of Ni-Cr-Mo-V high strength steel [J]. *Corros. Sci.*, 2010, 52: 2697
- [21] Yang Y G, Zhang T, Shao Y W, et al. New understanding of the effect of hydrostatic pressure on the corrosion of Ni-Cr-Mo-V high strength steel [J]. *Corros. Sci.*, 2013, 73: 250
- [22] Wang J B. Study on corrosion of X80 pipeline steel welded joint and its mechanism [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2021
(王建保. X80管线钢焊接接头腐蚀行为及其机理研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021)
- [23] Li Y. Study on stress corrosion behavior of welded joints of marine steel in simulated marine environment [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2023
(李洋. 船用钢焊接接头在模拟海洋环境下的应力腐蚀行为研究 [D]. 镇江: 江苏科技大学, 2023)
- [24] Yin B. Study on corrosion resistance of offshore platform steel A710 welded joint [J]. *Hot Work. Technol.*, 2018, 47(3): 223
(尹波. 海洋平台用钢A710焊接接头的耐蚀性研究 [J]. 热加工工艺, 2018, 47(3): 223)
- [25] Guo H, Cheng X D, Zhang H X, et al. Corrosion behavior of welded joint of low alloy high strength steel in 3.5%NaCl solution [J]. *Hot Work. Technol.*, 2021, 50(13): 49
(郭晗, 程旭东, 张慧霞等. 低合金高强度钢焊接接头在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为 [J]. 热加工工艺, 2021, 50(13): 49)
- [26] Ma G. Corrosion behaviour research of X70 pipeline steel welded joints for deep sea [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017
(马歌. 深海用X70管线钢焊接接头耐蚀性研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017)
- [27] Ma G, Zuo X R, Hong L, et al. Investigation of corrosion behavior of welded joint of X70 pipeline steel for deep sea [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2018, 54: 527
(马歌, 左秀荣, 洪良等. 深海用X70管线钢焊接接头腐蚀行为研究 [J]. 金属学报, 2018, 54: 527)
- [28] Cao Z H, Liao K X, Li W, et al. Study on corrosion behavior of welded joints of X56 steel in seawater [J]. *Hot Work. Technol.*, 2017, 46(10): 70
(曹增辉, 廖柯熹, 李伟等. X56钢焊接接头在海水中的腐蚀行为研究 [J]. 热加工工艺, 2017, 46(10): 70)
- [29] Liu Z Y, Wan H X, Li C, et al. Comparative study on corrosion of X65 pipeline steel welded joint in simulated shallow and deep sea environment [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2014, 34: 321
(刘智勇, 万红霞, 李禅等. X65钢焊接接头在模拟浅表海水和深海环境中的腐蚀行为对比 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34: 321)
- [30] Ma R Y, Wang C G, Mu X, et al. Influence of hydrostatic pressure on corrosion behavior of ultrapure Fe [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2019, 55: 859
(马荣耀, 王长罡, 穆鑫等. 静水压力对超纯Fe腐蚀行为的影响 [J]. 金属学报, 2019, 55: 859)
- [31] Ma R Y, Zhao L, Wang C G, et al. Influence of hydrostatic pressure on the thermodynamics and kinetics of metal corrosion [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2019, 55: 281
(马荣耀, 赵林, 王长罡等. 静水压力对金属腐蚀热力学及动力学的影响 [J]. 金属学报, 2019, 55: 281)
- [32] Li L, Qiao Y X, Zhang L M, et al. Effect of surface damage induced by cavitation erosion on pitting and passive behaviors of 304L stainless steel [J]. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2023, 30: 1338
- [33] Na K H, Pyun S I. Effect of sulphate and molybdate ions on pitting corrosion of aluminium by using electrochemical noise analysis [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 596: 7
- [34] Na K H, Pyun S I. Effects of sulphate, nitrate and phosphate on pit initiation of pure aluminium in HCl-based solution [J]. *Corros. Sci.*, 2007, 49: 2663
- [35] Na K H, Pyun S I, Kim H P. Analysis of electrochemical noise obtained from pure aluminium in neutral chloride and alkaline solutions [J]. *Corros. Sci.*, 2007, 49: 220
- [36] Cottis R A, Al-Awadhi M A A, Al-Mazeedi H, et al. Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 3665
- [37] Sanchez-Amaya J M, Cottis R A, Botana F J. Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms [J]. *Corros. Sci.*, 2005, 47: 3280
- [38] Al-Mazeedi H A A, Cottis R A. A practical evaluation of electro-

- chemical noise parameters as indicators of corrosion type [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 2787
- [39] Sánchez-Amaya J M, Bethencourt M, González-Rovira L, et al. Noise resistance and shot noise parameters on the study of IGC of aluminium alloys with different heat treatments [J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 52: 6569
- [40] Zhang J. Research on crevice corrosion behaviour of 5083 and 6061 aluminum alloys [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013
(张晋. 5083 和 6061 铝合金缝隙腐蚀行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013)
- [41] Cao F H, Zhang Z, Su J X, et al. Electrochemical noise analysis of LY12-T3 in EXCO solution by discrete wavelet transform technique [J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 51: 1359
- [42] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Wavelet transform-based analysis for electrochemical noise [J]. *Electrochem. Commun.*, 1999, 1: 266
- [43] Dong Z H, Guo X P, Zheng J S, et al. Calculation of noise resistance by use of the discrete wavelets transform [J]. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3: 561
- [44] Moshrefi R, Mahjani M G, Jafarian M. Application of wavelet entropy in analysis of electrochemical noise for corrosion type identification [J]. *Electrochem. Commun.*, 2014, 48: 49
- [45] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 44: 4805
- [46] Cai C, Zhang Z, Cao F H, et al. Analysis of pitting corrosion behavior of pure Al in sodium chloride solution with the wavelet technique [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 578: 143
- [47] Homborg A M, Van Westing E P M, Tinga T, et al. Novel time - frequency characterization of electrochemical noise data in corrosion studies using Hilbert spectra [J]. *Corros. Sci.*, 2013, 66: 97
- [48] Huang N E, Shen Z, Long S R, et al. The empirical mode decomposition and the Hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis [J]. *Proc. R. Soc. London*, 1998, 454A: 903
- [49] Shi W, Dong Z H, Guo X P. Analysis of electrochemical noise by Hilbert-Huang transform and its application [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2014, 34: 138
(石维, 董泽华, 郭兴蓬. 基于 Hilbert-Huang 变换的电化学噪声解析及其应用 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34: 138)