



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103692107 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310745307. X

(22) 申请日 2013. 12. 30

(71) 申请人 钢铁研究总院

地址 100081 北京市海淀区学院南路 76 号

(72) 发明人 马成勇 肖红军 彭云 田志凌

魏金山 张晓牧 何长红 杨柏

(74) 专利代理机构 北京中安信知识产权代理事

务所(普通合伙) 11248

代理人 张小娟

(51) Int. Cl.

B23K 35/24(2006. 01)

B23K 35/362(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝

(57) 摘要

本发明公开了一种用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝。所述埋弧焊丝的化学成分按质量百分数为： $0.03 \leq C \leq 0.15\%$ ； $0.01 \leq Si \leq 0.5\%$ ； $1 \leq Mn \leq 2.5\%$ ； $0 < P \leq 0.015\%$ ； $0 < S \leq 0.02\%$ ； $0.1 \leq Ni \leq 1\%$ ； $0.01\% \leq Cu \leq 1\%$ ； $0.01 \leq Ti \leq 0.25\%$ ； $0 < Al \leq 0.1\%$ ；Mo 和 W 中的至少一种，其含量分别为 0.01-0.5%；余量为铁；同时满足 $(Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S \geq 40$ 。本发明埋弧焊丝与现有技术相比较，该埋弧焊丝的成分设计合理，施焊后焊缝在原油的腐蚀环境下具有良好的耐均匀腐蚀和耐局部腐蚀性能，有效的延长了焊缝在裸露状态下的使用寿命。

1. 一种用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝,其特征在于,所述埋弧焊丝的化学成分按质量百分数为: $0.03 \leq C \leq 0.15\%$; $0.01 \leq Si \leq 0.5\%$; $1 \leq Mn \leq 2.5\%$; $0 < P \leq 0.015\%$; $0 < S \leq 0.02\%$; $0.1 \leq Ni \leq 1\%$; $0.01\% \leq Cu \leq 1\%$; $0.01 \leq Ti \leq 0.25\%$; $0 < Al \leq 0.1\%$;Mo 和 W 中的至少一种,其含量分别为 0.01-0.5%;余量为铁;同时满足 $(Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S \geq 40$ 。

2. 如权利要求 1 所述的埋弧焊丝,其特征在于,所述埋弧焊丝的化学成分按质量百分数为: $0.04 \leq C \leq 0.1\%$; $0.16 \leq Si \leq 0.21\%$; $1.58 \leq Mn \leq 2.07\%$; $P \leq 0.01\%$; $S \leq 0.019\%$; $0.29 \leq Ni \leq 0.45\%$; $0.2\% \leq Cu \leq 0.51\%$; $0.09 \leq Ti \leq 0.12\%$; $Al \leq 0.01\%$;Mo 和 W 中的至少一种,其含量分别为 0.05-0.2%;余量为铁;同时满足 $51 \leq (Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S \leq 138$ 。

3. 如权利要求 1 所述的用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝的用途:其特征在于,采用该埋弧焊丝施焊后焊缝无需防腐处理。

一种用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝

技术领域

[0001] 本发明涉及一种埋弧焊丝,特别涉及一种用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝。

背景技术

[0002] 油船货油舱在装有原油时,货油舱内处于极其复杂而恶劣的腐蚀环境。首先,货油舱内的上甲板发生均匀腐蚀。在原油的运输过程中,货油舱内充有防爆气体(5%O₂+13%CO₂+0.01%SO₂+0.1%H₂S+bal N₂),在昼夜交替下,油船货油舱内温度及湿度发生变化,上甲板会凝结出水滴。由于货油舱内存在酸性气体,导致水滴中 pH 值比较低,这种酸水对上甲板进行腐蚀而形成铁锈,形成的铁锈会作为催化剂促进气相中 H₂S 的氧化,从而在上甲板上生成固体硫。固体硫与铁锈交替生成,由于固体 S 很脆,这种腐蚀产物很容易从上甲板剥落,堆积到货油舱的下底板。资料表明,在大型油船中以固体 S 为主的腐蚀产物高达 300 吨以上。因此,控制固体 S 生成的关键是减少催化剂的生成,即减少铁锈。

[0003] 另一方面,在货油舱的下底板发生点蚀,这在实际油船中是普遍存在的现象。经研究发现,原油中含有的盐水对下底板进行侵蚀,形成如“碗状”腐蚀坑,并且随着腐蚀的进行腐蚀坑中的 pH 下降,可达 0.8 左右,进而加速了腐蚀坑的扩展。此外,从甲板剥落的固体 S 也对点蚀起到加速的作用。因此,对于提高下底板耐点蚀性能,一方面是提高钢材的耐点蚀性能,另一方面是减少含有固体硫的腐蚀产物。焊缝作为货油舱组成的一部分同样面临着这些腐蚀问题。

[0004] 当前,油船货油舱的建造采用普通的船体钢和一般焊接材料,钢材和焊材本身耐蚀性能较差。而解决这些问题最有效的方法就是对货油舱内全面进行涂层防腐处理,但是由于涂覆面积庞大,而且每隔 10 年就需要重新涂覆,花费大量的人力和物力。因此,国内外开展了无涂覆油船货油舱耐蚀钢的研究,如 US2010000361、CN1946864、JP2003-82435、CN101389782、CN100562598 等。而现有耐蚀焊材技术思路,是通过限制 S 含量(重量百分比小于 0.01%),同时加入一定量的耐蚀合金元素(Ni、Cu 等)以提高耐蚀元素,例如 CN102744529 和 CN102672314。由于此技术需要严格限制 S 含量(S ≤ 0.01),这加大了焊丝钢冶炼、生产难度,同时增加了成本。此外,由于埋弧焊丝必须与焊剂联合使用,而焊剂是由多种矿物质组成,S 含量非常难控制,往往造成焊缝金属局部 S 含量高,这给焊缝的耐蚀性带来巨大风险。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于油轮建造的耐蚀埋弧焊丝,特别是用于油船货油舱内特殊腐蚀环境而开发的新型埋弧焊丝。

[0006] 本发明的耐蚀技术思路是在埋弧焊丝中添加一定量 Cu、Ti、W、Mo 元素,这些元素与 S 形成不溶于酸的硫化物,避免了侵蚀性硫离子的产生,提高焊缝耐蚀性,同时添加一定量的 Ni 调节腐蚀电位,避免与母材发生电偶腐蚀。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0008] 一种用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝,所述埋弧焊丝的化学成分按质量百分数为: $0.03 \leq C \leq 0.15\%$; $0.01 \leq Si \leq 0.5\%$; $1 \leq Mn \leq 2.5\%$; $0 < P \leq 0.015\%$; $0 < S \leq 0.02\%$; $0.1 \leq Ni \leq 1\%$; $0.01\% \leq Cu \leq 1\%$; $0.01 \leq Ti \leq 0.25\%$; $0 < Al \leq 0.1\%$; Mo 和 W 中的至少一种,其含量分别为 0.01-0.5%;余量为铁;同时满足 $(Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S \geq 40$ 。

[0009] 所述埋弧焊丝的化学成分按质量百分数为: $0.04 \leq C \leq 0.1\%$; $0.16 \leq Si \leq 0.21\%$; $1.58 \leq Mn \leq 2.07\%$; $P \leq 0.01\%$; $S \leq 0.019\%$; $0.29 \leq Ni \leq 0.45\%$; $0.2\% \leq Cu \leq 0.51\%$; $0.09 \leq Ti \leq 0.12\%$; $Al \leq 0.01\%$; Mo 和 W 中的至少一种,其含量分别为 0.05-0.2%;余量为铁;同时满足 $51 \leq (Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S \leq 138$ 。

[0010] 所述的用于建造油轮的耐蚀埋弧焊丝的用途:采用该埋弧焊丝施焊后焊缝无需防腐处理。

[0011] 本发明的有益效果在于:

[0012] 与现有技术相比,本发明对埋弧焊丝 S 含量限制范围放宽了 1 倍,大大降低冶炼生产难度,同时有效提高了焊缝耐蚀性能的稳定性,同时降低了埋弧焊丝成本。利用该埋弧焊丝进行焊接得到的焊缝无需经过防腐处理,即使在原油的腐蚀环境下也具有优良的耐均匀腐蚀和耐局部腐蚀性能,同时焊缝还具有良好的力学性能。

具体实施方式

[0013] 下面结合实施例,对本发明进行详细叙述。

[0014] 埋弧焊丝的化学成分(质量百分数)为: $0.03 \leq C \leq 0.15\%$; $0.01 \leq Si \leq 0.5\%$; $1 \leq Mn \leq 2.5\%$; $0 < P \leq 0.015\%$; $0 < S \leq 0.02\%$; $0.1 \leq Ni \leq 1\%$; $0.01\% \leq Cu \leq 1\%$; $0.01 \leq Ti \leq 0.25\%$; $0 < Al \leq 0.1\%$; Mo 和 W 中的至少一种,其含量分别为 0.01-0.5%;余量为铁;同时 $(Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S \geq 40$ 。

[0015] 在根据本发明实施例的用于建造油船货油舱的埋弧焊丝中,C 是固溶强化元素,可以有效地提高焊缝强度。为了达到所需要的强度,碳含量应大于 0.03%,但是 C 含量过高时会导致焊缝裂纹倾向增加,从而韧性降低,因此 C 含量不超过 0.15%。

[0016] Si 可以提高焊缝金属的强度,同时在酸性环境下, Si 可以提高焊缝的耐腐蚀性。另一方面, Si 含量过高时会降低焊缝的韧性。同时考虑到熔剂会向焊缝过渡一定量的 Si,因此,埋弧焊丝中 Si 含量为:0.01-0.5%。

[0017] Mn 是本埋弧焊丝成分中主要强化元素之一,同时又是脱氧元素,所以 Mn 含量应大于等于 1%,同时 Mn 含量超过 2.5% 后焊缝金属的韧性会降低。因此埋弧焊丝中 Mn 含量为 1-2.5%。

[0018] P、S 是杂质元素,会降低焊缝的韧性,原则上含量越低越好,但 P、S 太低会增加制造成本。因此,P 和 S 应分别满足: $0 < P \leq 0.015\%$, $0 < S \leq 0.02\%$ 。

[0019] Ni 是有效提高焊缝韧性的元素,也是提高焊缝耐蚀性的合金元素之一。Ni 可在润湿硫化氢环境下形成硫化物而改善锈层,从而提高耐蚀性。其含量超过 0.1% 后,提高韧性和耐腐蚀性的效果能明显显示出来。但是 Ni 会增加成本,其含量应低于 1%。因此 Ni 含量为 0.1-1%

[0020] Cu 是该埋弧焊丝中主要提高焊缝耐蚀性的合金元素之一。Cu 提高焊缝抵抗在干湿反复环境下酸性水引起的均匀腐蚀,并且在存在硫化氢的情况下,通过形成难溶性的硫

化物(Cu₂S)改善锈层而提高耐均匀腐蚀性和耐点蚀性,进而还可在存在固体S的情况下抑制点蚀产生。此外,还能抑制固体S生成。为了充分发挥其耐蚀性,Cu含量应大于0.1%。但是Cu含量过高会提高产生热裂纹的敏感性,因此,Cu含量应小于1%。因此,Cu含量应为0.1-1%。

[0021] Ti为有效脱氧的元素,同时Ti和S可以形成TiS而抑制易成为腐蚀起点的MnS的生成,从而提高焊缝耐均匀腐蚀性和耐点蚀性。但是Ti含量过高会降低焊缝的低温韧性。因此,本发明埋弧焊丝Ti含量为0.01-0.25%。

[0022] Al为脱氧元素,同时还具有抑制固体硫生成的效果,但是Al含量过高会降低焊缝低温韧性,因此,Al含量应小于0.1%。

[0023] 用于建造油船货油舱的埋弧焊丝的化学成分(质量分数)中还含有Mo和W中的至少一种,其含量分别为0.01-0.5%。

[0024] 具体地讲,Mo和W作用基本相似,一方面Mo、W与S形成难溶于酸水的硫化物(MoS₂和WS₂),避免了侵蚀性硫离子的产生,进而提高耐蚀性。另一方面可以阻止氯离子对基体的侵蚀,从而提高焊缝的耐均匀腐蚀性和耐点蚀性。为了发挥其作用,埋弧焊丝成分中Mo或W的含量应大于0.01%。但是Mo或W的含量过大会引起韧性降低,所以Mo或W的含量不应大于0.5%。因此,Mo和/或W在埋弧焊丝中含量分别为0.01-0.5%。

[0025] Cu、Ti、Mo和W可与S形成难溶于酸水的硫化物。为了避免侵蚀性S硫离子的形成,提高焊缝耐蚀性,要求 $(Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S \geq 40$ 。

[0026] 为了详细说明根据本发明实施例的埋弧焊丝的性能,按照上述设计的油船货油舱用埋弧焊丝的成分进行加工,共制备了7个根据本发明实施例的埋弧焊丝及2个比较例(见表1)。

[0027] 表1埋弧焊丝的化学成分(质量百分数,%)

[0028]

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Ti	Al	W	Mo	$(Cu+2Ti+4Mo+4W)/2S$
比较例1	0.11	0.23	2.13	0.011	0.01	--	--	0.11	0.01	--	--	11
比较例2	0.09	0.19	1.96	0.018	0.007	--	0.26	0.08	0.01	--	--	30
实施例1	0.09	0.16	1.91	0.009	0.01	0.35	0.33	0.09	0.01	0.05	0.08	52
实施例2	0.04	0.2	2.07	0.006	0.019	0.45	0.51	0.12	0.001	0.15	0.17	53
实施例3	0.07	0.18	1.89	0.008	0.01	0.41	0.49	0.10	0.01	--	0.1	55
实施例4	0.09	0.2	2.01	0.007	0.003	0.39	0.35	0.10	0.01	--	0.07	138
实施例5	0.08	0.16	1.86	0.007	0.013	0.29	0.49	0.12	0.01	0.15	--	51
实施例6	0.09	0.18	1.86	0.01	0.009	0.37	0.53	0.12	0.01	0.08	0.05	72
实施例7	0.1	0.21	1.58	0.0012	0.007	0.35	0.2	0.10	0.01	--	0.2	86

[0029] 本发明实施例和比较例的制备方法如下:

[0030] (1)按照试验要求进行配料(如表1),采用电炉进行冶炼;

[0031] (2)在1050℃进行轧制,埋弧焊丝的拉拔或镀铜均为现有技术的加工方法,最终获得尺寸为Φ4.0mm的镀铜或不镀铜埋弧焊丝。

[0032] 焊接接头试验及力学性能测试

[0033] 对本发明中的实施例和对比例进行焊接接头试验,其中焊剂为 SJ101 焊剂,钢板采用油船货油舱用耐蚀钢板,钢板的化学成分(质量百分数)为 :C0.09%、Si0.36%、Mn1.18%,还含有适量的 Ni、Cu 以及不可避免的 P、S 等杂质元素,余量为 Fe。接头力学性能如表 2 所示。

[0034] 表 2 接头的基本力学性能

[0035]

	$R_{P0.2}/\text{Mpa}$	R_m/Mpa	A/%	$A_{K-20^\circ\text{C}}/\text{J}$
比较例 1	485	570	26	170
比较例 2	475	580	27	186
实施例 1	490	585	26	194
实施例 2	500	595	26	162
实施例 3	470	565	27	208
实施例 4	520	605	27	181
实施例 5	460	570	26	173
实施例 6	510	605	27	178
实施例 7	470	585	26	226

[0036]

[0037] 其中, $R_{P0.2}$ (Mpa) 表示规定非比例延伸强度, R_m (Mpa) 表示抗拉强度, A (%) 表示断后伸长率, $A_{K-20^\circ\text{C}}$ (J) 表示冲击功。

[0038] 从表 2 中可以看出根据本发明实施例埋弧焊丝与对比例焊丝同样具备良好的基本力学性能。

[0039] 此外,为了说明埋弧焊丝的耐腐蚀性能,还进行了模拟油船货油舱下底板的腐蚀试验和模拟油船货油舱上甲板的腐蚀试验。腐蚀试验参照国际海事组织 DE53 次会议提出的方法进行。

[0040] 模拟油船货油舱下底板的腐蚀试验

[0041] 从上述焊接接头试验的接头中各截取 5 个平行试样进行平行试验,长度为 60mm,宽度为 25mm,厚度为 5mm。试样表面首先用磨床磨平,而后再用 600 号砂纸进行磨光。腐蚀液为 10%NaCl 水溶液,pH=0.85,温度为 30℃,试样浸渍时间为 168 小时。最后测定母材、热影响区及焊缝的最大腐蚀深度,并折合成年腐蚀速率(mm/年)。油船货油舱下底板接头腐蚀结果如表 3 所示。

[0042] 其中,对比例焊丝焊缝的腐蚀速率明显高于钢板的腐蚀速率,焊缝与母材不匹配。采用本发明实施例埋弧焊丝进行焊接,母材与焊缝腐蚀速率相当,匹配合理。此外,采用对

比例焊丝焊缝表面产生尺寸较大的点蚀坑,深度高达 2.1mm 测量点焊缝表面蚀坑。而采用本发明实施例焊丝焊缝表面未发现点蚀坑。

[0043] 模拟油船货油舱上甲板的腐蚀试验

[0044] 从上述焊接接头试验的接头中各截取 5 个平行试样进行平行试验,试样长度为 60mm,宽度为 25mm,厚度为 5mm。试样表面首先用磨床磨平,而后再用 600 号砂纸进行磨光。模拟气体成分为 4%O₂、13%CO₂、0.01%SO₂、0.05%H₂S、bal N₂。开始气体流量为 100mL/min,24 小时以后气体流量为 20mL/min。试样被周期性加热,24 小时为一周期。一个周期内试样在温度 50℃时维持 20 小时,在温度 25℃时保持 3 小时,两温度的调节时间为 1 小时。此外,当试样温度为 50℃时蒸馏水温度不超过 36℃。试验共进行 98 天。油船货油舱上甲板接头腐蚀结果如表 3 所示。

[0045] 从表 3 可以看出,对比例试样采用传统埋弧焊丝进行焊接,焊缝的腐蚀速率明显高于钢板的腐蚀速率。根据本发明实施例的 3M-9M 试样采用本发明埋弧焊丝进行焊接,母材与焊缝腐蚀速率相当,匹配合理。

[0046] 表 3 接头腐蚀结果

	下底板腐蚀试验 mm/年			上甲板腐蚀试验 mm/年		
	母材	热影响区	焊缝	母材	热影响区	焊缝
比较例 1	0.53	0.54	1.71	0.045	0.045	0.136
比较例 2	0.55	0.58	1.21	0.046	0.047	0.12
实施例 1	0.56	0.57	0.56	0.045	0.046	0.045
实施例 2	0.54	0.56	0.54	0.044	0.046	0.045
实施例 3	0.53	0.55	0.58	0.041	0.043	0.043
实施例 4	0.57	0.58	0.55	0.043	0.044	0.043
实施例 5	0.54	0.55	0.54	0.046	0.047	0.046
实施例 6	0.54	0.56	0.54	0.045	0.046	0.044
实施例 7	0.55	0.55	0.56	0.046	0.046	0.045

[0047] 由此可知,根据本发明实施例的埋弧焊丝与现有技术相比较,成分设计合理,施焊后焊缝无需防腐处理就具有良好的耐均匀腐蚀和耐点蚀性能,提高了油船整体的耐腐蚀性。此外,焊缝具有良好的力学性能。