

碳钢及低合金钢在厦门海域实海暴露腐蚀规律研究

陈翔峰^{1,2}, 穆振军², 许春生², 任润桃^{1,2}, 黄婷^{1,2}, 姚敬华^{1,2}

(1. 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266071;
2. 中船重工七二五研究所厦门分部, 福建 厦门 361101)

摘要: 通过Q235碳钢及921低合金钢两种典型钢在厦门海域实海暴露试验,总结了2种材料在厦门海域全浸区、潮差区及飞溅区的腐蚀规律,并对其长周期腐蚀行为做了预测。

关键词: 碳钢; 低合金钢; 实海暴露

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)06-0021-04

Corrosion of Carbon Steel and Low-alloy Steel Exposure in Xiamen Natural Seawater

CHEN Xiang-feng^{1,2}, MU Zhen-jun², XU Chun-sheng², REN Run-tao^{1,2}, HUANG Ting^{1,2}, YAO Jing-hua^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Qingdao 266071, China;
2. Xiamen Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361101, China)

Abstract: 2 kinds of typical carbon steel and low alloy steel were exposed in 3 zones of seawater at Xiamen for 8 a. The regulations of corrosion of two kinds of material in immersion zone, mean-tide zone and splash zone were summarized, and the long-term corrosion behavior was also predicted.

Key words: carbon steel; low-alloy steel; seawater exposure

碳钢和低合金钢由于价格低、强度高、加工性能好,成为船舶及海洋工程广泛应用的材料。研究其腐蚀数据和耐海水腐蚀性已经成为世界各国基本的腐蚀数据搜集工作,各种低合金钢在海洋环境下的腐蚀数据已有很多报道。由于在海洋环境中,不同成分的钢腐蚀动力学控制因素可能随锈层结构的变化发生变化^[1-3],长周期的腐蚀行为与短周期的腐蚀行为可能不同^[4],钢在海洋不同腐蚀区域的腐蚀机理

和腐蚀行为也会因环境不同而异。Q235和921钢是我国大量应用的钢材,随着我国船舶行业的发展,研究其在海洋环境中的腐蚀规律和长周期的耐腐蚀特性^[5],对科学评估Q235与921钢在自然环境中的服役性能具有重要的意义。通过分析Q235碳钢及921低合金钢在厦门海域实海暴露1,2,4,8 a试验的腐蚀数据,探讨这两种常用钢在该典型海域的腐蚀规律,并对其长周期腐蚀行为进行了预测。

收稿日期: 2012-09-10

作者简介: 陈翔峰(1978—),男,福建人,硕士,工程师,研究方向为海洋腐蚀。

1 试验

1.1 试验材料

试验用材料选择典型的Q235钢和921低合金钢

(材料化学成分见表1),试样尺寸为100 mm × 200 mm,厚度3~8 mm。所有试样表面用汽油、金属清洗剂除油,再用清水冲洗,蒸馏水清洗,无水乙醇浸泡脱水,吹干。下样前在精度0.01 g的天平上称量,用游标卡尺测量各样品尺寸,精确到0.02 mm。

试验在厦门海域的全浸区、潮差区和飞溅区同

表1 试验材料化学成分及其质量分数

Table 1 Chemical compositions of tested metallic material

材料	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Mo
Q235	0.20	0.55	0.009	0.015	0.26	—	—	—
921	0.11	0.44	0.030	0.022	0.18	0.97	2.68	0.23

时进行,试验周期为1,2,4,8 a。

1.2 试验方法

根据GB/T 5776—2007及GB/T 6384—1986,将到期试样取出观察并记录海洋生物附着和腐蚀产物特征。除去海洋生物和疏松的腐蚀产物,用水冲洗并进行酸洗处理,去除表面的腐蚀产物。后处理的试样在干燥器中静置24 h后,采用失重(质量损失)法及局部腐蚀测量方法来分析材料的腐蚀情况,通过计算得出年均腐蚀速率和平均点蚀深度数据。

1.3 试验环境

厦门海域的环境见表2。

2 结果与讨论

2.1 试验情况

经1 a试验后,两种试样上约70%的表面附着了污损生物,主要为藤壶和牡蛎,其他部分被锈蚀所覆盖;随着试验时间的增长,暴露8 a后,试样表面有大小不同的锈包,在锈包周围及其他表面长满了海洋生物,主要有藤壶、牡蛎,还有少量贻贝等。去除污损生物后,在钢表面未发现明显的局部腐蚀,这表明生物污损对试样的局部腐蚀影响不大。在大、小红棕色锈包下面,产生了不同程度的点蚀、斑蚀或溃疡

表2 厦门海域海水环境参数

Table 2 Main seawater environmental factors of XM sea area

环境参数	水温/℃	盐度/%	溶解氧/(mg·L ⁻¹)	pH	流速/(cm·s ⁻¹)	气温/℃	相对湿度/%
平均值	21.5	2.71	6.8	8.1	35	22	74

腐蚀等局部腐蚀。

2.2 结果与分析

2种钢在厦门海域暴露8 a后的腐蚀速率如图1、图2所示。Q235在全浸区及潮差区的平均腐蚀速率随暴露时间的延长而下降,其中潮差区下降较快,全浸区较慢,在2 a时出现腐蚀速率“逆转”现象,并且都在4 a后趋于平缓;921钢在厦门海域3个区带的

腐蚀速率都随暴露时间的延长而下降,其中潮差区下降最快,全浸区次之,在4 a后出现腐蚀速率“逆转”现象。造成这种结果可能是因为以下原因:1)初期时,由于钢在潮差区处于干湿交替的特殊环境,氧供应量充足,促使钢表面上的去极化加强,所以初期钢在潮差区腐蚀较为严重;2)钢在海洋环境中随着暴露时间的延长,钢表面的锈层增厚较多,阻碍了氧向钢表面扩散;3)生物污损面积增大和增厚,以致于

全面覆盖表面,阻碍氧向钢表面扩散,同时生物呼吸作用会减少钢表面氧的含量。随着暴露时间的延长,钢表面氧含量逐年减少,减弱了钢表面阴极上氧的去极化作用,从而大大减轻钢在潮差区的腐蚀,出现了“逆转”现象。

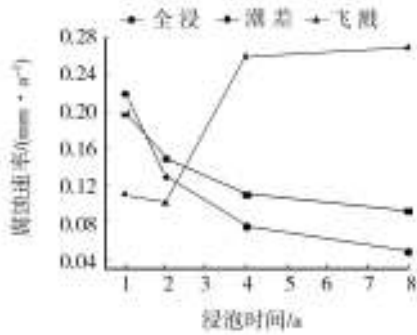


图1 Q235平均腐蚀速率与时间关系

Fig. 1 Relation between average corrosion rate and exposure time for Q235

值得注意的是, Q235在飞溅区的腐蚀速率2 a后出现较大幅度的增长,而921钢明显没有这种现象。这可以从锈层的特征以及环境因素通过锈层所起的作用来分析。碳钢的锈层结构疏松,利于表层液膜的保存,形成电化学腐蚀中离子的转移。在暴露了1~2 a时,很薄的锈层加上雨水冲刷,使湿状态下的电解液膜导电性和腐蚀性较弱,而且厦门的日

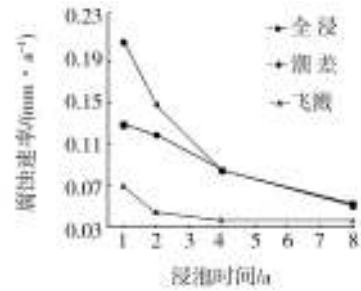


图2 921钢平均腐蚀速率与时间关系

Fig. 2 Relation between average corrosion rate and exposure time for 921

照时数较高,经常使液膜蒸发,锈层干燥,所以腐蚀不易进行。随着暴露时间延长,锈层生长到一定厚度时,雨水不易冲透锈层,日照也受到锈层屏蔽。海浪的飞溅加上厦门的湿热环境使其不易干燥,为腐蚀的进行提供了必须的湿润状态,使腐蚀速率急剧上升。然而921钢全然不同,由于其含有Cr, Ni,在飞溅区的初期,生成的锈层虽然也较薄但却致密,与基体的粘附性强,所以一开始其腐蚀速率就较大;随着锈层的增厚,阻碍了氧向钢表面扩散,所以腐蚀速率逐渐下降。

从图1、图2也可以看出,两种钢的平均腐蚀速率相差并不大(飞溅除外),但对于局部腐蚀而言(见表3),其平均局部腐蚀和最大腐蚀深度的差异却相

表3 Q235及921钢点蚀深度

Table 3 The pitting corrosion depth of Q235 and 921 steel in XM

暴露时间 / a	mm											
	全浸		潮差		飞溅		全浸		潮差		飞溅	
	Q235	921	Q235	921	Q235	921	Q235	921	Q235	921	Q235	921
1	0.65	1.06	0.43	0.60	0.44	0.58	0.44	0.51	0.41	0.89	0.14	0.20
2	1.21	2.44	0.80	1.10	0.72	1.06	0.61	0.98	1.12	1.36	0.24	0.39
4	1.41	2.35	0.98	1.51	0.60	1.03	0.61	0.82	0.96	1.11	0.37	0.55
8	1.25	3.03	1.12	1.36	0.66	0.99	0.70	1.00	1.84	2.43	0.45	0.58

当大。从表3可以看出,潮差区921钢的局部腐蚀和Q235相当,但在全浸区和飞溅区,921钢的局部腐蚀比Q235要小得多。这是由于921钢中Cr的存在,使921钢锈层中出现Cr³⁺。Cr³⁺的掺杂使锈层与基体的粘附性较碳钢要好得多,并随时间的延长,锈层不断变厚,从而在锈层与基体界面形成了合适的缺氧状

态,这时氧的去极化反应减弱,腐蚀减缓;同时由于921钢中Ni锈层的富集,可缓解蚀坑内pH值的下降,对局部腐蚀起着均匀化作用;Mo可在蚀坑内形成难溶性盐沉淀,使局部腐蚀部位得到一定程度的修补,从而改善局部腐蚀性能。这种局部腐蚀差异有时可以相当大,达到5倍以上,从而认为局部腐蚀

深度相对于平均腐蚀速率,对评价碳钢和低合金钢在海洋环境中的耐蚀性更为重要。

由以上分析可以看出,921钢在飞溅区和全浸区耐蚀性能优于Q235,在潮差区两种钢材的耐蚀性能相当。

2.3 腐蚀模型与预测^[6]

采用Matlab软件,对以上腐蚀数据进行拟合、回归分析,发现两种材料的腐蚀发展遵循幂函数规律(Q235飞溅区除外),见式(1)。

$$A=Ct^n \quad (1)$$

式中:A为腐蚀速率,mm/a;t为暴露时间,a;C和n为常数。

建立了Q235及921钢的腐蚀规律数学模型,各合金的腐蚀速率与时间关系、相应的置信度见表4。根据所建立的关系式外推,两种钢材在厦门试验站3个区的腐蚀条件下第16年的腐蚀速率预测见表4。

表4 Q235及921钢腐蚀速率与时间关系

Table 4 Relation between average corrosion rate and exposure time for Q235 and 921 steel

材质	腐蚀规律	置信度	第16年腐蚀速率预测/(mm·a ⁻¹)
Q235(全浸)	$A=0.1986t^{-0.396}$	0.993	0.07
Q235(潮差)	$A=0.2197t^{-0.752}$	1.000	0.03
921钢(全浸)	$A=0.1375t^{-0.366}$	0.903	0.05
921钢(潮差)	$A=0.2146t^{-0.635}$	0.986	0.04
921钢(飞溅)	$A=0.0661t^{-0.358}$	0.867	0.02

3 结论

1) Q235碳钢在厦门海域海洋环境的全浸区和潮差区,其腐蚀速率随暴露时间增加而降低,潮差区下降速度较快,全浸区下较慢,在第2年就出现“逆转”现象;飞溅区的腐蚀速率在2a后快速增大。

2) 921合金钢在厦门海域海洋环境中,其腐蚀速率随暴露时间增加而降低,潮差区下降速度较快,全浸区下降较慢,并在4a后出现腐蚀速率“逆转”现象;飞溅区的腐蚀速率最小。

3) 局部腐蚀深度相对于平均腐蚀速率,在评价碳钢和低合金钢在海洋环境耐蚀性过程中更为重要。

4) 921合金钢在飞溅区和全浸区耐蚀性能优于Q235,在潮差区两种钢材的耐蚀性能相当。

5) 对腐蚀数据回归处理,发现两种钢材的腐蚀符合幂函数规律(Q235飞溅区除外),并对第16年的腐蚀情况做了预测。

参考文献:

- [1] LARRABEE C P, COBURN S K. The Atmospheric Corrosion of Steels as Influenced by Changes in Chemical Composition [C]// Proc 1st Int Cong Met Corros. London: Butterworth-Hinemann, 1962: 276.
- [2] KUCERA Knotkova D, GULLMAN J, HOLLER P. Corrosion of Structural Metals in Atmospheres with Different Corrosivity at 8 Years Exposure in Sweden and Czechoslovakia [C]// Oxford and IDH. Proc 10th Int Cong Met Corros, Madras, 1987: 167. (余不详)
- [3] SHASTRY, FRIEL J J, TOWNSEND H E. Sixteen-year Corrosion Performance of Weathering Steels in Marine, Rural and Industrial Environments [C]// Degradation of Metals in the Atmosphere. West Conshohocken: ASTM, 1988: 5.
- [4] 刘大扬. 3种船用钢在南海海洋环境中8年的腐蚀行为 [J]. 材料开发与应用, 1999, 14(5): 1—3.
- [5] 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.
- [6] 韩逢庆, 李红梅, 纪钢. 常用材料腐蚀数据的三种预测方法对比研究 [J]. 表面技术, 2001, 30(5): 60—63.