

10CrNi3MoV 船用钢港口环境 腐蚀行为对比研究

范林¹, 丁康康¹, 王锐², 郭为民¹, 侯健¹, 蔺存国¹

(1. 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 266237;
2. 中国人民解放军 91922 部队, 海南 三亚 572018)

摘要: **目的** 对比研究 10CrNi3MoV 船用钢在我国黄海、东海和南海海域具有代表性的港口海水环境中的腐蚀行为。**方法** 在青岛、舟山和三亚港口进行 10CrNi3MoV 船用钢的实海暴露实验, 通过腐蚀形貌观察、腐蚀速率和点蚀深度测量, 结合各海域环境因素的监测和腐蚀产物成分的 XRD 分析, 研究材料暴露 0.5 a 的腐蚀规律和腐蚀机制。**结果** 10CrNi3MoV 钢在青岛港口主要发生均匀腐蚀, 在舟山和三亚港口以点蚀为主要腐蚀形式。10CrNi3MoV 钢腐蚀速率受温度、盐度、溶氧量和泥沙冲刷综合作用的影响, 随港口纬度的降低, 材料腐蚀速率增大。附着海生物是影响 10CrNi3MoV 钢点蚀的重要因素, 材料在附着率高的三亚和舟山港口具有更高的点蚀深度。**结论** 附着区与非附着区形成的电偶效应使阴阳极反应界面分离, 具有保护性的 α -FeOOH 的阴极去极化加快了附着海生物闭塞区的阳极溶解。

关键词: 低合金钢; 海水环境; 腐蚀; 海生物污损; 腐蚀产物

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.003

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0014-06

Comparison on Marine Corrosion Behavior of 10CrNi3MoV Steel in Typical Harbors of China

FAN Lin¹, DING Kang-kang¹, WANG Rui², GUO Wei-min¹, HOU Jian¹, LIN Cun-guo¹

(1. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China; 2. Unit 91922, PLA, Sanya 572018, China)

ABSTRACT: Objective To comparatively research corrosion behaviors of 10CrNi3MoV low alloy steel in the marine environment of typical harbors of the Huanghai Sea, the East China Sea and the South China Sea. **Methods** The field corrosion tests of 10CrNi3MoV low alloy steel were performed in the harbor seawater of Qingdao, Zhoushan and Sanya. The observation of the corrosion morphology and the measurement of the corrosion rate and pitting depth were conducted. Combined with the monitoring of the marine environment factors and the XRD results of the corrosion product, the corrosion mechanism of 10CrNi3MoV steel was discussed. **Results** 10CrNi3MoV steel experienced mainly general corrosion in the Qingdao harbor, while pitting was the major corrosion form in Zhoushan and Sanya. The corrosion rate of the steel was influenced under the mixed effect of seawater temperature, salinity, dissolved oxygen concentration and sediment erosion. With the decrease of the harbor latitude, the corrosion rate of the steel increased. The attached fouling organism was a key factor that affected the pitting

收稿日期: 2018-10-24; 修订日期: 2019-03-14

基金项目: 科工局技术基础科研项目 (JSHS2016207B004)

作者简介: 范林 (1982—), 男, 山东人, 博士, 高工, 主要研究方向为腐蚀与防护。

通讯作者: 蔺存国 (1973—), 男, 山东人, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋工程技术。

behavior of the steel. The steel had higher pitting depth in the harbor of Zhoushan and Sanya where the adhesion rate of the fouling organism was high. **Conclusion** The galvanic couple effect formed between the adhesion region and the non-attached region caused the separation of the interface between the cathodic and anodic reaction. The anodic dissolution in the occluded area beneath the attached organism is accelerated by the cathodic depolarization of the protective α -FeOOH product.

KEY WORDS: low alloy steel; marine environment; corrosion; biofouling; corrosion product

随着船舶航程的不断增加, 航行时间不断延长, 跨海域作业频率不断提高, 船舶所面临的运行环境越来越苛刻, 腐蚀和海生物污损的危害越发显著。海洋环境的腐蚀和海生物污损不仅增加了船用钢材料的消耗和维护成本, 由此造成船舶的安全风险甚至报废更是不容小觑^[1]。我国拥有广阔的海域面积, 跨越温带、亚热带和热带近 42 个纬度。各海域环境差异巨大, 对船用钢腐蚀行为和机制的影响极为复杂。因此, 系统掌握各典型海域环境下船用钢的腐蚀行为及其与海水环境因素的关系, 是优化材料成分和结构、合理设计防腐措施、提升材料跨海域服役能力的关键。

海水环境因素是材料发生腐蚀的必要条件, 因为腐蚀是材料受环境作用的结果。材料在海水中的腐蚀行为和规律也必将因环境因素而存在较大差异^[2]。温度的变化是影响 1 年以下短周期暴露实验中钢腐蚀速率的重要因素^[3]。溶解氧含量主要通过影响阴极去极化过程而对钢的腐蚀性起作用, 但其穿过扩散层到达阴极表面的能力决定于盐度和温度^[4]。盐度的变化对可钝化金属的腐蚀影响尤为显著, 随盐度的增加, 电荷转移电阻和膜层电阻明显降低, 致使腐蚀速率增大^[5]。pH 值升高, 容易形成钙镁沉积层, 对于减缓阴极去极化, 抑制金属的腐蚀是有利的^[6]。海生物的附着会导致金属局部腐蚀敏感性增加, 发生缝隙腐蚀和点蚀, 闭塞区的自催化效应引起蚀坑附近溶液酸化, 进一步加速腐蚀^[7]。腐蚀产物往往是环境因素作用下材料腐蚀历程和耐蚀性能的反应, 因此对其形貌和成分的分析有助于追溯材料腐蚀规律和机制^[8]。

文中分别在青岛、舟山和三亚选择了具有代表性的港口, 进行了 10CrNi3MoV 船用钢的实海暴露实验, 同时对各港口的海水环境因素进行了监测。通过对 10CrNi3MoV 船用钢腐蚀行为的对比研究, 探讨了各港口环境下材料的腐蚀规律和腐蚀机制。

1 实验方法

实验材料取自中国船舶重工集团公司第七二五研究所生产的 10CrNi3MoV 船用钢板。其化学成分 (质量分数) 为: C 0.07%~0.14%, Si 0.17%~0.37%, Mn 0.30%~0.60%, Ni 2.60%~3.00%, Cr 0.90%~1.20%, Mo 0.20%~0.27%, V 0.04%~0.10%, Fe 余量。材料经机加工成 200 mm×100 mm×4 mm 的标准板试样, 试样两端开固定孔。实验前, 试样表面用 SiO₂ 砂纸逐级打磨至 1000[#], 再用乙醇除油, 去离子水清

洗, 吹干后, 在干燥器中静置 48 h 至恒重, 称量试样质量, 精确至 1 mg。

分别在青岛、舟山和三亚选择具有代表性的港口进行海水全浸区暴露实验, 实验周期为 0.5 a (3 月—9 月)。同时, 采用 Anderaa Seaguard RCM SW 型海水多因素参数测试设备进行海水温度、盐度、pH 和溶氧量的监测, 采样间隔为 15 min, 连续监测 0.5 a。

试样回收后, 观察腐蚀产物宏观形貌。采用 Bruker AXS 公司 D8Advance X 射线衍射仪对腐蚀产物进行 XRD 分析, CuK α 线, 管压为 40 kV, 管流为 30 mA, 扫描速度为 4 (°)/min, 扫描范围为 5°~89°。将试样置于新配制的 3.5% (质量分数) 六次甲基四胺+50%盐酸除锈液中, 在 25 °C 下超声波清洗 1 min, 以去除表面腐蚀产物, 再经清洗吹干、静置恒重后称量。观察试样表面的宏观腐蚀形貌, 用 KH8700 数字视频显微镜观察微观腐蚀形貌, 并测量最大点蚀深度和平均点蚀深度。采用式 (1) 计算试样的腐蚀速率 D 。

$$D = \frac{\Delta W}{st\rho} \quad (1)$$

式中: ΔW 为腐蚀质量损失; s 为暴露表面积; t 为实验时间; ρ 为试样密度。

2 实验结果

2.1 宏观腐蚀形貌观察

10CrNi3MoV 钢在青岛、舟山和三亚港口海水中浸泡 0.5 a 后的腐蚀产物层宏观形貌如图 1 所示。试样在三个港口海水中受到不同程度的腐蚀和海生物附着。青岛港口试样表面覆盖少量橙黄色腐蚀产物, 基底产物为黑褐色, 与基体结合较牢固, 试样表面仅可见少量海生物附着, 主要有牡蛎和海鞘。舟山港口试样被灰白色脆性腐蚀产物层包裹, 腐蚀产物中含有大量泥沙, 疏松易脱落, 海生物附着量较青岛港口高, 主要为草苔虫和海藻。三亚港口试样海生物附着严重, 多为藤壶和牡蛎, 基底腐蚀产物呈红褐色, 但与试样基体结合不牢。

由去除腐蚀产物后试样的宏观腐蚀形貌 (见图 2) 可见, 青岛港口试样以均匀腐蚀为主, 点蚀较轻。舟山港口试样点蚀面积明显增大, 仅残留少量原始表面。三亚港口试样整个表面受到严重腐蚀, 形成密集的腐蚀麻坑。

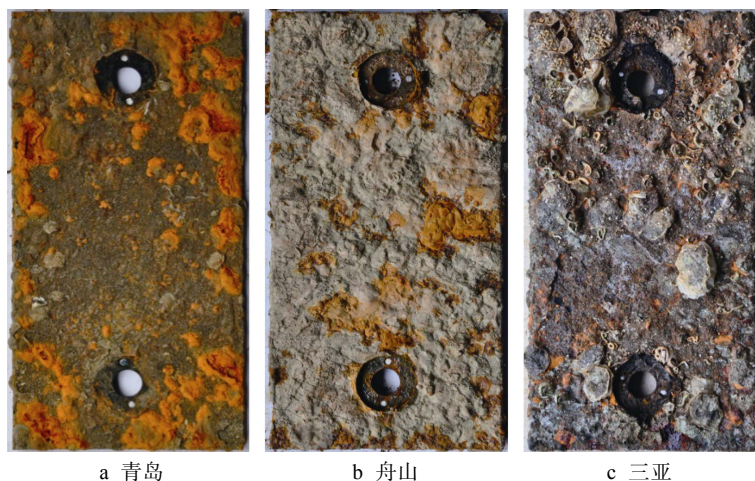


图1 10CrNi3MoV 钢在各港口海水环境中暴露 0.5 a 的腐蚀产物层宏观形貌

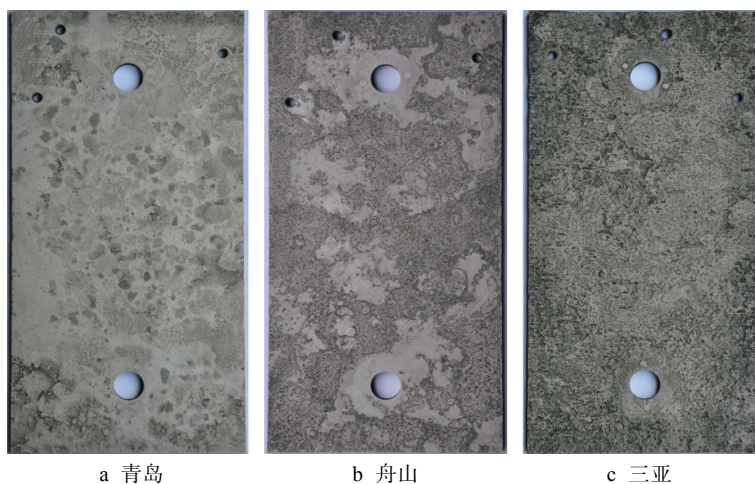


图2 10CrNi3MoV 钢在各港口海水环境中暴露 0.5 a 的宏观腐蚀形貌

2.2 微观腐蚀形貌观察

由 10CrNi3MoV 钢在三个港口的微观腐蚀形貌对比可见, 三亚港口点蚀最严重, 舟山港口次之, 青岛港口最低。如图 3 所示, 青岛港口试样表面点蚀分布较稀疏, 且尺寸较小, 多为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右。舟山港口试样表面点蚀密度和尺寸显著增大。三亚港口试样形成大量尺寸较大的点蚀坑, 直径达 $300\text{ }\mu\text{m}$, 而且表面因腐蚀的不均匀性而变得起伏不平。

2.3 腐蚀速率和点蚀深度

由图 4 可见, 随港口地理纬度的降低, 腐蚀速率和点蚀深度增大, 腐蚀加剧。从腐蚀速率上看, 青岛港口约为 $100\text{ }\mu\text{m/a}$, 舟山港口为其 2.5 倍, 三亚港口则超过其 5 倍。从点蚀深度上看, 三亚港口的平均点蚀深度和最大点蚀深度都显著高于青岛港口, 分别达到约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 和 $700\text{ }\mu\text{m}$, 舟山港口介于两者之间。这与腐蚀形貌的观察结果一致。

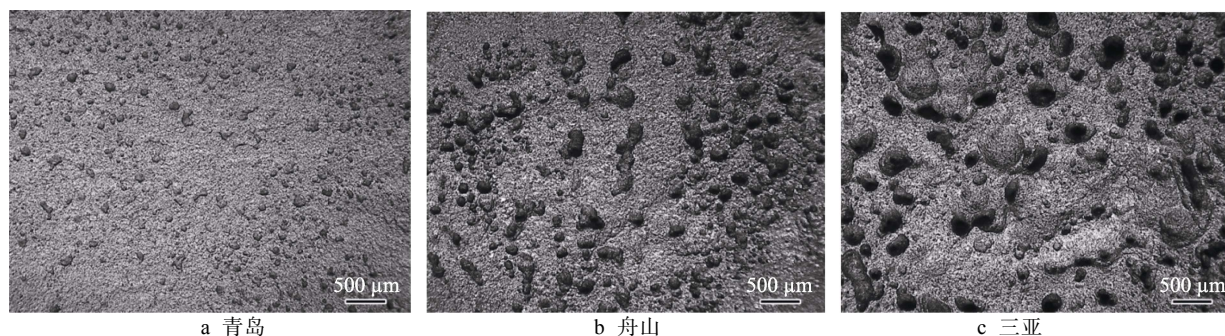


图3 10CrNi3MoV 钢在各港口海水环境中暴露 0.5 a 的微观腐蚀形貌

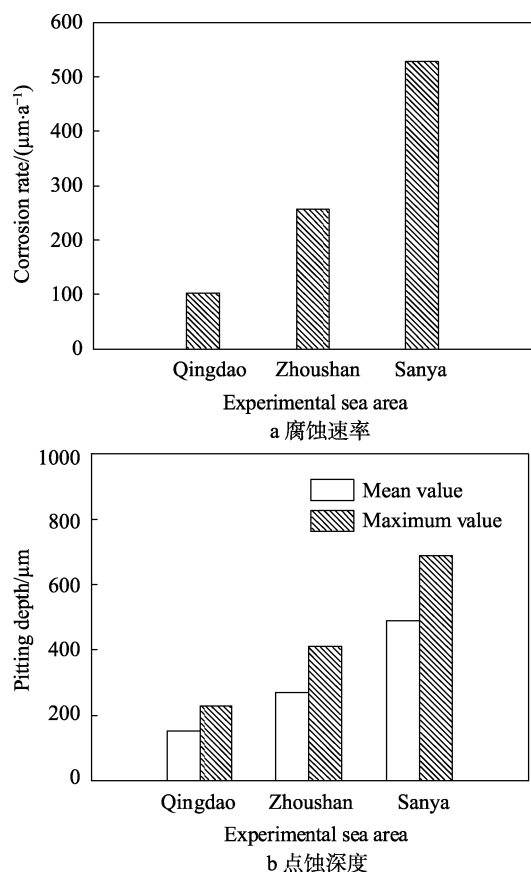


图 4 10CrNi3MoV 钢在各港口海水环境中暴露 0.5 a 的腐蚀速率和点蚀深度

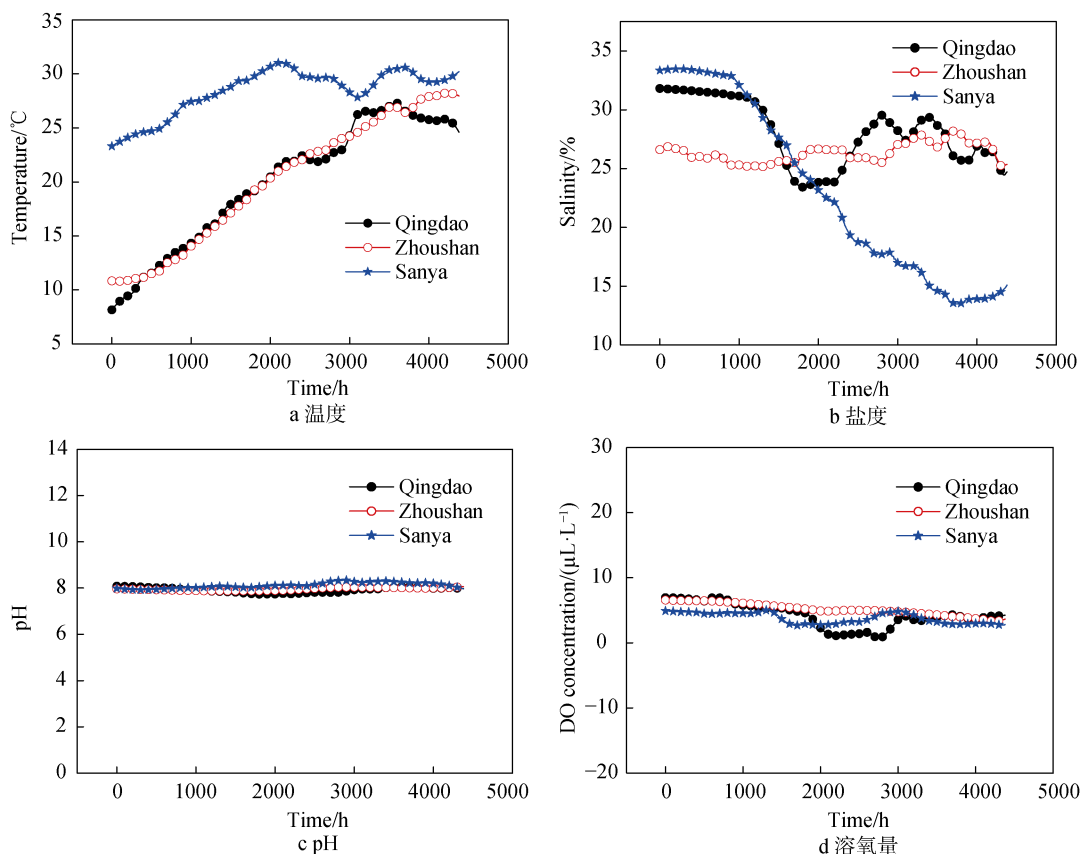


图 5 三个港口海水环境因素的监测数据

3 讨论

材料在不同港口的腐蚀情况与海域的海水环境密切相关。为探讨腐蚀差异的形成原因,在进行暴露实验的同时,监测了三个港口的海水环境因素数据。由图 5 可见,三个港口海水环境因素的差别主要反应在温度和盐度两方面。海水温度的升高会使腐蚀电化学反应过程中氧的扩散速度加快,同时较高的盐度(后期监测的盐度值降低是由盐度探头被附着海生物覆盖所致)会导致较高的溶液电导率,这促进了材料的腐蚀^[9-10]。又由于暴露初期,海水温度和盐度是影响低合金钢腐蚀速率的主要因素^[11],因此,10CrNi3MoV 钢在三亚港口腐蚀速率较高。尽管舟山港口为淡水交汇海域,盐度较低,但由于其具有略高于青岛港口的溶氧量和海水流速^[12],一方面加速了阴极去极化反应^[13],另一方面推动了介质离子的传质过程^[3],使腐蚀速率增大。此外,该海域泥沙含量很高,对试样表面的冲刷作用较强,使得暴露初期腐蚀产物附着不牢,对腐蚀的抑制作用降低,也加快了腐蚀的进行。

10CrNi3MoV 钢的局部腐蚀(点蚀)主要受海生物附着的影响^[14-15]。一般认为,海生物附着部位与未附着部位间能形成局部氧浓差,加速附着区金属的腐蚀^[16],而且随附着部位闭塞区的形成,局部 pH 值降低,进一步促进了金属的溶解^[17]。由试样腐蚀产物形

貌观察可知,青岛港口海生物附着面积较低,约占6%,舟山港口约为20%,三亚港口约为77%。因此,三个港口的点蚀深度具有图4b所示的关系。

对10CrNi3MoV钢腐蚀产物的XRD测试结果表明,试样在青岛港口生成的腐蚀产物由 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 组成,舟山和三亚港口试样腐蚀产物中未观测到 $\alpha\text{-FeOOH}$ (如图6所示)。根据Fe的腐蚀产物吉布斯自由能的高低,低合金钢表面腐蚀产物的形成依次经历 FeO 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ^[18]。众多研究认为,低合金钢腐蚀产物层的保护作用归因于 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的存在, $\alpha\text{-FeOOH}$ 在腐蚀产物中的比例越高,则腐蚀速率越低^[19]。这是由于 $\alpha\text{-FeOOH}$ 具有很好的连续性和致密性,并且不导电,其在金属/腐蚀产物层界面的形成可以有效地阻挡腐蚀介质的侵蚀^[20]。因此,10CrNi3MoV钢在青岛港口的腐蚀相对较轻。

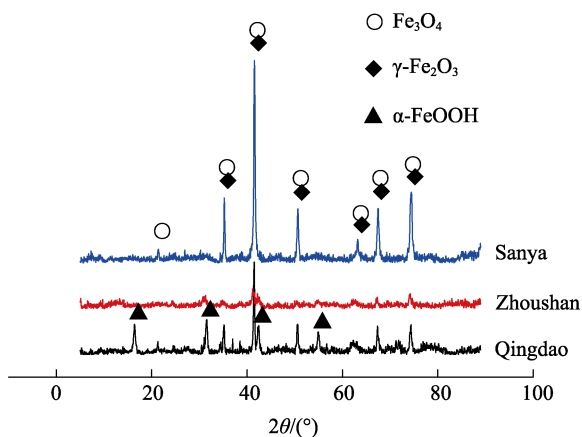
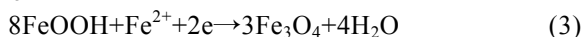


图6 10CrNi3MoV钢港口环境暴露0.5a后的腐蚀产物XRD测试结果

由于舟山和三亚港口海生物附着率较高,造成局部润湿度降低,使部分 $\alpha\text{-FeOOH}$ 脱水形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,其反应式为:



由于附着区与未附着区的电偶效应,使非附着区腐蚀产物成为阴极去极化剂,在 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 界面发生阴极还原反应,导致 $\alpha\text{-FeOOH}$ 生成后立即转化为 Fe_3O_4 ,其反应式^[21]为:



这有利于附着区金属/腐蚀产物界面处强烈的阳极溶解。肖葵等^[22]的研究表明,暴露初期首先形成 FeOOH 产物,而随腐蚀的发展,最终得到稳定的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。这也可以说明在海生物生长旺盛的三亚港口,10CrNi3MoV钢腐蚀发展较快,不利于具有保护性 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的累积。

4 结论

1) 10CrNi3MoV钢在青岛港口主要发生均匀腐

蚀,在舟山和三亚港口以点蚀为主要腐蚀形式。

2) 较高的温度和盐度导致了材料在三亚港口的高腐蚀速率,溶氧量和泥沙冲刷是影响材料在舟山港口腐蚀速率的关键因素,材料在青岛港口形成的稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 产物对均匀腐蚀起到抑制作用。

3) 附着海生物是造成10CrNi3MoV钢点蚀发生的重要因素,附着率高的三亚和舟山港口材料具有更高的点蚀深度。

4) 附着区与非附着区形成的电偶效应使阴阳极反应界面分离,具有保护性的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的阴极去极化加快了附着海生物闭塞区的阳极溶解。

参考文献:

- [1] 杨延涛,曲占元,刘刚.船用E36钢和10CrNiCu钢耐海水腐蚀性能研究[J].材料开发与应用,2013,28(4):22-25.
- [2] 陈卓元,林志坚,宋文桑,等.东海、南海海域海洋环境因素研究[J].腐蚀与防护,2000,21(6):248-251.
- [3] 王相润,周玲玲,陈振进,等.海洋环境因素对钢腐蚀速度的影响[J].海洋科学,1988,12(1):31-34.
- [4] 傅晓蕾,马力,闫永贵,等.溶解氧浓度对船体钢在海水中腐蚀行为的影响[J].腐蚀与防护,2010,31(12):942-945.
- [5] 孙世斌.海洋石油平台用D36钢电化学腐蚀行为研究[J].全面腐蚀控制,2016,30(12):50-53.
- [6] 刘杰,李相波,王佳,等.阴极极化对人为破损907A涂层钢腐蚀行为的影响[J].装备环境工程,2010,7(3):1-5.
- [7] YANG Da-zhang, LIU Jian-hua, E Xiao-xue, et al. Experimental Study of Composition and Influence Factors on Fouling of Stainless Steel and Copper in Seawater[J]. Annals of Nuclear Energy, 2016, 94: 767-772.
- [8] LI Qing-yang, LI Wei, AN Mao-zhong. Sunlight Induced Photoelectrochemical Anticorrosion Effect of Corrosion Product Layers on Electrogalvanized Steel in Simulated Seawater[J]. Electrochemistry Communications, 2018, 90: 39-42.
- [9] 魏爱军,霍富永,胡志明,等.温度对A3钢在海水中电化学腐蚀的影响[J].腐蚀与防护,2008,29(10):605-606.
- [10] MORCILLO M, CHICO B, MARIACA L, et al. Salinity in Marine Atmospheric Corrosion: Its Dependence on the Wind Regime Existing in the Site[J]. Corrosion Science, 2000, 42(1): 91-104.
- [11] 杨海洋,黄桂桥.环境因素对碳钢实海暴露初期腐蚀速率的影响[J].腐蚀与防护,2014,35(6):576-578.
- [12] 朱相荣,张启富.海水中钢铁腐蚀与环境因素的灰关联分析[J].海洋科学,2000,24(5):37-40.
- [13] KALASHNIKOVA I, NUNEZ L, CORVO F. Corrosion

- Behavior of Metallic Materials in the Cuban Caribbean Sea[J]. Corrosion Reviews, 1995, 13(2-4): 261-296.
- [14] 朱相荣, 郁春娟, 张晶. Al 合金海水腐蚀与环境因素的灰关联分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1): 9-11.
- [15] BLACKWOOD D J, LIM C S, TEO S L M, et al. Macro-fouling Induced Localized Corrosion of Stainless Steel in Singapore Seawater[J]. Corrosion Science, 2017, 129: 152-160.
- [16] MESSANO L V R D, SATHLER L, REZNIK L Y, et al. The Effect of Biofouling on Localized Corrosion of the Stainless Steels N08904 and UNS S32760[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2009, 63(5): 607-614.
- [17] 张盾, 王毅, 王鹏, 等. 海水环境生物腐蚀污损与防护[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 22-27.
- [18] REFAIT P, GROLLEAU A M, JEANNIN M, et al. Localized Corrosion of Carbon Steel in Marine Media: Galvanic Coupling and Heterogeneity of the Corrosion Product Layer[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 583-595.
- [19] KAMIMURA T, HARA S, MIYUKI H, et al. Composition and Protective Ability of Rust Layer Formed on Weathering Steel Exposed to Various Environments[J]. Corrosion Science, 2006, 48(9): 2799-2812.
- [20] YAMASHITA M, MIYUKI H, MATSUDA Y, et al. The Long Term Growth of the Protective Rust Layer Formed on Weathering Steel by Atmospheric Corrosion during a Quarter of a Century[J]. Cheminform, 1994, 25(19): 283-299.
- [21] NEFF D, DILLMANN P, BELLOT-GURLET L, et al. Corrosion of Iron Archaeological Artefacts in Soil: Characterisation of the Corrosion System[J]. Corrosion Science, 2005, 47(2): 515-535.
- [22] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. 碳钢和耐候钢加速腐蚀实验研究[J]. 装备环境工程, 2007, 4(3): 5-8.