

两种低合金钢在深海环境下腐蚀行为规律研究

郭为民, 丁康康, 程文华, 侯健, 刘少通, 范林, 许立坤

(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)

摘要: **目的** 研究两种低合金钢材料在不同深度海水环境下的腐蚀行为规律。**方法** 通过深海实海试验, 研究 10CrNi3MoV 与 E47 两种船用低合金钢在 1200、2000、3000 m 深度海水环境下暴露 0.5、2 a 的腐蚀行为规律。借助于三维视频显微镜和 XRD 等技术, 分别进行腐蚀形貌观察与腐蚀产物成分分析, 结合腐蚀动力学数据, 对比研究两者深海环境耐蚀性能的优劣。**结果** 不同深度环境下, 腐蚀产物分内外两层, 锈层下表面形态相对平整, 存在大量细小点蚀坑。随深度的增加, 点蚀坑数量呈增加趋势。腐蚀初期, 2000 m 腐蚀速率和点蚀深度最低, 随暴露时间的推移, 锈层中 α -FeOOH 的含量明显提升, 腐蚀速率均呈下降趋势。**结论** 10CrNi3MoV 深海耐蚀性劣于 E47, 初期 2000 m 深海腐蚀性略差, 深度增加有利于两者点蚀形核过程。随着时间的推移, 锈层对基体具有一定的保护作用, 点蚀纵深发展阻力增大。

关键词: 低合金钢; 海水腐蚀; 深海

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.005

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0026-07

Corrosion Behaviors of Two Kinds of Low Alloy Steels in Deep-sea Environments

GUO Wei-min, DING Kang-kang, CHENG Wen-hua, HOU Jian, LIU Shao-tong, FAN Lin, XU Li-kun
(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: Objective To investigate corrosion behaviors and rules of two kinds of low alloy steels in deep-sea environments. **Methods** Through the deep-sea field exposure test, corrosion behaviors of 10CrNi3MoV and E47 low alloy steels exposed for 0.5 a and 2 a at 1200 m, 2000 m and 3000 m depth of the sea were studied. With the help of 3D video microscope and XRD technology, the corrosion morphology observation and corrosion product composition analysis were done, and the corrosion kinetic data were also used to compare their corrosion resistance performance. **Results** The corrosion products had a two-layer structure, and the surface under the rust layers was relatively flat, distributed with a lot of small pits. With the increase of depth, the number of pits increased. In the initial stage of corrosion, the corrosion rate and pitting depths were the lowest at 2000 m. With the exposure time went on, the content of α -FeOOH in the rust layer increased obviously, while the corrosion rate showed a decreasing trend. **Conclusion** The deep-sea corrosion resistance of 10CrNi3MoV is inferior to that of E47. In the early stage, deep-sea corrosion at 2000 m is slight for both, while the sea depth increase contributes to the pitting nucleation process. Over time, the rust layer has a certain protective effect on the substrate, and the resistance of pitting growth to depth direction increases.

KEY WORDS: low alloy steel; seawater corrosion; deep sea

随着科技进步和地球资源日益枯竭, 人类一直在 追求拓展深空、深海和深地活动空间。其中, 深海不

仅因为蕴藏着丰富的海底矿产资源,为人类可持续发展提供广阔空间,同时也是世界军事大国争夺的重要领域。目前各国出于不同目的均加强了在深海研究及工程应用方面的投入,将大量装备部署到深海。深海环境的温度、盐度、压力、溶解氧、pH、海水流速等因素与表层海水环境不同,具有其独特的环境特性,尤其是深海巨大的压力,给服役装备的设计、开发和使用时带来很大困难^[1-6]。同时,海水的高腐蚀性使装备在水下面临极大风险,一旦发生腐蚀失效事故,损失巨大。墨西哥湾“深水地平线”平台事故^[7]造成的损失和生态灾难记忆犹新。

研究深海环境下材料的环境适应性是开发深海的前提和基础,为了积累各种材料在深海环境中的腐蚀数据,为深海海洋工程及装备/设施的设计、选材提供依据,必须进行深海实海环境的腐蚀试验研究。随着海水深度的增加,材料的腐蚀数据积累和表征方法研究的难度也增大,目前,世界上仅有少数国家开展了材料的深海实海环境腐蚀试验。从 20 世纪 60 年代开始,美国(怀尼米港试验站)、前苏联、日本(北九州试验点、别府试验点)、英国等就开展了材料的深海环境腐蚀试验研究,随后挪威、印度等国家也进行了这方面的研究工作^[8-16]。近年来,深海技术发展成为整个海洋科学的前沿,且多应用于军事方面,因此可以查到的相关环试资料越发减少。此外,不同的海域实际腐蚀环境千差万别,国外的研究数据不能代表我国相邻海域的实际情况。

为推动我国深海探测技术、深海资源开发技术、深海空间利用技术、深海环境保护技术以及深海装备技术的发展,提高在海洋技术领域的竞争力,中国船舶重工集团公司第七二五研究所设计了适应 3000 m 深海环境的高效串型深海腐蚀试验装置,并在选定的试验海域完成了布放与回收工作,获取了典型材料的深海环境适应性数据,为我国深海工程设施设计、选材的合理性和长期运行的安全可靠提供有力保障。文中针对 10CrNi3MoV 和 E47 两种船用低合金钢在我国海域不同深度水环境下长周期腐蚀行为和规律进行了研究。

1 试验方法

试验材料为 10CrNi3MoV 和 E47 两种船用低合金钢,样品尺寸为 200 mm×100 mm,试样的长边垂直于板材轧制方向。投放前进行去油处理,并对试样尺寸和质量进行精确测量和记录,每种材料准备 3 组平行样。根据试验水深和装置安全要求,选择合适的试验海域。采用中国船舶重工集团公司第七二五研究所自主设计研制的高效串型深海环境试验装置,试样框架深度依次为 1200、2000、3000 m,可以同时获取 3 个深度的腐蚀数据。

试验周期为 0.5、2 a,暴露试验结束后,将试样取回。参照 GB/T 16545—1996 配制除锈液去除腐蚀产物,称量。采用 GB/T 18590—2001 中的显微法测量点蚀深度,借助于数码相机记录试样除锈前后形貌。采用 3D 显微镜选取代表性区域进行微观形貌观察、XRD 锈层成分分析等检测手段,研究其腐蚀行为规律。

2 结果与讨论

2.1 宏观腐蚀形貌

在深海环境不同深度暴露 0.5 a 后,10CrNi3MoV 试样除锈前后的宏观形貌如图 1 所示。由图 1 可见,整个表面均被锈蚀产物覆盖,外锈层结构相对疏松,存在脱落现象,紧靠金属基体一侧锈层颜色偏黑,厚度薄而结构相对致密。其中,2000 m 锈层最为完整,致密性相对较好。除锈后,不同深度试样形貌相差不大,表面失去金属光泽,但仍较为平整,密布大量细小的点蚀坑。

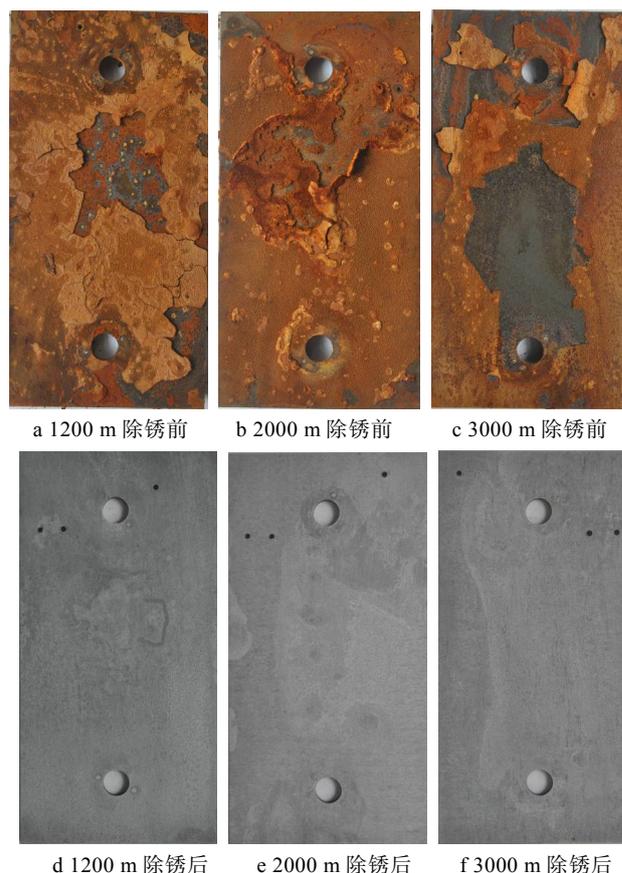


图 1 10CrNi3MoV 深海 0.5 a 腐蚀宏观形貌

在深海环境不同深度暴露 0.5 a 后 E47 试样除锈前后宏观形貌如图 2 所示。由图 2 可见,与 10CrNi3MoV 相比,E47 锈层相对薄而致密一些。除锈后,表面腐蚀状态不一,部分表面较为光亮,部分则粗糙度较大,但整体平整度较高,以 2000 m 最佳。

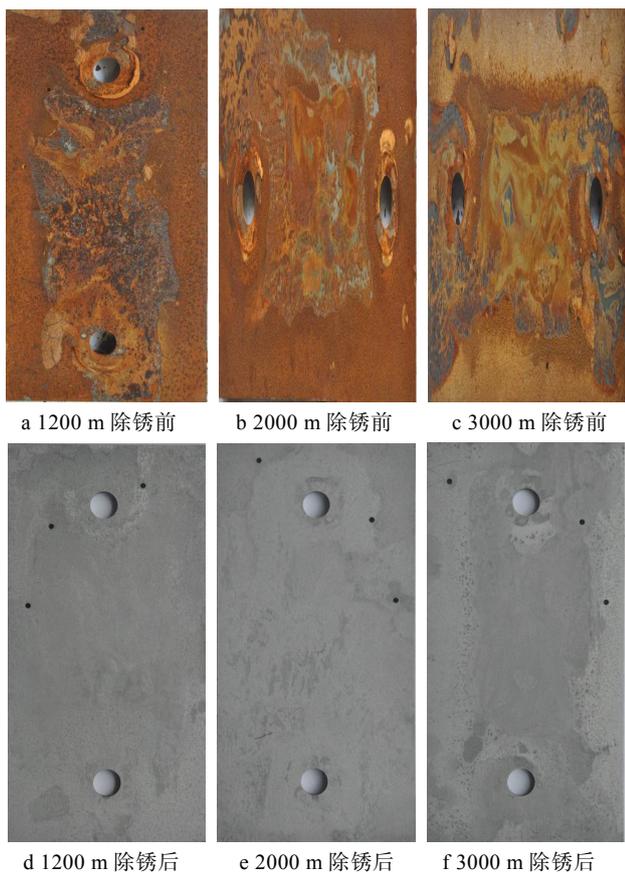


图2 E47 深海 0.5 a 腐蚀宏观形貌

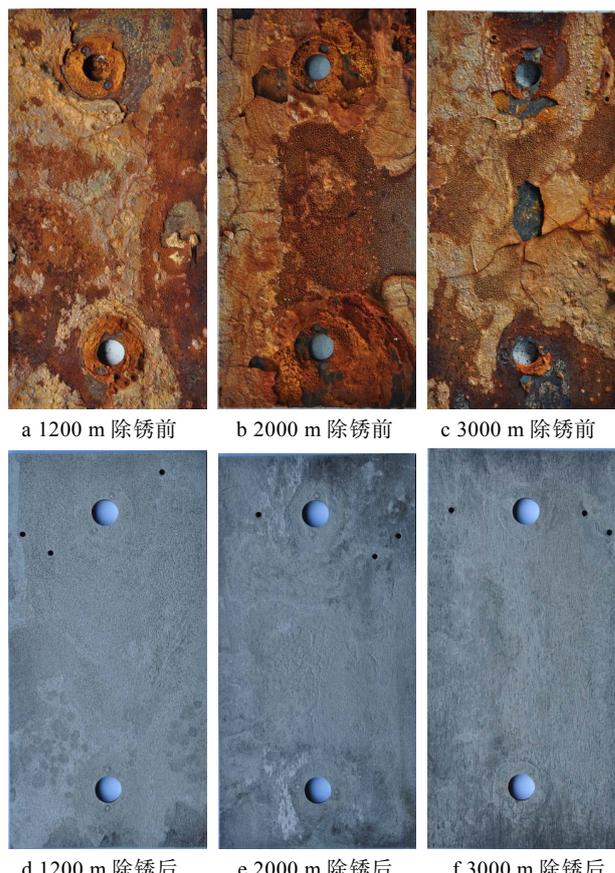


图3 10CrNi3MoV 深海 2 a 腐蚀宏观形貌

在深海环境不同深度暴露 2 a 后 10CrNi3MoV 试样除锈前后宏观形貌如图 3 所示。由图 3 可见，相比暴露 0.5 a 试样，10CrNi3MoV 试样锈层厚度明显增加。锈层仍分为内外两层，外锈层结构更为疏松，局部开裂脱落处可见黑色内锈层，不同深度形貌差别不大。除锈后，表面粗糙度也明显增加，可见大量较深的凹痕。

在深海环境不同深度暴露 2 a 后 E47 试样除锈前后的宏观形貌如图 4 所示。由图 4 可见，相比于 0.5 a，E47 锈层厚度也有所增加，但与 10CrNi3MoV 比，仍偏薄，且相对致密完好，其局部堆积大量疏松腐蚀产物，3000 m 最为严重，而 2000 m 最为轻微。除锈后，表面相比 10CrNi3MoV 平整许多，点蚀坑分布细密，其中 2000 m 试样局部腐蚀较轻，可见少许金属光泽。

2.2 微观腐蚀形貌

10CrNi3MoV 与 E47 深海暴露 0.5 a 后的腐蚀微观形貌如图 5 所示。由图 5 可见，10CrNi3MoV 试样表面点蚀坑整体较大，点蚀坑相对分散。随着海水深度的增加，点蚀坑大小有所减小，但数量有增加趋势。相比于 10CrNi3MoV，E47 试样表面点蚀坑小而浅，尤其是 2000 m 和 3000 m 试样，而 1200 m 试样表面仅分布有少量较大点蚀坑。点蚀坑大小和数量随深度

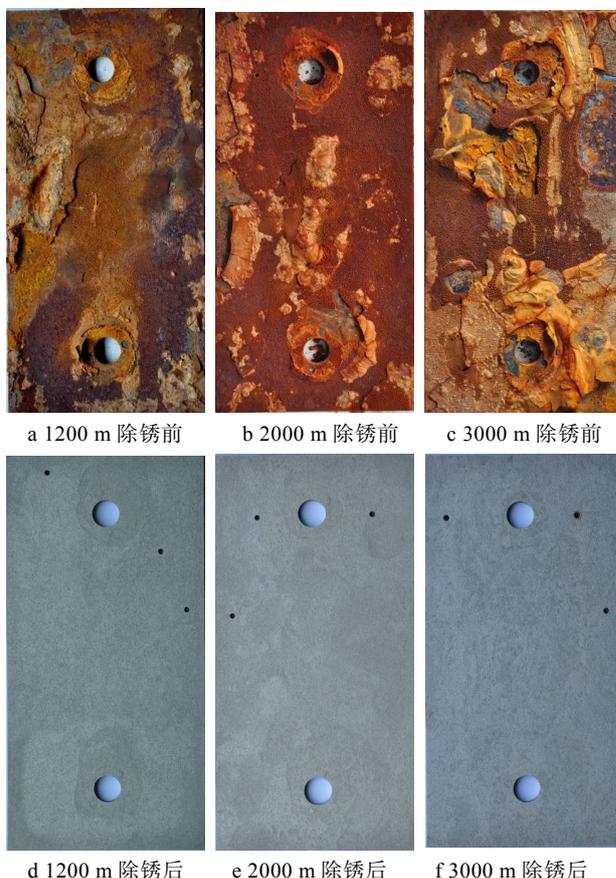


图4 E47 深海 2 a 腐蚀宏观形貌

增加的变化规律与 10CrNi3MoV 接近。Yang 等^[2]通过 Ni-Cr-Mo-V 钢的室内深海模拟腐蚀行为研究, 认为高静水压能够降低钢的耐蚀性, 通过加速点蚀萌生速度, 降低点蚀生长速度, 使腐蚀表面形态趋于均匀。10CrNi3MoV 与 E47 不同深度实海腐蚀形貌与该结论具有较好的对应性。

10CrNi3MoV 与 E47 深海暴露 2 a 的腐蚀微观形貌如图 6 所示。由图 6a—c 可见, 相比于 0.5 a, 10CrNi-

3MoV 点蚀坑大小与密度均有明显提升, 尤其是 1200 m, 个别点蚀坑较大, 但点蚀坑大小和数量随深度增加的变化规律未变。图 6d—f 则显示 E47 深海暴露 2 a 后腐蚀表面点蚀坑大小也明显增加, 但大小不一, 整体小于 10CrNi3MoV。其微观形貌与 10CrNi3MoV 差别较大, 大部分点蚀坑宽而浅, 推测为局部细小点蚀坑发展联接在一起, 形成个别较大点蚀坑洞, 其点蚀危害性要小于 10CrNi3MoV。

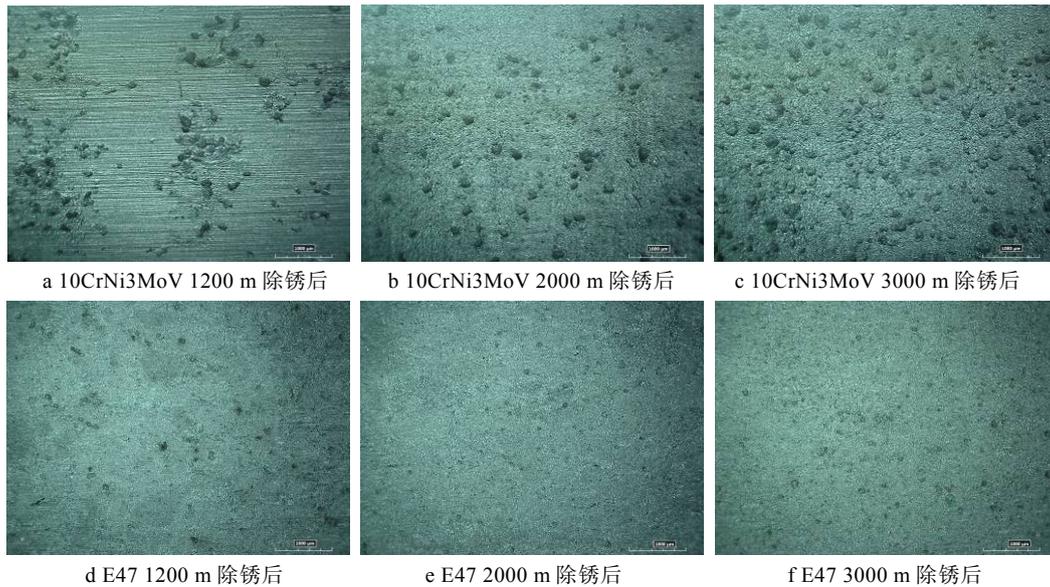


图 5 两种低合金钢深海暴露 0.5 a 的腐蚀微观形貌

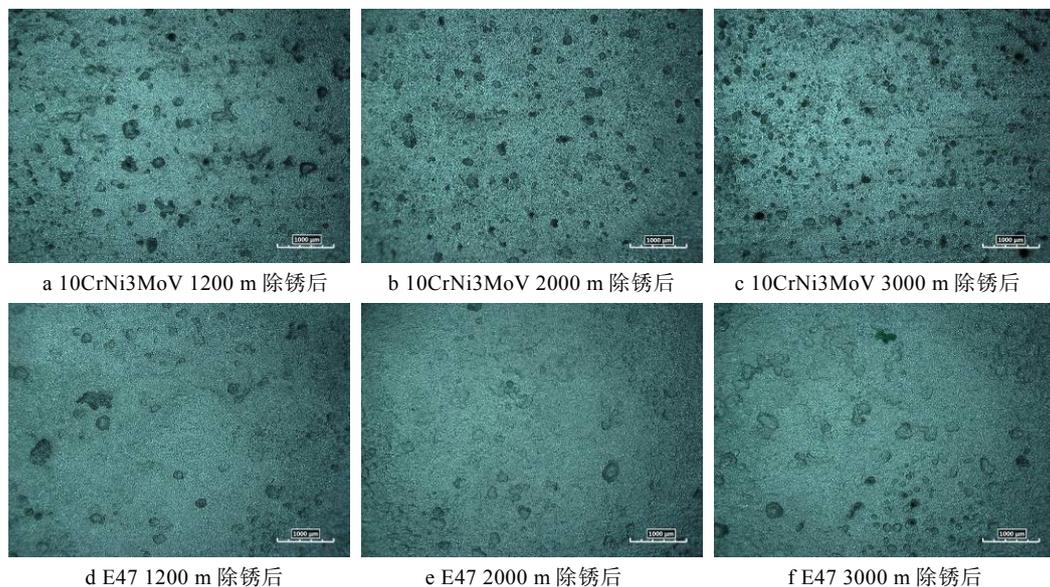


图 6 两种低合金钢深海暴露 2 a 的腐蚀微观形貌

2.3 腐蚀速率与点蚀深度

由图 7a 可知, 10CrNi3MoV 在深海 1200、2000、3000 m 深度暴露 0.5 a 后的腐蚀速率分别为 120.6、84.3、102.9 $\mu\text{m}/\text{a}$, 2000 m 处腐蚀速率存在一极小值。结合形貌可以发现, 该深度下试样表面腐蚀产物膜完

整, 且锈层结构相对 1200、3000 m 致密, 腐蚀速率与腐蚀形貌特征具有较好的对应性。E47 在不同深度对应的腐蚀速率分别为 72.9、63.7、93.4 $\mu\text{m}/\text{a}$ (见图 7b), 规律与 10CrNi3MoV 一致, 但整体数值偏小。初期深海腐蚀动力学规律是由不同深度海水环境因素决定的, 这些可能造成影响的环境因素包括海水静

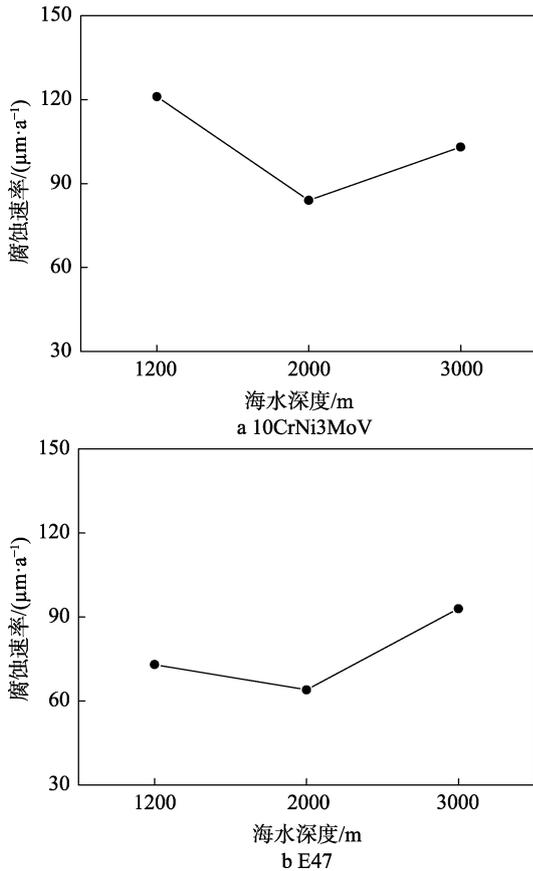


图7 两种低合金钢在深海环境不同深度暴露 0.5 a 的腐蚀速率

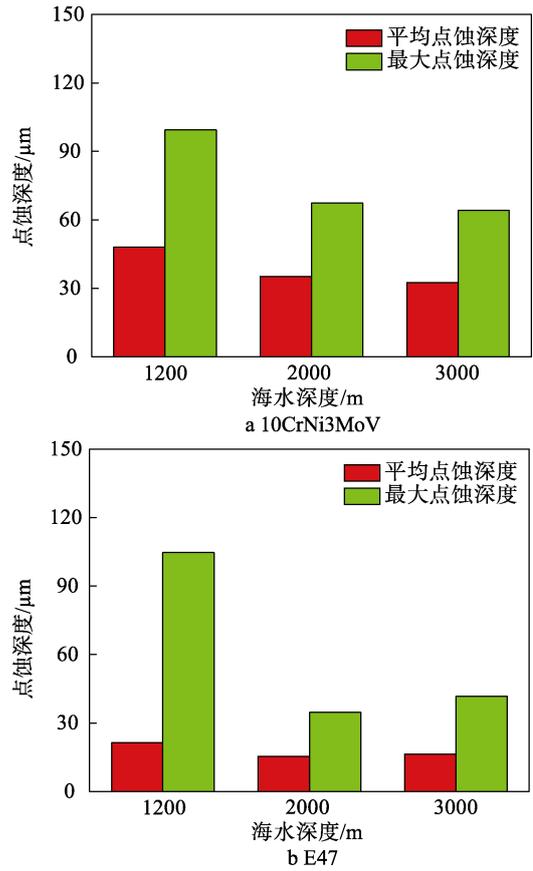


图8 两种低合金钢在深海环境不同深度暴露 0.5 a 的点蚀深度

水压力、pH、盐度、温度与溶解氧等。由参考文献[17]可知，在海水深度由 1200 m 达到 2000 m 时，两种低合金钢腐蚀速率的下降很可能是由温度下降导致的^[18]，而随深度进一步增加至 3000 m，温度基本维持稳定，而氧浓度呈增加趋势，这有益于促进阴极氧还原反应过程，最终导致腐蚀速率有轻微提升。结合点蚀深度数据（见图 8）可以发现，除 E47 在由 2000 m 到 3000 m 点蚀深度略有增加外，点蚀深度随海水深度整体呈降低趋势。其中，10CrNi3MoV 的平均点蚀深度和最大点蚀深度整体偏高，其在深海环境下耐蚀性能劣于 E47。

如图 9 所示，10CrNi3MoV 在 1200、2000、3000 m 深海环境暴露 2 a 的腐蚀速率分别为 38.1，40.6 和 40.0 $\mu\text{m}/\text{a}$ ，不同深度下数值差别不大，相比于 0.5 a，腐蚀速率大幅下降，尤其是 1200、3000 m，下降幅度较大，反映了锈层的不断堆积对后续腐蚀进程起到较好的抑制作用。E47 在不同深度对应的 2 a 腐蚀速率则分别为 34.3、26.0、38.6 $\mu\text{m}/\text{a}$ ，相比 0.5 a 同样大幅下降，但其随深度增加的变化规律未变。在 2000 m 深海环境下，锈层完整致密，对基体具有较好保护作用，除锈表面也更为平整，点蚀坑偏浅，对应其较低的腐蚀速率。此外，这也受 2000 m 深海条件下特定的温度和溶解氧等环境因素所影响。点蚀深度数据（见图 10）规律与 0.5 a 类似，仅数值有不

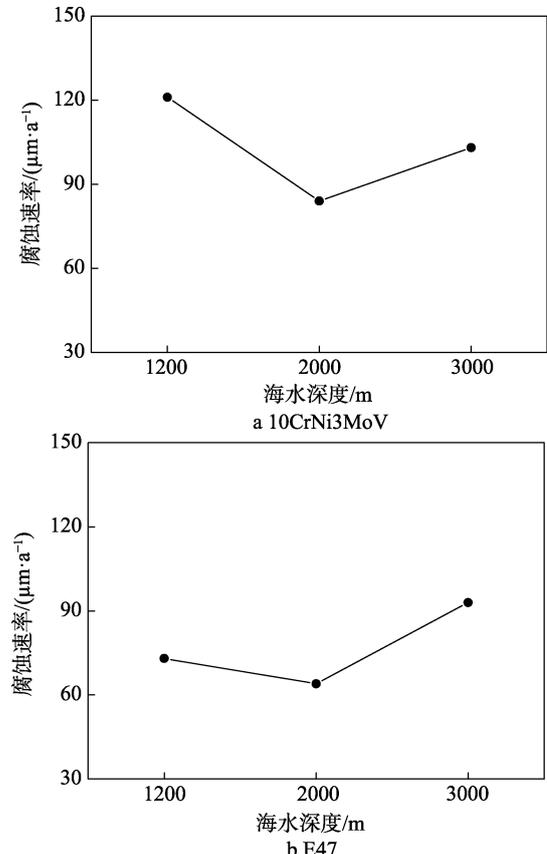


图9 两种低合金钢在深海环境不同深度暴露 2 a 的腐蚀速率

同程度提升，但提升幅度有限。E47 的增加幅度仍低于 10CrNi3MoV，两者差距变小，反映了深海条件下，随着时间的推移，在锈层和特定环境因素等因子作用下，点蚀纵深方向发展阻力较大。

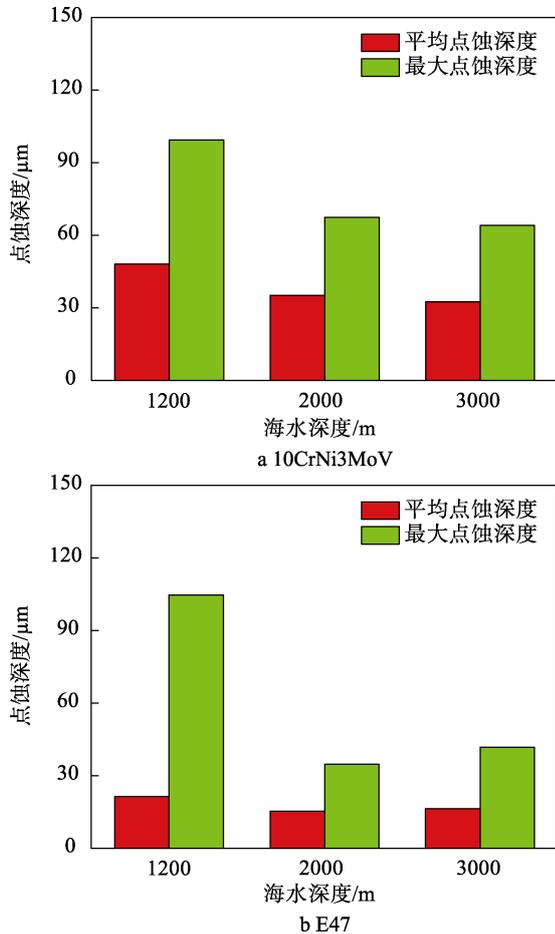


图 10 两种低合金钢在深海环境不同深度暴露 2 a 的点蚀深度

2.4 XRD 分析

10CrNi3MoV 与 E47 在深海环境不同深度暴露 0.5 a 后的 XRD 分析结果如图 11 所示，可以看出，两者的腐蚀产物均由 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 组成。其中， α -FeOOH 在不同深度的锈层中含量均较高，其次为 β -FeOOH。中国科学院金属研究所的孙海静等人利用 IR 和 XRD 技术分析了模拟深海环境下低合金高强钢表面的腐蚀产物，发现其与常压下的产物膜成分一致，均由 Fe_3O_4 、 γ -FeOOH、 α -FeOOH、 β -FeOOH 以及非晶态羟基氧化铁组成，静水压力并不会改变其腐蚀历程^[1]，这与实海试验结果相一致。整体上，腐蚀产物衍射峰强度偏低，反映其结晶度偏低，腐蚀产物中还包含大量非晶物质。结合腐蚀形貌和腐蚀速率数据可知，该类腐蚀产物结构可能相对疏松，对基体保护作用有限。

10CrNi3MoV 与 E47 在深海环境不同深度暴露 2 a 后 XRD 分析（见图 10）结果表明，两者 α -FeOOH 衍

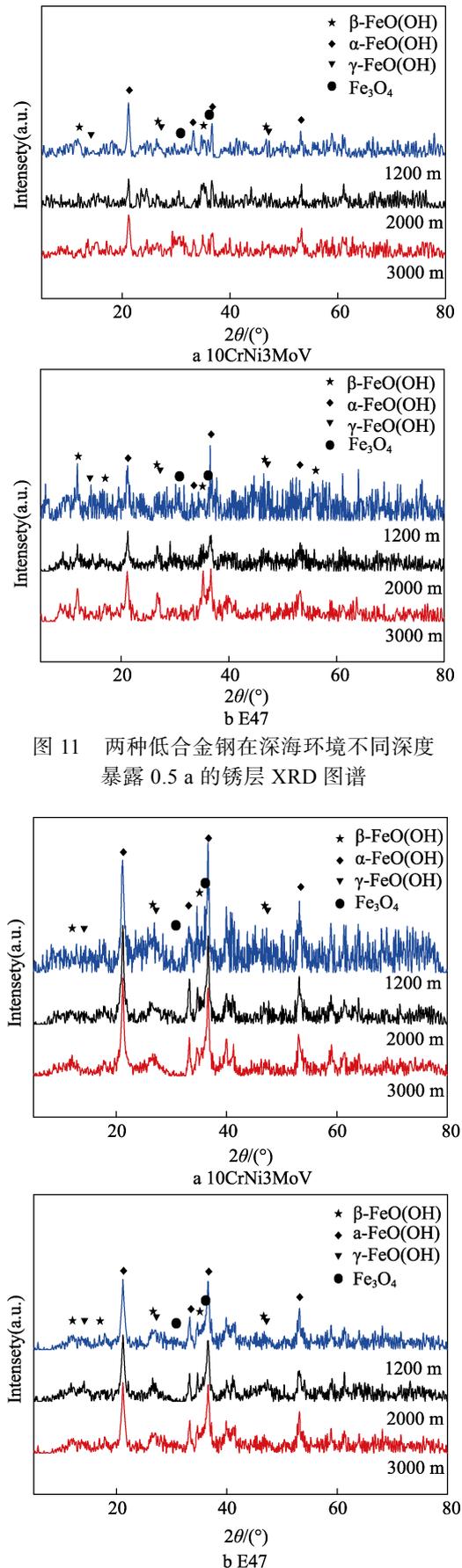


图 11 两种低合金钢在深海环境不同深度暴露 0.5 a 的锈层 XRD 图谱

图 12 两种低合金钢在深海环境不同深度暴露 2 a 的锈层 XRD 图谱

射峰突出,相比于0.5 a,衍射强度有明显提升,尤其是10CrNi3MoV,含量明显超越了E47。 β -FeOOH与 γ -FeOOH等物质衍射峰不明显,甚至强度低于0.5 a。由于 β -FeOOH等容易在靠近基体侧形成,使得试样表面阴极反应活性点增多,锈层和基体之间发生氧化还原反应,从而加速电化学反应,其含量的下降可有效延缓其腐蚀进程。与之相反, α -FeOOH化学性质稳定,对基体有一定保护作用,可以延缓10CrNi3MoV后续的腐蚀进程,这也是其腐蚀速率随时间推移大幅下降的原因。

3 结论

1) 腐蚀初期,随着深度的增加,两种低合金钢的腐蚀速率和点蚀深度均呈先减小后增大的趋势。试验周期达到2 a后,由于锈层的保护作用,腐蚀速率大幅下降,而点蚀深度增加有限,点蚀纵深发展阻力较大。

2) 不同深度下两种低合金钢腐蚀产物分内外两层,外锈层结构疏松,以2000 m试样最为完整致密。除锈后,腐蚀表面形态相对平整,存在大量细小点蚀坑。随着深度的增加,点蚀坑数量呈增加趋势,静水压力有利于其点蚀形核过程。

3) 10CrNi3MoV腐蚀程度比E47严重,随着时间的推移,两者差别减小。两种低合金钢腐蚀产物均存在 α -FeOOH以及少量 β -FeOOH、 γ -FeOOH和 Fe_3O_4 ,结晶度较低。随着时间的推移,锈层中 α -FeOOH含量明显提升。

参考文献:

- [1] 孙海静,刘莉,李瑛.深海静水压力环境下低合金高强度钢腐蚀行为研究[J].电化学,2013,19(5):418-424.
- [2] YANG Y, ZHANG T, SHAO Y, et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behaviour of Ni-Cr-Mo-V High Strength Steel[J]. Corrosion Science, 2010, 52(8): 2697-2706.
- [3] 郭为民,李文军,陈光章.材料深海环境腐蚀试验[J].装备环境工程,2006,3(1):10-15.
- [4] 周建龙,李晓刚,程学群,等.深海环境下金属及合金

材料腐蚀研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2010,22(1):47-51.

- [5] TRAVERSO P, CANEPA E. A Review of Studies on Corrosion of Metals and Alloys in Deep-sea Environment[J]. Ocean Engineering, 2014, 87: 10-15.
- [6] SHIFLER D A. Understanding Material Interactions in Marine Environments to Promote Extended Structural Life[J]. Corrosion Science, 2005, 47(10): 2335-2352.
- [7] 包木太,皮永蕊,孙培艳,等.墨西哥湾“深水地平线”溢油事故处理研究进展[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2015,45(1):55-62.
- [8] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook[M]. Park Ridge: Noyes Data Corporation, 1979.
- [9] DEXTER S C. Handbook of Oceanographic Engineering Materials[M]. New York: Wiley InterScience, 1979.
- [10] DEXTER S C. Effect of Variations in Sea Water upon the Corrosion of Aluminum[J]. Corrosion, 1980, 36(8): 423-432.
- [11] SPARKS C P, CABILLIC J P, SCHAWANN J C. Longitudinal Resonant Behavior of Very Deep Water Risers[J]. Journal of Energy Resources Technology, 1983, 105(3): 282-289.
- [12] LAQUE F L. Marine Corrosion[M]. London: John Wiley & Sons Inc, 1975.
- [13] CHADLER K A. Marine and Offshore Corrosion (Marine Engineering Series)[M]. London: Butter Worth, 1985.
- [14] WARREN B A. The Deep Water of the Central Indian Basin[J]. Journal of Marine Research, 1982, 40(s1): 823-859.
- [15] SAWANT S S, VENKAT K, WAGH A B. Corrosion of Metals and Alloys in the Coastal and Deep Waters of the Arabian Sea and the Bay of Bengal[J]. Indian Journal of Technology, 1993, 31(12): 862-866.
- [16] VENKATESAN R, VENKATASAMY M A, BHASKARAN T A, et al. Corrosion of Ferrous Alloys in Deep Sea Environments[J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(4): 257-266.
- [17] DING K, GUO W, QIU R, et al. Corrosion Behavior of Q235 Steel Exposed in Deepwater of South China Sea[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(9): 4489-4496.
- [18] KLOTZ I M. Introduction to Chemical Thermodynamics[M]. New York: W A Benjamin Inc, 1964.