

四种钢材海港腐蚀试验

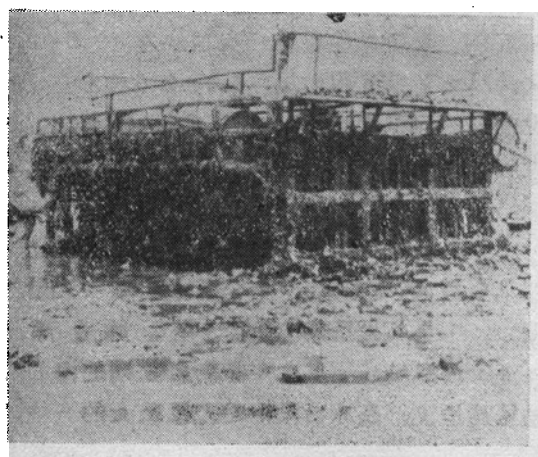
中国科学院海洋研究所金属腐蚀组
北京钢铁研究院腐蚀组

随着我国国民经济的高速度发展，海上用钢日益增多，检定钢材在海水中的耐蚀性，就显得十分必要。本文总结了四种碳钢和低合金钢在青岛港全浸腐蚀的耐蚀性，并作了有关讨论。

一、试验材料及方法

试验材料 选

用1961年国产低碳钢A₃、08F、低合金钢16Mn和15Mn-Al-Ti。材料的加工工艺条件：



照片1

首先在900—1,000°C下，热轧成4毫米的薄板，锤击整平，经盐酸和硫酸二次酸洗后，冷轧并裁剪成300×200×3毫米的板状试样，最后在850—860°C退火，消除应力，再经酸洗除锈，称量，记录表面状态。

试验方法 试样放置在试验架上（见照片1），全浸在青岛港内水深0.15—1.0米处，整个试验分十次观察。试验时间从1962年9月18日开始，分别为2天，6天，15天，28天，59天，114天，281天，593天，974天，1,624天。并试验了冬、夏两个季节对08F钢耐蚀性的影响，试验时间各三个月。试样取回后，观察表面的腐蚀情况，照象记录，去锈，称量等。114天后，对每批试样分别测定了孔深、

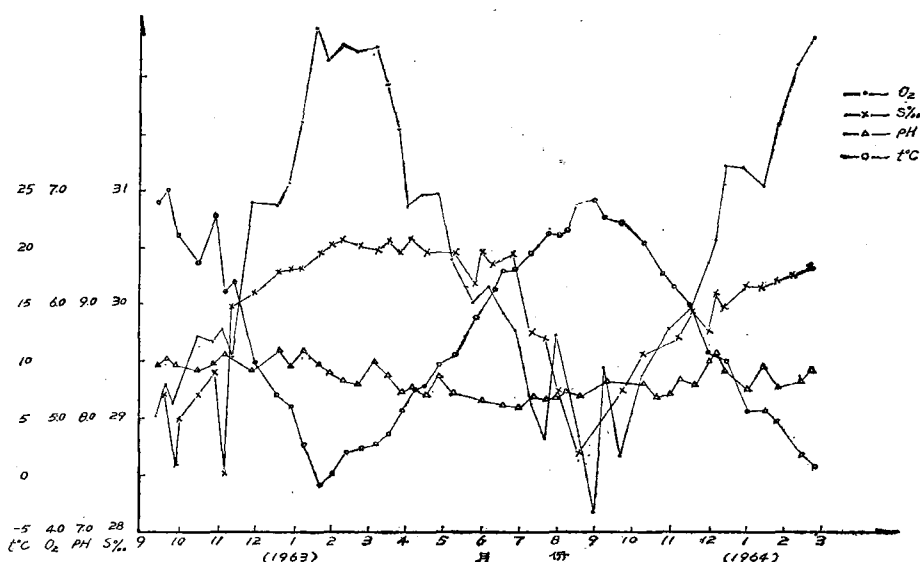


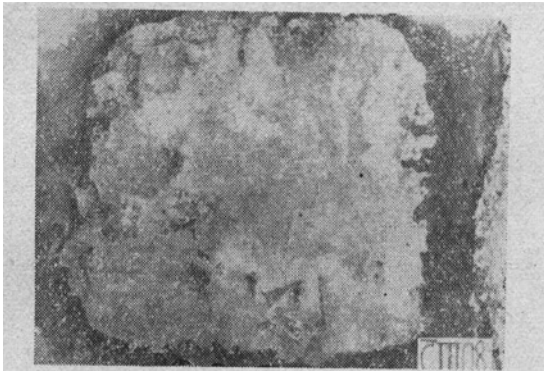
图1 海水水质因子与时间关系



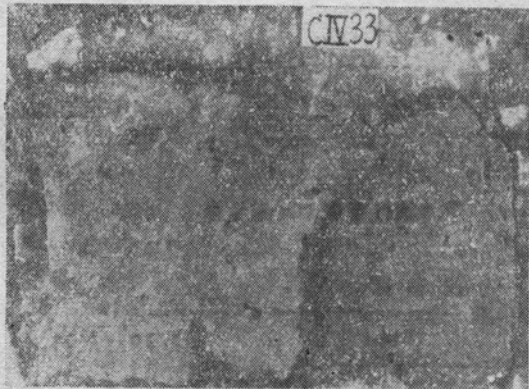
机械性能。试验期间定期测定了水质因子,如海水温度,pH,溶解氧,盐度等,结果见图1。此外,在室内恒温15℃,恒电位条件下测定了这四种材料的阴极极化性能。

二、结果与分析

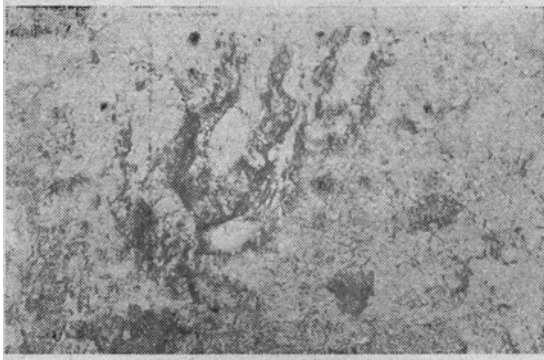
表面腐蚀特征 同一试验周期,不同钢种样板表面腐蚀特征未发现明显差异,但不同试验时期取出的样板腐蚀特征差异较大,其特



照片2



照片3



照片4

征见表1。

由表1可以看出,试样在海水中腐蚀,首先出现腐蚀点,随时间延续,锈点增多、增大,并较快地扩展为大面积黄锈区,厚度较均匀。之后扩展速度变慢,在一个月內,黄锈尚未普及整个板面。黄锈区与非黄锈区边界清晰,锈

表1 试样在不同时期的腐蚀和生物附着特征

试验时间	表面腐蚀特征	生物附着情况
连续观察 6小时	一小时后,出现数个锈点,金属光泽变暗,随时间延长,锈点增多	未见生物附着
2—6天	板面65—95%为疏松的黄锈,均匀集中于中部,周围仍有暗金属色。交界处为蓝绿硬锈膜。	附着少量复海鞘、麦杆虫。
15—59天	黄锈区向四周扩展(均占板面90%以上),锈层加厚,有鼓泡突起和壳起层剥落,锈区边缘层较厚。基金属呈紫褐色。	麦杆虫布及整个板面,出现藤壶、石灰虫、绿色石莼。
114天	黄锈与非黄锈区界限已不明显,有的板面全部为疏松锈所覆盖。	生物布满板面。出现黄色藻类。
281—593天	锈层局部突起达5毫米以上,黄锈底层有黑色锈膜或黑色泥状物,厚约2毫米,有明显麻点腐蚀和局部坑蚀。样板边缘腐蚀更为严重,厚度变薄,四角变钝。	种类繁多,密度很大,尤以苔藓虫、柄海鞘为多。还有牡蛎、钻岩蛤、端足类、石灰虫和海藻等。
974—1,624天	锈层普遍增厚,最厚达10毫米,样板边缘周围厚度减至1毫米左右(原厚度3.3毫米),四角腐蚀成圆角。	板面几乎全为生物覆盖,最厚达40毫米,除上述生物外还有各种藻类。

较厚，见照片2、3。

试验后期锈层不均一，多处鼓泡凸起，样品上点蚀和坑蚀加重。总之，碳钢和低合金钢的腐蚀过程比较复杂，在腐蚀发展进程中，可能有多种类型的电池起作用，如微电池、局部电池等，使试样受到严重的局部腐蚀。

除去腐蚀产物之后，观察了基金属表面的腐蚀情况。初期(114天以前)，08F钢整个表面布满较深的腐蚀点、坑，象蜂窝似的。而A₃钢的点、坑腐蚀，并不象08F那么突出。但后期(1,624天)，A₃钢局部腐蚀发展得很严重，远远超过其他三种钢。

在腐蚀过程中，附着生物大量附着(见照片4)。

在生物附着的地方，有麻点腐蚀，而且在某些生物附着的周围有腐蚀坑，说明了生物附着后试样表面的局部腐蚀性影响较大。这主要是由于生物附着后，氧扩散到被海生物所遮盖的金属表面部位要比扩散到其他区域更困难，这就造成了氧的浓差电池，加速了钢材的局部腐蚀。另外，附着生物新陈代谢作用，产

生的有机酸等物质，也是加速金属腐蚀的原因之一。

试样的平均腐蚀速度见表2、图2。图2表明，四种钢材的平均腐蚀速度随时间变化规律非常相似。试验初期，腐蚀速度都很大，随着时间的延续，腐蚀速度很快降低，约一年以后都趋向于稳定^[1]。其原因，除了由于生物的机械复盖作用，氧扩散到金属表面的能力受到限制，减少了氧的去极化过程之外，

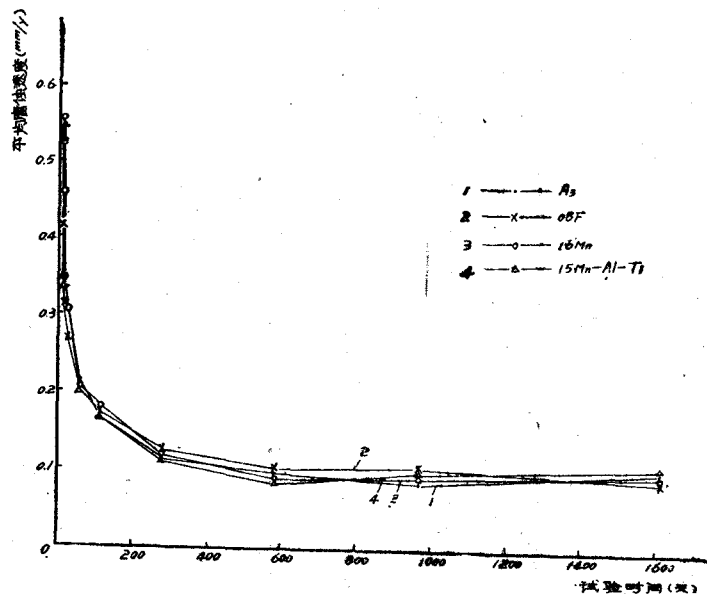


图2 平均腐蚀速度和时间关系

表2 全浸条件下的腐蚀速度

试验时间 (天)	A ₃		08F		16Mn		15Mn-Al-Ti	
	腐蚀速度 (克/米 ² · 天)	平均腐蚀深度 (毫米/年)	腐蚀速度 (克/米 ² · 天)	平均腐蚀深度 (毫米/年)	腐蚀速度 (克/米 ² · 天)	平均腐蚀深度 (毫米/年)	腐蚀速度 (克/米 ² · 天)	平均腐蚀深度 (毫米/年)
2	11.10	0.514	10.7	0.493	12.0	0.552	11.9	0.551
6	9.40	0.434	9.17	0.423	10.0	0.462	11.0	0.510
15	7.24	0.334	6.74	0.311	7.46	0.344	7.24	0.334
28	6.62	0.306	5.79	0.268	6.62	0.307	6.75	0.311
59	4.36	0.201	4.49	0.207	4.38	0.202	4.10	0.193
114	3.86	0.178	3.79	0.175	3.94	0.182	3.52	0.162
281	2.47	0.114	2.64	0.122	2.50	0.115	2.38	0.110
593	1.91	0.0879	2.17	0.100	1.82	0.0839	1.79	0.0826
974	1.90	0.0878	2.21	0.102	1.80	0.0832	2.02	0.0834
1,624	2.01	0.0929	2.06	0.0906	2.01	0.0928	2.09	0.0963

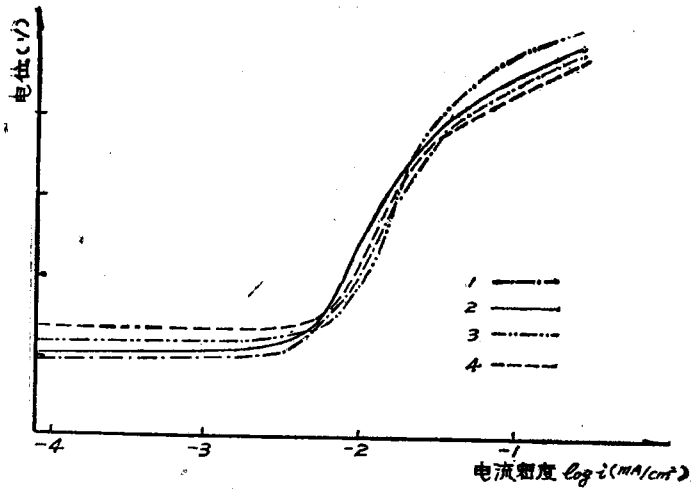


图3 在15°C恒电位条件下A₃、08F、16Mn、15Mn-Al-Ti的阴极极化曲线

表3 最大腐蚀坑深

最大坑深 (mm)	钢种			
	A ₃	08F	16Mn	15Mn- Al-Ti
593 天	0.381	0.403	0.475	0.349
974 天	0.494	0.512	0.466	0.492
1,624 天	1.012	0.589	0.871	0.678

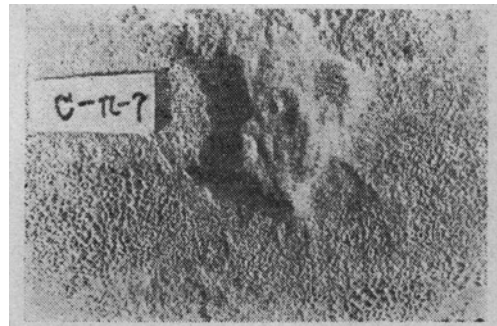
更主要的是出现的腐蚀产物，以不同状态的铁的氧化物存在，其结构也不相同。特别在基金属表面上的一层腐蚀产物是很致密的，而越向外则产物越疏松，从后几批取回的试样的锈层也能看出，外层的锈层易除去，但浮锈去掉后，里面一层锈层较硬，并致密，而且随着全浸时间延长则该致密的锈层逐渐增厚，这样氧扩散到基金属表面上逐渐变得困难，由于锈层的互相转化，一年后的锈层结构就处于动平衡状态，因此促使腐蚀速度处于相对稳定。

极化曲线 阴极极化曲线的测定结果见图3。四种钢材的起始电位，虽略有不同，

但其极化性能是相似的。这是由于碳钢和低合金钢在海水中的腐蚀，主要是氧去极化，受到氧的扩散控制，虽然钢材的组成有所不同，但在海水中，对其腐蚀速度和电化学行为影响都不大^[2,3]。

最大腐蚀坑深 比较最后三批试样最大腐蚀坑深发展情况，结果列于表3、图4。

初期，它们的坑蚀情况差异不大，但随时间推移，其中A₃钢的坑蚀发展得很严重(见照片5，全浸114天后A₃钢



照片5 A₃钢全浸114天后坑蚀情况

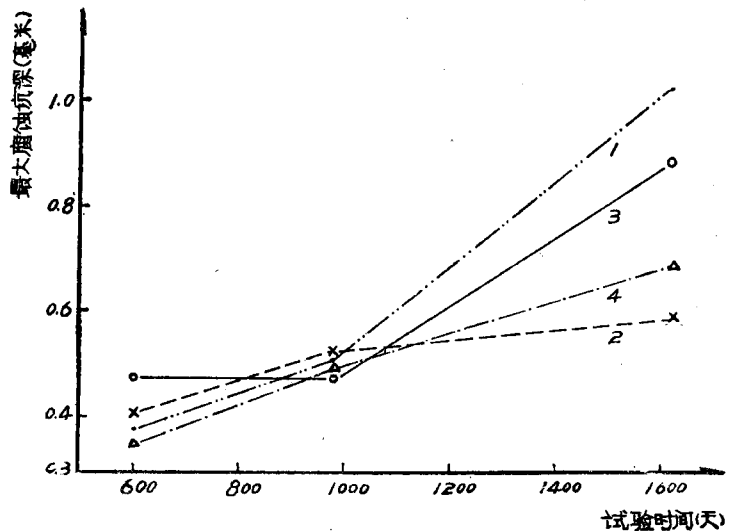


图4 最大腐蚀坑深与时间关系

1. A₃, 2. 08F, 3. 16Mn, 4. 15Mn-Al-Ti

表4 试验前后机械性能

钢种 机械性能 试验天数	A ₃		08F		16Mn		15Mn-Al-Ti	
	抗拉强度 (Kg/mm ²)	延伸率 δ(5%)	抗拉强度 (Kg/mm ²)	延伸率 δ(5%)	抗拉强度 (Kg/mm ²)	延伸率 δ(5%)	抗拉强度 (Kg/mm ²)	延伸率 δ(5%)
试验前	33.0	36.0	26.5	38.0	48.3	30.0	60.8	28.0
114天	36.3	32.0	28.0	42.0	48.5	31.0	61.5	26.5
593天	32.8	29.0	25.0	33.3	47.0	23.8	60.3	20.8
974天	31.5	23.3	24.5	31.0	47.3	24.3	62.8	22.0
1,624天	32.0	21.3	24.0	23.0	44.8	20.0	46.8	11.5

注(1) 试样除去腐蚀产物后测定机械性能
 (2) 试验前数据偏低,可能试验误差

蚀放大两倍情况)。四年半的试验结果, A₃钢最大坑深为1.012毫米, 08F钢为0.589毫米, 而16Mn和15Mn-Al-Ti居中。

机械性能 114天后, 测定了每批试样的机械性能, 结果列于表4、图5。从上述结果看出, 全浸腐蚀后, 这四种钢经过四年半的全浸试验后, 抗拉强度变化不大, 但这些材料的延伸率都有所下降。

季节变化对08F钢耐蚀性的影响 在青

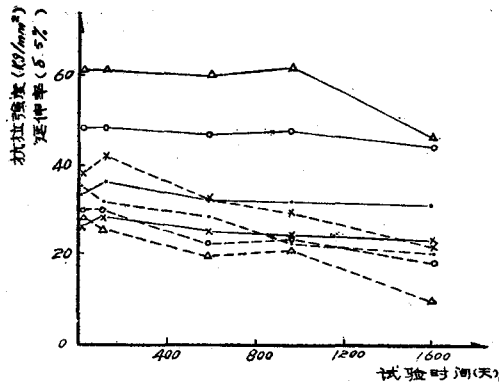


图5 四种钢材的抗拉强度和延伸率对时间的关系

- 1 15Mn-Al-Ti 抗拉强度 —△—
- 2 15Mn-Al-Ti 延伸率 -△-
- 3 16Mn 抗拉强度 —○—
- 4 16Mn 延伸率 -○-
- 5 08F 抗拉强度 —×—
- 6 08F 延伸率 -×-
- 7 A₃ 抗拉强度 —●—
- 8 A₃ 延伸率 -●-

岛港, 将试样分别在夏、冬二季各进行了92天全浸试验, 结果见表5。表明其腐蚀速度相差很大, 夏季的腐蚀速度比冬季将近大30%。可能是夏季温度较高氧的扩散速度加快, 加速了电化学反应过程。此外, 夏季海生物旺盛, 生物的活动和新陈代谢对金属的腐蚀也起着促进作用。

表5 08F钢在冬、夏季的腐蚀

试验时间	温度(°C)	蚀腐速度 (g/M ² ·d)
1964年7月29日— 10月29日	21°—16°C (高温期)	5.05
1964年10月29日— 1965年1月29日	16°—4°C (低温期)	3.57

三、结论

1. 碳钢和低合金钢呈点、坑腐蚀为特征的局部腐蚀。四种钢材比较, A₃钢局部腐蚀较严重, 08F钢较轻, 16Mn和15Mn-Al-Ti居中。

2. 碳钢和低合金钢在海水中腐蚀, 虽然组分有所不同, 但其极化过程, 耐蚀性规律差异都不大。开始腐蚀速度都较大, 以后很快减少, 约一年后逐渐趋向稳定。在青岛港内全浸四年半, 其平均腐蚀速度为0.08—0.1毫米/年左右。

(下转第50页)

对海洋沉积物各种性质的研究,不仅有重要的理论意义,而且在指导生产实践方面,有重要的现实意义。海洋沉积物各种性质的指标,一方面可作为海洋工程建筑设计不可缺少的计算参数。另一方面,在建筑物施工过程中和峻工后数年的长期观测中,可作防止出现各种事故和采取防范措施的指导。如果缺少海洋沉积物各种性质的资料作为工程设计的依据和施工指导,那就不可避免地会给工程造成严重后果。这种教训在国外是不不少的。如美国密西西比河及尼日尔河三角洲附近的海底峡谷上,曾生过大规模的滑动、崩塌现象。又如在挪威谷、西班牙的河流三角洲及纽芬兰大砂洲的边,由于混浊流的作用,使沉积物大量移动引起海底电缆断裂。

我国的渤海油田,其钻井平台就是建筑在海底沉积物上。就固定平台来说,其桩柱穿入沉积物的深度达10—25米左右。在正式竖立钻井平台之前,需用机械冲击钻机,先行钻探、取样,作土工试验,确定沉积物的物理力学性质,对地基作出定性评价。选好的地段,避开不良地段。如图,沉积物自上而下分为五层:淤泥、粘土软泥、砂质软泥、软泥、粘土软泥大的粉砂透镜体。各层厚度为4—6米。第一层(淤泥层)的特点是呈软塑—流塑状态,孔隙比大,含水量高,有机质含量高,压缩系数大,渗透性能低,灵敏度高,具有强烈触变能力,抗压强度及抗剪强度极低。第二至第四

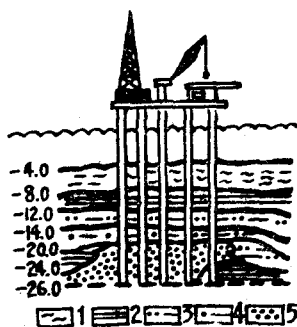


图 固定平台桩柱穿入地层示意图

1. 淤泥, 2. 粘土软泥, 3. 砂质软泥,
4. 软泥, 5. 粉砂。

层物理力学性能有所改变,抗压强度与抗剪强度有所增高。第五层的物理力学性能则很差。如果平台的桩柱穿入这几层时,很容易使地基产生不均匀沉降,甚至会导致地基或土体失稳,使工程结构物遭到破坏。因此,在平台的选址中,应尽量避免那些沉积物工程特性变化大、强度低的地段。

近年来,不少国家很重视对海洋沉积物的物理力学性质的现场测试和实验室研究,在方法和设备上都有很大的改进。现场测试技术常用钻孔载荷试验、十字板剪力仪来取得软土的抗压强度和抗剪强度;用静力、动力触探法测定沉积物的变形模量;用备有电阻、声波等系统的海底测针测定孔隙度、比重、粘土含量等。在实验室里,除普遍用精度较高的三轴剪力仪测定抗剪强度和孔隙水压力外,还利用了较新科学成就,如利用红外线测定含水量,利用 γ 射线和电容法测定比重等都收到了良好的效果。

总之,海洋工程地质学在经济建设和国防建设上越来越显示其重要性。我们要重视研究它,使这门科学在我国四个现代化建设中发挥更大的作用。

(上接第20页)

3. 四种钢材在海水中腐蚀,在抗拉强度上变化都不大,但延伸率稍有下降。

4. 低碳钢在青岛港全浸腐蚀,夏季比冬季严重。

参 考 文 献

- (1) H.Д.托马晓夫, 1964. 金属腐蚀及其保护的
理论。华保定、余柏年等译。中国工业出版社。
- (2) H. Uhlig, 1963. Corrosion and Corrosions Control. P.87.
John wiley & Sons Inc., New York.
London.
- (3) H. Unlig., 1955. Corrosion Handbook.
P.391.
New York. John wiley & Sons, Inc.
London. Chapman & Hall, Limited.