

低合金高强度船板钢ZCE₃₆(D₃₆) 耐海水腐蚀性能的研究*

公茂秀

(山东省冶金研究所)

随着海洋开发和交通运输事业的迅速发展,海上钢铁构筑物和大型船只日益增多,这就需要提供大量的耐海水腐蚀低合金高强度钢板,而目前我国这类耐海水腐蚀的结构材料几乎全靠进口。近十多年来,我国也在发展耐海水钢方面进行了大量研究,曾对400多个钢种进行筛选。我们是在前人工作的基础上,研究试制了ZCE₃₆(D₃₆)新钢种。

新钢种的研究试制,通过正交试验和回归分析,对成分进行了筛选。采用25kg非真空感应炉冶炼;重现性试验采用130kg低真空(10⁻²mm汞柱)感应炉冶炼;半工业性生产试验系采用17吨碱性电弧炉冶炼,再控制轧制成6,8,12,16,20m/m五种规格的中板。其理化性能和理化性能标准要求分别见表1,2,3,4。本研究试图通过对试制材料ZCE₃₆(D₃₆)

表1 ZCE₃₆ 化学成分(%)

炉号	C	Si	Mn	P	S	Nb	V	其他
标准成分	≤0.18	0.10-0.50	0.90-1.60	≤0.04	≤0.04	0.015-0.05	0.03-0.10	Cu Cr Ni
E 20668	0.16	0.28	1.16	0.01	0.004	0.031	0.04	同上
E 20669	0.15	0.33	1.11	0.017	0.01	0.032	0.04	同上

表2 ZCE₃₆ 机械性能标准要求

交货状态	屈服强度 σ _s (kg/mm ²)	抗拉强度 σ _b (kg/mm ²)	延伸率 δ ₅ (%)	冷弯 B=5a d=2a 120°	VAK(-40℃) (kg-M)
正火	≥36	50-63	≥21	不裂	10×5 >2.3 10×7.5 >2.9 10×10 >3.5

的室内电极电位-时间行为的测量和外海挂片试验,来评价其在海水中的耐腐蚀性能,并讨论合金元素对钢在海水中耐腐蚀性能的影响。

成10×10mm的正方形,电极试样如图1。编

一、试验

1. 电极电位-时间行为的测量

(1) 试验电极的制备: 电极试样均加工

* 本钢种已于1983年6月通过技术鉴定。参加钢种试制的还有倪继恕、项宏瑶、刘煜、栾好鹏以及本所物理室、情报室和太原钢铁公司、东北工学院、中国船舶总公司725研究所、钢铁研究总院青岛海钢实验站等单位的有关同志,均此一并表示谢忱。

表3 ZCE₃₆ 控轧后机械性能数据

钢板厚度 (m/m)	屈服强度 σ_s (kg/mm ²)	抗拉强度 σ_b (kg/mm ²)	延 伸 率 δ_5 (%)	冷 弯 B=5a d=2a 120°	VAK(kg-M)	
					-20℃	-40℃
6	57.2	68.5	28	完好	$\frac{4.9}{4.7-5.3}$	$\frac{4.2}{4.1-4.4}$
8	54	64	24.8	完好	$\frac{9.1}{8.5-9.9}$	$\frac{5.4}{4-7.3}$
12	49.9	63	25.5	完好	$\frac{11.6}{11.3-12}$	$\frac{6}{5-6.9}$
16	49	61.5	27.0	完好	$\frac{7.3}{6.9-7.8}$	$\frac{3.5}{3.2-4.1}$
20	46.5	60.3	28	完好	$\frac{10}{8.8-11.8}$	$\frac{3.9}{0.7-6.4}$

注：分子为均值，分母为数据范围。

表4 ZCE₃₆ 正火后机械性能数据

钢板厚度 (m/m)	向 别	屈服强度 σ_s (kg/mm ²)	抗拉强度 σ_b (kg/mm ²)	延 伸 率 δ_5 (%)	冷弯 B=5a d=2a 120°	VAK(kg-M)	
						-20℃	-40℃
6	横	$\frac{47.5}{46.5-48}$	$\frac{58.3}{58-58.6}$	$\frac{28.4}{27.4-30}$	完好	$\frac{6.3}{5.6-7.5}$	$\frac{6.4}{5.5-7.6}$
8	横	$\frac{46}{44.4-48.1}$	$\frac{57.2}{56.5-57.8}$	$\frac{29.3}{28.1-31}$	完好	$\frac{11.1}{10.6-13}$	$\frac{10.7}{9.6-12.3}$
	纵	$\frac{45}{44.8-45.3}$	$\frac{57.8}{57.5-5.8}$	$\frac{29.9}{28.6-31.2}$			
12	横	$\frac{45.2}{44.8-45.6}$	$\frac{56.8}{56.4-57}$	$\frac{29.2}{28.5-30}$	完好	$\frac{14.4}{13.4-14.9}$	$\frac{>15}{>15}$
	纵	$\frac{43.5}{43.5-43.6}$	$\frac{56.7}{56.5-56.8}$	$\frac{31.5}{31-32}$			
16	横	$\frac{41.1}{40.5-42}$	$\frac{55.8}{55.5-56.3}$	$\frac{30.3}{29.4-31.5}$	完好	$\frac{13.7}{10.4-15}$	$\frac{13}{6.6->15}$
	纵	$\frac{39.5}{39.2-39.7}$	$\frac{54.7}{54.7-54.8}$	$\frac{28}{27.4-28.7}$			
20	横	$\frac{41}{40-41}$	$\frac{54.8}{54.7-55}$	$\frac{30.2}{29.7-30.7}$	完好	$\frac{14.9}{14.9-14.9}$	$\frac{>15}{>15}$
	纵	$\frac{41}{40.3-41.6}$	$\frac{55.3}{55.2-55.5}$	$\frac{29.1}{29-29.2}$			

注：分子为均值，分母为数据范围。

号19A₂，27A₂分别为控轧成的20m/m，16m/m钢板，均在-20℃ V型冲击试样；编号19，27分别为控轧+正火的20m/m，16m/m钢板，均在-40℃ V型冲击试样上切取，用02#金相砂

纸磨光，然后用无水酒精脱脂，在干燥器中稳定24小时后进行测试。对比试样A₃钢（鞍钢生产），由钢铁研究总院青岛海钢试验站（下面简称为青岛海钢试验站）提供。



图1 电极试样

1为ZCE₃₆(D₃₆)或A₃钢, 110×10mm; 2为环氧树脂; 3为塑料管; 4为塑料套管; 5为引出铜导线。

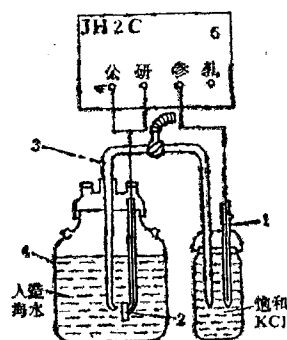


图2 电极电位-时间曲线测量装置

1为参比电极; 2为研究电极; 3为盐桥; 4为电解池; 5为JH2C恒电位仪。

(2) 试验测量装置: 测量仪器为 JH2C 恒电位仪, 参比电极为饱和甘汞电极, 介质为人造海水(室温、未搅拌), 测量装置见图2。

(3) 电极电位-时间行为的测量: 分别对A₃钢和ZCE₃₆(D₃₆)两种状态、两种规格的几种材料进行连续19天的测量, 24小时测量一次, 分别为4天、8天更换一次新介质。整个测量过程中, 盐桥毛细管尖端到测试电极表面的距离, 一般控制在0.5—1.0mm左右, 约为毛细孔的二倍。

2. 实海挂片试验

(1) 样品制备: 外海挂片试样尺寸加工成200×100×5mm, 表面磨光至▽7, 然后打孔、编号、去毛刺, 经汽油表面除油和酒精清洗、电热吹风机吹干, 置于干燥器中稳定24

小时, 用千分之一天平称重。最后用游标卡尺测量尺寸。

(2) 试验装置: 间浸试样挂在间浸平台上(黄海标高-1.15m); 全浸试验分别在吊笼式(黄海标高-3.5m左右, 即平均高潮位水下5m)和浮筏式(厦门海域)两种试验装置上进行。试样均用塑料隔套绝缘, 间隔20mm, 用长螺栓固定在平台或浮筏上。海洋大气试验系在距海岸100m黄海标高21m处的大气曝晒架上, 试验架面向正南, 与地面成45°角, 试样用瓷瓶固定。

(3) 投放地点和数量: 实海挂片分别在北海(青岛)、东海(厦门)两个海域。在青岛海钢试验站分别挂了大气、间浸、全浸, 各为三个周期, 共27片试样。在厦门海域浮筏上只挂了全浸, 共三个周期, 9片试样。

表5 ZCE₃₆船板钢的电化学性能

试样编号	A ₃	19	27	19A ₂	27A ₂	备注	
人造海水中静止浸泡自然腐蚀电位 ¹⁾	558	518	506	485	517	更换介质	
	731	698	699	673	701		
	720	701	703	698	716		
	712	706	722	714	710		
	735	726	719	721	701		
	731	709	708	711	696		
	735	717	710	708	698		
	729	711	712	709	702		
	727	717	710	711	699		
	725	714	701	707	696		
	723	711	705	701	697		
	730	711	702	704	695		
(-mV)	716	699	694	698	692	更换介质	
	722	700	699	702	695		
	725	702	700	701	698		
	724	700	696	700	695		
	SCE	721	701	696	701		693
		720	698	695	698		693
720		697	697	698	696		
19天平均	716	697	693	692	689		

1) 室温。

二、试验结果及讨论

1. 电极电位-时间行为的测量结果及讨论

室内电极电位-时间行为的测量结果列于表5；电极电位-时间行为曲线示于图3。从表5和图3可看出，试制钢（控轧、控轧+正火）在人造海水中的电极电位，无论是起始电位，还是19天的平均值，均正于A₃钢，起始电位比A₃钢正40—73mV。经过19天的浸泡试验，电极电位基本趋于稳定在-697mV，此时较A₃钢正23mV。从图3曲线可见，试制钢的四条曲线随浸泡时间的延长而逐渐下移，且基本趋于一致，而A₃钢的曲线则没有下移的趋势。因此，从对电极电位-时间行为曲线的分析来看，试制ZCE₃₆(D₃₆)钢，从腐蚀动力学上来讲是比A₃钢稳定的。

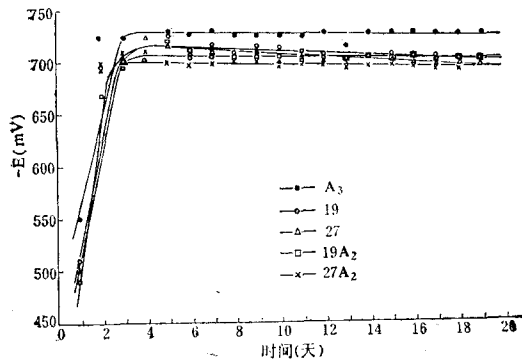


图3 电极电位-时间行为曲线

2. 挂片结果及讨论

样品试验半年后，经常规处理，其结果列于表6和表7。从两个海域的挂片试验结果不难看出，试制钢在间浸条件下的海水腐蚀相对耐蚀率比A₃钢高30%，在全浸条件下高18%和22%左右，在海洋大气条件下高17%，相对耐蚀率都比A₃钢高，见表8。表8所示结果，与室内电极电位-时间行为曲线的测量结果也是一致的。经半年海洋大气或海水腐蚀后，从A₃和ZCE₃₆(D₃₆)钢样的表面腐蚀形貌来看，虽然局部坑蚀差别不太明显，但间浸试片则能看出较明显的差别，A₃钢样麻点较大，说明试制钢耐局部腐蚀性能也优于A₃钢。

表6 青岛海钢试验站半年挂片试验结果¹⁾
(mm/a)

钢种	大气	间浸	全浸
ZCE ₃₆ (D ₃₆)	0.05243	0.18038	0.19377
A ₃ ²⁾	0.06140	0.23387	0.22879

1) 挂片时间为1982年11月至1983年5月，共计187天。2) 鞍钢生产。

表7 厦门海域半年全浸挂片试验结果¹⁾

钢种	ZCE ₃₆ (D ₃₆)	A ₃ ²⁾
平均腐蚀深度 (mm/a)	0.155	0.189

1) 挂片时间为1982年10月至1983年5月，共计186天。2) 生产厂不详。

表8 试制钢ZCE₃₆的耐蚀率(%)

钢种	大气	间浸	全浸	全浸 ¹⁾
A ₃	100	100	100	100
ZCE ₃₆ (D ₃₆)	117.11	129.65	118.07	121.94

1) 厦门海域数据。

表9 钢材的标准腐蚀速度(两面)

腐蚀介质		腐蚀速度 (mm/a)
海	高潮线(H.W.L.)以上	0.3
	高潮线(H.W.L.)与海底之间	0.2
中	海底泥层中	0.05

关于钢材在海水中耐蚀性的研究，日本运输省港湾技术研究所已给出了钢材的标准腐蚀速度，并作为港湾结构的设计标准，见表9。902钢已是国内广泛用于建造船舶和重要海洋工程结构的钢材，其在青岛海钢实验站实海挂片半年试验的腐蚀数据，见表10。

从表3和表4即可看出，试制钢在海水中的耐蚀性，已满足表9的要求，而与表10中921钢的耐蚀性差不多，但均比其它902钢、3C钢和CXL-4钢为优。

3. 添加元素与金相组织、耐蚀性的关系

关于合金元素对钢材耐海水腐蚀性能的影响，已有不少报道。综合有关研究结果，对试制钢选出成份的最佳配比，对C、P及S尽量减

表10 902钢青岛挂片半年试验数据¹⁾ (mm/a)

钢种	902	903	904	908	921	920-1	920-2	3C(对比钢)	CXJI-4(对比钢)
全浸	0.29	0.25	0.21	0.23	0.19	0.21	0.24	0.29	0.27
间浸	0.33	0.27	0.20	0.24	0.16	0.35	0.34	0.33	0.28

1) 挂片时间为1976年6月。

少或减少到与焊接结构钢同样的含量。因为C是明显恶化钢的耐蚀性、韧性、可焊性的元素; P及S也使钢显著脆化,可焊性恶化; Mn虽是为改善钢的强度和可焊性所必需的,但添加量不宜超过1.60%,否则强度不适当地增加,会导致加工性恶化。为此,改变上述加入元素的匹配组合,同时也限制Cu, Ni, Cr及Al的加入量,以提高钢的耐蚀性。

对试制钢进行了金相组织分析,结果证明,钢中添加了Cu, Ni, Cr及Nb等微量元素和较低量的S,会降低钢中硫化物夹杂含量,而且未发现偏析和夹层。经金相组织评级,塑性夹杂物为0.5—2级,脆性夹杂物为0.5—2.5级。由于Nb及V等元素的作用,使钢的晶粒度细化,控制轧制后的实际晶粒度为8—10级。控轧+正火后的实际晶粒度为10—12级。而且气体含量也比较低,〔N〕含量为0.0067%,〔O〕含量为0.0011%,说明钢质纯洁度较高,其金相显微组织均系F/P的正常组织。因而,这不仅可以提高钢在海水中的耐蚀性能,而且也改善了钢在海水中的耐局部腐蚀性能。

据报道,用09MnNb钢板建造的汕澳壹号船,实海航行八年,平均腐蚀为0.012mm/a,腐蚀最严重的点只有0.0526mm/a,试制钢就

是在09MnNb基础上添加了Cr, Ni, Cu, Al及V等元素而制得的。郭津年等发现,可能少量的Nb和Mn复合是有益的。根据上述分析,试制钢从理论研究乃至实海测试结果皆可看出,具有一定的耐海水腐蚀性能和耐局部腐蚀性能。

三、结 论

1. 综合电极电位-时间行为测量和海上挂片腐蚀试验结果表明,所试制的耐海水腐蚀低合金高强度船板钢ZCE₃₆(D₃₆)新钢种,在海洋环境中的耐蚀性能优于A₃钢。

2. 在普通碳钢的基础上,复合添加Cu, Cr, Ni, Al, Nb及V等微量元素,降低钢中S含量,提高钢质纯洁度,从而改善了钢在海水中的耐局部腐蚀性能。

3. ZCE₃₆(D₃₆)新钢种的各项性能指标全面达到了船体用高强度钢国际统一标准——英国劳埃德船级社规范和中国船检局《钢质海船建造规范》(1981年试行本和1983年实行本)的要求,具有良好的焊接工艺性能和抗裂性,焊接接头具有优良的综合性能,加之良好的耐海水腐蚀性能,因而是一个有前途和值得积极推广使用的海洋结构钢新钢种。

(参考文献略)

THE RESISTANCE OF HIGH STRENGTH AND LOW-ALLOY ZCE₃₆(D₃₆) STEEL TO SEA WATER CORROSION

Gong Maoxiu

(Shandong Institute of Metallurgy)

Abstract

The determination of Electrode potential-time behaviour of ZCE₃₆(D₃₆) steel and A₃ steel has been made for comparison. Corrosion tests were conducted in natural sea water. The results suggested that corrosion resistance and local corrosion resistance of ZCE₃₆(D₃₆) are obviously higher than those of A₃ steel.