

海洋工程用钢的耐蚀性研究

陈仁霖

(马鞍山钢铁公司钢铁研究所)

自1951年美国海洋钢“mariner”(NiCuP)问世以来,采用整体长尺试样进行实海试验的方法,引起了各国海洋钢研制者的注意和重视^[3-5]。近几年来,我国海洋钢研制者也成功地进行了长尺试验¹⁾,并在此基础上进行了电连接模拟海洋腐蚀试验方法的研究²⁾,^[1]。该试验法,为海洋用钢耐蚀性的研究和评定找到了正确的途径。

本文所报道的是,用电连接模拟试验法测定一些钢系在海洋环境中的耐蚀性及某些合金元素对钢系耐蚀性能的影响;阐明用电连接模拟海洋腐蚀试验方法筛选海洋用钢的必要性。

一、试验装置及方法

试验是在中国科学院海洋研究所研制的模拟外海的腐蚀试验装置中进行的。该装置中的海水可周期性地自动涨落,并产生一定振幅和频率的波浪来模拟海上设施在全浸带、潮差带、飞溅带和大气带的腐蚀过程²⁾,^[1](图1)。试验采用青岛海域的海水。

共有十二个试验钢种,其化学成份见表1。

试片规格约为 $100 \times 50 \times 4\text{mm}$,光洁度为 ∇_7 。试验前用丙酮等进行去水、去油污处理,称重,量取原始尺寸。将试片分别安装在试验架上。每组试片(由5—6块试片组成)都用导线连接,接头处用蜡密封,以防止导线和试片间的接触腐蚀。然后将试片架垂直放入试验槽中(见图1)。总共腐蚀了350天,分两批取样,每一钢种,每一批有两串平行试样。取片后用20%盐酸+1%六次甲基四胺溶液除锈处理。清洗、干燥后称重。由失重、面积、时间

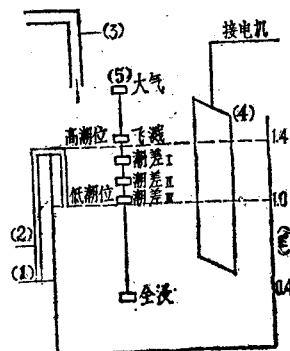


图1 电连接模拟腐蚀试验装置

注:(1)腐蚀试验槽,(2)虹吸管,(3)海水管,(4)振动机构(产生波浪),(5)试片间相对位置。

计算出腐蚀速度(mm/yr.)。

二、结果和讨论

表2为本次试验所得的结果。

1. 电连接模拟腐蚀试验法的特点

从表2可知,这种电连接的模拟海洋腐蚀试验有两个特征:①各钢种在各带的腐蚀速度有明显的差别,总的规律是以飞溅带最为严重。可见,影响海洋设施寿命的是飞溅带。飞溅带的腐蚀可视为全面腐蚀的海洋设施中的局部严重腐蚀。②全浸带的腐蚀较重于潮差带。这两个特征与国内外的报道是一致的^[1-5]。但是,与目前国内普遍采用的分别挂片法是不一致的。

目前的分别挂片法,就是将钢种的小试片孤立地浸泡于海洋的全浸带、潮差带,依据其实际失重的多少来评定钢材的耐蚀性。显然,由于它仅浸泡于全浸和潮差部位,反映不了飞溅带的情况。由于实际上飞溅带腐蚀是最严重的,这种反映不出飞溅带情况的简单挂片,就有可能延误了真正的海洋工程用钢的诞生。例如“mariner”钢,我国有些单位曾仿制过,从全浸带、潮差带的孤立挂片结果和某些电化

- 1) 上海钢铁研究所,1979。几种低合金钢在不同海区的长尺挂片结果(未发表)。
- 2) 侯保荣,海洋结构钢腐蚀试验方法研究。海洋科学集刊第18集(待刊稿)。

表 1 各钢种化学成分

钢种 重量 (%) 成份	各钢种化学成分											
	A ₃	Si	CrSi	CrCuSi	CrNiSi	CuSi	Nb	NbPAI	CrPV	MoPV	CuPV	CrMoCuSi
C	0.1—0.2	0.1—0.14	0.1—0.14	0.1—0.14	0.1—0.14	0.1—0.14			≤0.12	≤0.12	≤0.12	0.12
Si	0.17—0.37	0.8—1.2	0.8—1.2	0.8—1.2	0.8—1.2	0.8—1.2			0.2—0.5	0.2—0.5	0.2—0.5	0.79
Mn	0.3—0.6	0.3—0.6	0.3—0.6	0.3—0.6	0.3—0.6	0.3—0.6			0.8—1.3	0.8—1.3	0.8—1.3	0.48
P	≤0.045	≤0.035	≤0.035	≤0.035	≤0.035	≤0.035			0.07—0.13	0.07—0.13	0.07—0.13	0.014
S	≤0.045	≤0.035	≤0.035	≤0.035	≤0.035	≤0.035			≤0.035	≤0.035	≤0.035	0.005
Cr		1.6—1.8	1.6—1.8	0.8—1.2	0.8—1.2	0.8—1.2			0.6—0.9	0.1—0.15		0.53
Mo												0.15
Cu				0.4—0.6		0.2—0.4					0.2—0.4	0.25
V												
Nb												
Ni					0.4—0.6							

注：以上钢种来自北京钢铁学院，包头钢铁公司，上海钢铁研究所，马鞍山钢铁公司钢铁研究所。

学测试方法测定结果来看，它并无可取之处。但是，用长尺挂片^{[1], [3-5]}，“mariner”作为海洋用钢的长处才显露出来，原来该钢在腐蚀最严重的部位——飞溅带的耐蚀性良好。用电连接模拟腐蚀试验法亦得出了相同的结论。说明当初“mariner”钢的研制者正确地认识到，并抓住了飞溅带腐蚀这一重要环节。另一方面，这种分别浸泡的结果，使潮差带的腐蚀严重于全浸带，这是众所周知的。但这一情况与长尺试验或模拟长尺试验结果恰恰相反。大家知道，海洋工程，如钢桩、采油平台等，作为一个结构物，都从海洋大气开始，经过飞溅带、潮差带、全浸带直至海底土壤深处。这样一个整体，各带间是互相有联系的，特别是全浸带上部与潮差带之间存在着以全浸带部分为牺牲阳极的氧浓差原电池，致使全浸带上部钢结构物腐蚀严重，潮差带部分却因是阴极而得到保护，使腐蚀轻缓^[1]。可见，孤立地挂片，完全是人为地切断了整体设施腐蚀中的电化学联系，歪曲了海洋设施的实际腐蚀过程，从而得出了潮差带腐蚀严重于全浸带这一与事实完全相反的错误结论。由于这两个原因，分开地浸泡于潮差带、全浸带的挂片数据是不能用来作为海洋用钢耐蚀性的根本判据的。

2. 各钢种的行为

(1) 飞溅带：将两次取样的飞溅带失重数据，换算成腐蚀厚度损失 (mm)，作成图 2，可以清楚地看出各钢种在飞溅带的性能差别。作为耐飞溅带钢，PV 系钢具有明显的特长，尤以 MoPV 为佳，其次是 CrPV。各钢种在耐蚀性上的差别，是随着腐蚀时间而逐渐变大的。第一批试样在经过 103 天腐蚀后，各钢系虽有差别，但并不能算大，即使 MoPV 也只是 A₃ 钢耐蚀性的 1.35 倍，但到 350 天时，差别就变大了，耐蚀性约是 A₃ 的 2 倍。同一钢种前期和后期的腐蚀速度差别也大，速度逐渐

表 2 诸钢种在各腐蚀带的腐蚀速度¹⁾

钢种 腐蚀速度 ²⁾ 位置	CrCuSi	Si	CrSi	CrNiSi	CuSi	CrMoCuSi	A ₃	NbPAI	Nb	CrPV	MoPV	CuPV
	大气	(1) 0.138 (2) 0.063	0.120 0.063	0.112 0.061	0.114 0.061	0.123 0.066	0.070	0.174 0.113	0.127 0.096	0.188 0.115	0.155 0.063	0.169 0.063
飞溅	(1) 0.512 (2) 0.423	0.483 0.429	0.456 0.437	0.366 0.414	0.422 0.352	0.240	0.536 0.404	0.475 0.333	0.482 0.373	0.469 0.220	0.397 0.205	0.452 0.287
潮差 _I	(1) 0.333 (2) 0.153	0.325 0.148	0.305 0.166	0.285 0.141	0.278 0.145	0.085						
潮差 _{II}	(1) 0.325 (2) 0.130	0.320 0.124	0.344 0.148	0.355 0.139	0.353 0.133	0.100	0.393 0.276	0.345 0.182	0.299 0.255	0.249 0.072	0.305 0.084	0.268 0.074
潮差 _{III}	(1) 0.330 (2) 0.176	0.298 0.164	0.222 0.150	0.271 0.193	0.256 0.182	0.123	0.242 0.176	0.220 0.134	0.323 0.166	0.264 0.124	0.225 0.135	0.257 0.127
全浸	(1) 0.164 (2) 0.220	0.166 0.229	0.182 0.206	0.148 0.176	0.178 0.203	0.270	0.276 0.240	0.263 0.220	0.274 0.231	0.180 0.206	0.224 0.236	0.155 0.183

1) 表中(1)为腐蚀103天的第一批试样, (2)为腐蚀350天的第二批试样。2) 腐蚀速度用mm/yr表示。

变小, 如PV系钢(表3)。这是由于锈膜相对于前期生成得更充分, 并具有好的保护作用的缘故。而某些钢种, 前期和后期的腐蚀速度差别很小, 如Si钢、CrNiSi钢, 腐蚀损失几乎是直线发展的, 这是由于生成的锈膜保护性能差的缘故。

(2) 全浸带: 在作为牺牲阳极的全浸带, 除CrMoCuSi外, 其余各钢种的耐蚀性, 相对于A₃钢都有程度不同的少量提高。鉴于该部位在整体中是一个次要的环节, 略有提高即可。比较起来, CrNiSi和CuPV钢腐蚀较慢, 表明这两种钢在抵御氧浓差电池腐蚀上能力较强。但总的说来, 这些低合金钢在全浸带的作用是微弱的。

(3) 大气带: 在耐海洋大气方面, 许多钢种(除含Nb钢外)比A₃钢均有显著提高, 以CuPV为最优。

3. 合金元素的作用

(1) P和V的影响: 见图3。从MoPV, CrPV, CuPV的数据来看, P和V搭配在一起, 对钢的耐飞溅带腐蚀是很有效的, 而且在全浸带和大气带也有积极作用。

(2) Si, Mo, Cu的影响: 见图4。往A₃钢里添加Si到0.8—1.2%, 看来不会改善其在飞溅带的耐蚀性, 甚至有不利用作用。添加CrSi, CrNiSi, CrCuSi亦都无起色。但在CrCuSi基础上再加Mo, 则情况大变, 腐蚀速度明显下降, 可见Mo是提高钢在飞溅

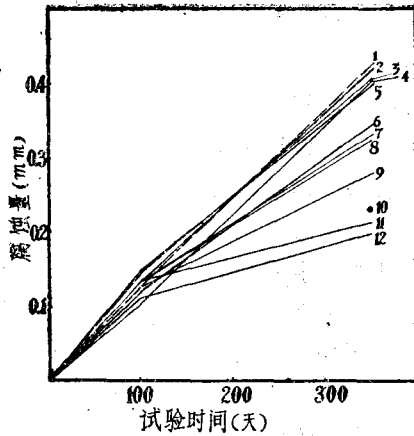


图2 诸钢种在飞溅带的腐蚀量与时间关系图

注: 1. 为CrSi; 2. 为Si; 3. 为CrCuSi;
4. 为CrNiSi; 5. 为A₃; 6. 为CuSi;
7. 为Nb; 8. 为NbPAI; 9. 为CuPV;
10. 为CrMoCuSi; 11. 为CrPV; 12. 为MoPV。

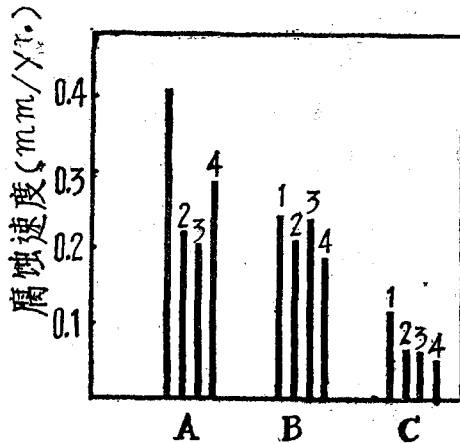


图3 含P和V的钢在各带的腐蚀速度

注: 1. 为A₃, 2. 为CrPV, 3. 为MoPV,
4. 为CuPV; A. 为飞溅带, B. 为全浸带,
C. 为大气带。

带耐蚀性的元素。把Mo与P, V这三个元素放在一起, 其效果更好, MoPV最耐飞溅带腐蚀说明了这一点。

但Si在作为牺牲阳极的全浸带有弱的积极作用, 而Mo似有不利的作用。Si的耐海洋大气是十分明显的, 其中以CrNiSi搭配更好, 而Mo显得较弱。

在含Si钢里添加Cu, 则也可改善它的飞溅带耐蚀性。可见, Cu是有效的耐飞溅带元

表3 飞溅带各钢种前期和后期的腐蚀速度差别

钢种	前期(103天) 腐蚀速度 (mm/yr.)	后期(247天) 腐蚀速度 (mm/yr.)
A ₃	0.536	0.363
NbPAI	0.475	0.286
Nb	0.482	0.341
CrPV	0.469	0.124
MoPV	0.397	0.132
CuPV	0.452	0.229
CrMoCuSi	—	—
CrCuSi	0.512	0.402
CrSi	0.456	0.444
Si	0.488	0.423
CrNiSi	0.366	0.448
CuSi	0.422	0.335

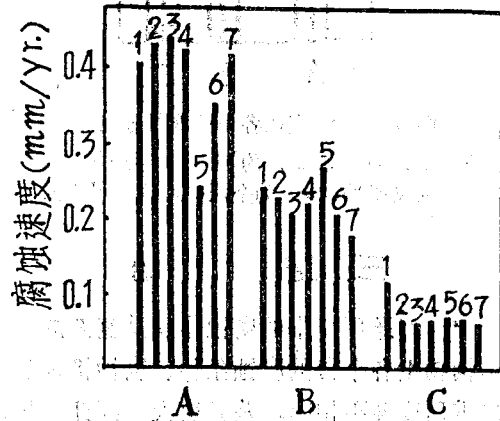


图4 含Si系列钢在各带的腐蚀速度

注: 1. 为A₃, 2. 为Si, 3. 为CrSi, 4. 为CrCuSi, 5. 为CrMoCuSi, 6. 为CuSi, 7. 为CrNiSi; A. 为飞溅带, B. 为全浸带, C. 为大气带。

素。Cu与PV组合在一起的CuPV钢效果更好, 亦说明了这一点。Cu在全浸带也有积极作用。Cu可提高钢的耐大气腐蚀性是众所周知的, 本试验也证实了这一点。Cu与PV搭配或与Si-Cr搭配都更理想。

(3) Cr的影响: Cr在飞溅带作用是比较复杂的。它使硅钢的耐蚀性又略有下降, 使改善了CuSi钢耐蚀性因加Cr而恶化。但另一方

面,它与PV搭配的CrPV钢却表现了良好的耐蚀性。以上表明,在飞溅带,Cr不宜与Si搭配,宜与PV组合在一起。

(4) Nb的影响:见图5。Nb在飞溅带效果微弱,但NbPAI的组合效果明显提高;Nb在全浸带积极作用甚微,采用NbPAI组合,积极作用略有提高;Nb在大气里有弱的不利作用,这与文献的报道是一致的^[6]。

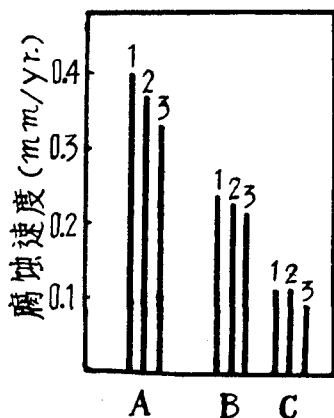


图5 含Nb钢在各带的腐蚀速度
注: 1. 为A₃, 2. 为Nb, 3. 为NbPAI; A. 为飞溅带, B. 为全浸带, C. 为大气带。

三、结 语

1. 海洋环境中的腐蚀作用是复杂的,同一结构物上各个带的腐蚀条件、腐蚀机理及腐蚀严重程度各不相同,差异很大。因此,用孤立的浸泡挂片是不能说明钢材结构物的真实腐

蚀状况的。电连接模拟腐蚀试验法,由于能反映出最严重的飞溅带腐蚀,又能保持潮差带—全浸带钢样之间的电化学联系,从而真实地再现了海上结构设施实际的腐蚀规律,应该是测定和筛选海洋用钢耐蚀性的基本方法。

2. 筛选海洋用钢的耐蚀性,应以飞溅带的耐蚀性作为主要判据。摸索合金元素的作用,应首先考虑元素在飞溅带的作用。研究锈膜,应主要针对飞溅带的锈膜。

3. 本次试验显示出低合金海洋钢在飞溅带和大气带的耐蚀性比碳钢有较大幅度的提高,而在全浸带它的积极作用甚微。

4. 试验表明,PV系钢和CrMoCuSi钢具有良好的耐飞溅带腐蚀性能。而P、V、Mo、Cu是好的耐飞溅带腐蚀的合金元素。

耐海洋大气方面,除Nb有弱的不利作用外,其余诸元素(Cu, P, Cr, Si, Ni, V, Mo, Al)都有程度不同的积极作用。

参 考 文 献

- [1] 侯保荣、张经磊, 1980. 海洋科学4: 16.
- [2] 侯保荣, 1978. 金属腐蚀与防护1: 49.
- [3] 门智 渡边常安, 1976. 防食技术25(3): 173.
- [4] Larrabee, C. P., 1958. *Corrosion* 14: 501.
- [5] Schmitt, R. J., 1970. *J. Metals* 22 (3): 47.
- [6] Абабков, В. Т., 1978. *Сталь* 11: 1042.

A STUDY ON CORROSION RESISTANCE OF MARINE ENGINEERING STEEL

Chen Renlin

(Research Institute of Ma'anshan Iron and Steel Company)

Abstract

Experiments on the corrosion resistance of marine engineering steel by means of imitating long ruler connected by electric current showed that the corrosion resistance of low-alloy steel in both atmospheric and splash zones increased on a larger scale as compared with carbon steel, while its effect in the immersed zone was very slight; PV steel series and CrMoCuSi steel are excellent in resisting corrosion in splash zone. And P, V, Mo, Cu alloyed steel also showed good corrosion resisting property in the splash zone.