

钢铁材料在黄河三门峡水库中的腐蚀行为

刘凯吉^{1,2}, 黄桂桥^{1,2}, 丁国清^{1,2}, 杨海洋^{1,2}

(1.青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071;

2.钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 目的 获取典型钢铁材料在黄河三门峡水库中长期暴露的腐蚀结果和腐蚀行为。方法 采用暴露腐蚀试验, 将1种碳钢、3种低合金钢和3种不锈钢材料在三门峡水库中暴露1, 2, 5, 8 a, 用金相显微镜测量各材料的点蚀深度, 观察腐蚀形貌, 并计算其腐蚀速率。结果 在三门峡水库中暴露8 a, 碳钢和低合金钢的腐蚀行为基本相同, 4种钢暴露1 a的平均腐蚀速度接近, 为0.047~0.050 mm/a, 暴露1~8 a, Q235B的平均腐蚀速度为0.040 mm/a, X70, X80和D36钢的平均腐蚀速度与Q235B相差不大, 分别为0.039, 0.034, 0.037 mm/a。暴露1 a后, 0Cr13表面有蚀点, 最大点蚀深度为0.010 mm, 暴露8 a后, 0Cr13试样的边角、钻孔处出现溃烂、穿孔。暴露8 a后, 304和316L的最大点蚀深度均小于0.1 mm。结论 Q235B, X70, X80, D36在黄河三门峡水库中的腐蚀行为基本相同, 它们在第1年的腐蚀速度较大, 暴露1 a后腐蚀速度略有降低。0Cr13腐蚀严重, 暴露8 a, 发生腐蚀溃烂、穿孔现象。304和316L在三门峡水库中有很好的耐蚀性。

关键词: 钢铁材料; 淡水; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.011

中图分类号: TJ04; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0058-05

Corrosion Behaviors of Ferrous Metals Exposed to Yellow River Sanmenxia Reservoir of China

LIU Kai-ji^{1,2}, HUANG Gui-qiao^{1,2}, DING Guo-qing^{1,2}, YANG Hai-yang^{1,2}

(1.Qingdao NCS Testing & Protection Technology Co. Ltd, Qingdao 266071, China;

2.Qingdao Marine Corrosion Research Institute, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To obtain the corrosion results and corrosion behaviors of typical ferrous materials which were exposed to the Yellow River Sanmenxia Reservoir for a long period. **Methods** Exposure corrosion test was used. One kind of carbon steel, 3 kinds of low-alloy steel, and 3 kinds of stainless steel were exposed in the Sanmenxia Reservoir of the Yellow River for 1a, 2a, 5a, and 8a. A metalloscope was used to measure the pitting, observe the corrosion morphology and calculate the corrosion rate of different materials. **Results** The corrosion behaviors of the carbon steel and the low-alloy steel were almost the same after they were exposed in the Sanmenxia Reservoir. The average corrosion rate of four steels exposed for 1 a was similar, it was 0.047~0.050 mm/a. The average corrosion rate of Q235B exposed for 1-8 a was 0.040 mm/a. The average corrosion rate of steel X70, X80 and D36 had little difference with Q235B, were 0.039, 0.034 and 0.037 mm/a respectively. What's more, after 1 a of exposure, corrosion spots could be seen in the surface of 0Cr13, the deepest corrosion was 0.010mm; and after 8a of exposure, corrosion and holes could be seen in the corners of 0Cr13, and the deepest corrosion of both 304 and 316L was below 0.1 mm. **Conclusion** Corrosion behaviors of Q235B,

X70, X80 and D36 exposed in the Yellow River Sanmenxia Reservoir are similar. The corrosion rate of steels exposed for 1a is high, but decreases after the first year. 304 and 316L have good corrosion resistance in the Yellow River Sanmenxia Reservoir, but 0Cr13 is corroded seriously in the river and is perforated after eight years.

KEY WORDS: ferrous metal; fresh water; corrosion

我国河湖众多，水资源丰富。水资源的开发和利用需要使用大量的钢铁材料。获取钢铁材料在河湖及水库中的腐蚀结果和腐蚀行为，能为在河湖及水库中服役的装备、设施等的设计、选材及有效防护提供依据，减少腐蚀损失。国外关于钢铁材料在河湖及水库中的腐蚀结果、腐蚀行为的研究报道很少。1976 年 Southwell C R 等^[1]报道了钢铁材料在巴拿马运河区 Gatun Lake(淡水湖)中暴露 16 a 的腐蚀结果和腐蚀行为。我国于 2002 开始在河水中系统地开展金属和涂镀层材料的暴露腐蚀试验^[2]。夏兰廷等^[3]、黄桂桥等^[4]和周学杰等^[5]先后报道了钢铁材料在武汉长江中的腐蚀结果和腐蚀行为。曹刚等^[6-7]对碳钢在污染水体和淡水环境中的腐蚀行为进行了研究报道。张小阳、王占华等^[8-11]进行了碳钢、不锈钢焊件、涂镀层材料在新疆“635”水库和三门峡水库中的腐蚀试验研究。目前，国内报道的钢铁材料在河湖和水库中的腐蚀结果和腐蚀行为都不大于 4 a，缺乏

长期的腐蚀结果的积累和腐蚀行为的研究。获取钢铁材料更长时间的暴露腐蚀数据和腐蚀行为，对在河湖水服役的装备、设施的设计、选材及防护具有更高的应用价值。

文中采用现场暴露试验方法，获得了 7 种钢铁材料在三门峡水库中暴露 1，2，5，8 a 的腐蚀结果，总结了其腐蚀行为。

1 试验

试验材料为 1 种碳钢、3 种低合金钢和 3 种不锈钢，共 7 种。试验材料均为市售的板材。碳钢、低合金钢为热轧钢板，3 种不锈钢为冷轧钢板。它们的牌号、化学成分见表 1。钢板经剪切、磨光等加工成试样。试样尺寸为 200 mm×100 mm×(2~5) mm。碳钢、低合金钢试样表面磨光，粗糙度为 3.2 μm。不锈钢试样的主试验面保持原轧制状态，侧面磨光。

表 1 7 种试验材料的化学成分 %

类别	牌号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo
碳钢	Q235B	0.18	0.15	0.25	0.009	0.014	—	—	—	—
	X70	0.10	0.26	1.68	0.010	0.005	0.14	—	0.20	—
低合金钢	X80	0.04	0.30	1.88	0.013	0.001	—	—	—	—
	D36	0.12	0.38	1.53	0.013	0.008	—	—	—	—
	304	0.049	0.3	0.92	0.028	0.003	8.27	18.19	—	—
不锈钢	316L	0.022	0.69	0.97	0.028	0.003	10.03	16.28	—	2.16
	0Cr13	0.040	0.860	0.200	0.025	0.003	—	13.17	—	—

试验地点在黄河三门峡水库，其地理位置及环境因素见表 2。水质为典型的黄河水，泥沙含量大。用绝缘隔套将试样固定在试验架上，浸入三峡水库区中。暴露时间为 1，2，5，8 a。暴露试验参照 GB/T 5776—2005。按 GB/T 6384—2008 附录 A 测量碳钢、低合金钢的局部腐蚀深度。用金相显微镜测量不锈钢的点蚀深度。

表 2 试验点地理位置及环境因素平均值

地理位置		环境因素					
东经	北纬	温度/ ℃	pH	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	Cl ⁻ 质量 浓度/ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ 质 量浓度/ (mg·L ⁻¹)	溶解氧质 量浓度/ (mg·L ⁻¹)
112°49′	34°20′	13.2	8.0	987	125	175	8.2

2 结果和讨论

2.1 碳钢、低合金钢

在三门峡水库中暴露 8 a，4 种钢的腐蚀行为基本相同。在三门峡暴露 1 a，钢试样表面覆盖黄色、黄褐色锈层，见图 1。去除表面黄色、黄褐色锈层，内锈层为黑色。暴露 1~8 a，试样表面的锈层随暴露时间增厚。试验的碳钢、低合金钢的腐蚀类型为全面腐蚀。腐蚀表面不均匀，表面有蚀坑和蚀斑，见图 2。按腐蚀形貌^[12]分类，它们的腐蚀形貌为坑蚀和斑蚀。

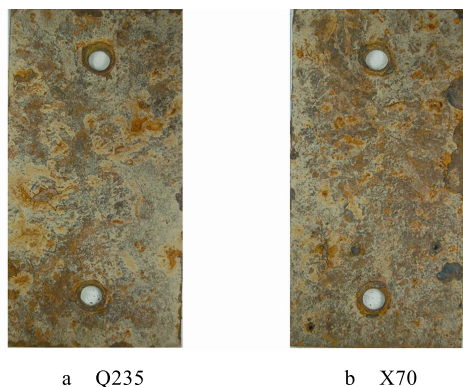


图1 Q235, X70 在三门峡水库中暴露 1a 的外观

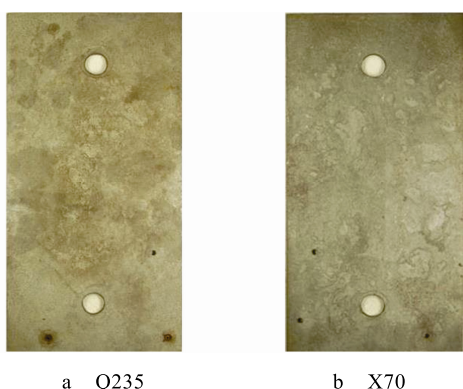


图2 Q235, X70 暴露 1a 后去除腐蚀产物的外观

由表 3 可以看出, 4 种钢在黄河三门峡水库中的腐蚀速率基本呈下降趋势。图 3 是 4 种钢在黄河三门峡水库中的平均腐蚀深度-时间曲线(平均腐蚀深度=腐蚀速率×暴露时间)。结果表明, 4 种钢的腐蚀深度差别不大。钢在第 1 年的腐蚀速度较大, 1 a 后腐蚀速度略有降低。可以认为, 暴露 1 a 后, 钢的腐蚀深度与时间呈直线关系。4 种钢暴露 1a 的平均腐蚀速度接近, 为 0.047~0.050 mm/a。暴露 1~8a, Q235B 的平均腐蚀速度为 0.040 mm/a。X70, X80 和 D36 钢的平均腐蚀速度与 Q235B 相差不大, 分别为 0.039, 0.034 和 0.037 mm/a。

表 3 4 种钢在黄河三门峡水库中暴露不同时间的腐蚀速率 mm/a

钢种	暴露时间/a			
	1	2	5	8
Q235	0.050	0.046	0.045	0.041
X70	0.048	0.044	0.046	0.040
X80	0.047	0.041	0.039	0.037
D36	0.050	0.044	0.037	0.039

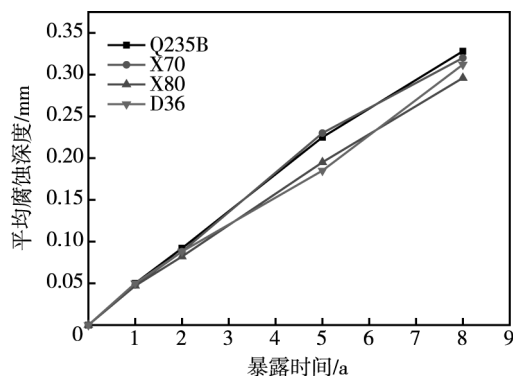
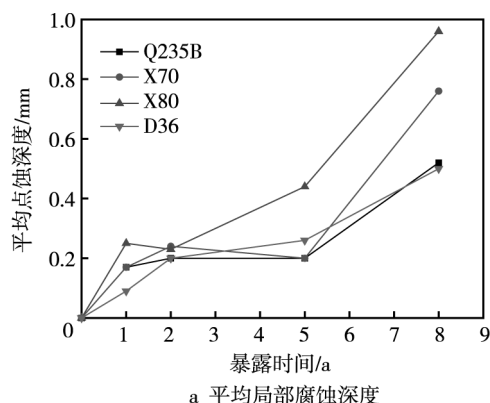
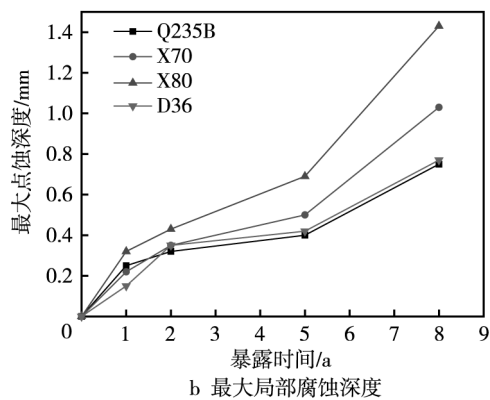


图3 4 种钢在三门峡水库中的平均腐蚀深度-时间曲线

图 4 是 4 种钢在三门峡水库中的平均局部腐蚀(坑蚀和斑蚀)深度和最大局部腐蚀深度随时间变化的曲线。结果表明, Q235B, X70 和 X80 钢在暴露的第 1 年局部腐蚀发展速度较快, D36 在暴露的前 2 年局部腐蚀发展速度较快, 之后局部腐蚀发展速度减慢。在暴露 5 a 后, 它们的局部腐蚀发展速度都呈现上升趋势。4 种钢的局部腐蚀深度较大的差别。Q235B 和 D36 的局部腐蚀深度较小, 它们暴露 8 a 的最大局部腐蚀深度为 0.75 mm 和 0.77 mm。X80 的局部腐蚀深度较大, 它暴露 8 a 的最大局部腐蚀深度为 1.43 mm。



a 平均局部腐蚀深度



b 最大局部腐蚀深度

图4 4 种钢在三门峡水库中的局部腐蚀深度

2.2 不锈钢

3 种不锈钢在三门峡水库中的腐蚀结果见表 4。

在三门峡水库中，0Cr13 的腐蚀严重。暴露 1 a 后，0Cr13 表面有少量黄褐色的锈点和锈迹，锈点和锈迹在试样的边角、钻孔的边缘和划伤处，说明边角、钻孔的边缘和划伤处对点蚀敏感。去锈后，0Cr13 表面有蚀点，最大点蚀深度为 0.010 mm。暴露 8 a 后，0Cr13 试样的边角、钻孔处出现溃烂、穿孔，如图 5 所示。腐蚀溃烂是以蚀点为起点发展形成的，即它是点蚀的一种形貌。

表 4 不锈钢在黄河三门峡水库中暴露的腐蚀结果

牌号	暴露时间	腐蚀速度/ (mm·a ⁻¹)	平均点蚀 深度/mm	最大点蚀 深度/mm	腐蚀 形貌
0Cr13	1	<0.0001	0.010 (1) ^①	0.010	点蚀
	2	0.0015	-	穿孔 ^②	溃烂
	5	0.0014	-	穿孔	溃烂
	8	0.0017	-	穿孔	溃烂
304	1	<0.0001	0	0	无明显腐蚀
	2	<0.0001	0	0	无明显腐蚀
	5	<0.0001	0	0	无明显腐蚀
	8	<0.0001	0.030	0.040	点蚀
316L	1	<0.0001	0	0	无明显腐蚀
	2	<0.0001	0	0	无明显腐蚀
	5	<0.0001	0	0	无明显腐蚀
	8	<0.0001	0.045	0.070	点蚀

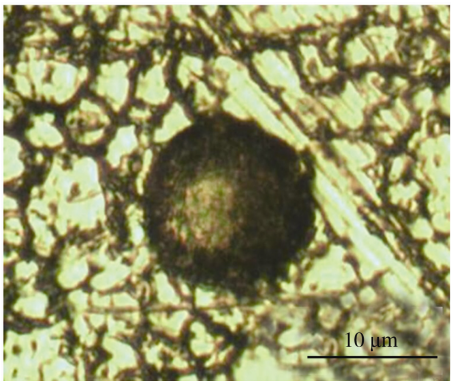
注：①括号内数字为 3 个平行样上的蚀点个数，在蚀点个数少于 5 个时标出；②试样原始厚度=1.80 mm。



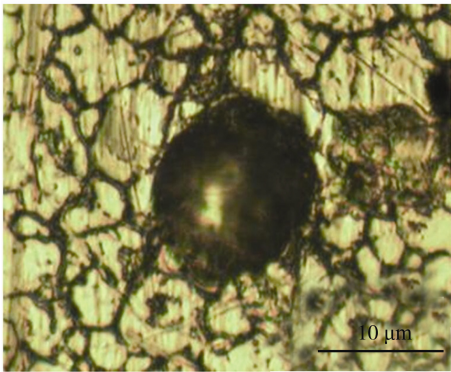
图 5 0Cr13 在三门峡水库中暴露 8 a 的外观

在三门峡水库中，304 和 316L 有很好的耐蚀性。它们有相同的腐蚀行为，耐蚀性也基本相同。在三门峡水库中暴露 1~5 a，304，316L 试样的钻孔边缘有锈迹。去锈后，304 和 316L 表面仅可看出腐蚀痕迹，但在金相显微镜下看不到蚀点，腐蚀形貌为无明显腐蚀^[12]。暴露 8a 后，在锈迹处，304 和 316L 发生较浅的点蚀。它们的蚀点用肉眼看不到，在金相显微镜下放大后可观察到，如图 6 所示。暴露 8 a 后，304 的平均点蚀为 0.030 mm，最大点蚀深度为 0.040 mm；316L 平均点蚀深度为 0.045 mm，最大点

蚀深度 0.070 mm。即 304 和 316L 的最大点蚀深度均小于 0.1 mm。在三门峡水库中，304 和 316L 的耐蚀性比 0Cr13 高得多。



a 304



b 316L

图 7 304，316L 在金相显微镜下的蚀点形貌

由表 4 可知，不锈钢的腐蚀速率都非常小。腐蚀严重的 0Cr13 的腐蚀速率小于 0.006 mm/a，304 和 316L 的腐蚀速率小于 0.0001 mm/a。试验的 3 种不锈钢的腐蚀速率大小与它们的点蚀腐蚀轻重顺序一致。不锈钢在淡水中因局部腐蚀遭到破坏，而用质量损失计算的腐蚀率表示的是均匀减薄速度，不能仅用腐蚀速率评价不锈钢在淡水中的耐蚀性。

3 结论

- 1) 试验的 4 种钢在三峡水库中的腐蚀行为基本相同。它们暴露第 1 年的腐蚀速度较大，1 a 后腐蚀速度略有降低。
- 2) 钢在暴露的第 1 年或前 2 年的点蚀发展速度较快，之后点蚀发展速度减慢。在暴露 5 a 后，它们的点蚀发展速度都呈现上升趋势。
- 3) 在黄河三门峡水库中，0Cr13 的腐蚀严重，暴露 8 a 后发生腐蚀溃烂、穿孔。
- 4) 304 和 316L 在三门峡水库中有很好的耐蚀性。暴露 5a，304 和 316L 无明显腐蚀。暴露 8 a，最大点蚀深度小于 0.1 mm。

参考文献:

- [1] SOUTHWELL C R, BULTMAN J D, ALEXANDER A L. Corrosion Of Metals In Tropical Environments[J]. Final Report of 16-Year Exposures[J]. Materials Performance, 1976, 15(7): 9—26.
- [2] 颜民, 黄桂桥. 中国水环境腐蚀试验站网工作回顾与展望[J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 73—76.
- [3] 夏兰廷, 师素粉, 黄桂桥. 铸铁材料在长江淡水中的腐蚀研究[J]. 铸造, 2008, 57(10): 1046—1048.
- [4] 黄桂桥, 杨朝晖, 周学杰, 等. 钢铁材料在武汉长江中的现场腐蚀试验结果[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 675—677.
- [5] 周学杰, 郑鹏华, 余静, 等. 黑色金属材料在长江淡水中的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 1—4.
- [6] 曹刚, 毛旭辉, 甘复兴, 等. A3 钢在污染淡水体中腐蚀行为的初步研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(3): 63—66.
- [7] 曹刚, 高翠, 甘复兴. 碳钢在淡水环境中的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 46—51.
- [8] 张小阳, 王占华, 张志修. 材料及防护涂层在淡水环境中的腐蚀试验研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(5): 240—243.
- [9] 张小阳, 关新成, 王占华. 金属材料及防护涂层在两种淡水环境中的腐蚀试验研究[J]. 水利规划与设计, 2006(5): 34—37.
- [10] 王占华, 张小阳, 杨建良. 金属材料及防护涂层在淡水环境中的腐蚀试验研究及应用(一)[J]. 水利技术监督, 2009, 17(1): 45—47.
- [11] 王占华, 张小阳, 杨建良. 金属材料及防护涂层在淡水环境中的腐蚀试验研究及应用(二)[J]. 水利技术监督, 2009, 17(2): 15—18.
- [12] 黄桂桥, 杨朝晖, 欧家才, 等. 我国金属材料水环境腐蚀类型及其评定[J]. 腐蚀与防护, 2010(4): 255—259.