

海工钢在热带海域长尺试验腐蚀行为研究

张彭辉¹, 王炜², 郭为民¹, 丁康康¹, 范林¹

(1.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 266101;
2.宝钢研究院 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘要: 目的 获得 A517Q 海工钢长尺试样在热带海域的腐蚀行为。方法 通过贯穿海洋大气、飞溅、潮差和全浸区的长尺电连接试验进行研究。结果 试样在飞溅区的腐蚀速率最高, 潮差区高潮位部位的腐蚀速率大于低潮位。全浸区上部的腐蚀速率高于其下部。各区带试样的腐蚀形貌存在显著差异。结论 三亚海域的海浪飞溅冲刷作用较大, 水温和气温较高, 导致 A517Q 长尺试样的飞溅区腐蚀严重。大量的海生物附着, Cr, Mo, Mn, Ni 等合金元素的添加, 减缓了全浸区的腐蚀。

关键词: 海工钢; 长尺; 海洋环境; 腐蚀

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2017.02.015

中图分类号: TJ04; TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0077-04

Corrosion Behavior of Long-size Marine Steel Samples in Tropical Sea Area

ZHANG Peng-hui¹, WANG Wei², GUO Wei-min¹, DING Kang-kang¹, FAN Lin¹

(1.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang ship material research institute, Qingdao, Shandong province, 266101, China;

2.Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

ABSTRACT: Objective To study corrosion behavior of long-size marine steel samples namely A517Q in tropical sea area. **Methods** The test was made based on the simulated long-size marine steel samples under influences of marine atmosphere, splash and tidal range throughout all immersion zones. **Results** The samples located at the splash zone corroded the fastest. Corrosion rates of samples at high tide zone were relatively higher than those at low tide zone. **Corrosion** rate of samples located more deeply were lower than those located more shallowly at the full-immersion zone. The micro-morphologies of marine steels varied in different zones. **Conclusion** The scouring action of wave splashing in Sanya sea area is large, in combination with high water and air temperature, the corrosion of A517Q long-size samples in the splash zone is severe. Due to the sea creatures growing over the surface and the addition of alloy elements such as Cr, Mo, Mn, Ni, the corrosion of samples at full-immersion zone is retarded.

KEY WORDS: marine steel; long-size; marine environment; corrosion

随着海洋油气资源开发的不断深入, 各种海上采油设备、平台也逐渐向大型化、深水化方向发展。海工钢作为各种海洋工程设施的主要结构材料, 长期应用在海洋环境中, 由于海水的强腐蚀性, 会遭

受严重腐蚀危害^[1-2], 因此研究海工钢在海水中的腐蚀行为对保证操作人员生命安全, 提高海洋平台使用寿命以及开发海洋资源具有重要意义。为研究钢铁在海水中的耐蚀性能, 国内外开展了大量钢材实

海试验,这些试验多采用短尺裸材,分开投放在大气、飞溅、潮差和全浸等区带,各区带试样间并无联系^[3—5]。在实际应用中,工程设施往往是贯穿于整个海洋环境区带,短尺试样的腐蚀数据不能反映整体结构物的腐蚀规律。长尺试验是采用防水导线将各区带试样连接在一起,其试验结果更符合结构物实际腐蚀情况,能更真实地反映钢材在实际使用中的腐蚀规律^[6—9]。

宝钢A517Q海工钢以其高强度和良好的焊接性能,在海洋平台支撑桩腿的制造中得到大量应用。为考察A517Q海工钢在具有典型腐蚀性能的热带海域的腐蚀规律,文中以A517Q海工钢为研究对象进行了长尺试验,并对获得的腐蚀数据进行了分析,探讨其腐蚀行为,为实际应用腐蚀防护提供指导。

1 试验方法

试验地点在三亚海水腐蚀试验站,地理位置处于东经109°32',北纬18°13',气候类型为热带海洋气候。此处的潮汐为不规则全日潮,平均潮差为0.8 m。其海水环境参数见表1。

表1 试验地点的海水环境参数平均值

温度/℃	盐度/%	溶解氧/(mL·L ⁻¹)	pH	流速/(cm·s ⁻¹)
27	3.22	4.58	8.15	1.4

试验用A517Q海工钢,其化学成分如表2所示。

表2 A517Q钢化学成分 %

牌号	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
A517Q	0.16	0.26	1.17	0.009	0.006	0.17	1.38	1.32	0.48	0.05

试验参照GB/T 5776—2005《金属和合金的腐蚀 金属和合金在表层海水中暴露和评定的导则》进行,采用50 mm×60 mm×5 mm槽钢作为试样架,试验材料为A517Q钢,试样尺寸为200 mm×100 mm×5 mm,采用丙酮除去表面油污。按标准打孔,用塑料套和钢螺丝将试样固定在试样架上,试样间距为60 mm。每个试样架长8 m,装30片试样。试样间采用防水导线联结,导线与试样间通过螺丝铆接,联结处涂覆环氧树脂。平行试样2组,编号SH-1, SH-2。试验周期为0.5 a。

按照GB/T 16545—1996《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》除去试样的腐蚀产物,称量,计算腐蚀速率。用三维视频显微镜观察各区带试样的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率

A517Q长尺试样在三亚暴露0.5 a的腐蚀速率曲线见图1。

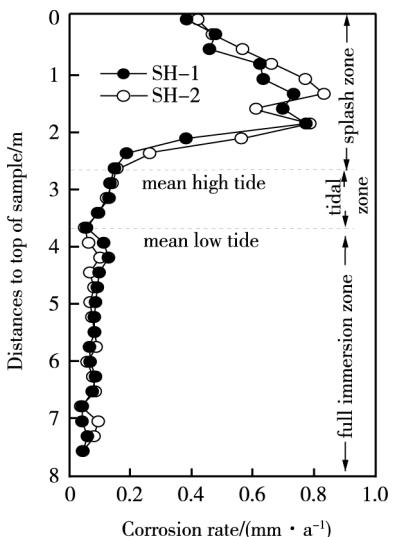


图1 A517Q长尺试样在三亚暴露0.5 a的腐蚀速率曲线

由图1可以看出,两组平行试样间具有良好的重现性。由腐蚀曲线可以看出,A517Q海工钢长尺试样在飞溅区腐蚀速率最大,同时在潮差区上端及全浸区上端腐蚀速率也相对较高,这与其他研究者获得的结果较为一致^[6]。腐蚀速率曲线表明,长尺试样上端处于飞溅区。

A517Q长尺试样在三亚海域暴露0.5 a,飞溅区腐蚀速率很高,最大达0.83 mm/a。高于文献[2], [6], [9]中低合金钢实海暴露的长尺试样飞溅区的腐蚀速率,即A517Q在三亚飞溅区试样腐蚀严重。这是由于飞溅区受较大海浪飞溅冲刷作用,导致其腐蚀较快。同时已有研究表明,随温度由北向南逐渐升高,飞溅区试样腐蚀加重^[6],三亚的水温和气温均较高,也会加速飞溅区试样的腐蚀。此外,由于暴露时间较短,飞溅区试样在暴露初期腐蚀速率也会相对较快,随着时间延长,其表面锈层增厚,锈层保护作用加强,其腐蚀速率会逐渐降低。黄桂桥对3C钢在青岛海域长尺试验的研究表明,随暴露时间由25 d延长至360 d,飞溅区试样腐蚀速率降低80%以上^[9]。

长尺试样与短尺试样腐蚀差异最明显区域为潮差区和全浸区上部^[9]。短尺试样在潮差区由于干湿交替作用以及供氧充分等条件影响,其腐蚀速率通常会高于全浸区试样,而长尺试样则相反。这是由于与全浸区试样相比,潮差区试样供氧充分,电位较正,在全浸区与潮差区间形成宏观氧浓差电池,潮差区试样作为阴极得到保护^[7]。由腐蚀速率曲线可看出,潮差

区高潮位和低潮位试样腐蚀速率出现分化, 较高潮位试样腐蚀速率较高, 而较低潮位试样腐蚀速率较低。这是因为高潮位试样浸入水中的时间较短, 得到保护的时间较短, 露出水面的试样得不到阴极保护, 因而高潮位试样的腐蚀速率较高。张万灵等对长尺试样氧浓差电池电流变化进行了研究, 证实高潮位试样和低潮位试样受到阴极保护程度不同, 保护电流峰值出现在低潮位区^[8]。全浸区上部试样由于氧浓差电池效应, 其腐蚀速率相对较高, 但由于潮差区较短, 阴极区面积小, 相比之下全浸区面积较大, 其阳极溶解促进作用较小, 因而全浸区上部腐蚀速率增加较少。全浸区下部试样腐蚀速率较低。

与文献[6]报道的腐蚀速率相比, 该试验中全浸区的腐蚀速率较低。即在三亚海域暴露的 A517Q 长尺试样的全浸区并未因水温升高而加快, 原因有以下几点: 三亚海水中海生物较多(附着种类见后文), 海生物生长繁殖速度快, 大量海生物的附着减缓了试样腐蚀; A517Q 添加的 Cr, Mo, Ni 等合金元素减缓了全浸区的腐蚀。侯保荣等采用模拟外海的腐蚀试验装置, 用长尺电连接方法研究了不同合金元素对合金钢在不

同区带耐蚀性影响, 并采用回归分析的方法得出了不同合金元素含量与各区带钢材腐蚀速率之间的关系^[10—11]。结果表明, Cr, Al 是提高钢材在全浸区耐蚀性能的有效元素。王相润等^[6]在我国 4 个海域进行的低合金钢长尺试验结果表明, 10CrMoAl, 09MnNb, 20NiCuP 全浸区部分的腐蚀速率均小于碳钢^[2]。这表明添加 Cr, Mo, Al, Mn, Ni, Cu, P 等能降低长尺试样全浸区部分的腐蚀速率, 因此 A517Q 中添加的 Cr, Mo, Mn, Ni 等元素减缓了全浸区的腐蚀。

2.2 腐蚀形貌

不同区带试样腐蚀形貌如图 2 所示。飞溅区试样表面生成较厚的锈层, 腐蚀程度较为严重。潮差区试样表面有白色产物生成, 这是由于潮差区试样在与全浸区试样形成的氧浓差电池中作为阴极, 其表面由于氧还原生成 OH⁻, pH 升高, 导致海水中的钙、镁离子在表面发生沉积。该沉积物具有保护作用, 使潮差区试样的腐蚀速率进一步降低^[7,9]。全浸区试样表面可以观察到大量海生物附着, 附着种类以石灰虫和藤壶为主。

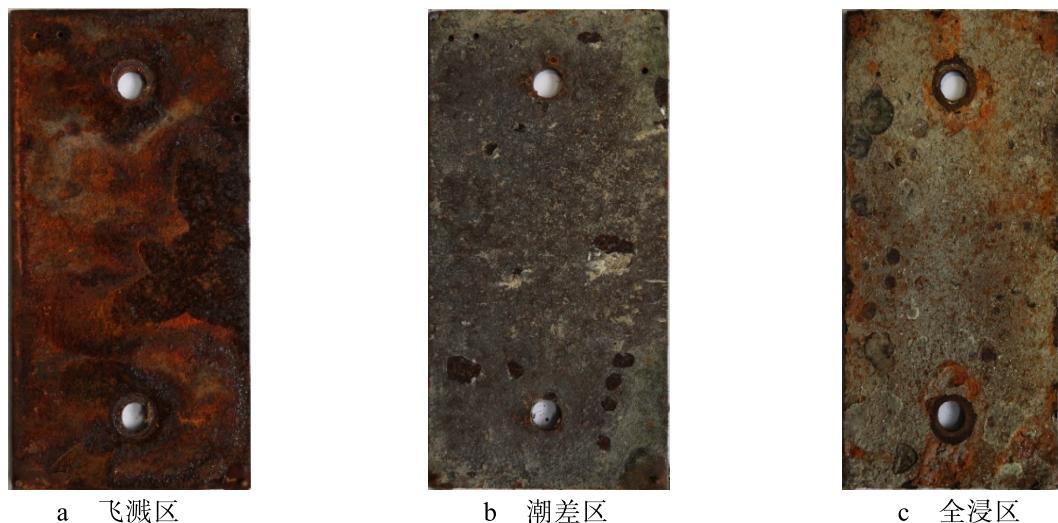


图 2 长尺试样腐蚀形貌

试样腐蚀形貌三维图如图 3 所示, 可观察到各区带试样的形貌存在显著差异。飞溅区试样腐蚀严重, 其表面布

满大量蚀坑, 潮差区试样的腐蚀程度均明显轻于飞溅区, 蚀坑较小。全浸区试样的腐蚀表面较均匀, 蚀坑较少。

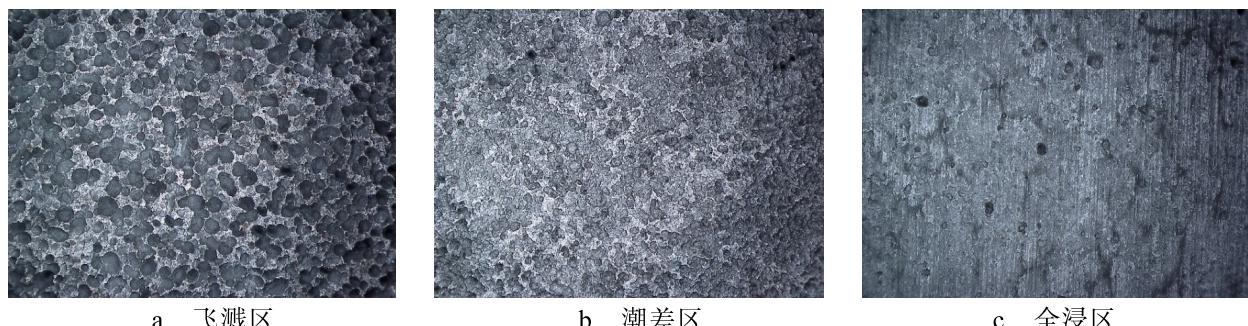


图 3 长尺试样微观腐蚀形貌

3 结论

通过 A517Q 海工钢在热带海域（三亚）的长尺试验，获得如下结论。

1) A517Q 长尺试样在飞溅区腐蚀速率最高，潮差区高潮位部位的腐蚀速率高于低潮位，全浸区上部的腐蚀速率高于其下部。

2) 三亚海域的海浪飞溅冲刷作用较大，水温和气温较高，导致 A517Q 长尺试样的飞溅区腐蚀严重。

3) 大量的海生物附着，Cr, Mo, MnNi 等合金元素的添加，都减缓了 A517Q 长尺试样全浸区的腐蚀。

参考文献：

- [1] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京：化学工业出版社, 2004.
- [2] 侯保荣. 海洋腐蚀与防护[M]. 北京：科学出版社, 1998.
- [3] 黄桂桥. 碳钢在我国不同海域的海水腐蚀行为[J].

- 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(2): 81—84.
- [4] 朱相荣, 黄桂桥. 钢在海洋飞溅带腐蚀行为探讨[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 246—248.
- [5] 夏兰廷, 王录才, 黄桂桥. 我国金属材料的海水腐蚀研究现状[J]. 中国铸造装备与技术, 2002(6): 1—4.
- [6] 王相润, 黄桂桥, 尤建涛. 在不同海域长尺电联结低合金钢的腐蚀规律研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(1): 71—74.
- [7] 许春生, 穆振军, 陈翔峰, 等. 碳钢在厦门海域长尺试验腐蚀规律探讨[J]. 中国造船, 2009, 50(11): 353—356.
- [8] 张万灵, 刘建荣, 黄桂桥, 等. 长尺电联接钢样在海水中的腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2008, 41(6): 17—19.
- [9] 黄桂桥, 尤建涛. 海洋环境中长钢样与短钢样腐蚀差别的研究[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 4—5.
- [10] 侯保荣, 张经磊, 王佳, 等. 合金元素对低合金钢耐腐蚀性能影响的研究[J]. 海洋科学集刊, 1995, 36: 137—144.
- [11] 侯保荣, 郭公玉, 孙可良, 等. 合金元素对低合金钢在不同区带耐腐蚀性能影响的研究[J]. 海洋与湖沼, 1985, 16(2): 116—120.
- [12] 刘振宇, 唐帅, 陈俊, 等. 海洋平台用钢的研发生产现状与发展趋势[J]. 鞍钢技术, 2015(1): 1—7.