

45#钢和 Q235 在不同水环境中的腐蚀行为研究

杨博均¹, 魏木孟¹, 姚敬华^{1,2}, 陈翔峰^{1,2}, 任润桃^{1,2}

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 厦门材料研究院, 福建 厦门 361006;
2.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 目的 研究碳钢在不同水环境条件下的腐蚀行为。方法 通过开展 45#钢及 Q235 两种典型的碳钢材料在淡海水交替、海水及淡水自然环境下 2 年的暴露试验, 将三种环境下材料的腐蚀形貌、腐蚀速率进行对比, 总结 3 种材料在不同水环境下的腐蚀规律, 对其腐蚀机理进行了简要的探讨, 并对其长周期的腐蚀行为进行预测。结果 对 45#钢来说, 淡海水环境对其的影响是海水环境下的 92%, 淡水环境的影响是海水环境下的 46%; 对 Q235 来说, 淡海水环境对其的影响是海水环境下的 88%, 淡水环境的影响是海水环境的 53%。结论 碳钢在海水环境下耐蚀性最差, 在淡海水交替自然环境下次之, 在淡水环境下的耐蚀性能最好。
关键词: 碳钢; 腐蚀; 淡海水交替; 电导率

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.020

中图分类号: TJ04; TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0102-07

Corrosion Behaviors of 45# and Q235 Carbon Steel in Different Water Circumstances

YANG Bo-jun¹, WEI Mu-meng¹, YAO Jing-hua^{1,2}, CHEN Xiang-feng^{1,2}, REN Run-tao^{1,2}

(1.Advanced Material Academy of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361006, China; 2.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: Objective To study corrosion behaviors of carbon steel in different water circumstances. **Methods** Two kinds of typical metals, including 45# and Q235 carbon steel, were exposed in seawater, freshwater and natural environment alternatively between seawater/freshwater for 2 years to compare data on corrosion morphology and corrosion rate. The corrosion rules of 2 kinds of materials in different water circumstances were summarized. The corrosion mechanism was discussed, and the long-term corrosion behaviors were also predicted. **Results** For 45# steel, influences of brackish water environment was 92% of seawater environment, influences of freshwater environment was 46% of seawater environment; for Q235 steel, influences of brackish water environment was 88% of seawater environment; influences of freshwater environment was 53% of seawater environment. **Conclusion** The corrosion resistance of carbon steel is the poorest in seawater environment, medium in brackish water environment and the best in freshwater environment.

KEY WORDS: carbon steel; corrosion; seawater-freshwater alternation; specific conductance

随着海洋资源的开发, 船舶、海洋平台、港口设施和海滨电厂等建设工程蓬勃发展, 碳钢及低合金钢凭借良好的塑性、焊接性、强度等综合性能和优异的经济性, 在海洋工程用金属材料中仍然占有较大的比

重^[1-3]。因此, 碳钢及低合金钢的腐蚀与防护问题仍然是人们关注的焦点。

在江河入海口附近, 随着海水潮汐的变化, 均存在特殊的淡海水交替自然环境。处在其中的材料、海

收稿日期: 2017-01-18; 修订日期: 2017-02-26

基金项目: “十二五”技术基础科研项目 (Z132013B001)

作者简介: 杨博均 (1989—), 男, 济南人, 工程师, 主要研究方向为环境试验。

工设施等常年受到海水及淡水的交替作用,而该种环境对材料的腐蚀作用、机理与纯海水及纯淡水环境均有所不同^[4]。

文中在九龙江入海口淡海水交替自然环境下开展了 45#钢、Q235 的腐蚀行为研究,同时在厦门海水自然环境及三明淡水自然环境下开展了 2 种碳钢的性能对比试验。通过 2 年期的数据积累,对其腐蚀规律进行了简要探讨,并对其长周期的腐蚀行为进行了预测。

1 试验

1.1 试验设备及试验环境

试验采用汇通无损检测技术服务有限公司制造的腐蚀凹坑深度仪(型号为 HT-FS-D)进行试验样板的局部腐蚀坑深度测量,设备测量范围为 0~13.2

mm,测量精度为 0.01 mm。该设备为数显探针式设备,测量时将设备探针接触到腐蚀坑周边试验样板表面进行调零,然后将调零后的设备放置在检测部位,即可显示腐蚀坑的腐蚀深度。

试验采用德国 Seasun 公司制造的全自动海水监测仪(型号为 CTD90M)进行 3 个试验点环境因素数据采集工作。设备的主要参数见表 1,3 个试验点的主要环境参数见表 2^[5]。

表 1 设备主要参数测量范围及精度

传感器名称	测量范围及精度
温度传感器	范围: -2~36 ℃;精度: ±0.002 ℃
盐度传感器	范围: 0~3.5‰;精度: ±0.1
溶解氧传感器	范围: 0~50.0 mg/L;精度: ±0.2 mg/L
pH传感器	范围: 2.00~10.00;精度: ±0.02
流速仪	范围: 0~5 m/s;精度: ±0.001 m/s

表 2 试验点主要环境因素对照

环境因素	盐度/‰			水温/℃			pH			DO/(mg·L ⁻¹)		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
淡海水	2.802	0.198	1.425	31.99	15.02	22.63	8.04	6.90	7.63	9.0	5.5	7.80
海水	3.317	2.702	2.887	32.25	15.38	22.45	8.27	7.71	7.93	8.6	6.0	7.32
淡水	0.007	0.005	0.006	30.53	7.76	19.84	7.08	6.71	6.87	10.7	7.0	8.77

1.1.1 海水环境试验点环境因素特征

图 1 为海水试验点全年水质环境因素数据的逐月变化规律曲线,厦门海水点年均水温为 22 ℃。从图 1 中可以看出,海水试验点水域月平均温度在 1,2 月份最低,约为 15 ℃,在 3 月份起开始攀升,7—9 月份达到最高值,在 28 ℃左右,之后随气候变化开始下降。溶解氧年均 7.5 mg/L,年均变化量小,波动范围为 7.32~7.80 mg/L;而月均变化较大,波动范围在 6.0~8.80 mg/L 之间,变化量最大可达 2.8 mg/L 左右。同时,随着水域温度的升高,溶解氧逐渐降低,在 7—9 月份溶解氧达到最低值 6.10 mg/L 左右,而在 2 月份达到最高值 8.60 mg/L 左右,与温度呈较明显反比关系。海水点的盐度在 3.0‰左右波动,月均盐度变化范围在 2.9‰~3.2‰左右,且全年年均盐度变化为 3.0‰左右,年均波动不大。月内盐度变化范围相比年均变化较大,最低值可达 2.79‰,而最高可达 3.2‰。这主要是因为厦门海域为典型亚热带海洋气候,年均降水量大,在每年 3—9 月雨季时,受降雨影响,淡水较频繁注入,故降雨频繁时海水盐度较低。若不考虑雨水影响,典型的盐度日变化曲线如图 2 所示,其盐度整体变化范围较小,日波动范围在 0.1‰~0.2‰左右,且最高可达 3.3‰。pH 值全年波动范围不大,从全年数据来看,海水点全年呈弱碱性环境,pH 为 7.7~8.0 之间。

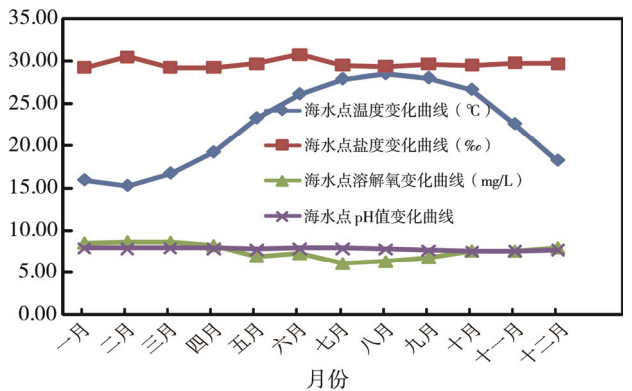


图 1 海水环境下温度、盐度、溶解氧、pH 值月均变化曲线

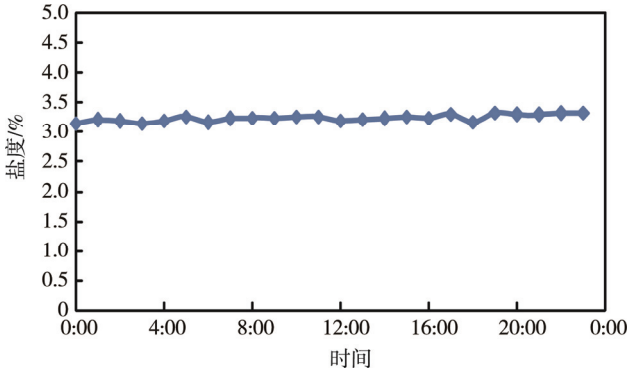


图 2 海水自然环境盐度随时间变化曲线

1.1.2 淡水环境试验点环境因素特征

图 3 为淡水试验点全年水质环境因素数据的逐

月变化规律曲线。从图3可以看出,淡水点月平均温度在2、3月份达到最低值,温度在9℃左右。从4月份开始缓慢攀升,7—9月达到最高值,温度在29℃左右。淡水点逐月平均水温变化范围在8.88~28.92℃之间,这主要是因为淡水试验点地处内陆,没有海洋调节气候的因素影响,故其水温变化范围较大,可达到20℃左右。受温度影响,淡水点溶解氧年均均为8.7 mg/L左右,逐年变化较小(2012年为8.72 mg/L,2013年为8.77 mg/L),但年逐月变化较为明显,变化范围在7.43~10.12 mg/L之内,最大变化量可达2.7 mg/L。淡水点溶解氧同温度呈明显反比关系,在2、3月份达到最高,而在7—9月达到全年最低。淡水点pH值变化范围很小,在6.9~7.0范围内波动,呈中性环境。盐度全年变化范围不大,均在0.005%~0.007%左右波动,同pH值一样,受温度影响极小。

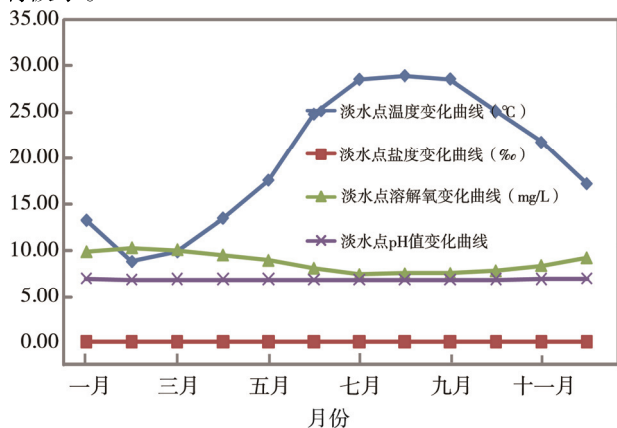


图3 淡水环境下温度、盐度、溶解氧、pH值月均变化曲线

1.1.3 淡海水交替环境试验点环境因素特征

图4为淡海水试验点全年逐月水质环境因素数据变化规律曲线。淡海水点温度变化同海水点类似,1,2月份达到最低值,在15℃左右。随后开始攀升,在7—8月份其最高值,为28~29℃左右。相对淡水点而言,其全年温差相对较小,不足15℃。淡海水点的溶解氧同温度也呈较明显的反比关系,但相对淡水点及淡海水点,其溶解氧月变化范围较小,在6.98~9.1 mg/L之间,最大变化量仅为2.12 mg/L,年均值处于海水和淡水之间,为7.79 mg/L。其pH值也同海水点类似,全年呈弱碱偏中性,pH值逐月变化范围为7.38~7.85之间。

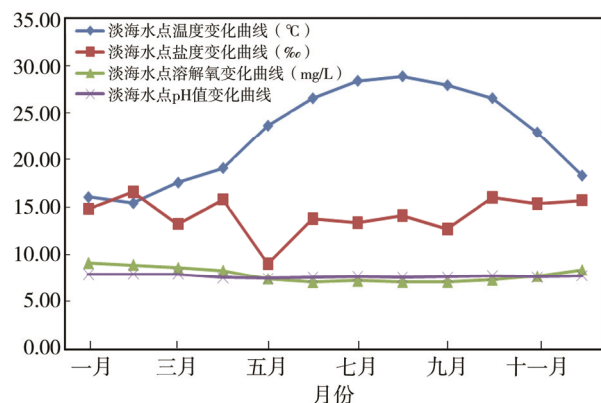


图4 淡海水交替环境下温度、盐度、溶解氧、pH值月均变化曲线

淡海水点24 h内典型盐度变化范围如图5所示。其水域同厦门海域一样,为半日潮。从图5中可以看出,由于淡海水试验点地处九龙江入海口,随着一天内两次潮水的涨落,淡水含量随潮起潮落变化很大。淡海水点的盐度变化范围是十分明显的,最高可以达到2.8%左右,而最低仅有0.2%左右,最大变化量达到了2.8%,盐度的急剧变化为研究金属的腐蚀提供了一个良好的试验环境。

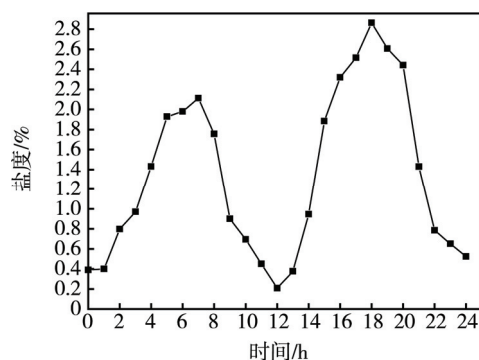


图5 淡海水交替自然环境盐度随时间变化曲线

1.2 试验材料

试验用材料选择典型的45#钢及Q235(化学成分见表3)。试样尺寸为100 mm×200 mm×3 mm,所有试样表面用汽油、金属清洗剂除油,再用清水冲洗,蒸馏水清洗,无水乙醇浸泡、脱水、吹干。投样前在灵敏度为0.001 g的天平上称量,用游标卡尺测量各块样品尺寸,精确到0.02 mm。

表3 碳钢化学成分

牌号	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Cu	杂质
45#钢	0.43	0.58	0.008	0.012	0.22	0.01	0.01	0.01	余量
Q235钢	0.20	0.55	0.03	0.03	0.26	—	—	—	余量

试验在九龙江入海口淡水海水交替自然环境的全浸区（北纬 24.406°东经 117.322°）、厦门海域全浸区（北纬 24.558°东经 118.153°）及斑竹溪淡水自然环境的全浸区（北纬 26.314°东经 117.683°）同时进行，试验周期为 2 年。

1.3 试验方法

根据 GB/T 5776—2005《金属和合金在表层海水中暴露和评定的导则》及 GB/T 6384—2008《船舶及海洋工程用金属材料在天然环境中的海水腐蚀试验方法》，观察并记录试验后样板表面海洋污损生物附着和腐蚀产物特征。按照 GB/T 16545—1996《腐蚀试样上腐蚀产物的清除》中的化学法进行样板酸洗处理，去除表面的腐蚀产物，并烘干。烘干后的试样，在干燥器中静置 24 h，采用失重法及局部腐蚀测量的方法来分析材料的腐蚀情况，得出年均腐蚀速率及平

均点蚀深度数据。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌

45#钢和 Q235 在 3 种自然环境下暴露 2 年后的样板对比情况如图 6—9 所示。

暴露 2 年后，淡水海水交替和海水自然环境下的样板表面 100% 附着污损生物。淡水海水交替自然环境的样板形成双层附着，上层为海蛎，直径可达 10 cm，海蛎层下为藤壶和少量树枝螭，污损生物下为红棕色锈蚀层，与样板相接处为黑色腐蚀产物。海水自然环境下为单层附着，主要为藤壶和海蛎，污损生物下为红棕色锈蚀层，与样板相接处为黑色腐蚀产物，锈蚀产物层较为疏松，易剥落。淡水点的样板没有污损生物附着，其表面为红棕色铁锈层，之下是较厚的黑色

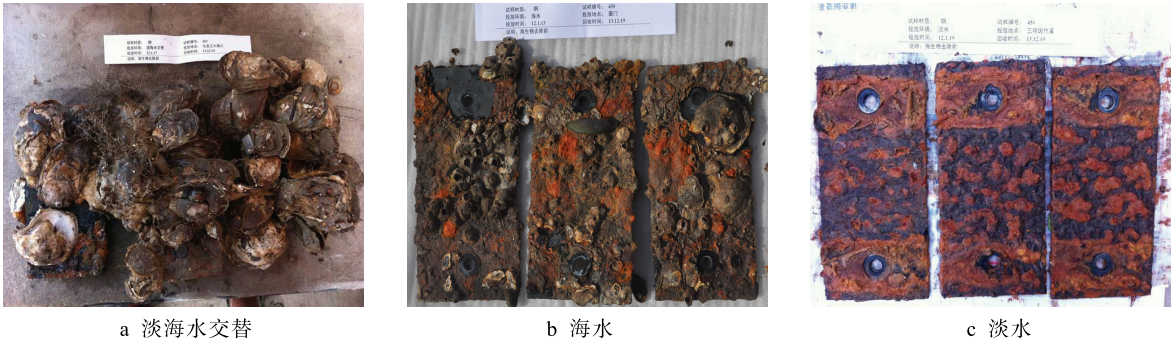


图 6 45#钢在 3 种自然环境暴露 2 年去除腐蚀产物前

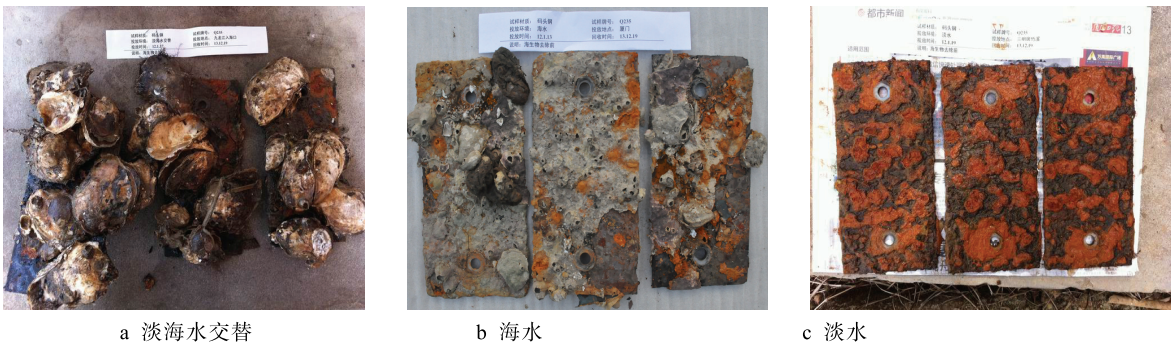


图 7 Q235 在 3 种自然环境暴露 2 年去除腐蚀产物前

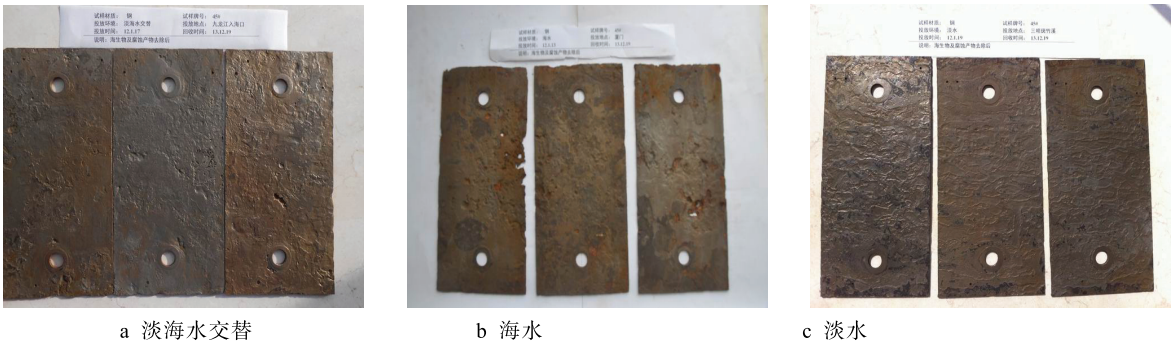


图 8 45#钢在 3 种自然环境暴露 2 年去除腐蚀产物后

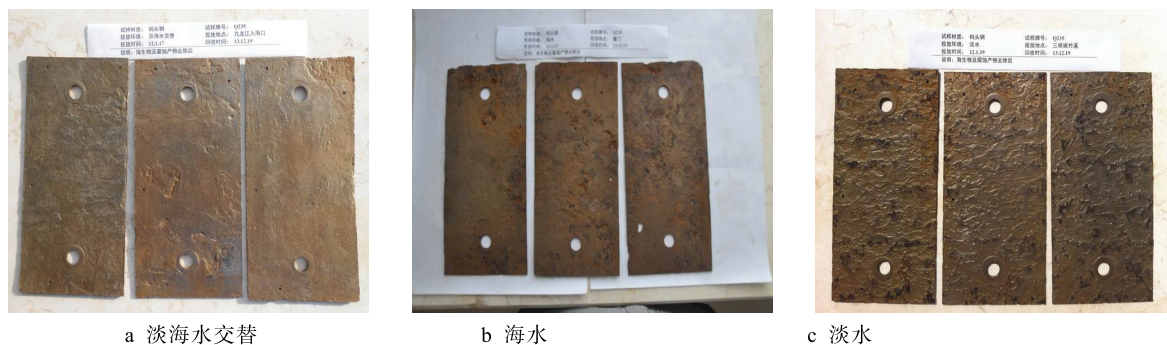


图9 Q235在3种自然环境暴露2年去除腐蚀产物后

腐蚀产物层,疏松,易剥落。

45#钢及Q235在水环境下2年的腐蚀形态以局部腐蚀为主,主要是点蚀及斑蚀^[6],如图10—11所示。在海水环境下,两种碳钢的平均局部腐蚀深度最

大,淡水海水交替环境次之,在淡水环境下两类碳钢材料的耐蚀性最好,见表4。从表4可以看出,45#钢和Q235在海水中的点蚀深度也是最大的,且在2年后就出现腐蚀穿孔现象,样板明显变薄。

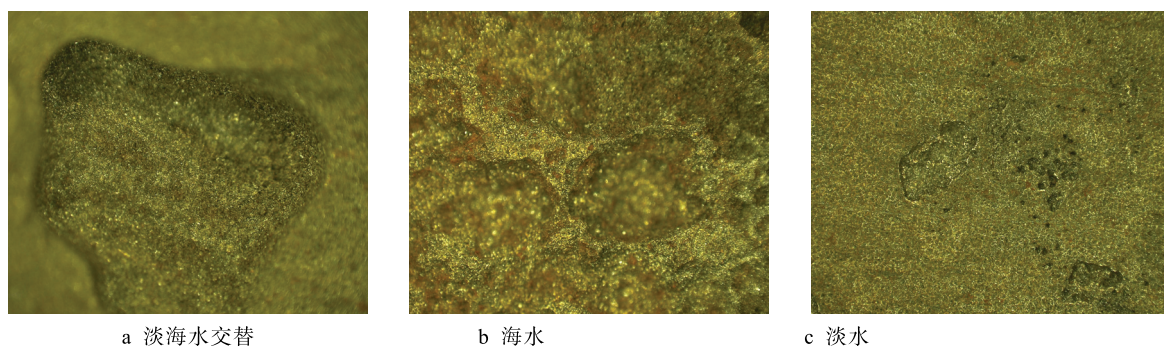


图10 45#钢暴露2年后局部腐蚀形貌(100×)

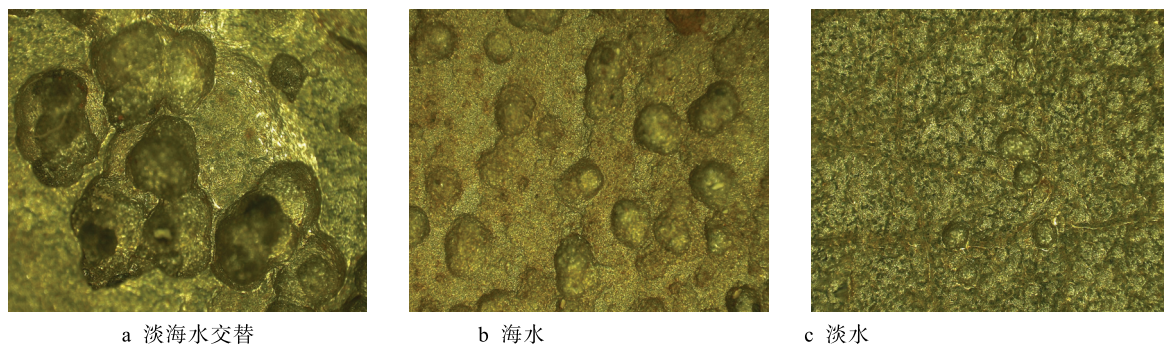


图11 Q235钢暴露2年后局部腐蚀形貌(100×)

表4 碳钢暴露2年的腐蚀深度

材料 牌号	mm					
	淡水海水交替 自然环境		海水自然环境		淡水自然环境	
	平均	最大	平均	最大	平均	最大
45#钢	0.79	1.38	1.17	穿孔	0.30	0.62
Q235	0.57	0.87	1.20	穿孔	0.34	0.48

2.2 腐蚀速率对比及机理探讨

图12为45#钢及Q235在3种水环境下的腐蚀速

率随时间变化曲线。从图12中可以看出,2种钢材在海水环境下的腐蚀速率最大,淡水环境下最小。在3种水环境下,2种钢的腐蚀速率随时间延长呈下降趋势。其中第1年时,2种材料在海水环境中下降最快,淡水海水交替环境中下降幅度相差不多;第1年到第2年时,2种材料在淡水海水交替环境中下降最快,海水环境中和淡水环境中下降幅度相差不多,Q235在海水环境中的腐蚀速率有所上升。

钢在大致中性($6 \leq \text{pH} \leq 8$)电解质溶液中的腐蚀主要是氧去极化过程^[7]。在水环境中,由于金属表面物理化学性质的微观不均匀性,如成分不均匀性、

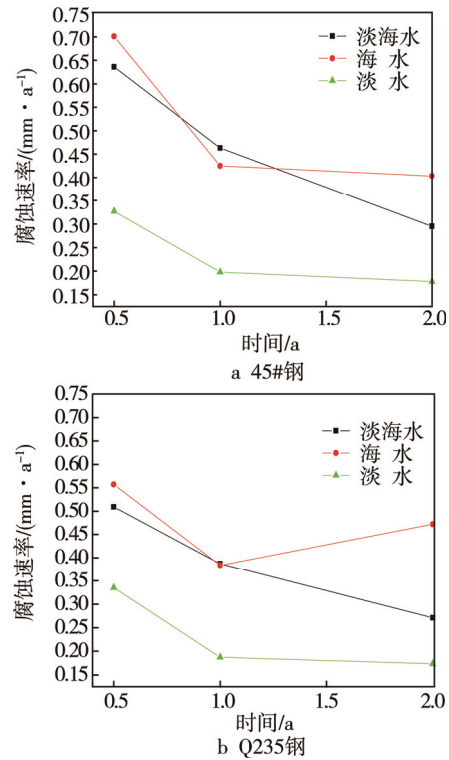
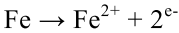
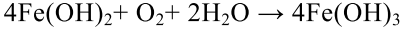
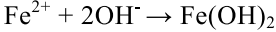
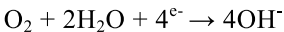


图 12 碳钢腐蚀速率随时间变化

表面应力应变的不均匀性、相分布的不均匀性以及界面处海水的物理化学性质的微观不均匀性，导致金属海水界面上电极电位分布的微观不均匀性。这就形成了无数微观腐蚀电池，电极电位低的区域（如钢中的铁素体基体）是阳极区，发生铁的氧化反应：

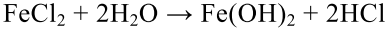
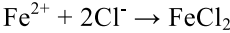


在电极电位较高的区域（如钢中的渗碳体相）是阴极区，发生氧的还原反应：



结果阳极区产生电子，阴极区消耗电子，导致钢的腐蚀。这种由微电池的电化学反应导致的腐蚀称为微电池腐蚀，钢在淡水中的腐蚀大多以这种方式进行^[8]。由于淡水环境下的介质电导率很小，所以碳钢在淡水环境下的腐蚀速率小。在海水中，由于海水电导

率很大，海水腐蚀的电导性阻滞很小，刚开始浸泡时表面又无腐蚀产生层存在，因此起始时腐蚀很快。由于海水中氯离子的存在，除了上述发应外，阴极区还发生以下反应：



在海水中暴露一段时间后，由于腐蚀产物层及污损生物的附着，溶解氧通过扩散层到达金属表面的速度受阻，整个反应受氧的扩散速度控制，腐蚀速率减缓。

在淡水交替自然环境下，由于环境盐度降低，介质电导率下降，致使淡水交替自然环境下的腐蚀速率较海水的小。另外，生物污损所带来的硫酸盐还原菌（SRB）是影响碳钢腐蚀的最主要的微生物^[9—10]，SRB 会导致碳钢腐蚀严重，而硬壳生物（海蛎、藤壶）下的 SRB 比无硬壳生物覆盖下的低很多。从实海暴露后可以看出，淡水交替环境下碳钢表面硬壳生物比海水环境下附着面积大、数量多，致使 SRB 活性降低，从而降低了碳钢在淡水交替自然环境下的腐蚀速率^[11]。特别是在淡水交替环境试验 1 年后，样板表面形成双层硬壳类污损生物附着，内层为藤壶，外层为海蛎，使得碳钢的腐蚀腐蚀速率仍保持较大的下降趋势。

2.3 腐蚀规律公式及长周期腐蚀速率预测

根据所采集的腐蚀速率数据，采用 Matlab 进行回归处理，见表 5。发现 2 种钢在 3 种水环境下皆符合 $A=at^b$ 这种规律，其中 t 为暴露时间（a）， A 为腐蚀速率（mm/a）。经过处理后，发现各材料在 3 种不同水环境下的 b 值一样，那么可以把 t^b 看出是该种碳钢的固有腐蚀规律，而 a 值就成为影响材料腐蚀速率的一个变量，即该碳钢在不同水环境下耐蚀性的协同影响因子，见表 6。从拟合的数据来看，对 45#钢， $a_{\text{海水}}:a_{\text{淡水}}:a_{\text{淡水}}=1:0.92:0.46$ ，即海水对 45#钢影响最大，淡水的影响居中，而淡水影响最小，只有淡水的一半；对 Q235 钢， $a_{\text{海水}}:a_{\text{淡水}}:a_{\text{淡水}}=1:0.88:0.53$ ，海水环境的影响最大。

表 5 2 种碳钢腐蚀速率与暴露时间关系表

材质	腐蚀规律	置信度	第16年腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
45#钢（淡水）	$A=0.4169t^{-0.6900}$	0.9743	0.0600
45#钢（海水）	$A=0.4554t^{-0.6900}$	0.9179	0.0617
45#钢（淡水）	$A=0.2117t^{-0.6900}$	0.9273	0.0290
Q235（淡水）	$A=0.3707t^{-0.4432}$	0.9851	0.1069
Q235（海水）	$A=0.4230t^{-0.4432}$	0.9168	0.1135
Q235（淡水）	$A=0.2252t^{-0.4432}$	0.9331	0.0615

表 6 在不同环境下碳钢的协同影响因子及影响大小

牌号	淡海水交替		海水		淡水	
	影响因子	影响大小	影响因子	影响大小	影响因子	影响大小
45#钢	0.4169	0.92	0.4554	1	0.2117	0.46
Q235钢	0.3707	0.88	0.4230	1	0.2252	0.53

3 结 论

根据试验结果，可得出以下结论。

1) 从耐蚀性能上看，碳钢在海水环境下耐蚀性最差，在淡海水交替自然环境下次之，在淡水环境下的耐蚀性能最好。

2) 水环境的电导率对碳钢的耐蚀性能影响很大。

3) 碳钢在海水环境中，由于电导率高，表面污损生物较少，与淡水及淡海水环境相比较，腐蚀性最高，淡海水环境次之，淡水环境最小。

参考文献：

[1] 郭敏, 彭乔. 碳钢在海水中的腐蚀和防护[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2000, 3(3): 14—17.
[2] 马士德, 孙虎元, 黄桂桥, 等. 海洋污损生物对碳钢腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(3): 177—182.
[3] 夏兰廷, 王录才, 黄桂桥. 我国金属材料的海水腐蚀现

状研究[J]. 中国铸造装备与技术, 2002(6): 1—4.
[4] 穆振军, 陈翔峰, 任润桃, 等. 45#钢和铝镁合金在淡海水交替环境下的腐蚀行为研究[C]// 水环境腐蚀与防护学术研讨会. 厦门, 2009: 59—63
[5] 陈翔峰, 杨博均, 吴波, 等. 5083 铝合金在淡海水交替自然环境中的腐蚀行为研究[C]// 全国装备环境发展研讨会. 南昌, 2014: 36—41.
[6] 王曰义. 金属的典型腐蚀形貌[J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 31—37.
[7] 陈翔峰, 穆振军, 许春生, 等. 碳钢及低合金钢在厦门海域实海暴露腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 21—24.
[8] 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.
[9] 吴进怡, 肖伟龙, 柴柯, 等. 热带海洋环境下海水中微生物对 45#钢腐蚀行为的单因素影响[J]. 金属学报, 2010, 46(1): 118—122.
[10] 杨家东, 许风铃, 侯建, 等. 金属材料的微生物腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(1): 59—65.
[11] 杨海洋, 黄桂桥, 王佳, 等. 生物污损对碳钢海水腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(2): 78—80.