

AH36 钢在西沙海域不同区带腐蚀行为研究

张彭辉, 丁康康, 郭为民, 侯健, 许立坤, 孙明先

(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)

摘要: **目的** 研究 AH36 钢在西沙海域不同区带的腐蚀行为。**方法** 通过在西沙海域不同区带进行暴露试验, 回收后进行腐蚀质量损失、形貌及产物成分分析。**结果** 试样在不同区带的腐蚀质量损失与周期之间遵循幂函数变化规律, 飞溅区试样腐蚀速率最快。大气区试样发生较轻的全面腐蚀, 飞溅区试样表面可观察到大量明显蚀坑, 全浸区试样发生不均匀全面腐蚀。不同区带腐蚀产物均以稳态的 α -FeO(OH) 以及铁氧化物为主, 飞溅区试样腐蚀产物中, 稳态物质含量高于大气区, 全浸区试样腐蚀产物中含有钙镁沉积物。**结论** AH36 钢在西沙海域不同区带腐蚀速率快, 飞溅区腐蚀最为严重, 腐蚀产物生成及转化速度快, 腐蚀易趋于稳定。

关键词: AH36; 西沙; 海洋环境; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.011

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0059-06

Corrosion Behaviors of AH36 Steel in Different Seawater Zones in Xisha

ZHANG Peng-hui, DING Kang-kang, GUO Wei-min, HOU Jian, XU Li-kun, SUN Ming-xian

(State key laboratory for marine corrosion and protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: **Objective** To study corrosion behaviors of AH36 steel in different seawater zones in Xisha. **Methods** The test was made by corrosion weight loss, morphology and product composition analysis after exposure in different seawater zones in Xisha. **Results** The power function was observed between the corrosion weight loss and exposure time in different zones, and the corrosion rate of the samples in splash zone was the highest. Slight general corrosion occurred at atmospheric zone sample, while obvious corrosion pits were observed on splash zone sample surface. Non-uniform comprehensive corrosion occurred in the submerged zone. The stable α -FeO(OH) and iron oxides were the main corrosion products in different zones, which were higher in splash zone than in atmospheric zone. Besides, calcium and magnesium deposits were also detected in corrosion products of samples in the submerged zone. **Conclusion** The corrosion rate of AH36 steel in Xisha sea area is fast, with the most serious corrosion of samples in the splash zone. The rate of corrosion products formation and conversion is fast, and the corrosion tends to be stable.

KEY WORDS: AH36; Xisha; marine environment; corrosion

西沙群岛位于南海海域, 地处热带中部, 属于热带季风气候, 终年日照辐射高, 降雨丰沛, 同时极易受到台风侵袭^[1]。西沙大气环境为典型的高温、高湿、高盐分的大气环境, 海水环境则具有高温、高盐度、高飞溅冲击性的特点, 是我国最苛刻的海洋腐蚀环境^[2-4]。随着我国西沙建设的推进, 各类海

洋工程设施相继投入使用, 金属材料作为其主要的结构材料, 面临着极端严苛的服役环境。因此, 开展金属材料在西沙海域的腐蚀行为研究, 对建设选材、结构设计优化以及防腐措施制定具有重要的意义。

目前, 对部分金属材料在西沙海洋环境的腐蚀研究工作已经得到开展。郝献超等^[5]对 Q235 钢在西沙

大气环境下进行了1个月短期暴露试验,分析了其腐蚀形貌和产物成分,发现锈层的氧化还原反应会加速腐蚀。骆鸿等^[6]采用形貌分析、产物成分分析和电化学阻抗谱测试等方法,研究了西沙大气环境下不同暴露时间的304不锈钢腐蚀行为。丁康康等^[7]以典型金属材料,包括3种钢(EH36、Q345和Q235)、1种铜合金(T2)和3种铝合金(5052、5083和6063)为研究对象,对其在飞溅区的腐蚀行为规律和特征进行了分析探讨。目前已有的研究多是针对材料在单一海水腐蚀区带的腐蚀行为,对各区带之间的腐蚀规律对比分析鲜有报道。AH36钢属于高强度结构钢,具有良好的韧性和焊接性,广泛应用于船体、海上采油平台、平台管接点及其他结构件的制造^[8-10]。文中通过对AH36钢不同海水腐蚀区带进行不同周期的暴露试验,根据腐蚀结果对其在西沙环境不同海水腐蚀区带下的腐蚀规律进行了分析。

1 试验方法

试验用AH36钢,其化学成分见表1。试验地点位于西沙某海岛。试样尺寸为200 mm×100 mm×5 mm,参照GB/T 14165—1993《黑色金属室外大气暴露试验方法》、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》对试样进行除油、标记,将试样分别投放于浮式平台水面以上、水面处以及水面以下三个位置,分别对应于海洋大气区、飞溅区和全浸区,试验周期分别为0.5、1、2 a。每个区带每个周期平行样为3片。试样回收后,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。

表1 AH36钢化学成分

元素	C	Si	Mn	P	S	Nb	Alt
AH36	0.18	0.36	1.48	0.011	0.012	0.018	0.025

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率

AH36钢在西沙不同海水区带暴露不同周期后的腐蚀速率如图1所示。可以看出,不同周期下AH36钢在飞溅区的腐蚀速率均最高,并且远高于其他两个区带,在大气区腐蚀速率最低。不同区带下AH36钢的初期腐蚀速率均最高,随着暴露时间的延长,各区带试样腐蚀速率均减小,同时相邻两周期间腐蚀速率下降比例降低,说明腐蚀速率随时间延长有趋于稳定的趋势。已有研究认为^[11-12],碳钢及低合金钢在我国

南海近岸海水中稳定腐蚀速率在0.08~0.12 mm/a, AH36钢在全浸区稳定腐蚀速率约为0.089 mm/a,落于此稳定区间之内。

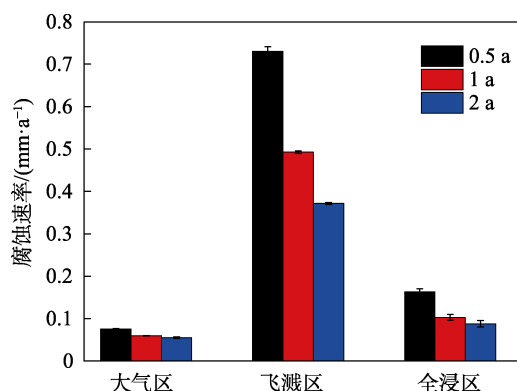


图1 AH36钢在西沙不同海水区带暴露的腐蚀速率

AH36钢在西沙不同海水区带暴露后,腐蚀深度随时间的变化规律如图2所示。可以看出,AH36钢在西沙不同海水区带的腐蚀深度与暴露时间遵循幂函数变化规律^[13]: $D=At^n$ 。式中: D 为腐蚀深度(mm); t 为暴露时间(a); A 拟合常数,其值与第一年的腐蚀速率相等; n 为表征腐蚀发展趋势的常数,其数值越小说明钢的耐腐蚀性能越好。对数据进行幂函数拟合分析,拟合结果见表2。由拟合数据可知,AH36钢在不同区带拟合所得 n 值均小于1,说明试样表面生成的锈层具有一定的保护作用,试样的腐蚀是逐渐衰减的过程。 n 值的大小由大气区到全浸区逐渐减小,说明在试验周期内,大气区试样的腐蚀衰减慢。这可能是由于与飞溅区和全浸区试样相比,大气区试样表面润湿时间短,相同暴露时间下,其表面生成的锈层

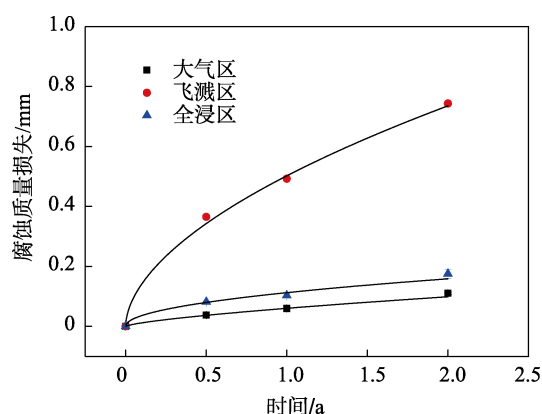


图2 AH36钢在西沙不同海水区带暴露的腐蚀深度分析

表2 AH36钢在西沙不同海水区带暴露的腐蚀深度拟合结果

区带	拟合方程	A	n	R ²
大气区	$D=At^n$	0.06024	0.71236	0.97454
飞溅区		0.50232	0.55078	0.98134
全浸区		0.11252	0.49518	0.83319

较薄，对外部腐蚀性介质的隔绝性较差，对基体的保护作用较弱所致。

2.2 腐蚀形貌

2.2.1 大气区

AH36 钢在西沙大气环境下经过不同周期暴露后的表面腐蚀形貌如图 3 所示。可以看出，AH36 钢在

西沙大气环境下以全面腐蚀为主。AH36 钢在暴露 0.5 a 后表面被锈层完全覆盖，锈层呈棕红色，存在轻微脱落；暴露 1 a 后，AH36 钢表面锈层颜色呈棕褐色，锈层变得疏松；暴露 2 a 后，锈层颜色进一步变深呈黑褐色，且发生明显脱落。去除腐蚀产物后，暴露不同周期的 AH36 表面可观察到细小的腐蚀坑。随着暴露周期的延长，腐蚀坑愈发明显。

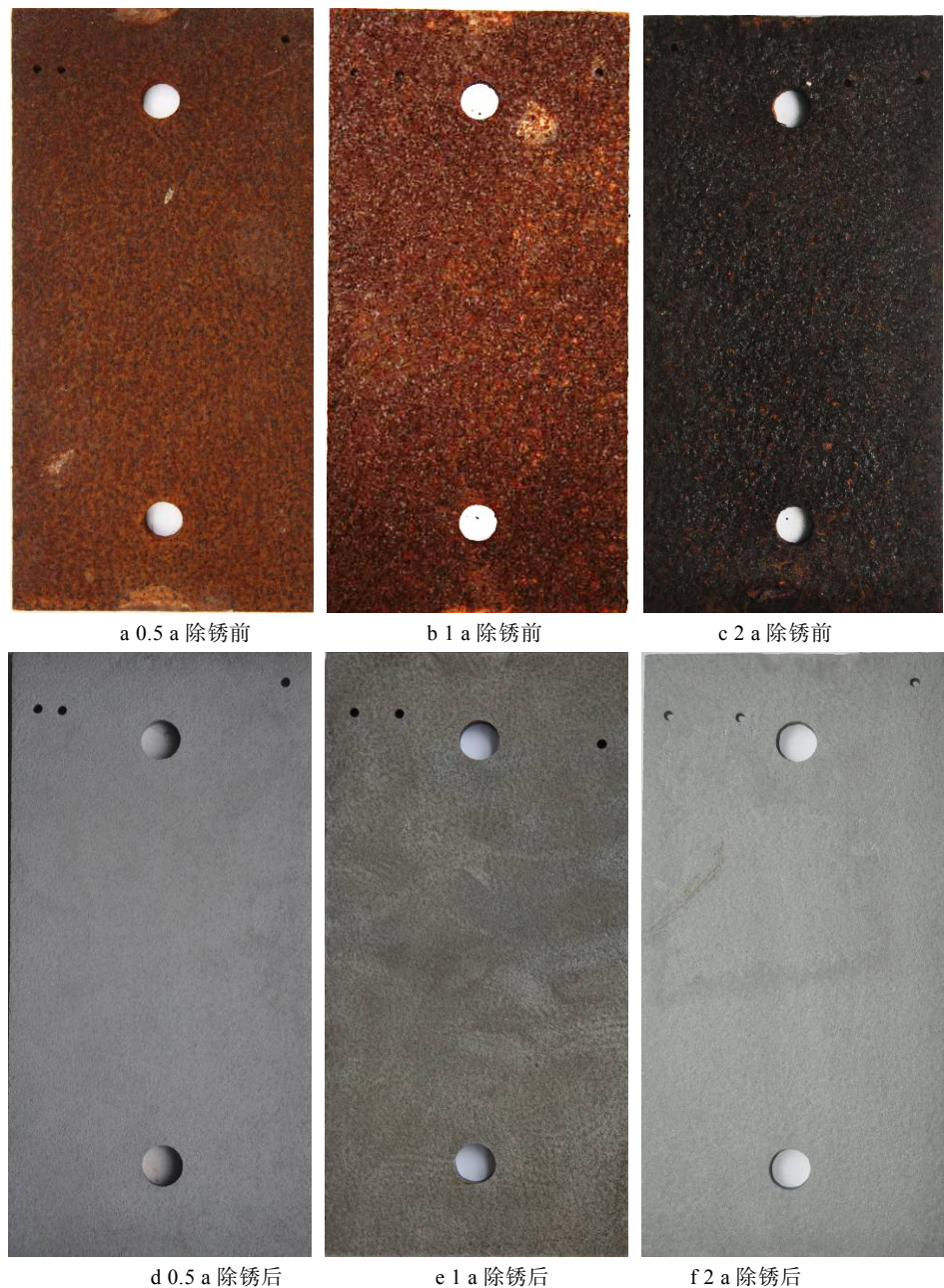


图 3 AH36 钢西沙大气区暴露不同时间的宏观形貌

2.2.2 飞溅区

AH36 钢在西沙飞溅区暴露不同周期后的宏观形貌如图 4 所示。可以看出，与相同周期下大气区试样相比，飞溅区试样的腐蚀产物明显增厚，并且更加致密。暴露 0.5 a 时，表面锈层呈棕红色，锈层相对平

整，局部存在小突起，除锈后可观察到试样表面存在大量蚀坑，对应锈层突起处为较深蚀坑位置；暴露 1 a 后，表面锈层进一步加厚，局部锈层出现明显突起，除锈后可观察到表面蚀坑数和深度也明显增加；暴露 2 a 后，锈层表面局部突起更加明显，其下是由小蚀

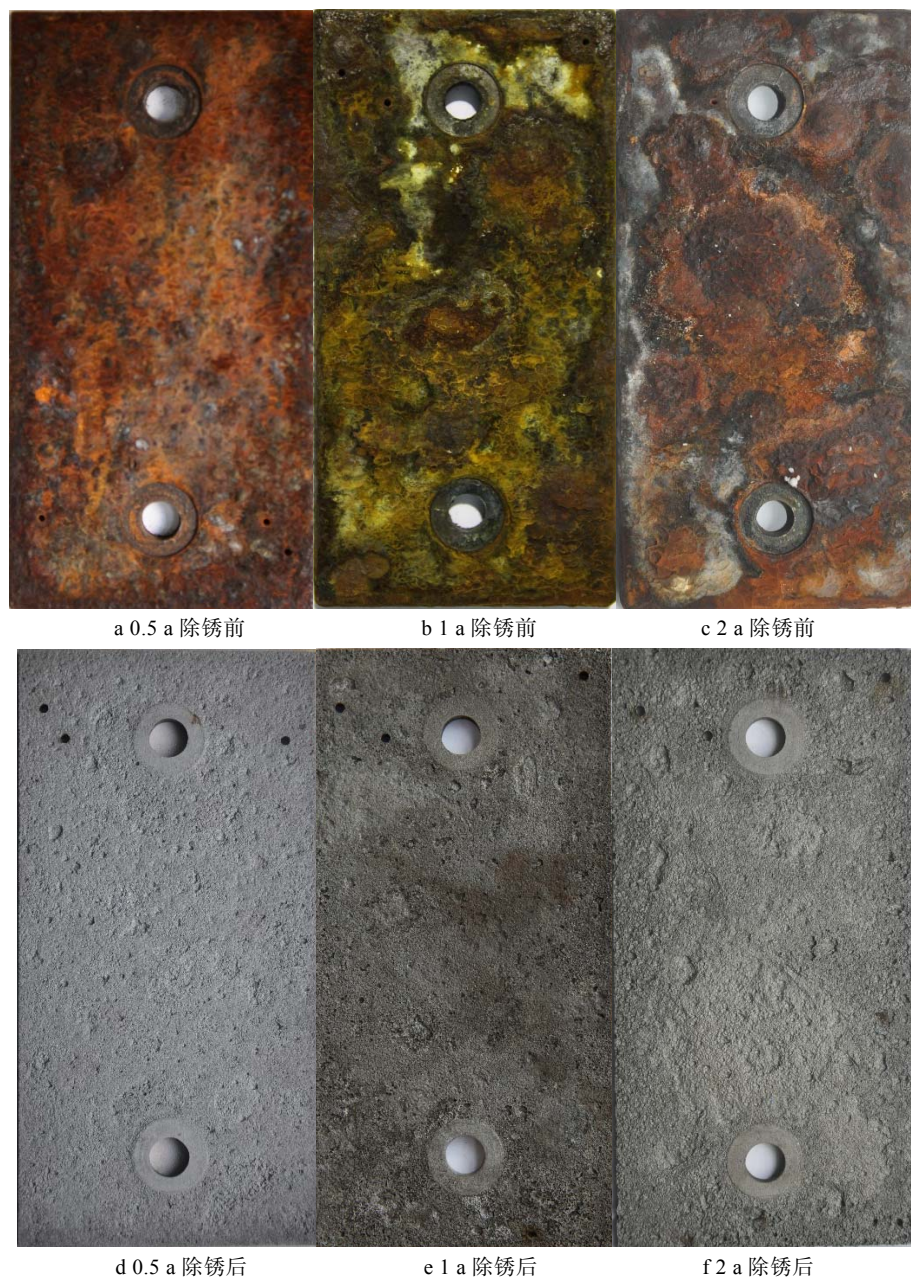


图4 AH36钢西沙飞溅区暴露不同时间的宏观形貌

坑发展连通后形成的大腐蚀坑。

2.2.3 全浸区

AH36钢在西沙全浸区暴露不同周期后的宏观形貌如图5所示。可以看出,AH36钢在西沙全浸区暴露不同周期后试样表面均生长大量海生物,主要以红藻、绿藻和硅藻等为主^[14-15]。其下锈层颜色为黑色,并且较为疏松,易于脱落。随暴露时间的延长,表面锈层厚度及附着生物量均增加。去除表面附着物及锈层后可以观察到,试样表面发生全面不均匀腐蚀。0.5a时试样表面分布有明显腐蚀坑;1a时蚀坑面积和覆盖范围均扩大,并且试样边缘发生腐蚀脱落;2a时试样表面腐蚀程度和边缘腐蚀均进一步加重。

2.3 腐蚀产物成分分析

采用XRD对不同区带回收的2a期试样表面腐蚀产物成分进行分析,结果如图8所示。可以看出,大气区试样表面腐蚀产物主要以 α -FeO(OH)以及铁氧化物为主,同时还有部分 β -FeO(OH)和 γ -FeO(OH)^[16]。这是由于大气区试样表面电解质浸润时间短,试样经腐蚀后产生的非稳态产物转化较为缓慢。与大气区相比,飞溅区试样表面腐蚀产物成分中 β -FeO(OH)和 γ -FeO(OH)含量较少, α -FeO(OH)以及铁氧化物峰强度及峰面积则均要高于大气区。这是由于海水对试样表面的飞溅冲击加剧了试样的腐蚀,同时随着浪花溅润及蒸发,试样表面长期处于干湿交替

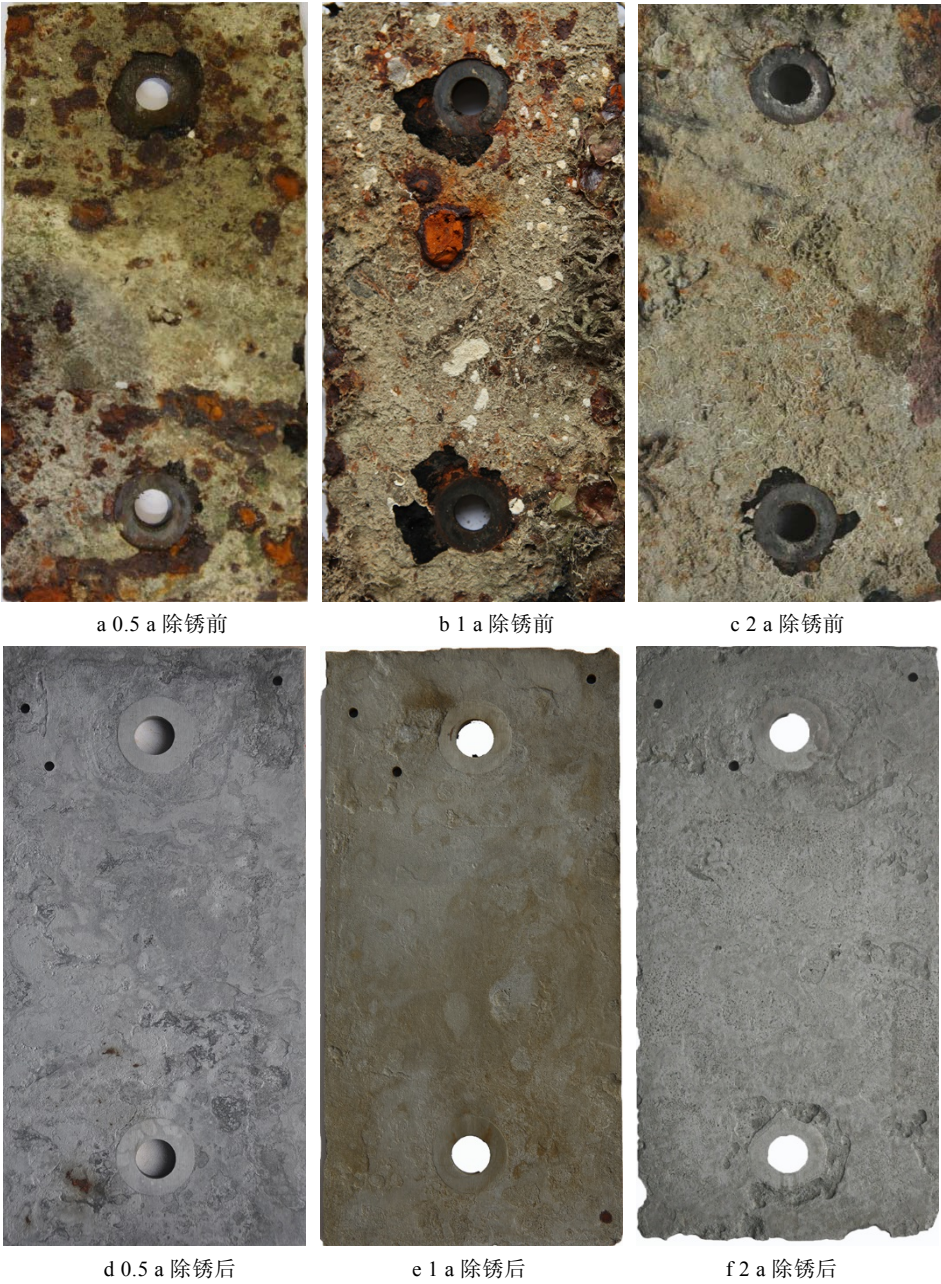


图 5 AH36 钢西沙全浸区暴露不同时间的宏观形貌

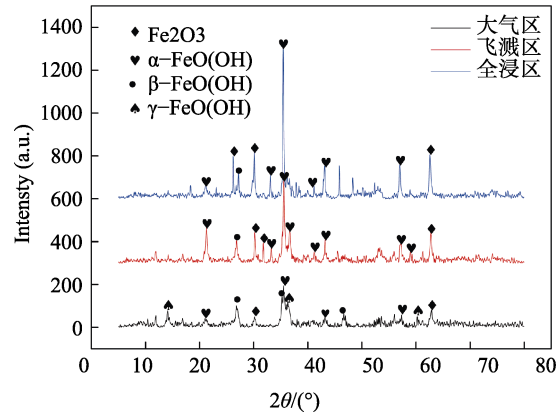


图 6 AH36 钢西沙海域不同区带暴露 2 a 腐蚀产物成分

环境,同样会导致其腐蚀速率加快。加之充足的供氧,导致飞溅区试样腐蚀产物生成及转化速率更快。全浸区试样腐蚀产物中除 α -FeO(OH)以及铁氧化物外,还包含有钙镁化合物,为海水中钙镁离子沉积生成。

3 结论

通过对 AH36 钢在西沙海域不同区带试样的腐蚀试验,获得如下结论。

1) AH36 钢在西沙海域不同区带的腐蚀深度与暴露时间之间遵循幂函数变化规律,随时间的延长,腐蚀速率逐渐衰减。相同周期下,飞溅区试样腐蚀

速率最快,大气区和全浸区试样腐蚀速率相对较慢。

2) AH36 钢在西沙海域大气区试样发生全面腐蚀,腐蚀不明显。在飞溅区试样表面可观察到大量明显蚀坑,全浸区试样发生不均匀全面腐蚀,边缘处发生腐蚀剥落。

3) AH36 钢在西沙海域不同区带腐蚀产物均以稳态的 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 以及铁氧化物为主。与大气区相比,由于飞溅区腐蚀较快,腐蚀产物中 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 以及铁氧化物含量较高。全浸区试样腐蚀产物中含有海水中钙镁离子沉积生成的钙镁化合物,对试样起保护作用,使试样腐蚀速率降低。

参考文献:

- [1] 吴国华, 廖国栋, 苏少燕. 我国典型的海洋环境试验基地西沙试验站[C]// 第三届电子产品可靠性与环境实验技术经验交流会论文集. 北京: 中国电子学会可靠性分会, 2001.
- [2] 朱相荣, 黄桂桥. 海水腐蚀性的双因素环境评价法[J]. 海洋科学, 2003, 27(1): 65-68.
- [3] 李晓刚, 董超芳. 西沙海洋大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [4] 唐其环, 李军念, 代红, 等. 万宁滨海与西沙群岛大气腐蚀性对比研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 1-4.
- [5] 郝献超, 李晓刚, 肖葵, 等. Q235 钢在西沙大气环境中的初期腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(6): 465-470.
- [6] 骆鸿, 李晓刚, 肖葵, 等. 304 不锈钢在西沙海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(3): 332-338.
- [7] 丁康康, 郭为民, 张彭辉, 等. 几种典型金属材料西沙海洋飞溅区腐蚀行为规律研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(2): 51-57.
- [8] 陆雪冬, 岑越, 王欢, 等. AH36 船用钢板焊接接头显微组织与韧性研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(23): 195-197.
- [9] 付振坡, 杨军, 操瑞宏, 等. 冷却温度对 AH36 钢连铸坯热延展性的影响[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(9): 66-70.
- [10] 胡裕龙, 孙巍, 孔小东, 等. 钙处理对 AH36 船体钢耐点蚀性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(4): 121-128.
- [11] 刘大杨. 十种船体结构钢的海水腐蚀行为[J]. 材料开发与应用, 1986(4): 28-37.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 李相波, 王伟, 王佳, 等. 海水中微生物膜的生长对金属腐蚀过程的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 218-222.
- [15] 赵伟, 苏璐璐, 段继周, 等. 天然海水中微生物膜对碳钢腐蚀行为的影响[J]. 海洋科学, 2012, 36(9): 24-31.
- [16] 郝献超, 李晓刚, 肖葵, 等. Q235 碳钢在西沙大气暴晒的锈层特征[J]. 工程科学学报, 2009, 31(10): 1239-1244.