

两种不锈钢在港口海水环境中的 腐蚀行为和规律研究

彭文山, 刘少通, 郭为民, 段体岗, 丁康康, 侯健, 蔺存国

(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 266237)

摘要: **目的** 研究 304 和 316L 不锈钢在我国不同港口海水全浸区浸泡不同周期后的腐蚀规律。**方法** 进行港口海域实海全浸试验, 利用三维视频拍摄、质量损失分析及图像处理等手段, 对比分析不锈钢在青岛、舟山、三亚港口海水全浸区的腐蚀形貌、腐蚀速率、腐蚀深度和海生物附着面积。**结果** 两种不锈钢表面以点蚀和缝隙腐蚀为主, 304 不锈钢表面还产生严重的隧道腐蚀。不同港口海水中, 304 和 316L 不锈钢的腐蚀速率均较低, 316L 不锈钢的耐蚀性优于 304 不锈钢。三港口海域不锈钢表面形貌的差异明显, 三亚试样表面海生物附着最多, 舟山试样表面附着大量泥沙, 三亚港口海域不锈钢的腐蚀速率小于舟山港口海域。**结论** 不同港口海水环境对不锈钢表面海生物种类及附着面积的影响显著, 而不锈钢表面状态直接影响其腐蚀形貌。

关键词: 不锈钢; 港口; 全浸区; 海水; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.07.014

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)07-0076-08

Corrosion Behavior and Regularities of Two Stainless Steels in Seawater Environment of Different Harbors

PENG Wen-shan, LIU Shao-tong, GUO Wei-min, DUAN Ti-gang, DING Kang-kang, HOU Jian, LIN Cun-guo

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute
(LSMRI), Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the corrosion regularities of 304 stainless steel and 316L stainless steel in the seawater full immersion area for different periods in different harbors of China. The real sea full immersion experiment was carried out in the seawater of different harbors. The 3D video photography, weightless analysis and image processing technology were adopted to investigate the corrosion morphology, corrosion rate, pitting depth and marine organism coverage area of the stainless steels in the seawater of Qingdao harbor, Zhoushan harbor and Sanya harbor. The corrosion form of the two stainless steels were mainly pitting corrosion and crevice corrosion, and the 304 stainless steel surface also produced severe tunnel corrosion. The corrosion rate of 304 stainless steel and 316L stainless steel in different harbors was small, and the corrosion resistance of 316L stainless steel is better than that of 304 stainless steel. There was obviously difference for the surface morphology of the samples in these three harbors. The surface of the samples in Sanya harbor had the largest marine organisms' coverage area; the surface of the samples in Zhoushan harbor was attached with a lot of mud. The corrosion rate of the two stainless steels in Sanya harbor was smaller than that in Zhou-

收稿日期: 2020-02-08; 修订日期: 2020-03-31

Received: 2020-02-08; Revised: 2020-03-31

作者简介: 彭文山(1987—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护及多相流管道冲蚀。

Biography: PENG Wen-shan(1987—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: marine corrosion and protection, multiphase flow pipe erosion.

shan harbor. Different harbor seawater environments have significant effects on the types and attachment areas of marine organisms on stainless steel surfaces, and the surface state of stainless steel directly affects the corrosion morphology.

KEY WORDS: stainless steel; harbor; full immersion zone; seawater; corrosion

随着我国海洋战略的实施, 不锈钢因其优异的耐腐蚀性和良好的力学性能在海洋的各个领域得到广泛应用, 如海上油气田、海水淡化、远洋船舶等^[1]。304、316L 不锈钢是两种广泛应用于海洋环境的不锈钢, 由于不同海域的海水介质条件不同, 不同种类的不锈钢在海洋环境中的耐腐蚀情况存在差异, 在使用中易出现选材不当的问题。另外, 国内外相关标准中并没有明确规定不锈钢在海水中的安全服役期限^[2]。不锈钢在海水环境中发生腐蚀, 不仅与自身的成分、组织有关, 还与所处的环境密切相关^[3]。研究不锈钢在海水环境中的腐蚀规律, 对于不锈钢在海水环境中的合理使用有重要意义。

针对不锈钢在海水中的腐蚀, 国内外学者在不同因素对腐蚀影响方面做过大量研究, 如溶解氧浓度^[4-5]、海水 pH^[6-7]、海水流速^[8-9]、微生物^[10]、材料本身组成^[11-12]等。另外, 在腐蚀形态分析方面, 针对不锈钢的点蚀^[13]、缝隙腐蚀^[14-15]、晶间腐蚀^[16]、应力腐蚀^[17]进行了研究, 获得许多有价值的结论。以上研究大部分是在实验室内完成的, 其海水环境与实际港口海水存在一定差别。另外, 我国幅员辽阔, 南北跨度比较大, 不同海域水温、海水成分都有较大差异, 特别是我国连云港至温州沿海海域, 其海水低盐、浑浊、泥沙含量高, 其材料腐蚀规律与其他海域有明显不同。研究不同港口海域海水环境中不锈钢的腐蚀行

为规律, 对比分析不同海域中不锈钢腐蚀差异, 对于船舶等海洋装备及重要港口设施的设计选材、维修维护有重要参考价值。

1 试验

试验材料为 304 和 316L 不锈钢, 试样成分见表 1, 试样尺寸为 200 mm×100 mm, 厚度均为 3~4 mm。试验海域为青岛、舟山、三亚 3 个港口海域, 试验周期分别为 0.5、1、2 a, 进行海水全浸腐蚀试验。投放前进行去油处理, 并对试样尺寸和质量进行精确测量和记录。暴露试验结束后, 将试样取回, 利用图像处理办法^[18]获取试样表面的海生物附着面积。根据试样腐蚀形态, 提取腐蚀特征, 获取海生物附着面积, 从而深入分析材料腐蚀速率与海生物附着面积之间的关系。海生物附着面积计算步骤主要包括腐蚀图像收集、图像截取、图像中值滤波、图像灰度转换、图像增强、二值特征提取、海生物附着面积计算。

配制除锈液去除腐蚀产物, 称量, 借助数码相机记录试样除锈前后的形貌。使用 HIROX KH-8700 三维视频显微镜选取代表性区域观察去除腐蚀产物后试样表面的微观形貌, 并采用 GB/T 18590—2001 中的显微法测量点蚀深度。

表 1 304 和 316L 不锈钢主要化学成分

Tab.1 Main chemical component of 304 stainless steel and 316L stainless steel

wt%

材料	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S
304	71.034	18.536	8.260	—	1.350	0.363	0.016	0.017
316L	68.529	16.860	10.162	2.027	1.280	0.354	0.016	—

2 不锈钢污损和腐蚀形貌分析

2.1 304 不锈钢

304 不锈钢在不同港口海域暴露 3 个周期后, 试样的宏观腐蚀形貌如图 1 所示。由图 1 可见, 青岛和舟山海域试样表面附着海生物较少, 三亚港口试样海生物附着最多。青岛试样以牡蛎为主, 舟山试样以海藻和泥沙为主, 三亚试样表面覆盖大量藤壶、牡蛎和盘管虫。青岛试样锈层呈褐色, 舟山试样表面覆盖大量泥沙, 呈灰白色。除锈后可见, 304 试样在 3 个海域均发生局部腐蚀, 缝隙腐蚀、点蚀和隧道腐蚀形貌十分显著。试样与尼龙隔套接触形成的缝隙处首先发生点蚀和缝隙腐蚀, 隧道腐蚀由尼龙隔套与试样形成

缝隙处的点蚀和缝隙腐蚀为开端, 且缝隙处为腐蚀较快的位置, 其周围腐蚀产物较多, 呈红褐色。部分缝隙腐蚀并未发生在与尼龙隔套连接处, 这主要是由于海水中存在大量的微生物和海生动植物附着在材料表面, 藤壶死亡后, 微生物对有机体作用产生的酸性物质引发藤壶与试样接触处中心部位的缝隙腐蚀。死亡之后的海生物(如牡蛎和藤壶), 变成有机质或石灰质壳体, 与材料表面部分位置形成缝隙^[3,19], 也会引发缝隙腐蚀。全浸区多数点蚀是由附着的海生物引起的, 且随着海域纬度的降低, 海生物附着量增加, 点蚀尺寸变大。特别是对于三亚海域试样, 试样的绝大多数点蚀都发生在牡蛎下。另外, 3 个港口试样表面均出现明显的隧道腐蚀, 隧道腐蚀是由点蚀或缝隙腐蚀为起点发展起来的, 它沿着重力方向发展。隧道腐蚀多

半不露出表面，在基体内腐蚀，表面留下未受腐蚀的薄膜。图1中的隧道腐蚀穿孔后，即露出腐蚀沟。

除锈后,304 不锈钢表面的微观形貌如图2所示。由图2可知,304 不锈钢表面的腐蚀斑和点蚀尺寸表现出随海域纬度降低而增大的趋势。随浸泡周期的增长,在青岛和舟山海域,除了缝隙腐蚀和隧道腐蚀严重的区域,试样表面其他位置腐蚀不明显,腐蚀形貌

以局部小点蚀坑为主。三亚海域试样表面腐蚀较严重,点蚀坑较大,表面的腐蚀斑和点蚀尺寸表现出随海域纬度降低(温度上升)而增大的趋势。

2.2 316L 不锈钢腐蚀形貌

316L 不锈钢在不同港口海域暴露 3 个周期后,试样的宏观腐蚀形貌如图3所示。由图3可见,316L

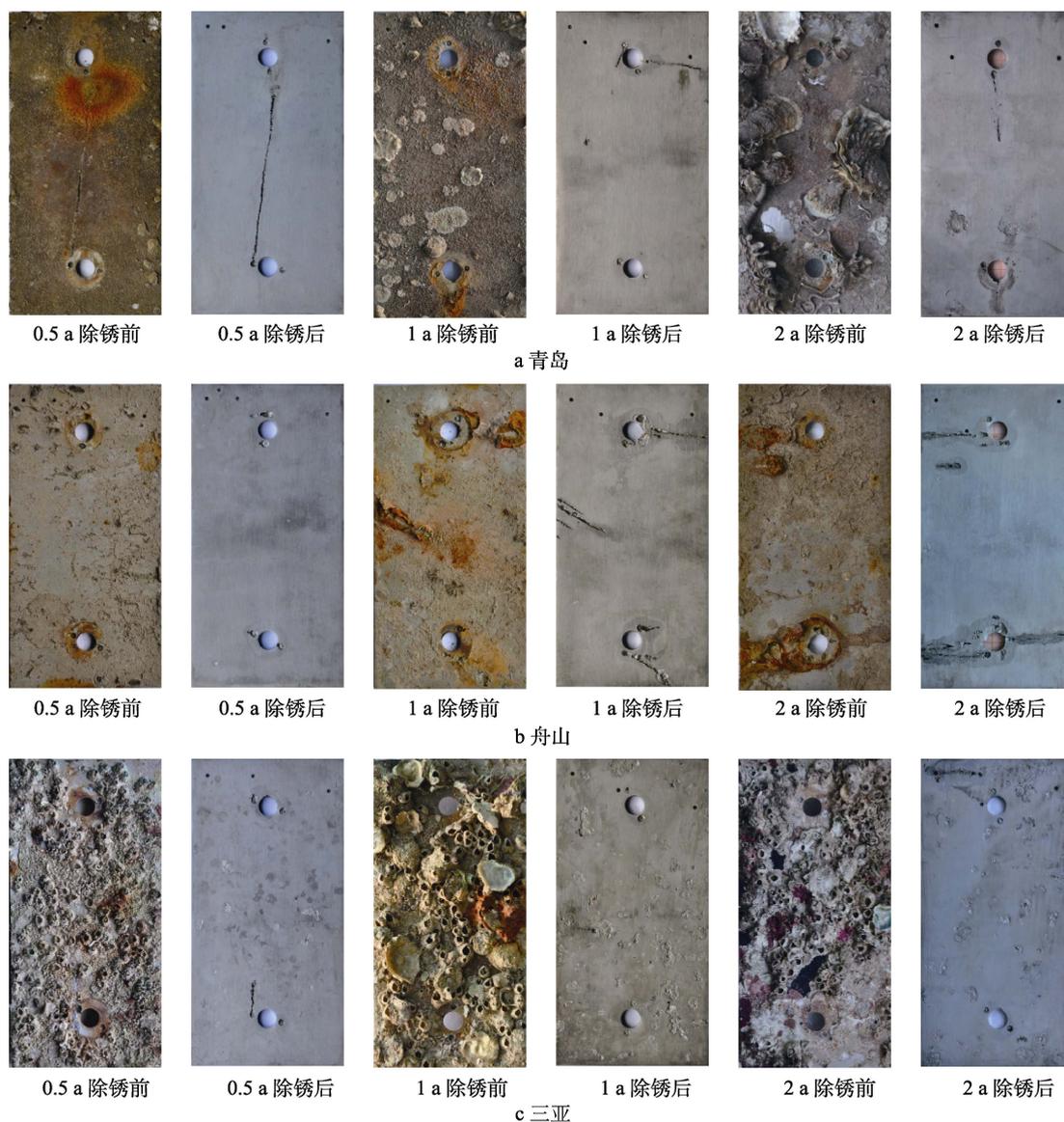
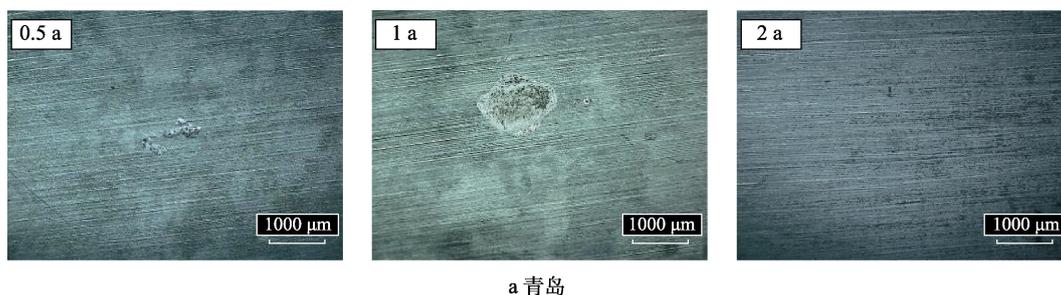


图1 不同港口海水中 304 不锈钢宏观腐蚀形貌

Fig.1 Macroscopic corrosion morphology of 304 stainless steel in seawater of different harbors: a) Qingdao; b) Zhoushan; c) Sanya



a 青岛

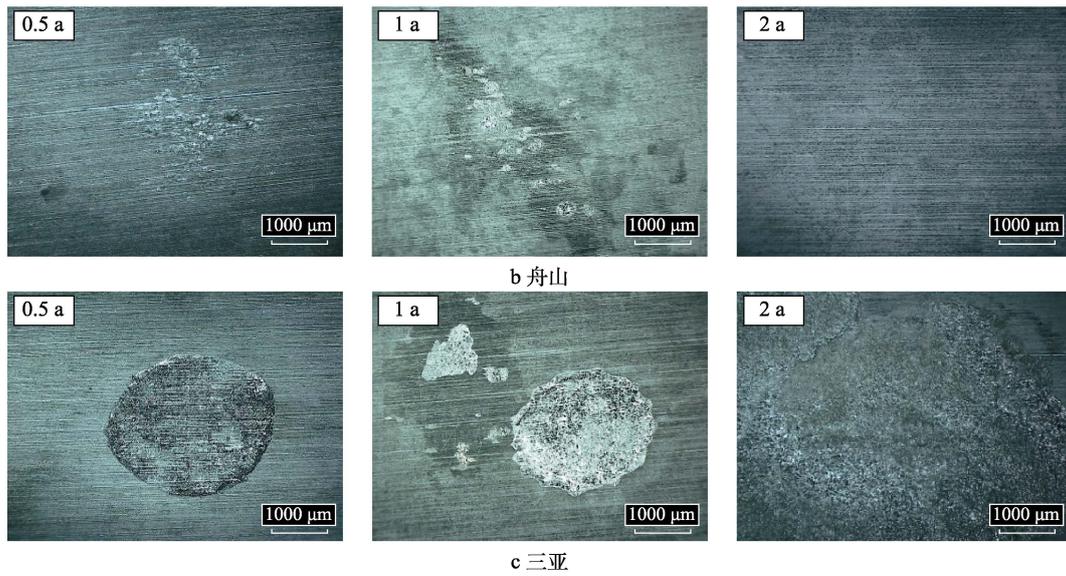


图 2 不同港口海水中 304 不锈钢表面的微观腐蚀形貌
 Fig.2 Microscopic corrosion morphology of 304 stainless steel surface in seawater of different harbors: a) Qingdao; b) Zhoushan; c) Sanya

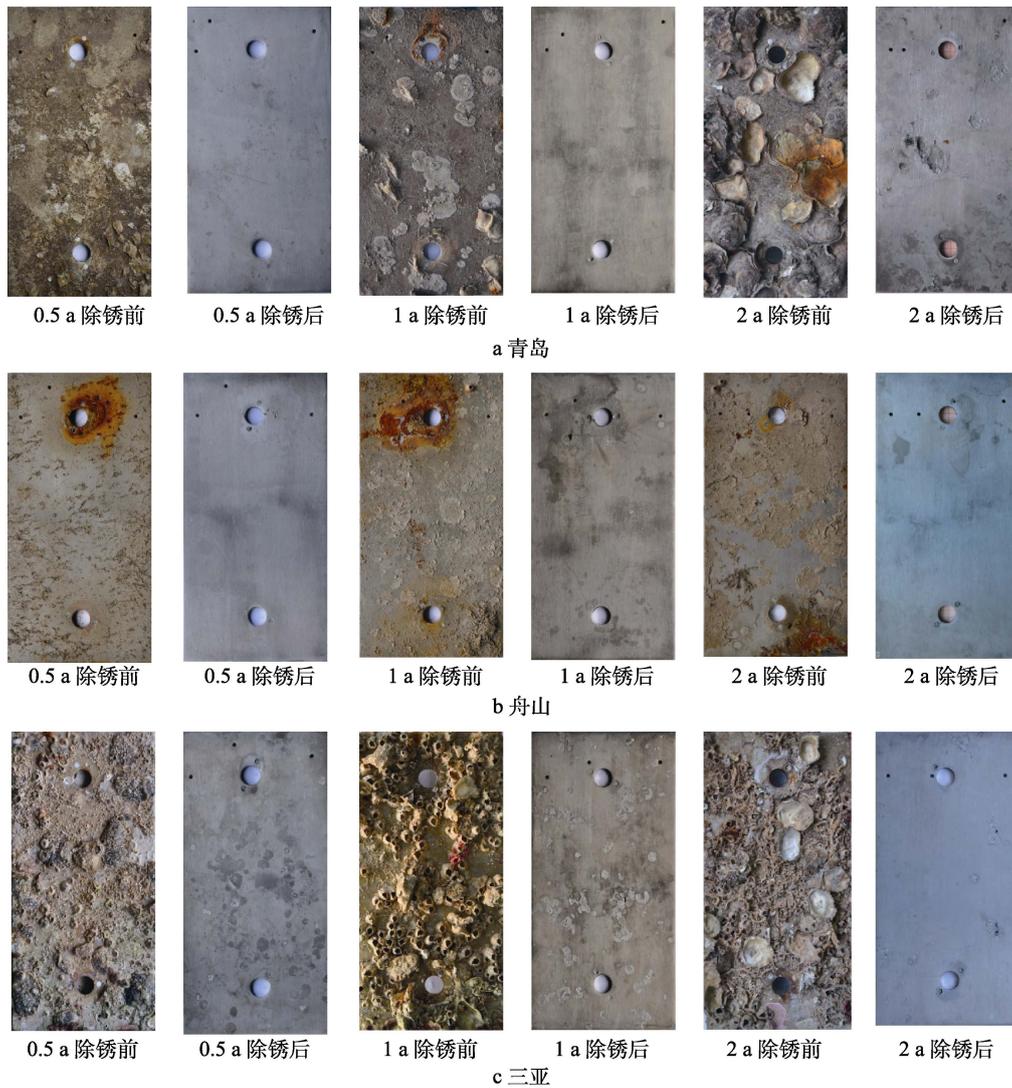


图 3 不同港口海水中 316L 不锈钢宏观腐蚀形貌
 Fig.3 Macroscopic corrosion morphology of 316L stainless steel in seawater of different harbors: a) Qingdao; b) Zhoushan; c) Sanya

不锈钢的腐蚀形貌与 304 不锈钢类似,但缝隙周围褐色腐蚀产物较少。除锈后材料的腐蚀相对较轻,基本保持原始表面形貌。局部腐蚀以海生物附着处和与隔套接触部位的点蚀和轻微缝隙腐蚀为主,且点蚀较浅平。另外,316L 不锈钢发生隧道腐蚀的概率远小于 304 不锈钢。这主要是由于 316L 不锈钢中含有 Mo 元素,Mo 能显著提高不锈钢耐海水腐蚀的性能,尤其是耐点蚀和缝隙腐蚀,比 Cr 的作用大 3 倍。杜

乐一等^[20]发现 Mo 能提高不锈钢在含 Cl^- 的氧化性介质中的耐腐蚀性,1% 的 Mo 即可有效提高合金的耐蚀性。

除锈后,316L 不锈钢表面的微观腐蚀形貌如图 4 所示。三个海域的试样基本保持原始表面形貌,局部发生轻微点蚀,三亚海域试样略明显。随浸泡周期的增长,其微观腐蚀形貌变化不大,三亚海域试样点蚀略密集。

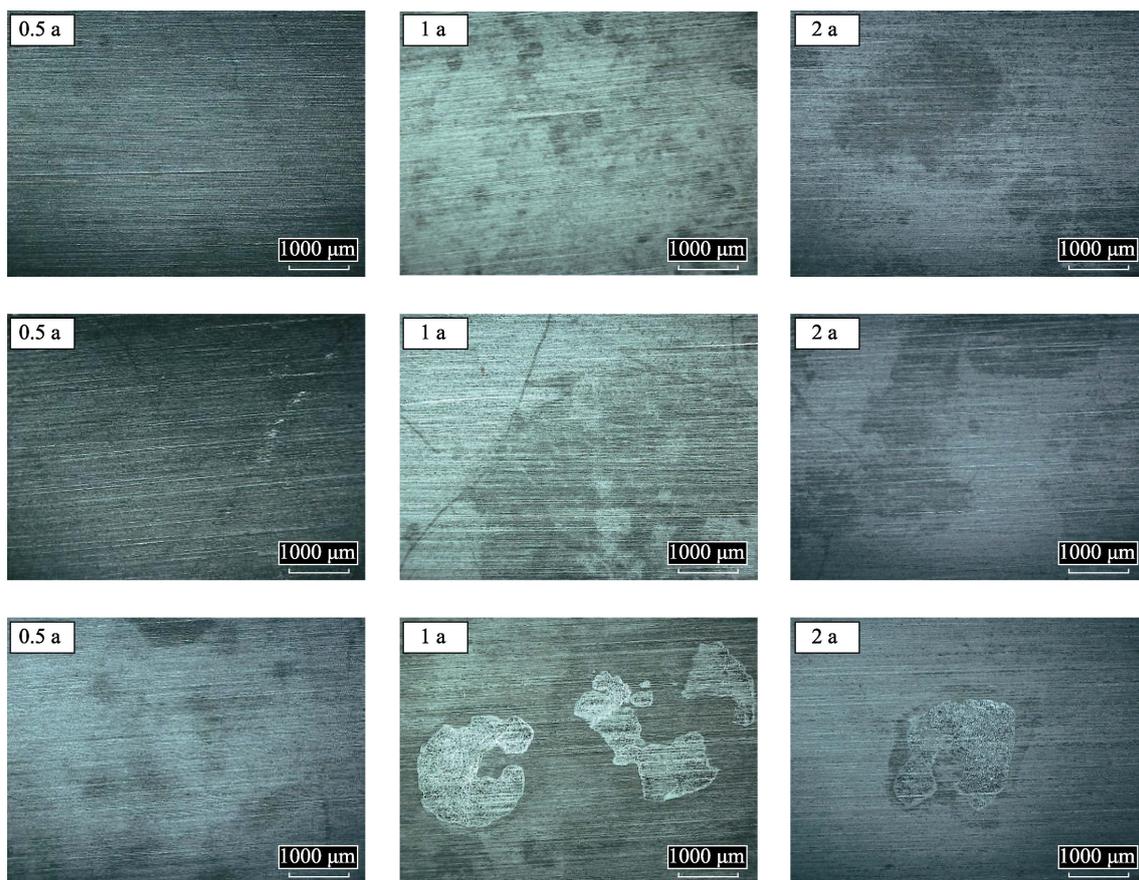


图 4 不同港口海水中 316L 不锈钢表面的微观腐蚀形貌

Fig.4 Microscopic corrosion morphology of 316L stainless steel in seawater of different harbors: a) Qingdao; b) Zhoushan; c) Sanya

3 腐蚀速率与宏观海生物污损(附着)分析

3.1 腐蚀速率和点蚀深度

304 不锈钢在港口海域暴露不同周期下的腐蚀速率如图 5 a 所示。在青岛、舟山和三亚海域全浸区海水环境中,304 不锈钢有低的腐蚀速率,它们因点蚀和缝隙腐蚀而受到破坏,其大部分表面不受腐蚀。0.5 a 周期试样的腐蚀速率大于 2 a 周期,这主要是由于点蚀和缝隙腐蚀在开始发生后的一段时间发展较快,随着腐蚀时间的增长,腐蚀产物增多,海生物附着量增大,在一定程度上阻止了海水与试样基体的接触,因此腐蚀速率降低。对比 3 个不同港口,舟山港

口海域试样腐蚀速率最大,这主要是由于舟山海水含泥沙,泥沙随海水不断冲刷试样表面,泥沙的冲刷摩擦更易造成材料的质量损失。另外,试样表面泥沙的覆盖更易于在表面造成局部氧浓差,加速基体裸露部分的腐蚀。综合以上原因,材料在舟山海域的腐蚀速率较高。304 不锈钢的最大点蚀深度如图 5 b 所示。由图 5 b 可知,随着试验周期的增长,试样点蚀深度明显增加。这主要是由于不锈钢主要以局部腐蚀为主,随着腐蚀时间的增长,腐蚀逐步加深。

316L 不锈钢在不同港口海域暴露不同周期的腐蚀速率和点蚀深度如图 6 所示。316L 不锈钢的腐蚀速率和点蚀深度均低于同海域的 304 不锈钢,表现出良好的耐蚀性。舟山海域 2 a 周期试样的点蚀深度最大,主要是由于随全浸时间的增长,青岛、三亚表面

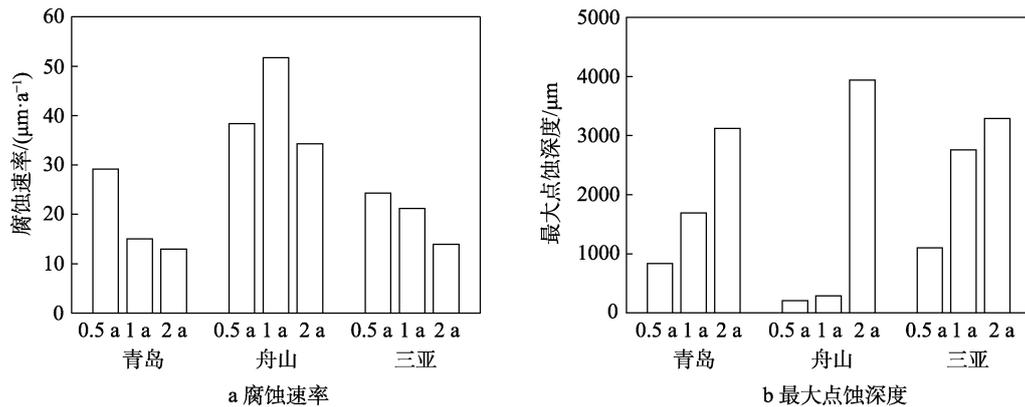


图 5 不同港口海水中 304 不锈钢的腐蚀速率和最大点蚀深度

Fig.5 Corrosion rate (a) and maximum pitting depth (b) of 304 stainless steel in seawater of different harbors

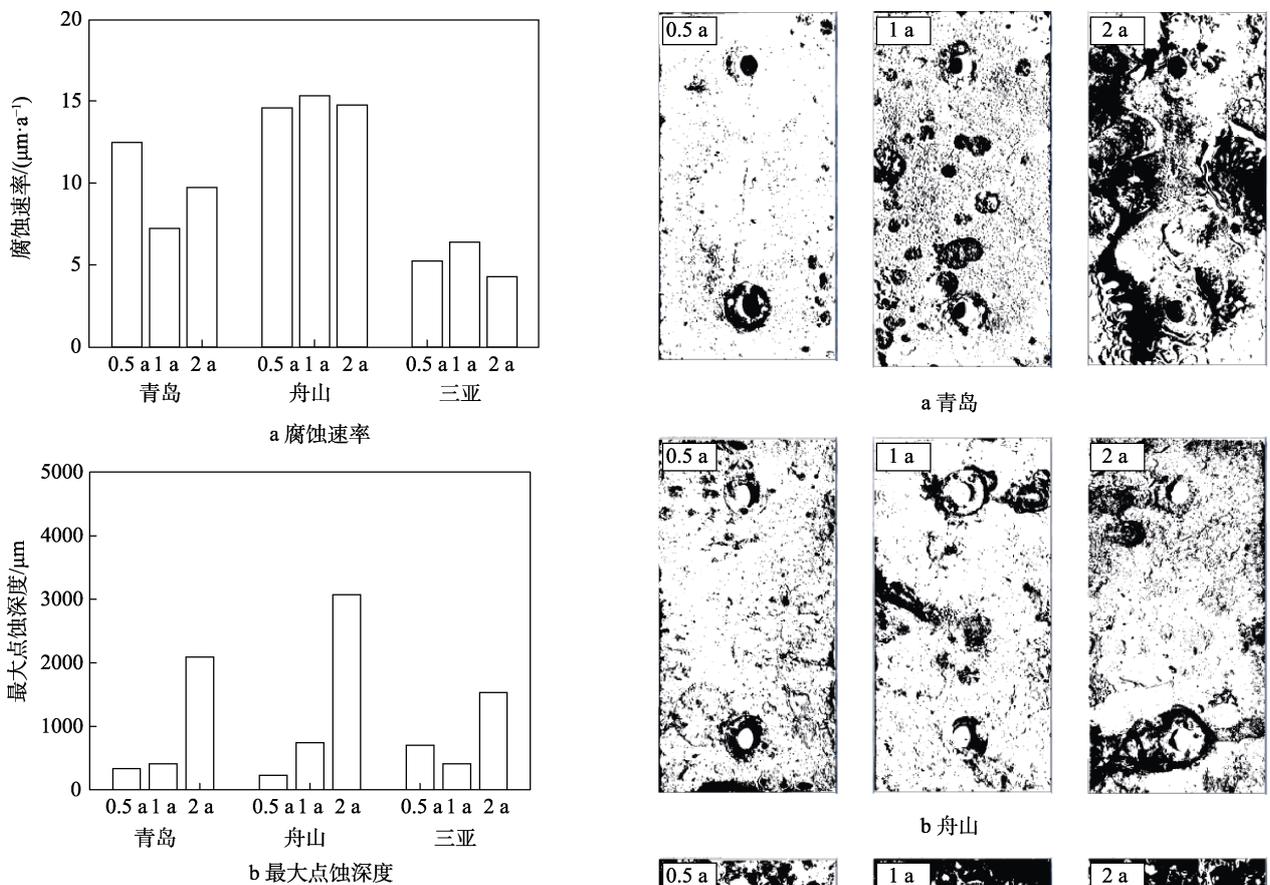


图 6 不同港口海水中 316L 不锈钢腐蚀速率和最大点蚀深度

Fig.6 Corrosion rate (a) and maximum pitting depth (b) of 316L stainless steel in seawater of different harbors

海生物越来越多,在一定程度上阻碍了海水与试样基体直接接触,舟山海域试样表面宏观海生物较少,而泥沙较多,其表面腐蚀坑内部相对于青岛、三亚海生物较多的表面更易与海水接触,加剧腐蚀。

3.2 海生物附着面积

海生物的附着对材料的腐蚀有直接影响,图像二值化处理后两种不锈钢的表面形貌如图 7、图 8 所示。提取结果,两种不锈钢表面的海生物附着面积占试样

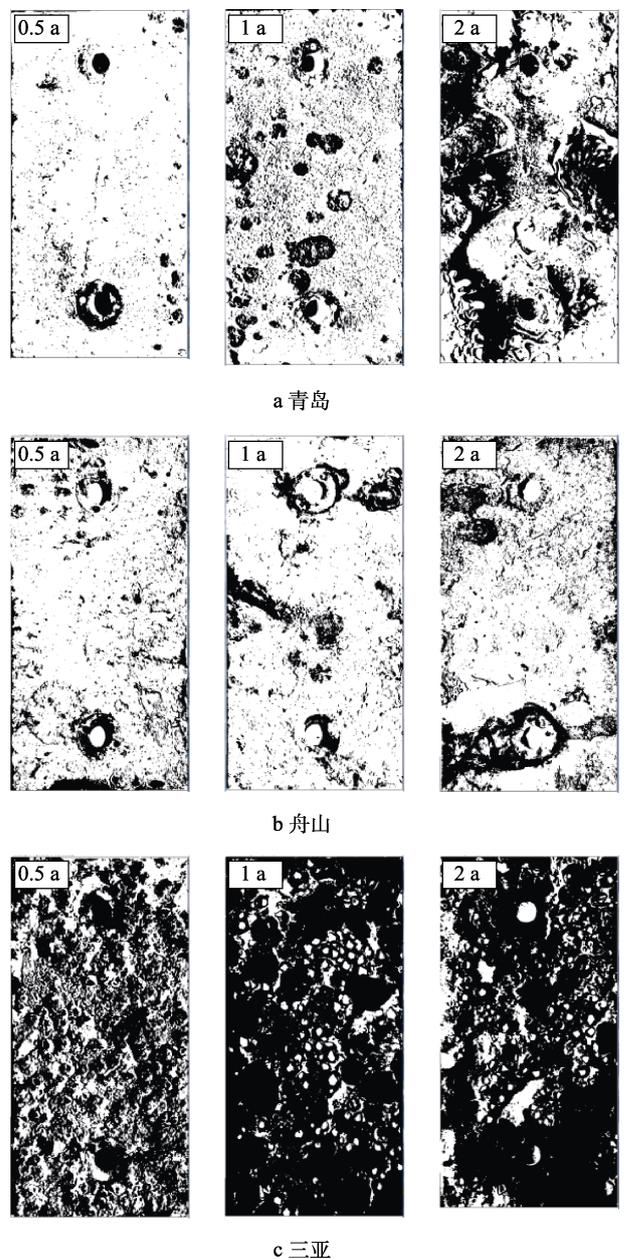


图 7 304 不锈钢二值化处理结果

Fig.7 Binarization results of 304 stainless steel: a) Qingdao; b) Zhoushan; c) Sanya

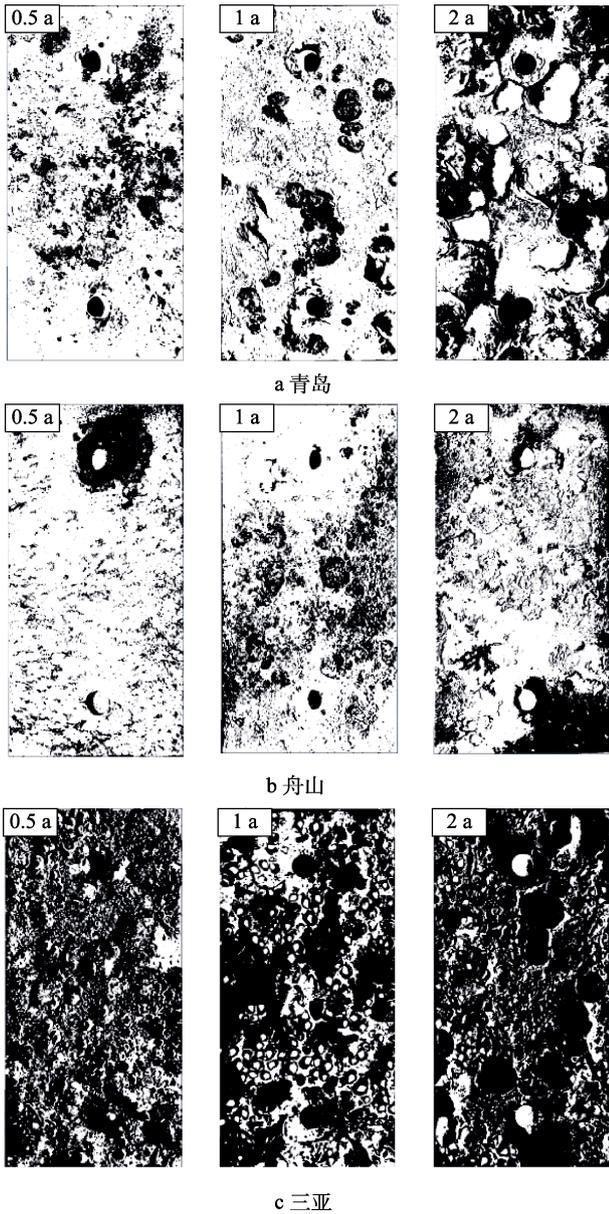


图8 316L 不锈钢二值化处理结果

Fig.8 Binarization results of 316L stainless steel:
a) Qingdao; b) Zhoushan; c) Sanya

表面面积百分比情况如图9所示。整体上看，舟山海域的海生物附着面积最小，三亚海域最大。这主要是由不同海域的气候条件以及海洋环境决定的。海生物附着面积与腐蚀速率有一定的对应关系，舟山海域试样海生物附着面积最小，其腐蚀速率最大。海生物的附着在一定程度上阻止了不锈钢基体与海水直接接触，减缓了材料的腐蚀。

4 结论

1) 港口海水环境中，304和316L不锈钢表面以点蚀、缝隙腐蚀和隧道腐蚀为主要腐蚀形式。304不锈钢的局部腐蚀比316L不锈钢更加明显，特别是隧道腐蚀。

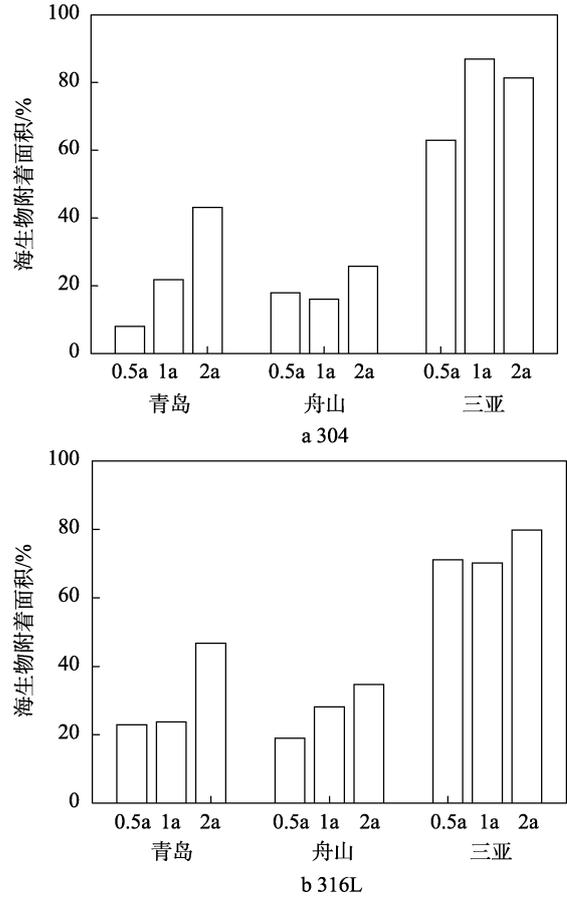


图9 两种不锈钢海生物附着面积

Fig.9 Sea organism coverage area of two stainless steels

2) 不同港口环境对不锈钢表面海生物种类及附着面积影响显著，而不锈钢表面状态对其腐蚀有明显的影 响，海生物附着处易发生点蚀和缝隙腐蚀，点蚀深度与海域海生物附着面积密切相关。在海生物附着面积较大的三亚海域，试样点蚀倾向更高，而在泥沙含量较多的舟山海域，泥沙冲刷导致材料腐蚀速率增大。

3) 港口海水环境下，两种不锈钢的腐蚀速率均较小，316L 不锈钢的耐蚀性优于 304 不锈钢，青岛和三亚海域不锈钢腐蚀速率低于舟山海域。不锈钢点蚀深度随试验周期增长整体上呈增大趋势。

参考文献:

[1] 周波. 新型耐海水腐蚀不锈钢的耐蚀性研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009.
ZHOU Bo. Research on Corrosion Resistance of New Seawater Resistant Stainless Steel[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009.

[2] 梁军, 张海兵, 刘广义, 等. 不锈钢管道在海水中的腐蚀研究[J]. 材料开发与应用, 2014, 29(5): 32-39.
LIANG Jun, ZHANG Hai-bing, LIU Guang-yi, et al. Study on the Corrosion of Stainless Tube in Seawater[J]. Development and Application of Materials, 2014, 29(5):

- 32-39.
- [3] 韩小康, 覃明, 李佳润, 等. 不锈钢在海水中的腐蚀行为研究进展[J]. 材料保护, 2017, 50(9): 81-87.
HAN Xiao-kang, QIN Ming, LI Jia-run, et al. Research Progress on Corrosion Behavior of Stainless Steel in Seawater[J]. Materials Protection, 2017, 50(9): 81-87.
- [4] 郑家青, 龚利华, 郭为民, 等. 不同温度下溶解氧对 304 不锈钢在海水中的腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(9): 708-711.
ZHENG Jia-qing, GONG Li-hua, GUO Wei-min, et al. Effect of Temperature and Dissolved Oxygen on Corrosion Properties of 304 Stainless Steel in Seawater[J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(9): 708-711.
- [5] 张倩, 王鹏, 张盾. 溶解氧对 304 不锈钢的微生物腐蚀的影响[C]// 中国腐蚀电化学及测试方法专业委员会 2012 学术年会论文集. 成都: 中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会, 2012.
ZHANG Qian, WANG Peng, ZHANG Dun. Effect of Dissolved Oxygen on the Microbiologically Induced Corrosion of the 304 Stainless Steel[J]. Proceedings of the 2012 Annual Conference of China Corrosion Electrochemistry and Test Methods Committee. Chengdu: Professional Committee of Corrosion Electrochemistry and Test Methods of China Society of Corrosion and Protection, 2012.
- [6] 张晖, 李成涛, 宋利君, 等. pH 对 316L 不锈钢电化学性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(7): 593-596.
ZHANG Hui, LI Cheng-tao, SONG Li-jun, et al. Effect of pH on Electrochemical Properties of 316L Stainless Steel[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(7): 593-596.
- [7] 刘彬, 段继周, 侯保荣. 天然海水中微生物膜对 316L 不锈钢腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 48-53.
LIU Bin, DUAN Ji-zhou, HOU Bao-rong. Microbiologically Influenced Corrosion of 316L SS by Marine Biofilms in Seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(1): 48-53.
- [8] 罗永赞. 高强耐海水腐蚀不锈钢研制技术进展[J]. 材料开发与应用, 1998(1): 1-6.
LUO Yong-zan. Technical Progress in Development of High Strength Stainless Steel Resistant to Seawater Corrosion[J]. Development and Application of Materials, 1998(1): 1-6.
- [9] 杜建强, 杜敏. 不锈钢在海水中的阴极保护研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 26-32.
DU Jian-qiang, DU Min. Research Progress in Cathodic Protection of Stainless Steel in Sea Water[J]. Surface Technology, 2016, 45(5): 26-32.
- [10] 田丰, 白秀琴, 贺小燕, 等. 海洋环境下金属材料微生物腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 191-205.
TIAN Feng, BAI Xiu-qin, HE Xiao-yan, et al. Research Progress on Microbiological Induced Corrosion of Metallic Materials under Ocean Environment[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 191-205.
- [11] 赵江涛, 任常飞, 张柳丽, 等. 元素 Cr、Ni 对不锈钢耐蚀性能影响[J]. 现代机械, 2013(5): 88-91.
ZHAO Jiang-tao, REN Chang-fei, ZHANG Liu-li, et al. The Influence of Chromium and Nickel on Corrosion Resistance of Stainless Steel[J]. Modern Machinery, 2013(5): 88-91.
- [12] 朱岩. Ni、Mn、N 对 2507 超级双相不锈钢组织和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2014
ZHU Yan. Effects of Ni, Mn, N on Microstructure and Properties of 2507 Super Duplex Stainless Steel[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2014.
- [13] 王晶, 尚新春, 路民旭, 等. 316L 不锈钢在不同环境中点蚀形核研究[J]. 材料工程, 2015, 43(9): 12-18.
WANG Jing, SHANG Xin-chun, LU Min-xu, et al. Pitting Nucleation of 316L Stainless Steel in Different Environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(9): 12-18.
- [14] LAHODNY ŠARC O, KRSTULOVIĆ L, KULUŠIĆ B, et al. The Action of Micro Bio Species and Some Inhibitors on the Corrosion of Stainless Steel[J]. Materials and Corrosion, 2011, 62(3): 275-278.
- [15] 黄桂桥. 不锈钢在海洋环境中的腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 1999(9): 392-394.
HUANG Gui-qiao. Corrosion of Stainless Steels in Marine Environment[J]. Corrosion & Protection, 1999(9): 392-394.
- [16] 范丽颜, 钟廷志, 邹克, 等. 不锈钢及其晶间腐蚀综述[J]. 化学工程与装备, 2013(6): 176-177.
FAN Li-yan, ZHONG Ting-zhi, ZOU Ke, et al. Summary of Stainless Steel and Its Intergranular Corrosion[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2013(6): 176-177.
- [17] 胡建朋, 刘智勇, 胡山山, 等. 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 9-14.
HU Jian-peng, LIU Zhi-yong, HU Shan-shan, et al. Stress Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Simulated Deep and Shallow Seawater Environments[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 9-14.
- [18] 朱做涛, 穆志韬, 苏维国, 等. 基于图像处理技术的铝合金腐蚀等级评定方法[J]. 南京航空航天大学学报, 2010, 42(3): 383-386.
ZHU Zuo-tao, MU Zhi-tao, SU Wei-guo, et al. Corrosion Grade Evaluation of Aluminum Alloy Based on Image Processing Technique[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2010, 42(3): 383-386.
- [19] YANG D, LIU J, XIAO X E, et al. Experimental Study of Composition and Influence Factors on Fouling of Stainless Steel and Copper in Seawater[J]. Annals of Nuclear Energy, 2016, 94: 767-772.
- [20] 杜乐一, 王小祥. Mo 含量对 00Cr12Ni9Mo(x)Cu2Ti 马氏体时效不锈钢组织和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(2): 236-238.
DU Le-yi, WANG Xiao-xiang. Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of 00Cr12Ni9Mo(x)Cu2Ti Maraging Stainless Steel[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2013, 31(2): 236-238.