几种典型金属材料西沙海洋全浸区腐蚀 行为规律研究

丁康康,逄昆,顾良华,张彭辉,侯建,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 266237)

摘要:目的 研究几种典型金属材料在西沙海洋全浸区的腐蚀行为规律。方法 通过外场暴露试验,分析 EH36 和 CM690 船用钢、316L 不锈钢以及 5083 铝合金材料暴露 0.5、1、2 a 后的腐蚀形貌与动力学规律。结果 CM690 腐蚀速率要大于 EH36, 而点蚀深度规律相反。316L 不锈钢发生较为严重缝隙腐蚀, 5083 铝合金则 以局部腐蚀为主。结论 试验条件下, EH36 与 CM690 钢腐蚀质量损失与点蚀最为严重, 316L 不锈钢与 5083 铝合金生物污损严重, 伴有局部腐蚀。

关键词: 金属; 西沙; 全浸区; 腐蚀 DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2019.04.012 中图分类号: TG172.5 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2019)04-0065-07

Corrosion Behavior of Typical Metal Materials in Xisha Marine Immersion Zone

DING Kang-kang, PANG Kun, GU Liang-hua, ZHANG Peng-hui, HOU Jian, SUN Ming-xian (State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: Objective To investigate corrosion behaviors and rules of typical metal materials in Xisha marine immersion zone. **Methods** Field exposure test was carried out on marine steels of EH36 and CM690, 316L stainless steel as well as 5083 aluminium alloy materials at Xisha for 0.5 a, 1 a and 2 a. After samples were retrieved, the corrosion morphology characteristics and kinetics rules were analyzed. **Results** The corrosion rate of CM690 was higher than that of EH36, while the rule was opposite for the pitting depth; serious crevice corrosion occurred on 316L stainless steel, and it was mainly local corrosion for 5083 aluminum alloy. **Conclusion** Under the test conditions, the corrosion weight loss and pitting corrosion of EH36 and CM690 steel are the most serious; the biofouling of 316L stainless steel and 5083 aluminum alloy is severe, accompanied by local corrosion.

KEY WORDS: metal; Xisha areas; immersion zone; corrosion

随着现代科学的迅速发展与陆上资源的日益匮 乏,海洋开发和利用在国民经济中所占地位越来越 高。南海以其巨大的资源和特殊的航路要冲地位受 到广泛关注,"海洋强国"、"海上丝绸之路"战略相 继提出,然而南海严酷海洋环境的腐蚀问题也随之 凸现出来^[1]。西沙地处热带中部,四面环海,海域 年平均表层海水温度达 26.8 ℃,溶解氧为 4.45 mL/L,盐度为 3.375%,具有南海严酷环境代表性^[2]。 我国西沙海水环境对材料造成的破坏高于其他海洋 地区。朱相荣等根据我国各海域主要环境因素数据, 部分碳钢、低合金钢的局部腐蚀深度数据以及用灰 关联分析法的研究结果,提出了划分我国海域腐蚀 性的双因素环境评价法。根据海水温度和海生物附 着面积的等级,将海水腐蚀性分为 C1—C5 共 5 个

收稿日期: 2018-11-06; 修订日期: 2018-12-01

作者简介:丁康康(1990-),男,山东青岛人,硕士,工程师,主要研究方向为材料腐蚀与防护。

类别,其中西沙属于 C4,高于青岛、舟山、厦门等 我国大多数海域。不同海域具体的海水环境参数与 对应腐蚀评级见表 1^[3]。

海洋全浸区是指海水最低潮位以下 0.2~2 m 的 区域,材料除受到海水溶解氧^[4]、盐度^[5-6]、温度^[7-9]、 pH^[10]和流速^[11]等环境因素影响外,微生物污损作用 也不容忽视^[12-14]。目前,青岛、舟山、厦门、榆林 (三亚)等海水试验站已经获得许多典型金属材料 基础的腐蚀定量数据^[15-17],但西沙海水腐蚀数据仍 处于空白。西沙全浸区等南海严酷海洋环境适应性 基础数据的缺乏是制约南海设施及装备发展的关键 因素,开展相应环境试验和数据积累具有重要意义。 文中依据几种典型金属材料在西沙海洋全浸区暴露 不同周期的腐蚀结果,讨论了其腐蚀行为规律和特 征,为相应环境下工程设施的选材与寿命评估提供 数据支持与指导。

海区 海水温度/℃ 溶解氧/(mL·L⁻¹) 盐度/% pН 流速/(m·s⁻¹) 海生物附着面积/% 腐蚀类别 青岛 3.2 8.16 0.1 C2 13.6 5.6 50 17.4 舟山 5.62 2.45 8.14 0.2 65 C2 厦门 20.9 5.3 2.7 8.17 0.405 100 C3 榆林 3.4 26.7 4.5 8.30 0.014 100 C4 西沙 3.375 100 26.8 4.45 C4

表 1 我国部分海域主要环境参数对比(年平均)

1 实验

试验材料包括 EH36 和 CM690 船用钢、316L 不 锈钢以及 5083 铝合金材料,试样取自板材,尺寸规 格为 200 mm×100 mm×(2~5) mm。平行样 3 件,主试 验面均保持原轧制状态。

试验地点选取为西沙某岛屿(北纬16°52′,东 经112°20′附近)。试验参照 GBT 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》进行,试验前试样去油污、量尺寸、称 量,用尼龙隔套固定在试验架上(如图 1 所示)。 试样架位于最低潮位以下 1 m,试样垂直于海平面, 在暴露 0.5、1、2 a 后回收,并观察记录试样的腐 蚀外观。参照 GB/T 16545-—1996《金属和合金的 腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》配制除锈液, 去除腐蚀产物,称量、测点蚀深度,并作进一步形 貌观察分析。



图 1 现场投试照片

2 结果与讨论

2.1 钢的腐蚀行为规律

西沙海水全浸条件下,高强度船用钢 EH36 和锚 链钢 CM690 除锈前后的腐蚀宏观形貌如图 2 和图 3 所示。可以看出,两种钢的腐蚀形貌较为类似,经过 不同周期后,试样表面均覆盖满土灰色污损生物与分 泌物,污损生物主要有红藻、绿藻以及大量的硅藻、 真菌、细菌等微生物^[12]。其下锈层结构疏松,并存在 脱落现象,露出黑色粉状腐蚀产物,主要成分应为 Fe₃O₄。随着暴露周期的延长,试样表面锈层明显变 厚,且结构更为疏松。同时试样表面的污损生物数量 也明显增多,藻类增多尤为明显。

去除腐蚀产物后,两种钢试样表面均出现肉眼可见的点蚀坑。对于 EH36, 西沙全浸区暴露 0.5 a 试样 仅在表面局部形成连片的细小点蚀坑。随着暴露周期 的延长,试样表面点蚀区域迅速扩大,局部点蚀坑从 点状发展为坑状,其深度及宽度明显增大,以 2 a 期 腐蚀最为严重。CM690 钢的表面形貌相差不大,不 同周期的试样表面均有不同程度的蚀点,表面状态整 体上比 EH36 平整。

西沙海水全浸条件下, EH36 和 CM690 的腐蚀速 率与点蚀深度信息如图 4 和图 5 所示。可以发现,两 种钢的腐蚀速率均在 0.08~0.2 mm/a 之间,初期腐蚀 速率较高,随着暴露时间的延长,腐蚀速率呈减小趋势。说明腐蚀产物的增厚及污损生物的附着降低了腐 蚀速率,对基体具有一定保护作用。整体上,CM690 腐蚀速率要大于 EH36,但点蚀深度数据则给出相反



ela,除锈后
图 2 EH36 钢西沙全浸区腐蚀宏观形貌

规律, CM690 的平均点蚀与最大点蚀深度均小于 EH36, 反映其主要发生全面的均匀腐蚀, 虽具有较 高的腐蚀速率, 但适应于寿命预估评价, 发生局部腐 蚀失效概率较低。

2.2 不锈钢的腐蚀行为规律

如图 6 所示, 316L 不锈钢在西沙海洋全浸环境 中暴露不同周期后,整个表面均被海洋污损生物及其 分泌物附着。去除生物附着层后,不同周期 316L 不 锈钢表面均恢复金属光泽,无明显腐蚀,仅在两端尼 龙隔套固定位置发生缝隙腐蚀。由于缝隙内外氧浓度 差异,产生氧浓差腐蚀,缝隙内部缺氧,作为阳极优 先腐蚀^[18-19]。随暴露时间的推移,缝隙腐蚀区域进一 步增大,到 2 a 时,整个尼龙隔套固定位置下方均被 腐蚀,且局部深度明显增加,形成坑洞。由此推测, 缝隙腐蚀的发展是一个闭塞区内自催化过程,一方面 导致缝隙尖端不断往内部扩展;另一方面,缝隙内的 酸性环境抑制了 316L 不锈钢的钝化,缝隙下基体不 断腐蚀,甚至局部形成坑洞。

在西沙海洋全浸环境下,316L不锈钢暴露不同 周期后的腐蚀速率与平均缝隙深度如图 7 所示。由 图 7a 可知,316L不锈钢腐蚀速率在 10~40 μm/a 之 间,初期腐蚀速率较高,随暴露时间推移,腐蚀速 率降低,但仍高于青岛(0.17 μm/a)、舟山(1 μm/a)、 榆林(5 μm/a)海域相同条件下暴露 2 a 的腐蚀速率, 这与其严重的缝隙腐蚀密不可分。由图 7b 可知,其 缝隙腐蚀程度随时间的推移不断加剧,到 2 a 时,平 均缝隙深度已经达到 1.23 mm。结合腐蚀形貌可知, 316L 不锈钢腐蚀质量损失很大一部分来自缝隙腐 蚀,其他部位仍保持金属光泽,反映其本身具备较好 的耐蚀性能,腐蚀速率的下降表明,其整体缝隙腐蚀 的阻力有所增大^[20]。



d 0.5 a, 除锈后

ela, 除锈后

f2a, 除锈后

图 3 CM690 钢西沙全浸区腐蚀宏观形貌



2.3 铝合金的腐蚀行为规律

由图 8 可知, 5083 铝合金在西沙海洋全浸环

境下的腐蚀形貌与 316L 不锈钢较为类似,以生物 附着为主。除锈后,试样表面较为光洁,在整个 暴露过程中均表现为局部腐蚀,局部零散出现白 色腐蚀区域,失去金属光泽,推测其由大量点蚀 坑洞组成。

进一步研究 5083 铝合金腐蚀的微观形貌,如 图 9 所示。试样表面局部存在大小不一的点蚀坑, 随着暴露时间的推移,点蚀坑数量和大小均有所增 加,个别点蚀坑联接在一起形成大的点蚀坑。结合 5083 铝合金在西沙海洋全浸环境下暴露不同周期 的腐蚀速率与点蚀深度柱状图(如图 10 所示),可 知 5083 铝合金腐蚀速率急剧下降,反映了生物附 着层和腐蚀产物层对基体金属具有较好的保护作 用。点蚀坑深度虽有所增加,但整体数值偏低,2 a 期试样最大不超过 12 µm,其在全浸环境下具有较 好的耐点蚀性能。



图 5 西沙全浸区暴露不同周期后 EH36 和 CM690 钢的点蚀深度



a 0.5 a, 除锈前

bla, 除锈前





d 0.5 a, 除锈后



ela,除锈后



f2a, 除锈后

图 6 316L 不锈钢西沙全浸区腐蚀宏观形貌







a 0.5 a, 除锈前



bla, 除锈前





d 0.5 a, 除锈后 ela,除锈后 f2a, 除锈后 图 8 5083 铝合金西沙全浸区腐蚀宏观形貌



图 9 5083 铝合金西沙全浸区微观腐蚀形貌



图 10 西沙全浸区暴露不同周期 5083 铝合金腐蚀速率和点蚀深度

3 结论

1) 西沙全浸环境下 EH36 和 CM690 表面均覆盖 满土灰色污损生物与分泌物,其下生成大量黑色疏松 锈蚀产物,腐蚀严重。CM690 腐蚀速率要大于 EH36, 但点蚀深度则规律相反。

2)316L 不锈钢腐蚀轻微,表面被大量海洋污损 生物及其分泌物附着。其本身具备较好的耐均匀腐蚀 性能,但缝隙腐蚀敏感性较高,腐蚀质量损失主要源 自缝隙腐蚀。

3)5083 铝合金以局部腐蚀为主,但点蚀深度数 值偏低,2 a 期试样最大不超过12 μm。几种典型金 属材料西沙全浸条件下腐蚀规律一致,前期腐蚀速率 较高,后期趋缓。

参考文献:

- 李晓刚, 董超芳, 肖葵, 等. 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.
- [2] 李颖虹,黄小平,岳维忠.西沙永兴岛环境质量状况及 管理对策[J].海洋环境科学,2004,23(1):50-53.
- [3] 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.
- [4] 傅晓蕾,马力,闫永贵,等.溶解氧浓度对船体钢在海水中腐蚀行为的影响[J].腐蚀与防护,2010,31(12): 942-945.
- [5] 傅晓蕾.海水环境中船体钢的腐蚀行为及其防护[D]. 青岛:青岛理工大学,2010.
- [6] 王伟伟, 孙腾, 侯健. 5083 铝合金在模拟淡海水中的电 化学行为研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 10-12.
- [7] 迟长云,李宁,薛建军,等. 温度对 B30 铜镍合金在海水中电化学行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(11): 772-774.

- [8] 郑家青, 龚利华, 郭为民, 等. 不同温度下溶解氧对 304 不锈钢在海水中腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(9): 708-711.
- [9] 郎丰军,阮伟慧,李谋成,等. 温度对 316L 不锈钢耐 海水腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1): 61-64.
- [10] 陈惠玲, 李晓娟, 魏雨. PH 值对碳钢在海洋环境腐蚀 的影响[J]. 河北工业科技, 2006, 23(4): 216-217.
- [11] 罗小兵, 钱江, 苏航, 等. 海水流速对典型金属管材腐 蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(6): 555-559.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 兰志刚,侯保荣,白刚,等.海洋环境中平台钢腐蚀速率的三层 BP 神经网络预测[J].海洋科学,2010, 34(12):75-77.
- [15] 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.
- [16] 黄桂桥. 铝合金在海洋环境中的腐蚀研究(II)——海水 全浸区 16 年暴露试验总结[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(2): 47-50.
- [17] 赵月红,林乐耘,崔大为.铜及铜合金在我国实海海域 暴露 16 年局部腐蚀规律[J].腐蚀科学与防护技术, 2003,15(5):266-271.
- [18] 吴剑. 不锈钢的腐蚀破坏与防蚀技术(二)——缝隙腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(2): 89-90.
- [19] 郁春娟,黄桂桥.常用金属紧固件在水环境中的腐蚀 行为[J].装备环境工程,2010,7(5):4-7.
- [20] 范强强. 316L 奥氏体不锈钢的腐蚀行为[J]. 全面腐蚀 控制, 2013, 27(11): 39-43.