

合金元素对低合金钢耐腐蚀性能 影响的研究*

侯保荣 张经磊 王 佳 谢肖勃
(中国科学院海洋研究所)

夏 伦 进
(北京工业大学计算机学院)

关于钢铁在海洋环境中的耐蚀性很早就有人研究,但钢的耐腐蚀性能与合金元素关系的报道则较少。1951年,美国首先研制了 Ni-Cu-P 系耐海水钢,结果表明,海洋用钢的耐腐蚀性能与合金元素之间的关系随海洋环境的不同而有很大差异(侯保荣、张经磊,1980);相同的合金元素对钢铁在浪花飞溅区和海水全浸区耐腐蚀性能的效果亦明显不同;对于从海底泥土中开始,穿过海水全浸区、潮差区、浪花飞溅区一直到海洋大气区的垂直海洋构造物(例如海上采油平台,钢桩码头等)来说,其合金元素的影响效果也完全不同(门智、渡边常安,1976;侯保荣,1981)。有人还提出,某种合金元素能够提高钢材在浪花飞溅区的耐腐蚀性能,但对海水全浸区的作用不明显,甚至使腐蚀速度加快(内藤浩光等,1975)。

为了研究合金元素与钢材腐蚀性能的关系,作者使用了含各种不同合金元素的 50 余种钢材,用电连接的方法进行实验研究。将每种试片分别挂于海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区和海水全浸区,分别进行 90 天至 2 年的试验。本文仅对其中实验条件完全相同的 18 种低合金钢材的实验结果进行分析讨论。

一、材料与方法

1. 实验装置

为了调查合金元素对海洋用钢耐腐蚀性能的影响,作者采用已经建立的电连接模拟外海腐蚀试验装置与方法进行试验(侯保荣,1981),试片的安装方法见图 1(18 个钢种的试片安装方法相同)。图 1 中的 5 为试验片。从海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区一直到海水全浸区共 10 片试片。为了更好的模拟长尺试验片的情况,各试片之间用导线联接起来,即采用电联接的方法进行试验。

2. 试片

(1) 试片尺寸及前后处理: 试片尺寸为 $50 \times 100 \times 0.6$ mm, 试片采用 400 号砂纸

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2423 号。
收稿日期: 1994 年 8 月 10 日。

磨光、洗涤、酒精脱脂、干燥,称重后供试验用。实验后在常温下将试样浸泡于含 2% 六次甲基四胺缓蚀剂的 20% 工业盐酸溶液中,去除表面锈蚀产物,洗涤、中和、称重后计算腐

表 1 试验钢种的化学成分

编 号	成分 含量(%) 钢种	合金元素							
		Mn	P	Si	Cr	Mo	Al	Cu	V
1	10 MoWVRC	0.46	0.08	0.03		0.48			0.104
2	10MoWPV	0.47	0.102	0.125		0.46			0.122
3	16MnCu 1.45	0.021	0.4				0.348		
4	17NiCuP	0.61	0.124	0.058				0.34	
5	15SiMoAl	1.44	0.018	0.57			0.2		
6	10CrAl	0.51	0.014	0.068	0.41		0.27	0.33	
7	10Cr ₂ AlMoRe	0.62	0.011	0.27	1.93	0.33	0.89	0.12	
8	10Cr ₂ AlMo	0.65	0.017	0.039	2.12	0.42	0.86	0.12	
9	SM41C	0.68	0.017	0.25					
10	A ₃	0.46	0.006	0.2					
11	10NiCuCrAlNb	1.09	0.047	0.45	0.62		0.27	0.35	
12	07SiAlV	0.56	0.017	0.435			0.78		0.15
13	10CrNbCu	0.4	0.017	0.047	0.29			0.1	
14	10PV	0.67	0.116	0.43					0.8
15	12 CuPV	0.51	0.09	0.27				0.325	0.083
16	12MoPV	0.54	0.092	0.27		0.52			0.08
17	10CuPV	0.96	0.091	0.36			0.128	0.34	0.055
18	1 号钢	0.45	0.035	0.1	0.1			0.5	

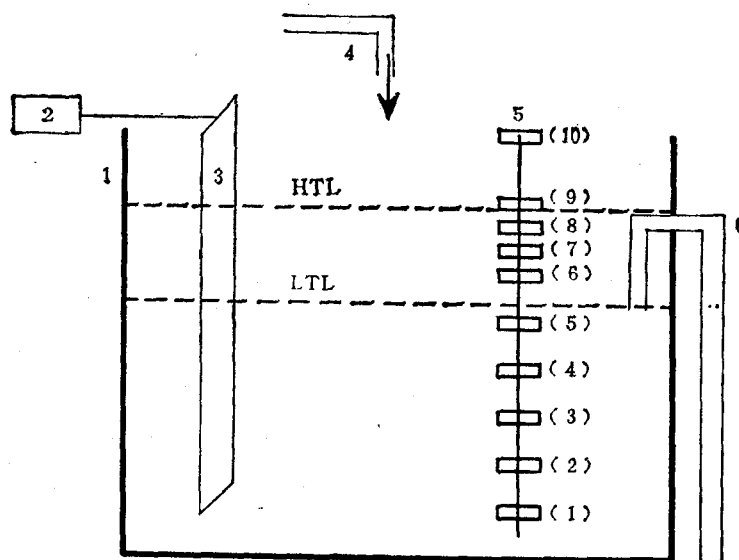


图 1 试验装置

1. 试验箱; 2. 发动机; 3. 造波机; 4. 海水; 5. 电连接样品; 6. 虹吸管
(HTL 为高潮线; LTL 为低潮线)

蚀速度。

(2) 试片安装: 在图 1 所示的试验装置中垂直安放一试验架, 将试片垂直于地面方向依次安装在试验架上, 试片面向南。为了模拟钢桩在外海的实际腐蚀情况, 各试片之间用导线联接起来。焊接点用环氧树脂封固, 以防止接触腐蚀。

3. 试验时间

作者采用电连接模拟试验装置, 多年来对 50 余种不同成分的低合金钢进行了实验。并分别测定了不同钢种在海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区和海水全浸区的腐蚀速度。试验时间为 90 天、180 天、350 天和 2 年、10 年不等。为了便于对试验结果进行分析, 本文只选其中 18 个钢种, 350 天的试验结果进行讨论。18 个试验钢种的化学成分列于表 1。

二、试验结果与讨论

18 个钢种在海洋大气区、浪花飞溅区、海水全浸区的腐蚀速度分别示于图 2、3、4。图 2 表示在海洋大气中的腐蚀速度, 即图 1 中试片 10 的试验结果; 图 3 表示在浪花飞溅区的腐蚀速度, 即图 1 中试片 9 的试验结果; 图 4 是表示相同钢种在海水全浸区的腐蚀速度, 即图 1 中试片 1、2、3、4、5 的平均腐蚀速度。

从图 2、3、4 可以看出, 在碳钢中由于添加的合金元素的种类及数量不同, 其腐蚀速度有明显差异, 同时也可以看出, 即是同一种材料, 当处于海洋大气区、浪花飞溅区、海水全浸区等不同的自然环境中时, 其腐蚀速度也不同。例如, 图 2 表示 18 个不同钢种在海洋大气条件的腐蚀速度, 10 CuPV 钢和 1 号钢的腐蚀速度最小, 大约为 0.05 mm/a; 而 A₃ 钢的腐蚀速度最大, 为 0.25 mm/a, 二者相差 5 倍左右。造成这种腐蚀速度差异的主要原因是由于钢中所含的合金元素的种类及数量不同。

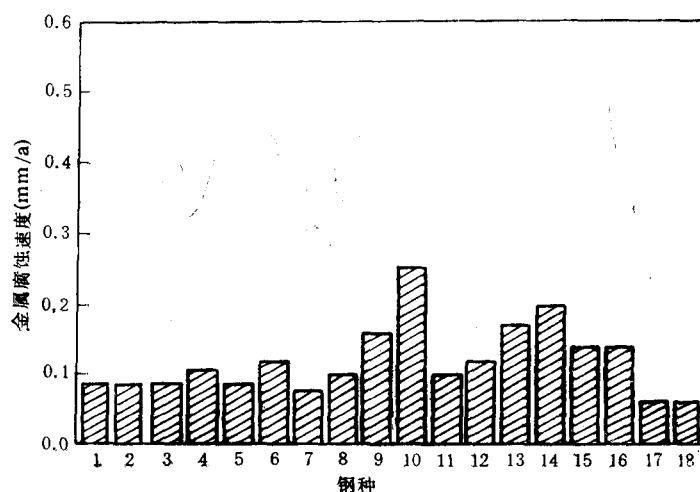


图 2 18 个钢种在大气中的腐蚀速度
(钢种编号同表 1)(下同)

图 3 中腐蚀速度最小的为 10CuPV 钢 (0.28 mm/a), 腐蚀速度最大的为 10Cr₂AlMo

钢 (0.54 mm/a), 二者相差一倍左右。从图上同时可以看出, $10 \text{ Cr}_2\text{AlMoRe}$ 钢、 10CrAlMo 钢、 SM41C 钢(日本产普碳钢)、 A_3 钢(国产普碳钢)、 07 SiAlV 钢和 10 PV 钢的腐蚀速度在浪花飞溅区无明显差异。

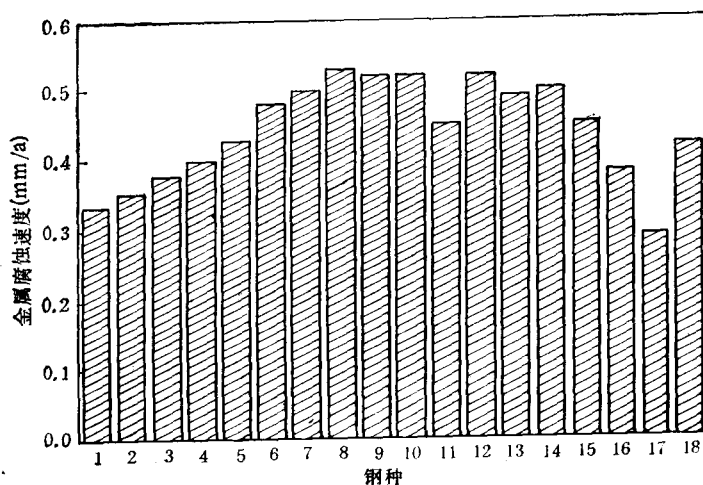


图3 18个钢种在浪花飞溅区的腐蚀速度

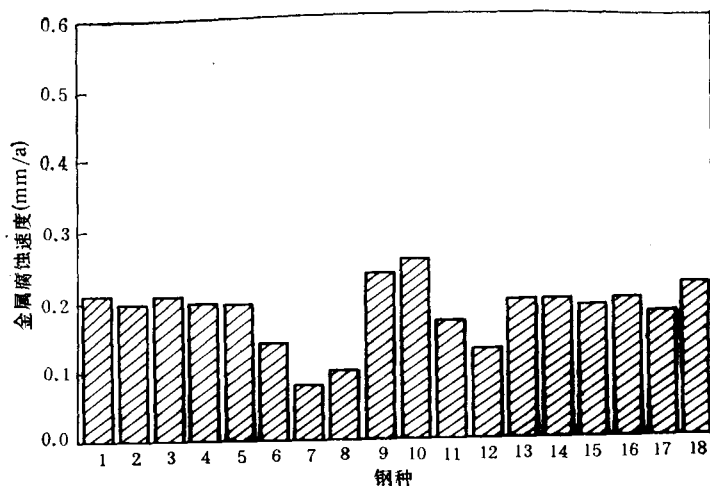


图4 18个钢种在海水全浸区的腐蚀速度

从图4可以看出,在海水全浸区耐腐蚀性能最好的是 $10 \text{ Cr}_2\text{AlMoRe}$ 钢, 腐蚀速度为 0.08 mm/a ; 腐蚀速度最大的 A_3 钢, 为 0.265 mm/a , 二者相差约3倍, 而其他半数以上的钢种腐蚀速度无明显差异。

通过图2、3、4的比较还可以看出,同样的低合金钢在海洋大气区、浪花飞溅区和海水全浸区的腐蚀速度不同。其平均腐蚀速度最小的是在海洋大气区,其次是海水全浸区,腐蚀速度最大的是浪花飞溅区,一般为海洋大气区的3—5倍。所以在研究合金元素对低合金钢耐腐蚀性能影响时,必须按照不同的腐蚀环境分别进行。

下面, 我们从 18 个不同钢种材料中选出 3 个具有代表性的钢种, 即 A₃ 普碳钢、10Cr₂AlMo 钢和 17NiCuP 钢, 分别讨论其腐蚀速度(图 5、6、7)。

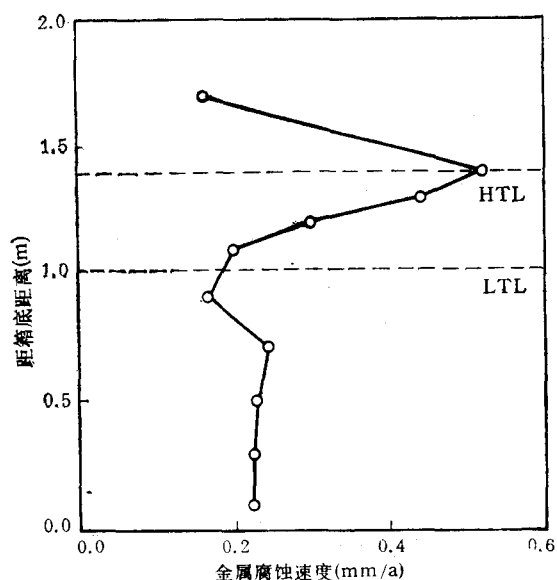


图 5 A₃ 钢的腐蚀速度

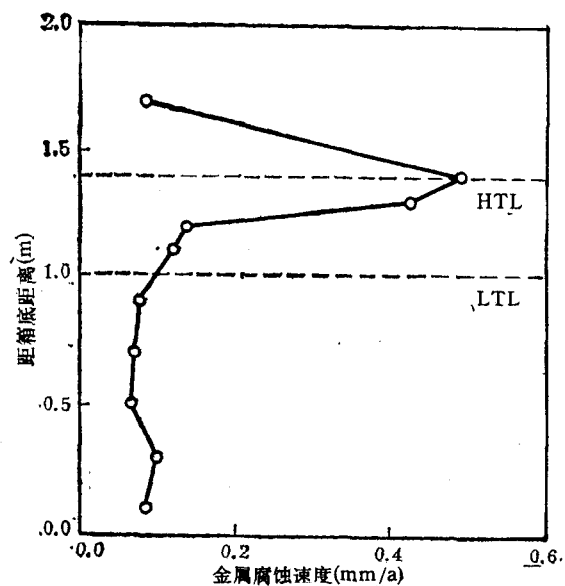


图 6 10Cr₂AlMo 钢的腐蚀速度

从图 5、6 可看出, 在浪花飞溅区, 10Cr₂AlMo 钢与 A₃ 钢的腐蚀速度无明显差异, 而在海水全浸区, A₃ 钢的腐蚀速度(图 5)明显高于 10Cr₂AlMo 钢(图 6), 二者相差 3—4 倍。

从图5和图7可以看出,在海水全浸区,17 NiCuP 钢的腐蚀速度(图7)略大于普通碳钢(图5);而在浪花飞溅区,二者差异较大,含有 Ni-Cu-P 的钢的腐蚀速度明显小于普通碳钢。

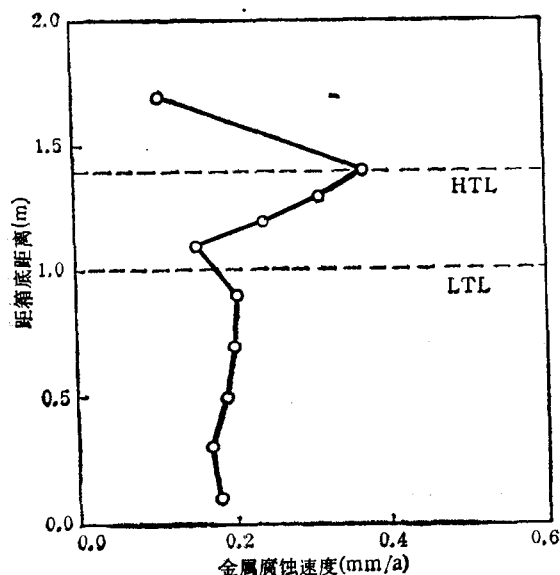


图7 17NiCuP 钢的腐蚀速度

图6, 7表明,在海水全浸区,10 Cr₂AlMo 钢的腐蚀速度小于17NiCuP 钢(图7);而在浪花飞溅区发生了明显的逆转现象,10 Cr₂AlMo 钢的腐蚀速度大于17 NiCuP钢(产生这种现象的原因作者将另文讨论)。

从3种不同钢种在不同海洋环境中的腐蚀速度的比较中可以看出,不同的合金元素及其不同的含量确实对低合金钢的耐腐蚀性能产生明显影响,相同的合金元素对低合金钢耐蚀性能影响的程度却又因不同的海洋环境而不同,这是一种极其复杂的过程。

低合金钢在海洋环境中的腐蚀速度与合金元素的组成有着密切的关系,

这种关系不能采用简单的数学公式来表示,研究相关关系的数学方法很多,作者根据大量的试验数据,利用电子计算机进行回归解析,得出了相应的回归方程式(夏伦进等,1995)。

海洋大气区回归方程式

$$Y = 0.2281 - 0.0509[\text{Mn}] - 0.2193[\text{P}] - 0.0336[\text{Si}] + 0.00365[\text{Cr}] - 0.1548[\text{Mo}] - 0.0976[\text{Al}] - 0.1787[\text{Cu}] + 0.0567[\text{V}] \quad (1)$$

从大气区的回归方程式可以看出,对于处于海洋大气区中的钢材来说,最有效的合金元素为 P 和 Cu, 其次为 Mo, 而 V 则是有害的合金元素。V 的添加有可能使腐蚀性能加强,但回归系数只有 0.0567,影响并不明显。

根据回归解析,得到钢材在浪花飞溅区的回归方程式

$$Y = 0.5613 - 0.0855[\text{Mn}] - 0.5214[\text{P}] + 0.0235[\text{Si}] + 0.0751[\text{Cr}] - 0.2665[\text{Mo}] - 0.0185[\text{Al}] - 0.2051[\text{Cu}] + 0.0561[\text{V}] \quad (2)$$

从浪花飞溅区的回归方程式可以看出,对处于浪花飞溅区的钢材来说,最有效的合金元素是 P, Mo 和 Cu。

根据回归解析,得到钢材在海水全浸区的回归方程式

$$Y = 0.2297 - 0.0087[\text{Mn}] + 0.0047[\text{P}] + 0.0494[\text{Si}] + 0.002[\text{Cu}] - 0.0467[\text{Mo}] - 0.1437[\text{Al}] - 0.1117[\text{Cr}] + 0.0578[\text{V}] \quad (3)$$

从海水全浸区的回归方程式可以看出,能够提高钢材在海水全浸区的合金元素是 Al 和 Cr。

三、结 论

1. 根据采用电子计算机对合金元素与钢铁耐腐蚀性的回归分析, 初步得出了海洋大气区、浪花飞溅区和海水全浸区的回归方程式。利用该方程式对其它试验结果进行预测的可靠性可达 83% 左右。

2. 不同合金元素对钢铁腐蚀速度的影响随海洋环境条件的变化而变化, 不能一概而论, 试验结果证明, 在海水全浸区有效的合金元素(如 Cr 和 Al) 在浪花飞溅区的效果并不明显, 甚至无效, 因此必须分别进行研究。

3. 根据计算, 钢铁在海洋大气区的有效合金元素为 P、Cu 和 Mo, 在浪花飞溅区的有效合金元素为 P、Mo 和 Cu, 在海水全浸区的有效元素为 Al 和 Cr。

4. 利用回归分析方法, 对合金元素与钢铁耐蚀性关系进行回归分析时, 试验钢种类越多, 时间越长越准确。本次计算的结果有一定局限性, 有待进一步改进。

参 考 文 献

- 侯保荣, 1981, 海洋结构钢腐蚀试验方法的研究, 海洋科学集刊, 18: 87—95。
侯保荣, 张经磊, 1980, 钢材在潮差区和全浸区的腐蚀行为, 海洋科学, 4: 16—19。
夏伦进等, 1995, 合金元素对低合金钢不同区带耐腐蚀性能影响的回归分析, 海洋科学集刊, 36: 145—153。
門智, 渡辺常安, 1976, 低合金鋼の海水腐食, 防食技術, 25(3): 173—190。
内藤浩光, 堀田涉, 岡田秀弥, 1975, 海水飛沫部における鋼の腐食過程, 製鉄研究, 284: 63—69。
寛建彦, 大内憲一, 1972, 国内各地港灣における鋼材の腐食および陰極防食の効果について, 防食技術, 21: 124—128。
高村昭, 荒川要, 1970, 海水飛沫帯における鋼の耐食性に及ぼす合金元素について, 防食技術, 19: 18—25。

STUDY ON INFLUENCE OF ALLOY ELEMENTS ON THE CORROSION RESISTANCE OF LOW ALLOY STEELS*

Hou Baorong, Zhang Jinglei, Wang Jia and Xie Xiaobo

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

Xia Lunjin

(Beijing Polytechnical University)

ABSTRACT

The influence of alloy elements on the corrosion resistance of 18 types of low alloy steels in atmospheric zone, splash zone and seawater of submerged zone was respectively investigated using electric connection technique. Based on the experimental results, regression equations were derived to describe their corrosion behaviours. The results showed that the corrosion resistance of low alloy steels could be greatly improved by adding some alloy elements, such as P, Cu and Mo for marine atmospheric zone and P, Mo and Cu for splash zone, and Al and Cr for seawater submerged zone.

* Contribution No. 2423 from Institute of Oceanology, Chinese Academy.