

海洋结构钢腐蚀试验方法的研究*

侯 保 荣

(中国科学院海洋研究所)

海洋构筑物所使用的钢材,由于所处的环境不同,如海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区、海水全浸区、海底泥土区等,它的腐蚀情况也不相同^[1,3,6,10,12,14,15]。为了实际地评定和比较不同钢种在各种环境中的耐腐蚀性,一般需要进行外海的长尺挂样试验。最初进行这方面工作的是 Larrabee^[17]。近年来,我国也对几种低合金钢在不同海区进行了长尺试验,并取得了定量数据。

外海的长尺挂样需要把试样做得足够长,工作量大,不便于维护和随时观察,周期较短时误差较大,所以,一般都希望在室内建立简易的模拟方法进行腐蚀试验^[4,5,7,8,9,11,13]。而目前所采用的一些室内腐蚀试验方法通常只能模拟外海的某一个腐蚀环境,很难同时再现外海所实际存在的各种复杂条件,并且有些方法与外海的对应性较差。

日本久保田广行在专利中曾提出利用模拟海水涨落的试验槽来进行一些腐蚀试验^[2],但没有介绍具体的试验方法和试验结果。也没有提及采用电连接的方法来进行长尺试验。

本报告介绍了在我所建立的,可同时模拟外海实际存在的各种腐蚀环境的试验装置,叙述了在这种装置中长尺挂样、分别挂样以及电连接挂样的具体试验方法,并与外海的长尺试验结果进行了对照。作者认为,在本装置中采用将小试片用导线连接起来的电连接方法代替长钢带进行长尺试验,便于电化学参数测量,在较短时间内可以精确求得试验结果,是筛选海洋结构钢的一种较好的腐蚀试验方法。

一、试验方法与条件

(一) 试 验 装 置

模拟外海的腐蚀试验装置如图 1 所示。图中(1)是海水槽,当海水位于 H_1 时容积约为 3 立方米。槽内放置各种试样(2,3,4,)。槽内设有简易推板式造波机(5),它通过一组变速齿轮与电动机相连;其下部固定,上部可沿槽壁的方向振动,利用它在水面产生波浪,其波高为 5 公分(可调),周期为 0.67 秒(可调),以此来模拟外海浪花飞溅区的腐蚀环境,并

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第511号。

本工作得到本所腐蚀组、附属工厂、一室庄国文、王涛、范顺庭、郑大钧和上海钢铁研究所潘建武、张明洋等同志热情帮助,中国科学院上海冶金研究所陈俊明先生、大连工学院火时中先生对本文提出宝贵意见,均此致谢。

本刊编辑部收稿日期: 1979 年 5 月 12 日。

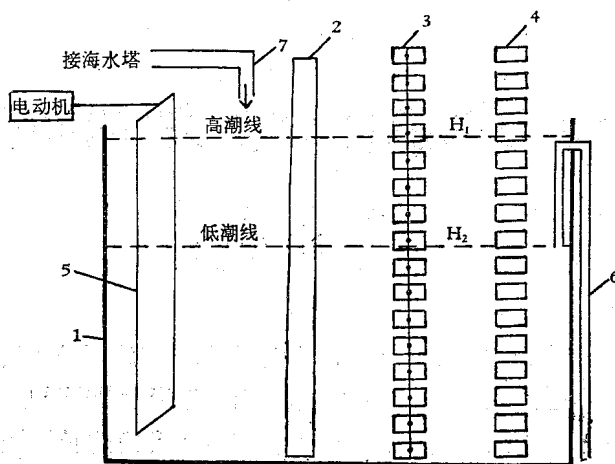


图1 模拟外海的腐蚀试验装置

同时将海水搅拌。槽的侧壁装有虹吸玻璃管(6),借此使槽内海水自动涨落。试验用水为本所海水塔通过水管(7)提供的青岛海滨的新鲜海水。控制其流量使槽内海水从低潮线 H_2 涨至高潮线 H_1 的时间为6小时。海水涨至 H_1 时便从虹吸管(6)自动排出。控制排水量为进水量的两倍,槽内海水便徐徐减少,经过6小时降至 H_2 时,排水便自动停止。这时水管(7)仍继续进水,槽内海水又慢慢增加,再涨至 H_1 时又排出,如此自动反复进行,便出现模拟的青岛海区半日潮涨落现象。试验槽长2.70米,宽1.0米,潮差区高度0.4米,全浸区水深1.0米。试验槽每天用水约2立方米。调节海水进水管(7)和虹吸玻璃管(6)的流量大小便出现任意周期的涨落潮现象,调节虹吸管在槽内的长短,便得到不同高度的潮差区。这样,利用贮水量约3立方米的海水槽和推板式造波机,就可以同时再现外海所实际存在的大气区、浪花飞溅区、潮差区和海水全浸区的不同腐蚀环境。

(二) 试验钢种

试验采用上海钢铁研究所、上海第三钢铁厂等单位研制的,含有各种不同合金成分的热轧低合金钢,表1列出了试验钢种的化学成分。

表1 试验钢种的化学成分

编 号	钢 种	元 素 含 量										
		C	Mn	S	P	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Re
1	10MnNb	0.135	0.93	0.018	0.03	0.435					0.02	
2	A ₃	0.10	0.49	0.005	0.01	0.13						
3	20PCuNi	0.185	0.80	0.007	0.112	0.34			0.56	0.39		
4	10MnPNbRe	0.09	1.00	0.01	0.102	0.43					0.04	0.02
5	10CrMoCuSi	0.12	0.48	0.005	0.014	0.79	0.53	0.15		0.26		

(三) 试样表面处理

试验前后的钢试样表面,采用含有1% 六次甲基四胺的20% 工业盐酸酸洗除锈,于5% NaOH 溶液中中和,经水充分洗净后再用酒精清洗,待干燥后用分析天平称重。

(四) 试验时间

10 CrMoCuSi 钢试验时间为:1978年7月11日至10月9日共90天,其余钢种试验时间皆为7月11日至次年1月22日共195天。

(五) 试验方法

1. 长尺试验

将 $6.0 \times 63 \times 2000$ 毫米不同钢种的热轧带钢试样垂直于槽底放入腐蚀试验槽中(图1中的2),试验结束后,取出试样观察腐蚀状况并照相。然后,再将带钢切成小块,加工成宽40毫米的小试片,进行表面处理、称重、并与根据计算所求得的试片原始重量相比较,统计求得每一试片的腐蚀失重,由此推算长尺钢带在相应位置上的平均腐蚀速度。

2. 电连接挂片试验

将 $6.0 \times 40 \times 63$ 毫米的小试片分别安装在长1.8米的试验架上,试样分两组,其一试片中心之间距离为5厘米,其二为10厘米。将每组试片分别用导线连接起来,保持试片之间良好的电接触(图1中的3)。接头处用蜂蜡或环氧树脂封固,防止导线的锈蚀和导线与试片之间的接触腐蚀。将安装好试片的试验架垂直放入试验槽中。试验结束进行表面处理,求得每一试片的腐蚀失重。

3. 分别挂片试验

试片尺寸和试验方法与电连接挂片试验基本相同,不同的只是试片之间不用导线连接(图1中的4)。

二、试验结果

(1) 利用本方法所进行的电连接试验和分别挂片试验的结果如图2所示。

(2) 10MnPNbRe 钢电连接试验与利用长条带钢直接进行试验的结果如图3和图4所示。

(3) 10CrMoCuSi 钢进行电连接挂片时,试片之间的距离不同,其试验结果如图5所示。图中A表示试片之间的距离为5厘米,B表示为10厘米。

(4) 表1中1,2,3号三个不同钢种,采用电连接方法195天的试验结果如图6所示。

(5) 经过195天腐蚀试验,长尺试样的形貌如图7所示,电连接挂片形貌如图8所

示。

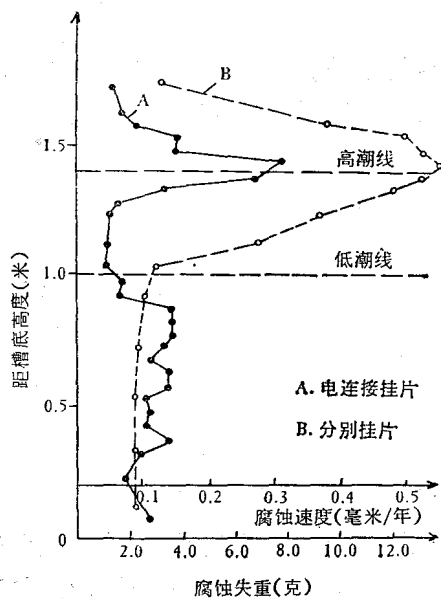
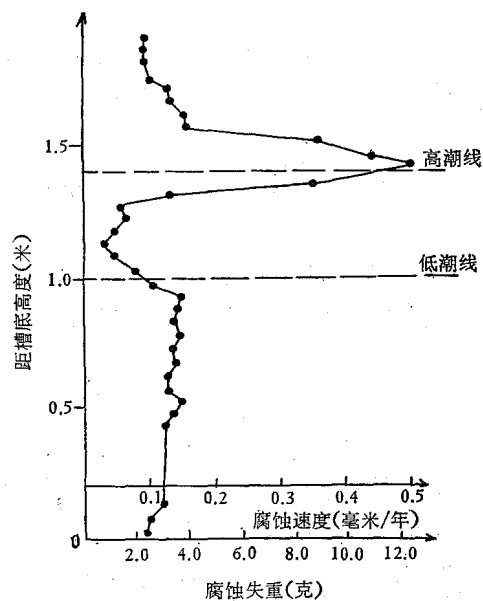
图2 A₃ 钢的腐蚀 (195 天)

图3 10MnPNbRe 长尺钢带的腐蚀 (195 天)

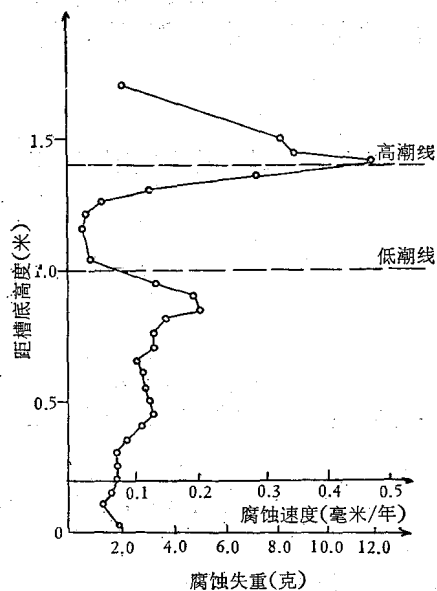


图4 10MnPNbRe 钢电连接挂片的腐蚀 (195 天)

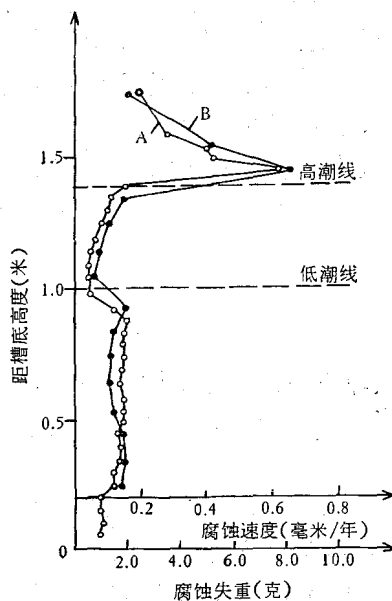


图5 10CrMoCuSi 钢的腐蚀 (90 天)

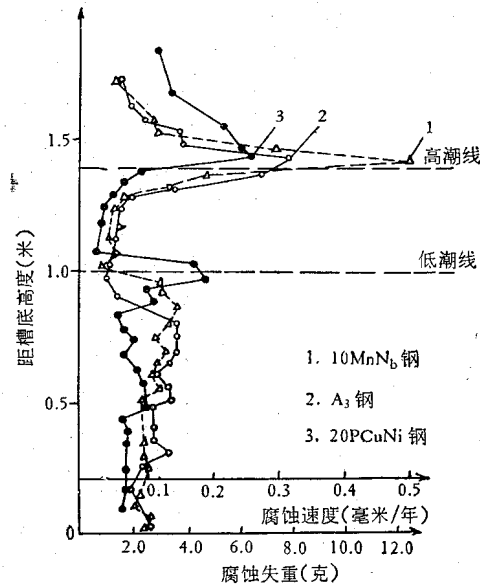


图6 几种低合金钢的腐蚀(195天)

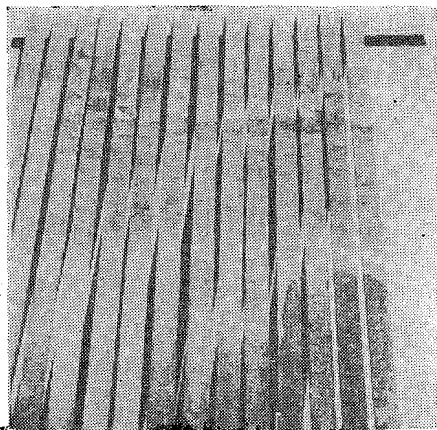


图7 长尺钢带的腐蚀形貌(195天)

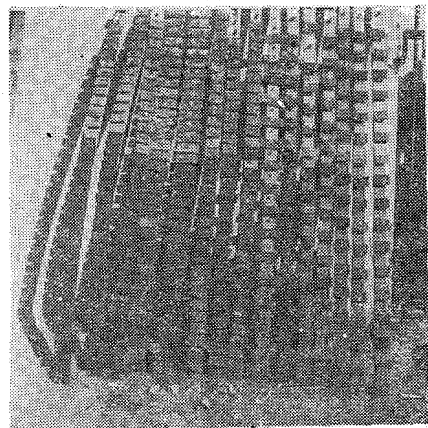


图8 电连接挂片的腐蚀形貌(195天)

三、讨 论

(1) 图2表示在本装置中进行的电连接挂片和分别挂片的腐蚀试验结果。图9表示长12英尺、宽1英尺的带钢与一平方英尺的小试片在美国卡罗来纳州 Kure 海滨 151 天的试验结果^[6]。比较图2和图9可以看出,作者利用模拟外海的腐蚀试验装置所得到的试验结果与外海相类似。本装置建立在距青岛海滨最近约100米的室外,再加上池内海水蒸发,使得在大气中的钢铁表面聚集较多的海盐粒子,它与外海太气区的腐蚀环境相接近。槽内的简易推板式造波机使水面产生约5厘米高的波浪,模拟了浪溅区,它与外海平均高潮位以上的环境条件相似,浪花飞溅到钢材上,钢表面常有液膜存在,氧的扩散比较容易,同样是腐蚀最严重的部位。当然,外海的高潮线每天在变化,而本装置中的高潮位

是固定的,二者有所差异,但基本的腐蚀特征是一致的。另外,从图9可知,对长尺试样来

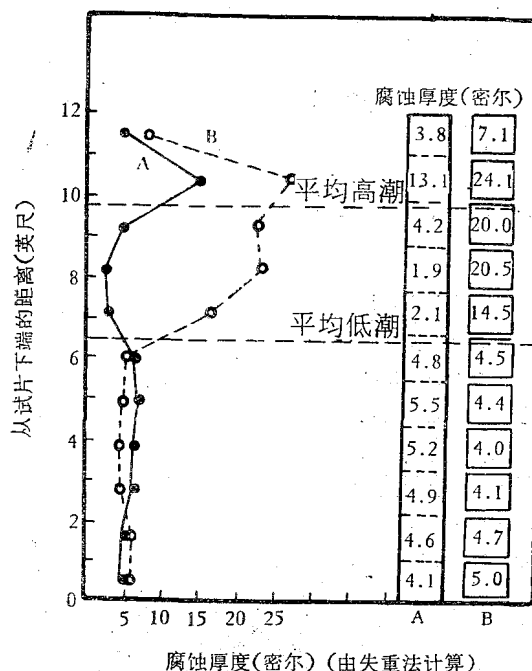


图9 钢的腐蚀 (Kure 海滨 151 天)

说,外海潮差区的腐蚀较轻,这主要是由于它和全浸区形成了宏观腐蚀电池,它作为阴极,受到一定程度的电化学保护作用^[17]。试验中,我们利用本装置测定了电连接挂片潮差区和全浸区的腐蚀电流¹⁾。结果证明,装置中设计的 0.4 米的潮差区能够反映腐蚀较轻这一特征,与外海相一致。本装置中的分别挂片,在潮差区中受不到这种保护作用,所以腐蚀仍很严重(图2中的B),这一点也和外海的试验结果(图9中的B)相同。综上所述,由于本装置采用了自然模拟,并未加任何强化腐蚀的因素,因此,可以得到和外海重复性较好的试验结果。利用本方法可以方便的进行耐腐蚀性海洋结构钢的筛选及其他方面的试验研究工作。

(2) 比较图3和图4可以看出,在本装置中作者采用将小试片用导线连接起来的试验方法,能够反映长尺带钢本身在各种不同环境的腐蚀规律。利用长尺带钢直接进行腐蚀试验时,最后切成小块试片的原始重量是推算出来的,由于试验带钢的非均匀性,并且所切试片大小也有差异,所以当试验时间较短时,误差较大。而采用电连接的试验方法可以准确的称得每一试片的原始重量,90天电连接试验结果就可以反映出钢材在不同环境中的腐蚀规律。若再适当增大试片面积,还可以缩短试验周期。据资料介绍^[4,8],钢材在浪花飞溅区的腐蚀速度随着时间的持续几乎是直线上升的,这样,在浪花飞溅区有可能利用短期试验结果来预测钢材在较长时间的耐蚀性。

(3) 图6表示在本装置中几种低合金钢的腐蚀试验结果,图10表示上海钢铁研究所和上海第三钢铁厂等单位,使用相同材料、带有氧化皮的热轧带钢在广西省北海市海滨173天长尺腐蚀试验结果²⁾。比较此两图可以看出,本试验方法的试验结果与外海的基本腐蚀规律是一致的,同样都显示出浪花飞溅区是腐蚀最严重的部位,潮差区的腐蚀较轻。特别值得注意的是,本试验结果与外海相比,在浪花飞溅区三个不同钢种腐蚀速度大小的排列顺序也是一致的,同样都表现为 20pCuNi 钢的耐蚀性能最好, A₃ 钢次之,而 10MnNb 钢耐蚀性能最差。这就进一步证明,采用本方法筛选海洋结构钢的可靠性。本试验所得

1) 侯保荣, 张经磊, 钢材在潮差区和全浸区的腐蚀行为。曾在 1979 年国家科委腐蚀科学学科组第二分组会议上报告。

2) 张明洋、郭云增、郑子林, 几种低合金钢在不同海区的长尺试验。曾在 1979 年国家科委腐蚀科学学科组第二分组会议上报告。

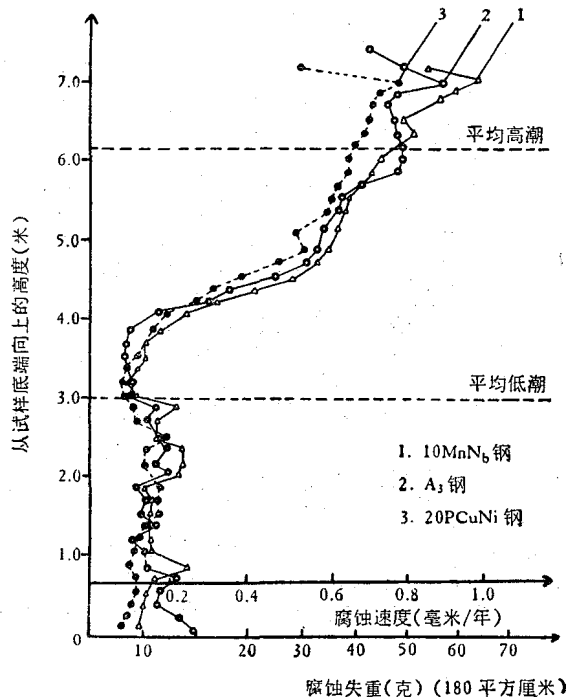


图 10 几种低合金钢在广西省北海市海滨的腐蚀 (173 天)

到的腐蚀速度的绝对值比广西省北海市长尺挂样要小,这主要是由北海市气温比青岛高,该海区为不规则半日潮,海水水质不同,试样表面带有轧制氧化皮等多种因素所造成。

(4) 比较图 5 中的 A 和 B 二条曲线可以看出,尽管试片之间的距离不等,但所得到的结果是相近的,因此,根据试验的不同要求,只需要在典型的部位安装较少的试片就可以反映钢材在不同环境中的腐蚀特征。这样,本方法就显得更加简单方便。

四、结 语

(1) 试验结果和理论分析都表明,所建立的这种模拟外海的腐蚀试验装置能够同时再现外海所实际存在的大气区、浪溅区、潮差区和海水全浸区的不同腐蚀环境,利用这种腐蚀试验装置进行长尺试验和分别挂片试验,与钢材在外海的实际腐蚀规律相同。因此,利用它可以进行海洋结构钢的筛选及其他研究工作。

(2) 利用本方法进行的长尺试验,与国内相同钢种在某些海区的长尺钢带挂样相比较,其腐蚀严重性的排列顺序是一致的。这说明,利用本方法进行耐蚀性海洋结构钢的筛选具有较好的可靠性。

(3) 试验结果表明,在本装置中采用将小试片用导线连接起来的电连接方法代替长条带钢进行长尺试验,在较短时间内就可以求得比较精确的试验结果,是筛选海洋结构钢的一种简单、方便、可靠的腐蚀试验方法。

(4) 利用本方法进行关于合金元素对海洋结构钢耐蚀性能的影响、局部腐蚀、应力腐蚀等其他方面的工作,正在进一步试验研究。

参 考 文 献

- [1] 大西正次, 1976. 海洋構造物の腐食と防食. 防錆管理 **20** (2): 24—34.
- [2] 久保田広行, 1973. 海水腐蝕試験方法及び装置. 特許公報: 昭 48—10439.
- [3] 友野理平, 1976. 腐食防食用語事典, オーム社, 39—41 頁.
- [4] 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.
- [5] 田中礼治郎、重松石削、佐藤正孝, 1973. Si-Cr 系耐海水性鋼に関する研究. 三菱制鋼技報 **7** (2): 25—35.
- [6] 玉利昭一, 1973. 工場施設のかソード防食. 燃料及燃焼 **40** (3): 221—222.
- [7] 佐武二郎, 1969. 鋼の耐海水性に及ぼす合金元素の影響. 日本鉄鋼協会第 78 回講演大会講演概要集, 鉄と鋼 **55**: 246.
- [8] 門智、渡辺常安, 1976. 低合金鋼の海水腐蝕. 防食技術 **25** (3): 173—190.
- [9] 長尾正俊, 1963. 湿乾式腐蝕試験装置, 特許公報: 昭 38—4650.
- [10] 岡本剛、井上勝也, 1977. 腐食と防食. 大日本図書(新版), 105—108 頁.
- [11] 岡田秀弥、内藤浩光、堀田涉, 1973. 鋼の海水腐蝕における合金元素の影響. 日本鉄鋼協会第 85 回講演大会講演概要集, 鉄と鋼 **59**: 125.
- [12] 岡田秀弥, 1970. 海水による腐食の問題. 表面 **8**(10): 607—616.
- [13] 高村昭、荒川要、藤原和雄、広瀬博章, 1970. 海水飛沫帯における鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響について. 防食技術 **19** (7): 18—25.
- [14] 渡辺常安, 1973. 海中構造物用鋼材の防食法. 海洋開発 **6** (5) 53—61.
- [15] 寛建彦, 1974. 海洋開発設備の腐食と防食について. 防錆管理 **18**(8): 11—12.
- [16] Humble, H. A., 1949. The cathodic protection of steel piling in sea Water. *Corrosion* **5**: 292—303.
- [17] Larrabee, C. P., 1958. Corrosion-resistant experimental steels for marine applications. *Corrosion* **14**: 501—504.

AN EXPERIMENTAL METHOD INVESTIGATION ON CORROSION OF THE STRUCTURAL STEEL FOR MARINE APPLICATION*

Hou Baorong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

In present paper, a method was developed to simulate offshore conditions for screening steel materials for marine application. The device used was described. By using the device, the raise and low levels of sea water can be controlled automatically, and waves can be brought about with a simple wave-making machine installed in the cement tank. The experiments were carried out in the tank with flowing sea water. Thus, in a 3 m³ tank different marine corrosion environments such as atmospheric zone, splash zone, tidal zone and submerged zone can simultaneously be shown as offshore.

In addition a brief account was given to the long scale hanging specimens, the separate hanging specimens, and the hanging specimens connected electrically.

The results obtained are as follows:

1. The corrosion laws made by this method in 195 days (Fig. 2) are similar to those made by others in Kure beach [16] in 151 days. Those results show that the device

* Contribution No. 511 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

may demonstrate offshore conditions.

2. The corrosion law of tape-shaped steel materials in various conditions would be shown by means of the method connecting many small pieces of steel with wires (Fig. 3 and 4).

3. From Fig. 5 we can see that the results obtained are very similar, though the distance between steel pieces is unequal in the long scale hanging specimens connected electrically.

4. A comparison of Figs. 6 and 10 shows that the sequence of the extent of corrosion of steel specimen in present experiments are similar to those made in other sea regions.

From above results, therefore, it might be concluded that this method is a simple, convenient and accurate one, and is suitable and reliable for screening steel materials for marine application.