

海水环境中铸造不锈钢的 腐蚀行为

摘要

通过暴露和冲刷腐蚀试验,获得了7种铸造不锈钢在海水全浸区、潮汐区及含沙流动海水中的腐蚀结果,讨论了它们的腐蚀行为。在海水全浸区,ZG0Cr13Ni4Mo、ZG1Cr18Ni9Ti和ZG0Cr17Ni12Mo2发生严重的点蚀(孔蚀、斑蚀、沟槽腐蚀和隧道腐蚀)和缝隙腐蚀。高Cr、Mo(-N)的铸造不锈钢ZG0Cr20Ni25Mo5、ZG0Cr25Ni6Mo3CuN、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N有好的耐蚀性。铸造不锈钢在海水潮汐区的腐蚀比全浸区轻,耐蚀顺序与全浸区一致。在含沙流动海水中,ZG0Cr13Ni4Mo的耐蚀性较差,ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的耐蚀性较好。

关键词:海水;不锈钢;腐蚀

中图分类号:TG172.5;TG142.71 文献标识码:A

文章编号:1672-9242(2005)02-0076-05

铸造不锈钢作为泵体、阀门、叶轮、设备配件等广泛应用于海水环境中,这些部件的腐蚀破坏影响着设备的使用状态和寿命。随着海洋开发事业的发展,铸造不锈钢在海水环境中的应用不断增加,也要求铸造不锈钢有更高的耐海水腐蚀性能。不锈钢在海洋环境中的腐蚀因其型号不同或海洋环境不同而相差很大。不锈钢海水腐蚀试验多以轧制的板材做试样^[1-3],铸造的样品很少。对化学成分相同的不锈钢来说,轧制板材与铸件的冶金、加工工艺不同,其在海水中的耐蚀性也会有差别。对新研制的铸造不锈钢,更需要了解其在海水中的耐蚀性。进行铸造不锈钢在海水中的腐蚀试验,研究它们的腐蚀行为,对它在海水环境中的合理使用和防护有重要意义。

邓永生,黄桂桥

(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀
研究所, 山东 青岛 266071)

通过暴露和冲刷腐蚀试验获得了7种铸造不锈钢在海水全浸区、潮汐区及含沙流动海水中的腐蚀结果,讨论了它们在海水及含沙流动海水中的腐蚀行为。

1 试验方法

试验材料为7种铸造不锈钢,它们的牌号、化学成分、组织结构和耐点蚀当量(PRE)见表1。试样表面磨光,粗糙度 R_a 为 $3.2\mu\text{m}$ 。

1.1 海水暴露腐蚀试验

试验地点在青岛小麦岛,即北纬 $36^\circ 03'$,东经 $125^\circ 25'$ 。此处海水平均温度 13.7°C ,平均溶解氧浓度 8.4mg/L ,盐度约32%,pH值8.2左右。潮汐为正规半日潮,平均潮差2.7m。

试样尺寸 $200\text{mm}\times 100\text{mm}\times (3.5\sim 6)\text{mm}$ 。试验前试样去油污、量尺寸、称重。试样用塑料隔套^[4]固定在试验架上,全浸区试样在平均低潮位以下0.2~1.2m,潮汐区试样在平均潮位线 $\pm 0.2\text{m}$ 之间,试样垂直于海平面。暴露1.5、3年后取样,观察记录试样的污损和腐蚀外观。酸洗去除腐蚀产物,称重、计算腐蚀率,观测腐蚀类型。测量点蚀和缝隙腐蚀深度。缝隙腐蚀是指固定试样的塑料隔套与试样表面形成的缝隙处发生的腐蚀,3个平行样有12个缝隙。试验方法符合国家标准GB5776-86。

1.2 含沙流动海水腐蚀试验

试验在冲刷腐蚀试验机上进行。试样固定在转轮

上。试样随转轮转动,形成试样与海水的相对运动。试样尺寸 $50\text{mm}\times 30\text{mm}\times (2\sim 3)\text{mm}$ 。介质为天然洁净海水加3%的沙,沙粒粒度 $100\sim 150\mu\text{m}$ 。海水温度 $30\pm 2^\circ\text{C}$ 。试样线速度分别为 3m/s 、 7m/s 。试验的铸造不锈钢仅4种,为ZG0Cr13Ni4Mo、ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N,时间20天。试验后,观察腐蚀形貌,计算腐蚀率。试验前后试样的去油污、称重、去腐蚀产物等均按GB5776-86的规定进行。

2 结果和讨论

2.1 海水暴露试验

2.1.1 全浸区

试验的铸造不锈钢在全浸区的耐蚀性差别很大。ZG0Cr13Ni4Mo有很严重的沟槽腐蚀、缝隙腐蚀,暴露1.5年,厚度为3.5mm的试样已穿孔;ZG1Cr18Ni9Ti发生很严重的隧道腐蚀和缝隙腐蚀,暴露1.5年也出现穿孔(试样厚度4.5mm)。沟槽腐蚀、隧道腐蚀以点蚀、缝隙腐蚀为起点。沟槽腐蚀的形貌是明显的蚀沟;隧道腐蚀则是隐伏的,多半不露出表面,基体内腐蚀,表面留下未受腐蚀的薄膜。沟槽腐蚀、隧道腐蚀基本沿重力方向发展,明显地受到重力的影响。ZG0Cr17Ni12Mo2有严重的点蚀和缝隙腐蚀,暴露1.5年的最大点蚀深度为1.15mm,3年后腐蚀穿孔(试样厚度3.5mm)。

在海水中高Cr、Mo(-N)的铸造不锈钢有较好的耐蚀性。ZG0Cr20Ni25Mo5、ZG0Cr25Ni6Mo3CuN和

表1 试验不锈钢的化学成分、组织结构和耐点蚀当量(PRE)

牌号	主要化学成分的质量分数/%					组织 结构	耐点蚀当量 PRE ^①
	C	Cr	Ni	Mo	其它		
ZG0Cr13Ni4Mo	0.05	13.1	4.3	0.89	-	铁素体	16
ZG1Cr18Ni9Ti	0.11	17.6	8.6	-	Ti 0.47	奥氏体	18
ZG0Cr17Ni12Mo2	0.05	17.2	13.2	2.32	-	奥氏体	25
ZG0Cr20Ni25Mo5	0.04	20.3	25.2	4.95	-	奥氏体	37
ZG0Cr25Ni6Mo3N	0.05	26.0	5.40	3.28	N 0.16	铁素体+奥氏体	39
ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe	0.06	26.0	8.7	4.55	Cu 1.23 Re 0.01	奥氏体	41
ZG0Cr20Ni18Mo6N	0.03	20.5	18.8	6.43	N 0.25	奥氏体	49

注:① 奥氏体 $\text{PRE}=\text{Cr}(\%) + 3.3\text{Mo}(\%) + 30\text{N}(\%)$; 铁素体+奥氏体 $\text{PRE}=\text{Cr}(\%) + 3.3\text{Mo}(\%) + 16\text{N}(\%)$

表2 铸造不锈钢在全浸区的腐蚀结果

钢种	暴露时间	腐蚀率 ($\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$)	平均点蚀 深度/mm	最大点蚀 深度/mm	最大缝隙腐蚀 深度/mm	主要腐 蚀类型
ZG0Cr13Ni4Mo	1.5	51	-	P(3.5) ^①	P(3.5)	沟槽腐蚀、缝隙腐蚀
	3	48	-	P(3.5)	P(3.0)	
ZG1Cr18Ni9Ti	1.5	85	-	P(4.5)	P(4.5)	隧道腐蚀、缝隙腐蚀
	3	65	-	P(4.5)	P(4.5)	
ZG0Cr17Ni12Mo2	1.5	11	0.45	1.15	1.45	点蚀、缝隙腐蚀
	3	7.8	-	P(3.5)	P(3.5)	
ZG0Cr20Ni25Mo5	1.5	2.5	0.09	0.22	0.36	点蚀、缝隙腐蚀
	3	1.8	0.12	0.28	0.32	
ZG0Cr25Ni6Mo3N	1.5	0.68	0	0	0	点蚀、缝隙腐蚀
	3	0.45	0.05[5] ^②	0.10	0.12	
ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe	1.5	1.7	0	0	0.31	点蚀、缝隙腐蚀
	3	0.95	0.03[2]	0.04	0.25	
ZG0Cr20Ni18Mo6N	1.5	1.3	0	0	0.19	缝隙腐蚀
	3	0.88	0	0	0.10	

注:① P= 穿孔,括号内的数据是试样原始厚度,mm; ② []内数字为3个平行样上的蚀点少于30个时的个数。

ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe 有较轻的点蚀和缝隙腐蚀,暴露3年最大点蚀深度分别为0.28mm、0.10mm和0.04mm,缝隙腐蚀深度为0.36mm、0.12mm和0.31mm;ZG0Cr20Ni18Mo6N 没发生点蚀,有较轻的缝隙腐蚀。

铸造不锈钢在全浸区暴露1.5年和3年,表面主要有牡蛎、苔藓虫、藤壶等污损,污损面积约60%~80%。铸造不锈钢试样上的点蚀多数发生在牡蛎或藤壶下。

在海水中ZG0Cr13Ni4Mo、ZG1Cr18Ni9Ti的腐蚀率较高,暴露1.5年腐蚀率大于 $50\mu\text{m/a}$,ZG0Cr20Ni25Mo5、ZG0Cr25Ni6Mo3CuN、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的腐蚀率很低,小于 $2.5\mu\text{m/a}$ 。

2.1.2 潮汐区

铸造不锈钢在海水潮汐区的腐蚀比全浸区轻。它们在潮汐区的耐蚀性有明显差别。在潮汐区,ZG0Cr13Ni4Mo、ZG1Cr18Ni9Ti有较重点蚀和缝隙腐蚀;ZG0Cr20Ni25Mo5、ZG0Cr25Ni6Mo3CuN和ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe有轻微的点蚀,没发生缝隙腐蚀。ZG0Cr20Ni18Mo6N无局部腐蚀现象。7种不锈钢在潮汐区的耐蚀顺序与全浸区一致。

在潮汐区,铸造不锈钢表面有藤壶和牡蛎等海

生物污损。暴露1.5~3年,海生物污损面积约80%。一些海生物(牡蛎、藤壶)的周围有棕红色的腐蚀产物,除去这些海生物,可以看到海生物底座下有蚀坑,多数牡蛎、藤壶牢固地附着在不锈钢表面,难以除掉,它们的下面没有发生腐蚀。不锈钢在潮差区的点蚀都发生在污损的牡蛎和藤壶下。

在潮汐区铸造不锈钢的腐蚀率都较低。ZG0Cr13Ni4Mo、ZG1Cr18Ni9Ti、ZG0Cr17Ni12Mo2的腐蚀率在 $1.1\sim 8.4\mu\text{m/a}$ 。ZG0Cr25Ni6Mo3CuN、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的腐蚀率小于 $0.1\mu\text{m/a}$ 。

铸造不锈钢在海水全浸区、潮汐区的腐蚀率反映了它的局部腐蚀失重。铸造不锈钢腐蚀率大小的顺序与它们的局部腐蚀轻重顺序基本一致。不锈钢在海水中因局部腐蚀遭到破坏,而用失重计算的腐蚀率表示的是均匀减薄速度。对评价耐蚀性来说,铸造不锈钢腐蚀率的实际意义不大。

结果显示,铸造不锈钢在全浸区、潮汐区的耐蚀顺序与耐点蚀当量(PRE)的大小一致。用耐点蚀当量可以评估铸造不锈钢的耐海水腐蚀性。PRE小于25的铸造不锈钢在海水中严重的点蚀和缝隙腐蚀,如不采取防腐措施不宜在海水中使用。PRE大于40的铸造不锈钢有好的耐海水腐蚀性,在海

表3 铸造不锈钢在潮汐区的腐蚀结果

钢种	暴露时间	腐蚀率 ($\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$)	平均点蚀 深度/mm	最大点蚀 深度/mm	最大缝隙腐蚀 深度/mm	主要腐蚀 类型
ZG0Cr13Ni4Mo	1.5	8.4	0.27	0.40	0.52	点蚀、生物引起 腐蚀、缝隙腐蚀
	3	7.5	0.51	1.2	0.85	
ZG1Cr18Ni9Ti	1.5	2.0	0.08	0.20	0.30	点蚀、生物引起 腐蚀、缝隙腐蚀
	3	1.6	0.10	0.50	0.26	
ZG0Cr17Ni12Mo2	1.5	1.3	0.07	0.10	0.05	生物引起腐蚀、 缝隙腐蚀
	3	1.1	0.05	0.11	0.18	
ZG0Cr20Ni25Mo5	1.5	0.95	0.03[9] ^①	0.05	0	生物引起腐蚀
	3	0.71	0.05	0.08	0	
ZG0Cr25Ni6Mo3N	1.5	<0.1	0	0	0	生物引起腐蚀
	3	<0.1	0.04[2]	0.05	0	
ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe	1.5	<0.1	0	0	0	生物引起腐蚀
	3	<0.1	0.03[3]	0.04	0	
ZG0Cr20Ni18Mo6N	1.5	<0.1	0	0	0	无可见的腐蚀
	3	<0.1	0	0	0	

注:① []内数字为3个平行样上的蚀点少于30个时的个数。

水中使用会有满意的效果。

铸造不锈钢在海水中的腐蚀与在同一地点暴露的同牌号的轧制不锈钢板材^[5]相比,腐蚀行为相同,但铸造不锈钢的点蚀、缝隙腐蚀比轧制不锈钢略重。

2.2 含沙流动海水腐蚀

4种铸造不锈钢在含沙流动海水中的腐蚀率见表4。结果显示,ZG0Cr13Ni4Mo在含沙海水中的耐冲刷腐蚀性能较差,ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的耐冲刷腐蚀性能较好。

在3m/s的流速下,ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N试样表面光滑,表明其腐蚀以电化学腐蚀为主,沙粒对钝化膜冲击破坏很小,腐蚀率在0.0024~0.0068 mm/a;ZG0Cr13Ni4Mo表面粗糙,钝化膜受到沙颗粒的冲击破坏,腐蚀率为0.042mm/a。ZG0Cr13Ni4Mo的腐蚀率是ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的6~18倍,它们的耐冲刷腐蚀性能相差较大。

在7m/s的流速下,ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N试样表面粗糙,表面钝化膜受到沙颗粒的冲击破坏,腐

蚀率显著增加,为0.036~0.057mm/a;ZG0Cr13Ni4Mo的腐蚀形貌与流速为3m/s时相同,腐蚀率增加到0.088mm/a。在7m/s的流速下,ZG0Cr13Ni4Mo的腐蚀率是ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的1.5~2.5倍,它们的耐冲刷腐蚀性能差别减小。

流动海水中,悬浮颗粒的存在提高了电极反应的传质系数,同时也导致水体对金属表面的机械力增加,破坏金属表面形成的保护膜,加速金属的腐蚀。悬浮颗粒对冲刷腐蚀的影响主要与其浓度、粒径大小、硬度和锋利性等有关^[6]。随着流速的增大,不锈钢的腐蚀率增大,并存在对应于腐蚀速度的急剧上升的临界流速值。当流速低于临界值时,腐蚀速度随流动速度变化较小,试样表面保持光亮;当流速大于临界值以后,腐蚀速度迅速增大,试样表面变得粗

表4 铸造不锈钢在含3%沙的流动海水中的腐蚀率
(20d,温度 $30\pm 2^{\circ}\text{C}$) (单位:mm/a)

牌号	3m/s	7m/s
ZG0Cr13Ni4Mo	0.042	0.088
ZG0Cr17Ni12Mo2	0.0068	0.057
ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe	0.0024	0.043
ZG0Cr20Ni18Mo6N	0.0033	0.036

糙。固体颗粒的加入使不锈钢临界流速值减小。表4的结果显示,ZG0Cr13Ni4Mo的临界流速值小于3m/s,ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的临界流速值在3~7m/s之间。

3 结论

在海水中,铸造不锈钢容易发生点蚀、孔蚀、斑蚀、沟槽腐蚀和隧道腐蚀)和缝隙腐蚀。

在全浸区,ZG0Cr13Ni4Mo、ZG1Cr18Ni9Ti、ZG0Cr17Ni12Mo2的腐蚀严重,ZG0Cr20Ni25Mo5、ZG0Cr25Ni6Mo3CuN、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N有好的耐蚀性。

铸造不锈钢在海水潮汐区的腐蚀比全浸区轻,耐蚀顺序与全浸区一致。

在含沙3%的流动海水中,ZG0Cr13Ni4Mo的耐蚀性较差,ZG0Cr17Ni12Mo2、ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N的耐蚀性较好。

在3m/s的含沙(3%)海水中,ZG0Cr13Ni4Mo的耐冲刷腐蚀性能与ZG0Cr17Ni12Mo2、

ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe和ZG0Cr20Ni18Mo6N相差较大;在7m/s的流速下,它们的耐冲刷腐蚀性能差别减小。

参 考 文 献

- [1] Alexander A L, Southwell C R, Forgeson B W. Corrosion of metal in tropical environments, Part 5 - stainless steel[J].Corrosion, 1961, 17(7):345-352
- [2] 顾菊方. 不锈钢的耐海水腐蚀性能[A]. 见: 国家科委腐蚀科学学科组等编. 1979年腐蚀与防护学术会议论文集[C]. 北京:科学出版社, 1982: 155-166
- [3] 黄桂桥. 不锈钢在海洋环境中的腐蚀 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(9): 392-394
- [4] GB5776-86, 金属材料表面海水常规暴露腐蚀试验方法[S]
- [5] 夏兰廷,黄桂桥,张三平等. 金属材料的海洋腐蚀与防护 [M].北京:冶金工业出版社,2003:190-199
- [6] 吴成红,甘复兴. 金属在两相流动水体中的冲刷腐蚀[M]. 见: 中国腐蚀与防护学会主编. 腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展.北京:化学工业出版社, 1999: 219-224

Corrosion Behavior of Cast Stainless Steels in Seawater

DENG Yong-sheng, HUANG Gui-qiao

(Qingdao Marine Corrosion Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: Corrosion results of 7 types of cast stainless steels exposed to natural seawater at Qingdao sea area of China for 3 years and flowing seawater containing sand for 20 days were obtained using exposure and erosion-corrosion test. Their corrosion behavior was discussed. Corrosion resistance of ZG0Cr13Ni4Mo, ZG1Cr18Ni9Ti and ZG0Cr17Ni12Mo2 in seawater were very poor. High Cr, high Mo (-N) cast stainless steels ZG0Cr20Ni25Mo5, ZG0Cr25Ni6Mo3CuN, ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe and ZG0Cr20Ni18Mo6N in seawater had good corrosion resistance. Corrosion of cast stainless steels in full immerse zone was serious than their corrosion in tidal zone. In flowing seawater containing sand, corrosion resistance of ZG0Cr13Ni4Mo was relatively poor, and corrosion resistance of ZG0Cr17Ni12Mo2, ZG0Cr25Ni9Mo4CuRe and ZG0Cr20Ni18Mo6N was relatively good.

Key words: corrosion; seawater; stainless steel

收稿日期:2005-01-31

作者简介:邓永生(1967-),男,青岛人,工程师,主要研究方向金属材料环境腐蚀与防护。