

耐海水腐蚀10CrMoAl低合金钢的研究*

张明洋 郭云增 邓兴宝

(上海钢铁研究所)

由于海水对金属的腐蚀性,对海水输水管道及各种海水冷却器的使用造成严重威胁,急需研制一种成本低、生产工艺简单而又耐海水腐蚀的低合金钢。这方面研究国外已有报道。他们研制的低合金钢是以铬为主添加合金元素的铬-铝和铬-钼型钢,含铬量约在2%以上^[1-4]。这类钢在海水中耐蚀性一般为碳钢的一倍以上。可见只要选择合适的合金元素进行恰当的复合添加,能够获得理想的耐海水腐蚀低合金钢。

一、耐海水腐蚀低合金钢的研制

1. 试验钢设计及实海浸泡试验

从经济性出发,试验钢设计采用低铬多元合金化的技术路线,并且主要根据实海浸泡腐蚀试验结果来评定钢的耐蚀性能。

研究分二个周期进行。第一周期着重于钢种类型的选择,即确定具有最佳耐蚀效果的合金元素复合添加类型。试验钢共设计六种,除A₃钢外均系含铬钢。含铬钢中铬含量最低为0.38%,最高为0.90%,同时复合添加二种或二种以上其它合金元素,如铝、钼、铜、锰、镍、钛和铌等。浸泡腐蚀试验分别在浙江定海港和大连石油七厂进行。

第二试验周期共设计十一种钢,且分铬-铝型和镍-铜型两种类型。作为比较,加入的铬含量比第一周期略有提高,但仍控制在1%左右。此外,根据第一周期结果,添加的微量钛或铌对改善含铬钢机械性能和耐蚀性能均无明显效果,故在第二周期试验钢中不再采用。

为取得可靠腐蚀数据,同时在湛江、定海和青岛三个海港进行2—3年实海挂片试验。

除对比用的A₃钢由上海钢铁三厂提供外,二个周期的其它试验钢均由40kg非真空感应

炉熔炼,后经锻造开坯、热轧制成,试样规格为3—4×100×150mm,表面经平面磨床磨光。腐蚀挂片后用失重法计算腐蚀速度,并观察表面局部腐蚀情况。

2. 腐蚀结果与讨论

二个周期试验钢化学成份及其腐蚀结果,分别列于表1, 2。

由表1得知,在第一试验周期中无论是实海浸泡还是在冷却槽中的热海水浸泡腐蚀,含铬钢耐蚀性均比A₃钢有提高,但提高程度随铬的加入量特别是复合添加类型的不同而显著不同。391[#]钢仅添加少量的铬和镍,耐蚀性提高不大。710[#]钢含铬0.85%,同时复合添加锰和微量的钛和铌,耐蚀性虽有提高,但产生严重的局部腐蚀。若将710[#]钢中锰换成铝,其它复合添加元素量基本相接近,即变成950[#]钢,使平均腐蚀速度比较显著地减小,在海水中耐蚀性对比A₃钢提高约40%,但局部腐蚀仍然十分严重。在含铬、铝及微量钛基础上添加铜,如395[#]钢,对改善铬铝钢的局部腐蚀有明显效果,但对降低平均腐蚀速度的作用不显著。改善耐蚀性能效果最明显的是,铬、钼和铝复合添加的394[#]钢,其在海水中的耐蚀性能比A₃钢提高约50%,在热海水中效果则更好。

由表2得知,在第二周期试验中,仍以铬、钼、铝复合添加的579[#]钢最耐腐蚀。它在腐蚀环境比较苛刻的定海港和冶金部青岛海洋用钢试验站浸泡1—3年,耐蚀性均比A₃钢提高一倍以上。在这二个挂片场所,附着海生物都比较少。

在湛江港,由于海洋生物大量附着,大部分试验钢耐蚀性基本没有提高,有的甚至低于A₃钢,唯独579[#]钢耐蚀性仍提高约50%。可

* 参加本钢种研制的还有林定一、戴如华等同志。

表1 第一周期腐蚀试验结果

试验钢种	添加合金元素含量 (%)	浙江定海港实海浸泡802天		大连石油七厂海水冷却槽浸泡5390小时		
		腐蚀速度 (mm/yr.)	腐蚀后试样 表面特征	40—50℃热水	80—90℃热水	腐蚀后试样表面特征
0* (A ₃ 钢)	—	0.259	均匀腐蚀, 个别蚀孔 较深	腐蚀速度 (mm/yr.) 0.159	腐蚀速度 (mm/yr.) 0.069	无明显点蚀
391* (低CrNi)	0.38Cr, 0.41Ni	0.245	轻度局部腐蚀	同上	0.010	点蚀与坑蚀
710* (CrMnTiNb)	0.85Cr, 0.90Mn 0.058Ti, 0.07Nb	0.232	局部腐蚀较严重	0.076	0.045	同上
950* (CrAlTiNb)	0.79Cr, 0.83Al 0.09Ti, 0.05Nb	0.188	同上	—	—	—
394* (CrMoAlTi)	0.84Cr, 0.81Al 0.37Mo, 0.073Ti	0.171	轻微局部腐蚀	0.017	0.002	均匀腐蚀
395* (CuCrAlTi)	0.90Cr, 0.44Cu 0.63Al, 0.073Ti	0.216	局部腐蚀	0.038	0.032	试样边缘腐蚀严重

见, 579*钢种既能显著地改善耐蚀性, 又有较好的耐蚀稳定性。

总结二个试验周期的结果, 初步得出以下结论。

(1) 在我们所选用的合金元素中, 铬是提高钢在海水中耐蚀性最有效的合金元素; 铝、钼和硅、铜、镍以及微量添加的钛、钕对改善耐蚀性能作用不大, 锰可能是一个有害元素。

(2) 从合金元素的复合添加效果看, 以铬、钼、铝复合添加对耐蚀性能改善最为有效。其含铬量仅在1%左右, 而且钼和铝的加入量也在一般低合金结构钢通常所采用的加入量范围内。此属复合添加型低合金钢。

3. 耐海水腐蚀低合金钢化学成份的确定

为进一步合理确定新钢种的成份, 设计了三种不同含铬量的铬、钼、铝复合添加型低合金钢, 并在青岛海洋用钢试验站的圆盘旋转式全浸加速腐蚀试验机上进行腐蚀试验。钢的化学成份和试验结果列于表3。

设计的三种钢中, 钼和铝的加入量分别稍低于前二个试验周期的加入量。其所以如此, 主要是考虑钢的工艺性能和综合机械性能。钼是一个具有强烈淬透性的合金元素, 一般认为钢中只要含0.15%, 就有可能在热轧时出现脆硬性的马氏体组织, 使钢的机械性能恶化。含铝钢的缺点是冶炼困难, 同

表 2 第二周期腐蚀试验速度 (mm/yr.)

试验钢种	化 学 成 份 (%)				青 岛 海 洋 用 钢 试 验 站		浙 江 定 海 港		湛 江 港	
	C	Mn	Si	其它添加合金元素	二 年	三 年	一 年	二 年	一 年	二 年
0* (A ₃ 钢)				—	0.185	0.229	0.185	0.198	0.205	0.162
3579* (CrAl)	0.12	0.63	0.35	0.90Cr, 0.61Al	0.197	0.215	0.237	0.189	0.178	0.175
577* (CuCrAlNi)	0.14	0.56	0.39	0.91Cr, 0.58Al 0.82Ni, 0.46Cu	0.168	0.240	0.232	0.201	0.173	0.226
579* (CrMoAl)	0.13	0.57	0.35	1.29Cr, 0.38Mo 0.75Al	0.073	0.095	0.098	0.092	0.110	0.106
580* (CrAlNi)	0.14	0.57	0.60	1.04Cr, 0.84Al 0.78Ni	0.149	0.208	0.199	0.158	0.152	0.200
581* (MoAlSi)	0.15	0.57	0.75	0.41Mo, 0.71Al	0.126	0.141	0.080	0.057	0.205	0.153
582* (CuAlSi)	0.15	0.57	0.74	0.73Al, 0.45Cu	0.214	0.235	0.184	0.196	0.232	0.174
583* (NiCuSi)	0.14	0.57	0.77	0.78Ni, 0.44Cu	0.194	0.227	0.186	0.202	0.222	0.190
584* (Cr ₂ MoSi)	0.16	0.58	0.87	2.25Cr, 0.41Mo	0.072	0.150	0.084	0.061	0.200	0.153
585* (NiCuMo)	0.12	0.57	0.50	0.41Mo, 0.77Ni 0.44Cu	0.183	0.227	0.232	0.216	0.189	0.175
586* (Ni ₂ MoCu)	0.13	0.57	0.53	0.41Mo, 1.77Ni 0.45Cu	0.174	0.208	0.206	0.208	0.209	0.180
587* (NiCuMoSi)	0.15	0.57	0.78	0.41Mo, 0.78Ni 0.44Cu	0.161	0.195	0.233	0.206	0.212	0.164

时合金元素铝促使钢在受热时铁素体晶粒长大, 因而也不利于获得良好的焊接性能。含铬量设计三种水平, 主要是进一步观察铬、钼、铝复合添加型钢耐蚀性趋势。其中21-62*钢的含铬量约等于前二个周期设计的CrMoAl钢含铬量的平均值。

由表3得知, CrMoAl钢耐蚀性当含铬量从0.64%提高到1.02%时迅速提高, 但再进一步提高至1.82%时, 没有作用。

根据以上研究, 确定了本研究钢种的化学成分。因为是在低碳钢基础上合金化, 故定名为10CrMoAl钢。规定的化学成分范围量(%)如下:

C	Mn	S	P
0.07—0.12	0.30—0.60	≤0.04	≤0.04
Si	Cr	Mo	Al
0.20—0.50	0.80—1.20	0.20—0.35	0.40—0.80

表3 不同含铬量的铬钼铝钢加速腐蚀试验结果

试 验 钢 种	化学成份 (%)						加速腐蚀挂片94天 (mm/yr.)
	C	Mn	Si	Cr	Mo	Al	
0* (A ₃ 钢)				—	—	—	0.531
21-61* (Cr _{0.5} MoAl)	0.16	0.57	0.45	0.64	0.27	0.50	0.423
21-62* (Cr _{0.0} MoAl)	0.15	0.60	0.40	1.02	0.33	0.55	0.284
21-63* (Cr _{2.0} MoAl)	0.10	0.46	0.27	1.82	0.32	0.57	0.283

二、10CrMoAl钢综合性能

结合产品实物试验,对10CrMoAl钢进行了上千吨工业性试生产,同时对钢的机械、焊接和腐蚀等性能进行了全面的测试。

1. 生产工艺性能

10CrMoAl钢宜在电弧炉生产,冶炼工艺较为简单,合金元素回收率稳定。注锭时采用固体渣保护浇铸,钢锭表面良好。本钢种冷轧薄板、热轧中板、无缝钢管、型钢及锻件的生产工艺和质量检验标准,均按普通低合金钢要求

进行。板材、型钢和锻件成材率为70%以上,管材成材率在60%左右(在定尺情况下)。

2. 金相组织与机械性能

热轧状态下,钢的金相组织为铁素体+贝氏体+少量马氏体;在退火状态下均为铁素体+珠光体。马氏体组织的出现会使钢的韧性降低,但由于本钢种含碳量低,其综合机械性能仍可满足海水输水管线及各种海水冷却器的需要。

根据历年生产统计,将生产厂交货的热轧6—20mm中板保证机械性能数据列于表4。

表4 10CrMoAl 钢热轧中板保证机械性能

热轧中板规格 (mm)	屈服强度 σ_s (kg/mm ²)	抗张强度 σ_b (kg/mm ²)	常温梅氏 a_k (kg-M/cm ²)	冷 弯 (B = 2a, 180°)	延伸率 δ_5 (%)
板厚12—20 板厚6—10	≥ 33 ≥ 35	≥ 50	≥ 6	D = 3a合格	≥ 17

3. 焊接性能

哈尔滨焊接研究所和上海电焊条厂分别为本钢种研制配用“结507”铬镍铜和“海03”铬钼铜型耐海水手工焊条及埋弧焊丝,并进行了一系列焊接试验。焊接试验包括小铁研抗裂试验,手工焊、常温和低温自动焊试验等项。其中手工焊试验由上海锅炉厂结合产品加工进行。实验证明,手工焊、常温和低温自动焊均能得到较满意的接头性能。此外还测得从焊缝

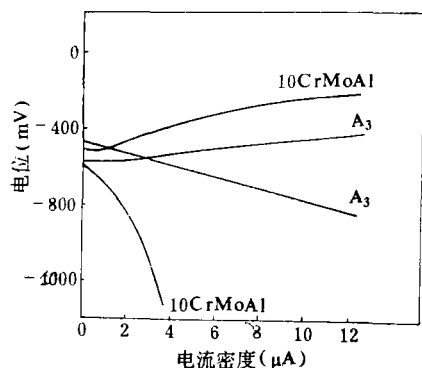
中心至热影响区的维氏硬度Hv值均在300以下,接头金相组织也均未发现有明显的缺陷。如此表明,这两种焊接材料均能适用于本钢种手工焊和自动焊,母材的抗裂性能也较好。

小铁研抗裂试验采用普通的“结507”焊条施焊,焊接规范为:试板间隙1.15mm,电流180A,电压28V,焊速0.2m/min。试样经宏观和微观检验,均未发现焊缝和热影响区产生裂纹。

4. 腐蚀性能测试

为进一步验证和测定10CrMoAl钢耐腐蚀性能,从大生产中取样,在实验室条件下先后测定了有关项目。所有测定试样(包括对比用A₃钢)均为热轧状态,表面经磨光处理。

(1) 极化曲线: 试样首先在通氧饱和的人造海水中浸泡三个月, 然后用恒电位仪进行测定, 阴极、阳极扫描速度分别为 2000, 1000mV/h, 结果见图。由图得知, 10CrMoAl 钢阴极极化曲线斜率明显大于 A₃ 钢。由此推导, 它在腐蚀过程中形成比 A₃ 钢更为致密的保护锈层, 这是其耐蚀性之所以得到改善的重要原因。



带锈试样阴极、阳极极化曲线图

(2) 线性极化阻力和“闭塞”阳极电流测定：线性极化技术与“闭塞”阳极模拟电池法是分别测定钢的全面腐蚀和局部腐蚀的电化学方法，测定结果见表 5。由表 5 得知，10CrMoAl 钢线性极化阻力 R_p 值约为 A₃ 钢的一倍，而“闭塞”阳极电流稍小于 A₃ 钢，表明具有较好的抗局部腐蚀性能。此结果与实海挂片结果相一致，进一步证实本钢种具有良好的耐海水腐蚀性能。

(3) 沸腾盐溶液与海水中的浸泡试验:
为扩大本钢种使用范围, 分别测定在不同浓度的沸腾盐溶液和常温海水中的腐蚀失重(见表5)。结果表明, 其耐蚀性比A₃钢皆有不同程度提高。说明本钢种对不同温度、不同浓度的海水、盐水及海水均有较好的适应性。

表5 10CrMoAl钢和A₃钢实验腐蚀性能测定结果比较

试 验 钢 种	线性极化 阻力测定		“闭塞”阳极电流测定			沸腾盐溶液及常温滴水浸泡腐蚀 (mm/yr.)				自然腐蚀以及在阴极保 护下的腐蚀试验			
	腐蚀电位 (mV)	线性极化阻力 R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	阴极保护 电位 (mV)	“闭塞” 阳极电流 (μA)	阳极膜生 长 情 况	沸腾盐溶液腐蚀 100小时结果			常温滴水 浸泡腐蚀 443天结 果	自然浸泡腐蚀		阴极保护下的浸泡腐蚀	
						人造海水	含盐 6 %	含盐 12 %		腐蚀电位 (mV)	失重 (g)	腐蚀电位 (mV)	失重 (g)
A3	-686	1200	-630	83	条状灰色	0.079	0.23	0.030	0.011	-701	3.50	-1028	2.10
10CrMoAl	-635	2300	-615	79	灰膜较厚	0.045	0.006	0.008	0.007	-679	1.99	-1031	1.20

注: 1. 测 R_p 前, 试样先在通空气饱和的人造海水中培养锈层336小时;

2. 测“闭塞” 阳极电流介质为30℃人造海水, 阳极面积为0.283cm², 阴极室通气率为35ml/s;

3. 盐溶液由人工配制, 常温海水浸泡腐蚀试验结果由广东省盐研究所提供;

4. 自然浸泡腐蚀与在阴极保护下浸泡腐蚀失重在常温人造海水中试验, 锌阳极与试片用导线连接, 接头用环氧涂封。

(4) 牺牲阳极保护下腐蚀失重的测定: 试样规格为 $4 \times 100 \times 150\text{mm}$, 分成二组 浸泡于人造海水中, 其中一组为自然浸泡, 另一组分别接一 $\phi 5 \times 80\text{mm}$ 的纯锌棒。浸泡 138 天后, 分别测出每一试片的腐蚀失重, 结果见表 5。结果表明, 即使在牺牲阳极保护下, 10CrMoAl 钢的失重仍然象自然浸泡那样明显地小于 A₃ 钢。由此可以推测, 如果两种腐蚀失重为同样的重量, 那末用 10CrMoAl 钢制造的设备所消耗的牺牲阳极量将比同样的碳钢设备更少一些, 或者说同样大小的牺牲阳极用在 10CrMoAl 钢设备上, 其使用寿命可以比同样的碳钢设备更长一些。

三、应用实例与结语

本钢种已于 1979 年通过冶金部鉴定并转入批量生产。几年来陆续使用的产品有海水输水管线、海水冷却器、海水闸门和制盐设备等, 其中不少已取得良好的经济效益。

大连石油七厂用本钢种制作糠荃装置海水冷却器一台, 使用五年多仅渗漏三根管子, 比碳钢管寿命提高二倍多。使用该厂的另一台“换 7”海水冷却器, 管内通海水, 壳程介质为 60℃ 瓦斯气体, 已使用六年多仍完好, 与黄铜设备的使用寿命差不多相当。

上海金山石油化工总厂热电厂使用杭州湾河口海水, 对钢铁设备腐蚀十分严重。该厂有六台发电机组, 其中四台机组的凝气器循环水

管进出管道采用本钢种制作。经三年半运转后停机检查, 发现管内壁表面良好, 腐蚀轻微。而在相同条件下使用的另外几台机组 A₃ 钢管, 仅二年半就腐蚀穿孔。

其他, 四川、山东、上海等省市的有关单位采用本钢种制作有关设备, 均获得较为满意的效果。

10CrMoAl 钢是通过 1% 左右的铬与少量的钼、铝复合添加而获得的一种耐蚀效果良好的钢种, 其耐海水腐蚀性能可比 A₃ 钢提高一倍左右, 与国外已报道的含铬量为 2% 左右的低合金钢耐蚀性能相当。本钢种成本低、生产工艺较为简单、综合机械性能和焊接性能良好, 适用于沿海工厂及船舶中的海水输水管线、海水冷却器、制盐设备等钢结构。

参 考 文 献

- [1] 玉电明宏、清水义明、松岛严, 1976。日本钢管技报 71:11—24。
- [2] Fink, F. W. and W. K. Boyd, 1970. The Corrosion of Metals in Marine Environments. Published by Bayer & Company Inc., 16—23.
- [3] Hudson, J. C. and J. F. Stanners, 1955. *Journal of the Iron and Steel Institute* 180:271—284.
- [4] Hiroki Masumo et al., 1976. Nippon Steel Technical Report Overseas, No. 8. Development and Future Trends of Weldable Seawater Corrosion-resistant Steels, pp. 1—10.

THE RESISTANCE OF 10CrMoAl LOW-ALLOY STEEL TO SEA WATER CORROSION

Zhang Mingyang, Guo Yunzeng and Deng Xingbao
(Shanghai Iron and Steel Research Institute)

Abstract

The corrosion resistance of a low-alloy steel containing about one percent chromium has been studied. Immersion tests show that the Cr-Mo-Al type low-alloy steel has very satisfactory corrosion resistance property and good stability in sea water. In comparison with A₃ carbon steel its weight loss of corrosion in seawater is about half that of the former, and its corrosion resistance is about the same with that of Cr-Mo and Cu-Cr-Al low-alloy steels containing about 2% Cr.