

南海东部海域不锈钢紧固件的腐蚀失效分析

Analysis of Corrosion Failure of Stainless Steel Fasteners in Eastern of the South China Sea

马士德^{1,2}, 李思忍¹, 周海华³, 潘菲⁴, 王洪仁², 许健平⁴, 陈仁娟⁴, 段继周^{1*}
MA Shide^{1,2}, LI Siren¹, ZHOU Haihua³, PAN Fei⁴, WANG Hongren²,
XU Jianping⁴, CHEN Renjuan⁴, DUAN Jizhou¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 中国老教授协会海洋防腐防污专业委员会, 山东青岛 266071; 3. 青岛海润华不锈钢制品有限公司, 山东青岛 266071; 4. 青岛东启机械设备有限公司, 山东青岛 266071)

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao, Shandong, 266071, China; 2. Marine Anticorrosion & Antifouling Professional Committee of China Senior Professors Association, Qingdao, Shandong, 266071, China; 3. HIAWA Hardware & Machinery Co., Ltd., Qingdao, Shandong, 266071, China; 4. Qingdao Tony Machinery & Equipment Co., Ltd., Qingdao, Shandong, 266071, China)

摘要:【目的】为配合南海东部海区的海洋环境调查, 研究该海区不锈钢紧固件发生的腐蚀现象。【方法】使用奥氏体不锈钢紧固件, 利用海洋平台钢桩和不锈钢钢缆紧固相应的调查设备, 通过一年的海试, 检查该类不锈钢紧固件的腐蚀情况。【结果】不锈钢紧固件腐蚀严重, 不同形状的材料腐蚀部位和程度不同。不锈钢的腐蚀主要表现为点蚀和隙缝腐蚀等局部腐蚀, 严重时穿孔、断裂失效。【结论】建议在海洋金属结构中尽量使用同牌号同批次的同种金属材料, 以确保材料电极电势相同, 减小宏观电池的形成; 若确实需要使用异种金属, 必须对异种材料间进行电绝缘。

关键词: 不锈钢 腐蚀 失效分析 海水

中图分类号: P755.3, X55 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2016)04-0288-06

Abstract:【Objective】To match marine environment investigation in the Eastern of the South China Sea, this article studied corrosion of stainless steel fasteners used for ocean dynamic environment monitoring system in the sea area.【Methods】Using austenite stainless steel fasteners, fastening equipment on steel pile of offshore platform and stainless steel cable, through sea trials a year, to check this type of corrosion of stainless steel fasteners.【Results】Serious corrosion effect of stainless steel fasteners was found, corrosion of materials of different shapes had different position and levels. Corrosion of stainless steels characterized by localized corrosion such as pitting and crevice corrosion, perforation and fracture failure severely.【Conclusion】To ensure the same electrode potential of the materials, and reduce the formation of the macro cell, it suggests that the grades and the batches of the same metal materials should be used in the marine metal structure; If you do need to use dissimilar metals, you must to electrical insulation between dissimilar materials.

【Conclusion】To ensure the same electrode potential of the materials, and reduce the formation of the macro cell, it suggests that the grades and the batches of the same metal materials should be used in the marine metal structure; If you do need to use dissimilar metals, you must to electrical insulation between dissimilar materials.

Key words: stainless steel, corrosion, failure analysis, seawater

收稿日期: 2016-04-10

作者简介: 马士德 (1938—), 男, 研究员, 主要从事海洋腐蚀与污损及其控制研究, E-mail: qdmashide@163.com.

* 通信作者: 段继周 (1972—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事海洋腐蚀与生物污损研究, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn.

0 引言

【研究意义】不锈钢一般是含铬量在 12% 以上的铁基合金^[1-2], 此种合金在空气中形成完整致密的氧化膜, 能很好地保护铁不被腐蚀。市售的不锈钢紧固件通常是 316L 不锈钢, 但各种商号、批号、生产厂家的质量不尽相同。在海水中, 因卤素的存在, 特别是一定浓度的氯离子, 使大多品种的不锈钢极易被腐蚀。本研究时间跨度 1 年, 纵深跨度 200 余米, 综合研究各区带不锈钢的腐蚀情况, 有显著意义。**【前人研究进展】**经多年的海洋开发应用研究发现, 氯离子对不锈钢钝化膜破坏严重, 200 系奥氏体不锈钢在海洋环境下耐蚀性较差, 应用较少, 因而其研究不常见; 300 系不锈钢中 1Cr18Ni9Ti(SUS321) 不锈钢可在充分供氧的环境中耐蚀, 常使用于流动水环境如热交换器等; 316L 不锈钢在海水中使用较多, 但由于冶炼工艺的影响, 也出现过腐蚀失效的事件^[3-6]。造成不锈钢件腐蚀失效的主要因素繁多, 包括冶炼工艺、表面处理、环境有害离子的控制及使用产生的隙缝和电偶对等^[7-8]。**【本研究切入点】**前人研究多集中在碳钢、高强度合金钢等构筑的平台钢桩的腐蚀研究上, 但是以氧化钝化膜控制的不锈钢类腐蚀机理与以氧扩散控制的钢材类腐蚀机理完全不同, 其各区带的腐蚀规律研究未见相关报道。**【拟解决的关键问题】**根据中国南海东部 X 平台海洋动力环境监测系统中不锈钢紧固件的一年腐蚀现场调查结果, 跨越海水全浸区、潮差区、飞溅区、大气区等不同腐蚀区带研究不锈钢腐蚀规律, 并结合电子扫描显微镜(FESEM)、能谱仪 EDS 初步分析其腐蚀失效的原因, 为该海域的海洋工程和浸海金属结构物的防腐提供参考。

1 材料与方法

X 平台位于中国南海东部石油开发区, 水深 200 m, 该区的平均气温为 24.7℃, 最低气温为 6.7℃, 最高气温为 34.1℃, 其余主要水文资料见表 1。根据项目需要, 利用平台结构和供电优势, 以有缆潜标的形式对该平台的海洋动力环境监测建立了一套由海底到平台的海流和温盐剖面测量的内波测量系统。该系统由多普勒单点海流计、温盐测量仪器、通讯电缆、钢缆、不锈钢紧固件、锚系等组成, 系统挂吊设备均由不锈钢紧固件固定在钢缆上。由图 1 可知, 内波测量系统需从海底到平台作业甲板安装一条垂直于海底的系留钢缆以承受风、流、浪等因

素对系统的影响, 通讯电缆和测量设备使用奥氏体不锈钢紧固件固定于系留钢缆上, 从海底起, 在 5 m 处安装 1 台 ADCP 剖面海流计, 在 5~195 m, 每隔 10 m 左右安装 1 台 CTD, 共计 20 台。使用 20 套奥氏体不锈钢紧固件, 其中 U 型螺栓夹的组成见图 2a, 钢丝绳直径 18 mm; D 型卸扣的组成见图 2b。

表 1 油田区水文气象参考资料

Table 1 Reference data of hydrometeorology in oil field

位置 Position	海流速度 Ocean current (cm/s)		海水温度 Ocean temperature (°C)	盐度 Salinity (‰)
	百年一遇 Once-in-a-century	千年一遇 Once-in-a-millennium		
表层 Surface	169.9	108.3	23.0~29.2	33.5~34.0
中层 Middle	153.1	93.2	—	—
底层 Bottom	—	—	22.9~23.9	34.0~34.5

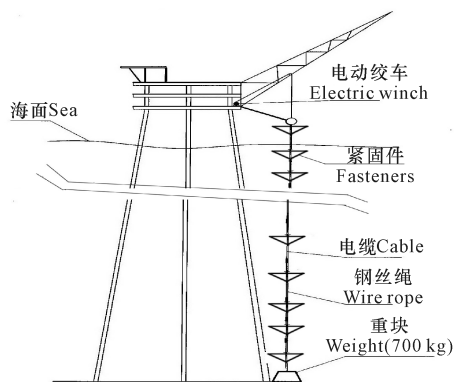


图 1 海洋动力测试系统在平台吊挂示意图

Fig. 1 Sketch map of ocean dynamic environment monitoring system hanged on platform

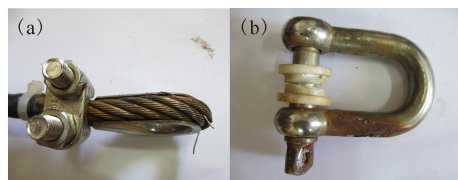


图 2 不锈钢紧固件组成

Fig. 2 Composition of stainless steel fasteners

内波测量系统于 2012 年 7 月按图 1 设置不锈钢紧固件及测量设备并下样使用, 至 2013 年 8 月从海水中取出检测。对紧固件进行外观检查并拍照取样, 选取腐蚀断裂的 U 型螺栓夹及钢丝绳, 按照通用前处理要求对断口表面进行打磨, 直至露出基材, 通过场发射电子扫描显微镜(FESEM, 蔡司 UL-TRA55)在 20 kV 加速电压下分析断口形貌, 并通过能谱仪(EDS, 牛津 MIMAX50)测定试样元素组成。

2 结果与分析

大气区和潮溅区(潮差区和飞溅区组成的干湿交替区)的钢缆绳未见局部腐蚀,有轻微红锈;全浸区钢缆绳在钢丝之间的深缝中有红色铁锈(图 2a)。

U型螺栓夹:U型栓表面出现红色锈迹;螺栓夹局部腐蚀严重,部分腐蚀断裂,根部出现大面积的蚀坑(图 3)。

D型卸扣:卸扣本体的D型环出现严重的坑蚀,卸扣表面有不同深度的蚀坑,腐蚀坑最深处达5 mm,出现坑道腐蚀的发展趋势(图 2b和图 4)。

U型螺栓夹断口 FESEM 图像见图 5,EDS 结果见图 6及表 2;钢丝绳 FESEM 图像见图 7,EDS 结果见图 8及表 3。



图 3 U型螺栓夹及组件腐蚀照片

Fig. 3 Photos of corrosion of U-bolts and components



图 4 D型卸扣腐蚀细节照片

Fig. 4 Details of corrosion of D-shackle

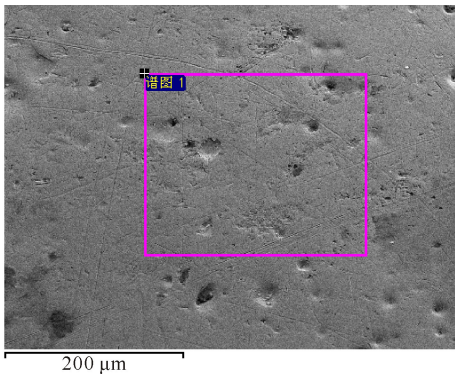


图 5 U型螺栓夹断口 FESEM 照片

Fig. 5 Photos of FESEM for fracture surface of U-bolt

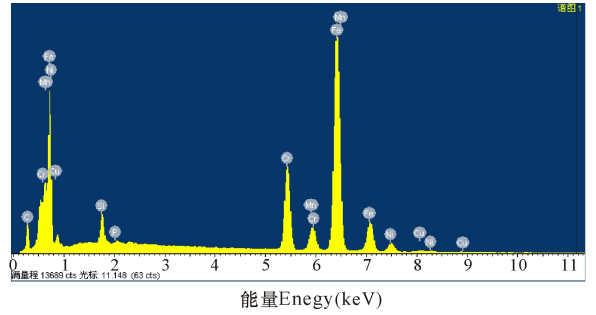


图 6 U型螺栓夹断口 EDS 谱图

Fig. 6 Spectrogram of EDS for fracture surface of U-bolt

表 2 U型螺栓夹 EDS 测试元素百分比

Table 2 Chemical composition of U-bolt by EDS

元素 Element	质量百分比 Mass percent(%)	原子百分比 Atomic percent(%)
CK	1.29	5.51
Si K	2.91	5.32
P K	0.23	0.38
Cr K	15.99	15.80
Mn K	4.01	3.75
Fe K	70.54	64.89
Ni K	4.24	3.71
Cu K	0.78	0.63
总量 Total	100.00	—

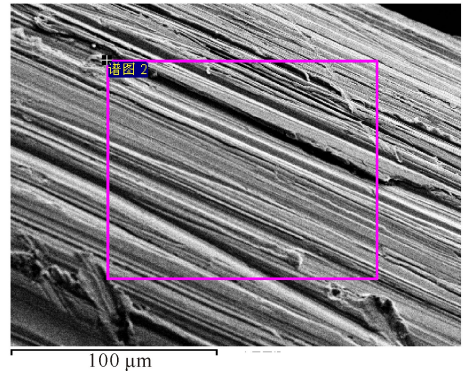


图 7 钢丝绳 FESEM 照片

Fig. 7 Photos of FESEM for surface of wire rope

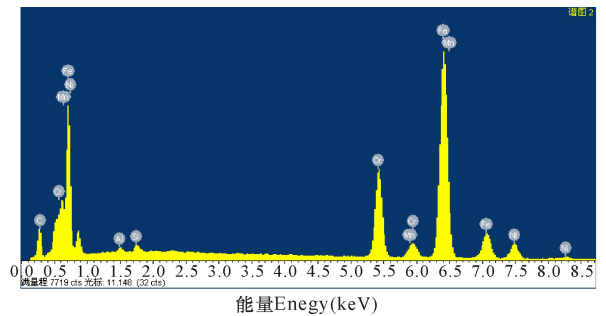


图 8 钢丝绳 EDS 谱图

Fig. 8 Spectrogram of EDS for surface of wire rope

表 3 钢丝绳 EDS 测试元素百分比

Table 3 Chemical composition of wire rope by EDS

元素 Element	质量百分比 Mass percent(%)	原子百分比 Atomic percent(%)
C K	1.53	6.59
Al K	0.51	0.98
Si K	0.74	1.37
Cr K	18.14	18.07
Mn K	1.39	1.31
Fe K	69.71	64.65
Ni K	7.99	7.05
总量 Total	100.00	—

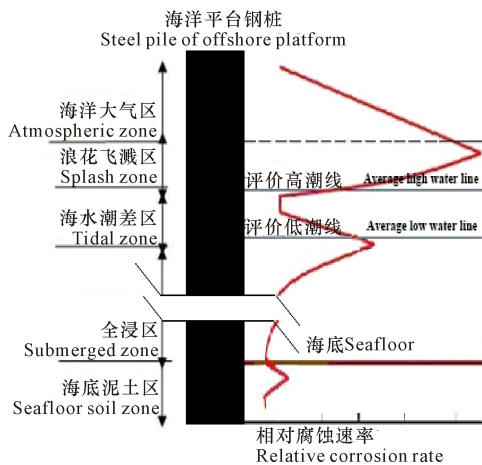


图 10 海上平台钢桩腐蚀示意图

Fig. 10 Sketch map of corrosion occurring on steel pile of offshore platform

3 讨论

3.1 大气和潮溅区腐蚀情况

按金属材料在海洋中腐蚀受控状态不同可以把海洋工程金属材料分为 4 类:其一为从氧扩散控制的钢铁类;其二为以氧化钝化膜控制的不锈钢类;其三为固有热力学稳定性金属,如钛以及钛合金类;其四为铜与铜合金等带有一定生物毒性的金属类^[5]。

不锈钢钢缆为基体的试验结构(图 9)类同于海上平台钢桩(图 10),只是柔性钢缆绳没有打进海泥中,它们可分为大气区、潮溅区及海水全浸区。腐蚀发生在全浸区,而大气和潮溅区未发现明显的锈蚀,这是因为此区有充分的氧气维持不锈钢表面的氧化膜。

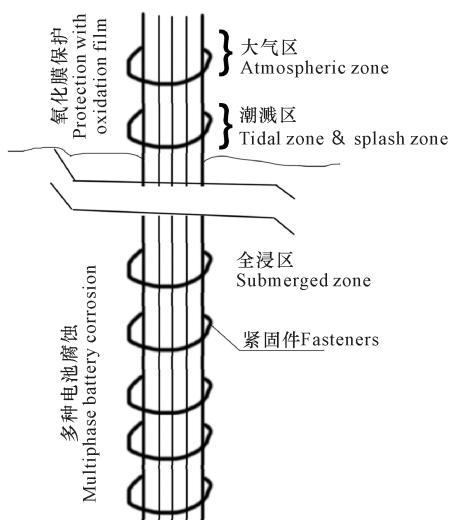


图 9 以不锈钢电缆为基体的紧固件吊挂结构示意图

Fig. 9 Sketch map of fasteners hunged on stainless steel cable

3.2 水下区腐蚀情况

水下区出现严重局部腐蚀,其中产生了宏观腐蚀电池效应,加速了不锈钢紧固件的局部腐蚀。原因可能是以下 5 点:

(1) 氧浓差电池作用^[9]

钢缆从海水表层到近 200 m 海深处,由于光照、生物^[10-11]、海水运动等环境不同,会给水下深 200 m 范围的钢缆造成各种差异电池,其中氧的浓差电池会促进钢缆的局部腐蚀。

通常近岸浅水区,风浪、潮等海水运动使这里海水中的氧达到饱和。水深 5~10 m 处海水中的氧还可以认为是饱和的,但在金属/海水界面,因污损生物阻碍海水运动和污损生物生活耗氧均会导致金属表面形成贫氧区,随着深度增加,溶解氧的含量会逐渐减小。

(2) 异种材料的电偶腐蚀^[12]

经外观检查发现,除钢丝绳外,其他水下不锈钢件普遍发生局部腐蚀。通过 FESEN 及 EDS 的分析测试结果发现,U 型螺栓夹的断面上存在大小不一的蚀坑,比标准判断,其化学元素大致符合 200 系奥氏体不锈钢;而钢丝绳化学元素大致符合 300 系奥氏体不锈钢。考虑到能谱分析仅为定性半定量的测试,加之不同商家出售的不锈钢存在各种商号、批号、生产厂家的不同,其质量未必均能准确符合标准^[13]材质要求,因此不能判定准确的材质牌号。根据多种研究资料表明,300 系奥氏体不锈钢比 200 系奥氏体不锈钢耐蚀,这两种材料在海水中组成电偶,其中,钢丝绳为阴极(300 系奥氏体不锈钢),其余为阳极(200 系奥氏体不锈钢)。它们在水中表面

积比约为5:1,故而U型螺栓夹等200系奥氏体不锈钢紧固件出现严重局部腐蚀。

(3) 应力集中产生的应力断裂腐蚀^[1,14]

图11所示的腐蚀失效紧固件直径约16 mm,断口处大部分为多组孔蚀的集中点,最后断裂处是平整的断口。因挂件本身有重量,受海水运动的作用,使应力增加并集中于一处,最终断裂时可视为应力腐蚀开裂。



图11 不锈钢紧固件断口

Fig. 11 Fracture surface of stainless steel fastener

(4) 冶炼工艺使不锈钢表面组织产生夹杂造成微观的腐蚀电池^[11]

有关深海腐蚀试验发生了不锈钢缸箱的腐蚀断裂,经对材料组织和微观形貌分析认为:冶炼时奥氏体组织中存在晶状 δ 铁素体和主要在 δ 铁素体相界析出的 σ 相及大量夹杂,由材质本身的冶炼工艺造成材料表面微观不均匀性,而微观组织的不均匀性产生的微观电池是造成局部腐蚀的原因之一。

(5) 来自平台的杂散电流^[6,15]

杂散电流腐蚀是指由海上平台直流电流产生的不定时、不定位、不定量泄露出的电流,经过紧固件,从海水介质返回到平台,对紧固件产生的腐蚀。平台进行电焊时,就可能有杂散电流产生,杂散电流没有正规的运行电路,而是寻找最佳短路导体流串,形成新的瞬间的非正规零散回路。钢缆及其不锈钢紧固件使由平台电路流串出的杂散电流可通过紧固件流出,经海水再流回平台钢桩,此种电腐蚀造成的紧固件的局部腐蚀速度远大于其他任何形式的电偶腐蚀,严重时会使直径20 mm的不锈钢棒蚀断。

4 结束语

本研究初步分析了在南海投放一年以上的海洋动力环境监测系统中的不锈钢紧固件的腐蚀情况,并讨论其腐蚀失效原因,为相同海域条件下的海洋工程及浸海金属结构物的防腐设计提供参考。研究表明,因海况恶劣,监测系统材料与结构多样,试验

监测系统纵穿200多米不同深度的海域,加之吊缆和紧固件等均和平台和监测系统电连接良好,所处的电化学环境复杂,发生局部腐蚀的原因多样,多种宏观及微观电池加之杂散电流原因并存。据此建议,在海洋金属结构中尽量使用同牌号同批次的同种金属材料,以确保材料电极电势相同,减小宏观电池的形成;若确实需要使用异种金属,必须对异种材料间进行电绝缘。

参考文献:

- [1] 冈毅民. 中国不锈钢腐蚀手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1992.
GANG Y M. China Handbook of Corrosion of Stainless Steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992.
- [2] 王正樵,吴幼林. 不锈钢[M]. 北京:化学工业出版社,1991:17-64.
WANG Z Q, WU Y L. Stainless Steel[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991:17-64.
- [3] SEDRIKS A J. 不锈钢的腐蚀[M]. 吴剑,译. 北京:机械工业出版社,1986.
SEDRIKS A J. Corrosion of Stainless Steels[M]. WU J, trans. Beijing: China Machine Press, 1986.
- [4] BERRY W E. USAEC Report[R]. BMI-1416, 1960.
- [5] 马士德. 海洋微生物与金属腐蚀关系的初步探讨[M]//1979年腐蚀与防护学术会议论文集. 北京:科学出版社,1982.
MA S D. Preliminary discussion of relations between marine micro-organisms and metals corrosion[M]// 1979 Years Corrosion and Protection Proceedings. Beijing: Science Press, 1982.
- [6] 温斯顿·里维 R. 尤利格腐蚀手册[M]. 杨武,译. 2版. 北京:化学工业出版社,2005:810.
REVIE R W. Uhlig's Corrosion Handbook[M]. YANG W, trans. 2nd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:810.
- [7] 方坦纳 M G,格林 N D. 腐蚀工程[M]. 左景尹,译. 北京:化学工业出版社,1982.
FONTANA M G, GREEN N D. Corrosion Engineering[M]. ZUO J Y, trans. Beijing: Chemical Industry Press, 1982.
- [8] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2004:288-299.
CAO C N. Natural Environment Corrosion of Chinese Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 288-299.
- [9] 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, 407.

- HUANG G Q. Corrosion of stainless steels in marine environment[J]. Corrosion & Protection, 1999, 20(9): 392-394, 407.
- [10] 马士德, 谢肖勃, 黄修明, 等. 藤壶附着对海水中金属腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(1): 74-78.
MA S D, XIE X B, HUANG X M, et al. The effect of barnacles adhesion on metal corrosion in seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1995, 15(1): 74-78.
- [11] MA S D. Effect of barnacles on local corrosion of stainless steel (1Cr18Ni9Ti)[J]. Marine Science, 1992(4): 1-2.
- [12] 朱相荣, 王相润. 金属材料的海洋腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 42-59.
ZHU X R, WANG X R. Marine Corrosion and Protection of Metal Material[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 42-59.
- [13] Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shape: ASTM A276—10[S]. USA: American Society for Testing and Materials, 2013.
- [14] 董希青, 黄彦良. 不锈钢在海洋环境中的环境敏感断裂研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(3): 189-194.
DONG X Q, HUANG Y L. Research progress for stress corrosion cracking of stainless steel under marine environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(3): 189-194.
- [15] 贝克曼 W V, 施文克 W, 普林兹 W. 阴极保护手册: 电化学保护的理论与实践[M]. 胡士信, 王向农, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 220.
BECKMAN W V, SCHWENK W, PRINZ W. Handbook of Cathodic Protection[M]. HU S X, WANG X N, trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 220.

(责任编辑: 陆 雁)

(上接第 275 页 Continue from page 275)

- [9] 郑小丽, 董宪喆, 穆丽华, 等. 走马胎中皂苷成分 AG4 对 MCF-7 肿瘤细胞增殖的影响及机制研究[J]. 中国药理学通报, 2013, 29(5): 674-679.
ZHENG X L, DONG X Z, MU L H, et al. Antiproliferation activity of triterpenoid saponins AG4 from *Ardisia gigantifolia* Stapf. on MCF-7 cells[J]. Chinese Pharmacological Bulletin, 2013, 29(5): 674-679.
- [10] 谷永杰, 穆丽华, 董宪喆, 等. 走马胎中三萜皂苷成分 H1 对 6 株肿瘤细胞增殖及对 A549 肺癌细胞凋亡及细胞周期的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(10): 130-133.
GU Y J, MU L H, DONG X Z, et al. Effect of triterpenoid saponins H1 from *Ardisia gigantifolia* on proliferation of six different tumor cell lines and apoptosis and cell cycle of A549 tumor[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(10): 130-133.
- [11] 沈诗军, 周定刚, 黎德兵. 走马胎提取液体内抗血栓作用研究[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(9): 2224-2226.
SHEN S J, ZHOU D G, LI D B. Studies on the anti-thrombosis effects of *Ardisia gigantifolia* Stapf extract in vivo[J]. Lishizhen Medicine and Material Medica Research, 2008, 19(9): 2224-2226.
- [12] 唐亚平. 中药走马胎治疗类风湿关节炎的临床观察[J]. 四川中医, 2007, 25(1): 54-55.
TANG Y P. Clinical observation on treatment of rheumatoid arthritis by *Ardisia gigantifolia* Stapf[J]. Journal of Sichuan of Traditional Chinese Medicine, 2007, 25(1): 54-55.
- [13] 陈赤, 何开家, 刘布鸣, 等. 野生与野生抚育猫爪草药材的分析比较研究[J]. 广西科学, 2008, 15(1): 70-74.
CHEN C, HE K J, LIU B M, et al. The study on the comparison between wild and cultivated *Radix ranunculus ternatus*[J]. Guangxi Sciences, 2008, 15(1): 70-74.
- [14] 戴敏, 周凌云. 走马胎多糖含量测定及其提取工艺初步研究[J]. 中国药业, 2014, 23(19): 47-49.
DAI M, ZHOU L Y. Content determination of polysaccharide in *Ardisia gigantifolia* Stapf and preliminary study on its extraction process[J]. China Pharmaceuticals, 2014, 23(19): 47-49.

(责任编辑: 尹 闯)