

锈层对船体钢耐腐蚀性能影响研究

田志强, 王崇碧, 孔小东, 王源升

(海军工程大学理学院, 武汉 430033)

摘要: 选择5种不同类型的船体钢,在3%(质量分数)NaCl溶液中浸泡1 a,用金相显微镜观察内、外锈层形貌特征和腐蚀形貌,分析锈层下钢的腐蚀特征;记录自腐蚀电位(OCP)的变化,评价锈层对腐蚀倾向性的影响;利用电子探针(EMPA)分析锈层的形貌和内锈层元素分布;通过计算质量损失得到钢的平均腐蚀速率。结果表明,外锈层对钢腐蚀的影响较小;内锈层的缺陷与钢腐蚀形貌中的腐蚀坑对应;当钢中的Ni和Cr元素含量较高时,由于Cr元素在其内锈层和基体交界面富集,其平均腐蚀速率最小。

关键词: 船体钢;锈层;腐蚀形貌

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)03-0066-05

Effect of Rust Layer on Corrosion Resistance of Hull Steel

TIAN Zhi-qiang, WANG Chong-bi, KONG Xiao-dong, WANG Yuan-sheng

(Navy University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: Five different types of hull steel were immersed in 3%NaCl solution for one year; the morphologies of inner and outer rust layers and the corrosion morphologies were obtained by metallographic microscope; and the corrosion characteristics of steel under rust layer were analyzed. The change in corrosion potential (OCP) were recorded for evaluation of influence of rust layer on corrosion tendency; the rust layer morphology and element distribution in inner layers were analyzed by means of electron probe micro-analyzer (EMPA). Average corrosion rate of steels was got by weight loss calculation. The results showed that outer rust layers have little influence on steels corrosion; the corrosion pits seen from steels corrosion morphology corresponds to defects in the inner rust layers; minimum of average corrosion rate is caused by the enrichment of Cr element in the inner rust layer and matrix cross-interface when steel has higher Ni and Cr content.

Key words: hull steel; rust layer; corrosion morphology

船体钢的性能是开展船舶结构设计和制订舰船制造工艺的基础,船体钢耐蚀性能的优劣是选用船体钢的重要依据。在恶劣的海洋环境下,船体钢很

容易发生腐蚀,会严重影响整体性能,带来船体强度下降、局部腐蚀破损、航行速度下降等后果^[1]。锈层下的腐蚀过程十分复杂,普通碳钢、耐候钢等锈层形

收稿日期: 2012-03-07

作者简介: 田志强(1984—),男,湖北黄冈人,博士研究生,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

成机理以及锈层对材料腐蚀影响的机理已经被广泛研究^[2-6]。针对锈层对船体钢腐蚀影响的系统比较和分析较少,锈层及其中的合金元素对腐蚀的影响尚不完全清楚,一方面锈层能有效地阻滞氧进入金属表面,另一方面锈层也能加速金属的腐蚀^[7]。文中选取5种适用于不同用途舰船的船体钢材料,通过对其腐蚀锈层由外至内的形貌和成分分析,结合自腐蚀电位监测和质量损失计算,研究锈层对船体钢

腐蚀的影响,获取锈层和船体钢腐蚀的关系并比较5种船体钢的腐蚀规律和腐蚀特性,为合理改进船体钢性能和船体钢材料的选用等提供依据。

1 试验材料与方法

取5种不同用途舰船船体钢材料(编号分别为a,b,c,d,e)进行试验,5种材料的主要成分见表1。

表1 5种船用结构钢组成及质量分数

Table 1 The main composition and mass fraction of five hull steels

编号	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Ti	Fe
a	0.12~0.17	0.3~0.6	1.25~1.60	—	—	—	0.03~0.09	—	0.07~0.15	基体
b	<0.12	0.8~1.1	0.5~0.8	0.5~0.8	0.6~0.9	—	—	0.4~0.6	—	基体
c	0.09~0.14	0.17~0.37	0.3~0.6	2.6~3.0	0.9~1.2	0.20~0.27	0.04~0.10	—	—	基体
d	<0.14	0.17~0.7	<1.2	0.9~1.4	0.4~0.8	<0.2	<0.1	—	—	基体
e	<0.21	0.10~0.35	0.60~1.00	—	—	—	—	—	—	基体

材料经线切割制成合适大小的3组平行试样,除工作面外试样四周用环氧树脂进行封装,暴露的工作面经过水砂纸逐级打磨至1500#,丙酮除油,蒸馏水清洗,冷风吹干后称量并浸泡于实验室试验箱内。浸泡液为5 L质量分数(后同)为3%的NaCl溶液,每星期换1次水,浸泡周期为1 a。用CS350电化学工作站对浸泡初期的电腐蚀电位进行监测,之后每月测量1次。浸泡结束后,由外至内逐步清除锈层并用体式显微镜拍摄锈层形貌、用电子探针(EMPA)对内锈层进行鉴定和分析,锈层完全清洗之后再称量。

2 结果与分析

2.1 外锈层形貌

图1为浸泡1 a后5种钢的外锈层形貌。从表面看,外锈层都表现为黄褐色或棕黄色,疏松多孔,用清洁毛刷轻拭即易脱落。这主要是因为碳钢在3% NaCl溶液中腐蚀的外锈层成分基本相同,均由 α -FeOOH, γ -FeOOH和FeO组成;内锈层一般表现为黑褐色,主要成分为Fe₃O₄等氧化物,与金属基体附着良好,通常需要以小刀等轻刮获得^[8]。a,b,c,d钢的外锈层疏松多孔,但是均匀附着于材料表面;e

钢的外锈层则已经出现部分剥落和分层现象,这说明e钢的外锈层附着力比较差,不容易在材料表面堆积。

2.2 内锈层形貌

图2为5种钢的内锈层形貌。可以看出,a钢内锈层表面有裂纹,而且裂纹周围有黄色铁锈附着;b钢内锈层有明显的分层现象,破损部分周围有黄色铁锈,上下两层之间有间隙;c钢内锈层则有明显的穿透孔,穿透孔周围同样有黄色铁锈;d,e钢内锈层覆盖均比较均匀。

2.3 无锈层形貌

图3为用标准液清洗去除锈层后的金属表面形貌。每种钢表面均有明显的腐蚀坑,c钢表面最为粗糙,腐蚀坑分布较多且较深;b钢表面腐蚀坑面积较大,单数量较少;a,d钢表面相对平整;e钢表面则分布着大量豌豆状圆形腐蚀坑。

2.4 内锈层元素分布

将去除外锈层之后的钢样进行热镶嵌,用电子探针沿金属腐蚀发展方向进行面扫描,得到的内锈层元素分布情况如图4所示。由扫描结果可以看出,a,e钢中的锈层中包含Ca,Ti,Si等元素,a钢中的

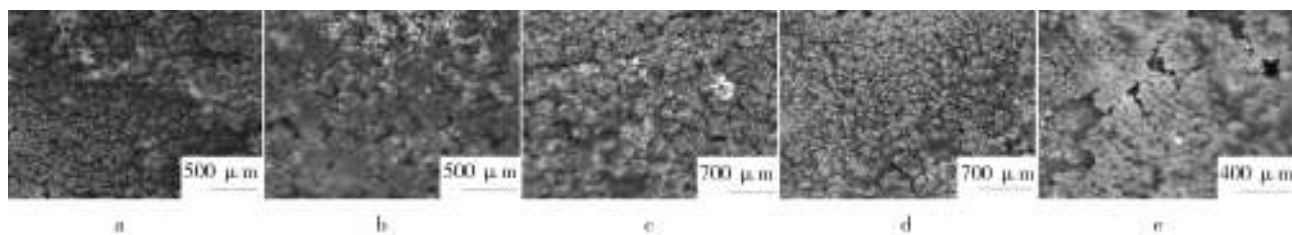


图1 5种钢的外锈层形貌

Fig. 1 Morphologies of outer layer of five steels

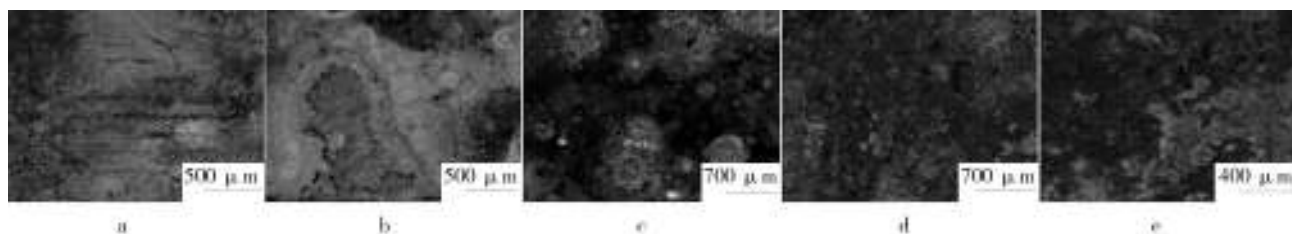


图2 5种钢的内锈层形貌

Fig. 2 Morphologies of inner layer of five steels

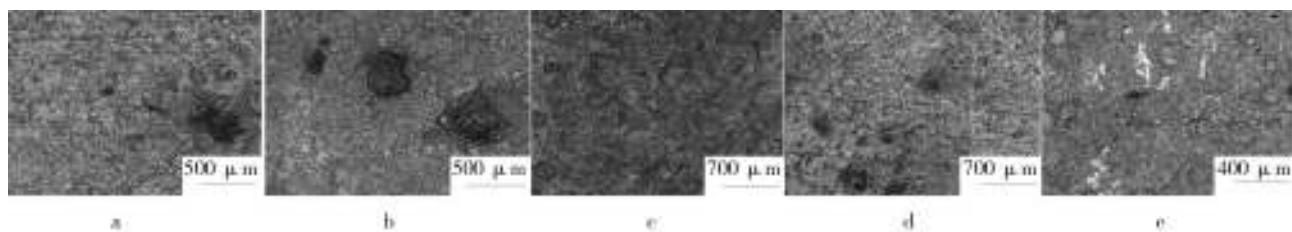


图3 5种钢的腐蚀形貌

Fig. 3 Corrosion morphologies of five steels

Ca, Ti元素各自以难溶夹杂物的形式留在锈层中, e钢中Si和Ca以复合物的形式分布于内锈层的表层和底部; a, b, e钢锈层中可检测到Cl元素, a钢中的Cl元素均匀分布在锈层中, 而b, e钢锈层中的Cl元素则分布于锈层和基体的交界处。b, c, d钢内锈层中均可检测到Cr元素的分布, c钢中Cr元素分布于锈层与裂纹和基体的交界处。

2.5 自腐蚀电位检测和质量损失

在试验过程中, 对浸泡试样的自腐蚀电位进行检测。浸泡过程中试样自腐蚀电位变化如图5所示。从图5a可以看出, 在浸泡初期, 每种钢的自腐蚀电位均有一定幅度负移, 300 s后, 除a钢外其它钢样表面电位变化趋于平缓。图5b为5种钢分别在浸泡初期、0.5 a后、1 a后检测到的自腐蚀电位变化。a,

b, d钢随着浸泡时间的延长, 自腐蚀电位正移; c, e钢的自腐蚀电位则持续负移至第6个月才逐渐正移, 且所有的钢在浸泡1 a后其自腐蚀电位均比浸泡初期正, 幅度分别为75, 110, 83, 66, 51 mV。

浸泡1 a后, 将试样取下, 清理锈层后再次称量, 将质量损失量通过公式^[9]转化为深度指标后得到各自的平均腐蚀速率, 结果如图6所示, 腐蚀速率的关系为a>b>e>d>c, a和b钢, d和e钢的腐蚀速率相近, c的腐蚀速率和其他4种钢有数量级的差别。

从浸泡1 a后船体外锈层形貌看, a, b, c, d钢外锈层均匀致密, 附着力较好, e钢外锈层有明显的脱落。自腐蚀电位与钢的腐蚀倾向性有关, 从自腐蚀电位检测结果看, 锈层的覆盖使钢的腐蚀倾向性减小。从平均腐蚀速率来看, e钢的腐蚀速率比a, b, c钢小, 这说明外锈层的存在对腐蚀影响较小, 锈层

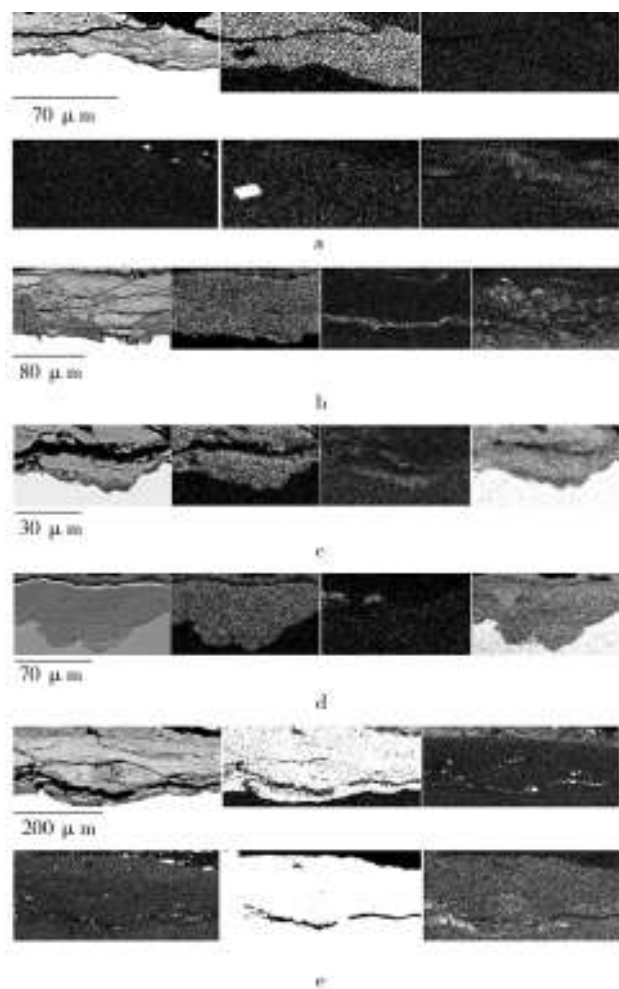


图4 5种钢内锈层的电子探针分析

Fig. 4 EMPA analysis of inner layer of five steels

对腐蚀速率影响主要由内锈层决定。

从内锈层形貌看,a钢的内锈层出现裂纹,b钢的内锈层局部的剥落并可以看到分层,c钢的内锈层则出现穿孔渗透,d和e钢的内锈层分布较均匀。去除内锈层后发现,裂纹、穿孔、剥落等缺陷都对应着金属表面的腐蚀坑,其中c钢的腐蚀坑最深,其表面更加粗糙。内锈层缺陷将会使侵蚀性离子和氧等向金属表面局部扩散变得容易,是造成腐蚀坑的原因。

内锈层中元素的分布可以反应锈层的性质。a,b,e钢内锈层中可以明显地探测到Cl元素,这表明着3种钢的内锈层对Cl⁻的侵蚀抗力较弱,而Cl⁻侵蚀是造成金属腐蚀的重要原因。a和e钢的内锈层中均包含难溶的夹杂及其化合物,相对a钢而言,e钢中的难溶夹杂分布于锈层与金属接触的界面,这可能阻滞腐蚀使e钢的腐蚀速率较小。b,c,d钢成分中都含有一

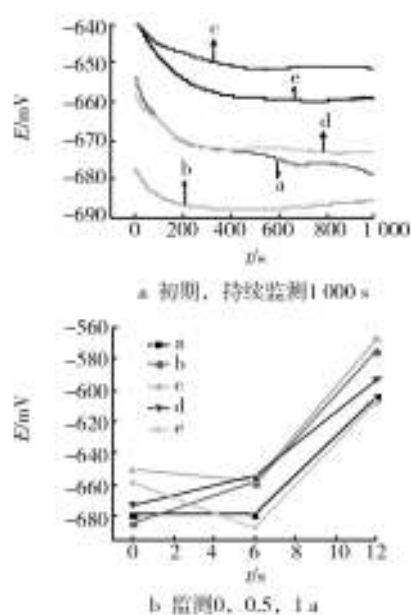


图5 浸泡过程中5种钢不同时期的自腐蚀电位

Fig. 5 OCP of five steels immersed in different stage

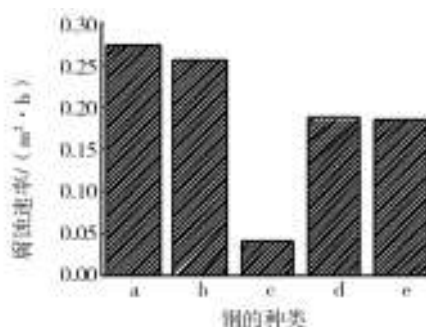


图6 5种钢的平均腐蚀速率

Fig. 6 Average corrosion rate of the five steels

定的Cr元素,在内锈层中也能发现Cr的分布,但是只有c钢中的Cr在锈层和金属界面富集。Cr是一种良好的耐腐蚀合金元素,Cr在c钢金属表面的富集,会明显加速腐蚀产物向着热力学稳定的方向发展,能有效阻滞Cl⁻等向基体表面渗透,从而抑制腐蚀的发展^[10],为c钢的腐蚀速率最小,和其他4种钢有数量级的差别。Cr元素的分布会使基体表面钝化,随着浸泡时间的延长,钝化的部位容易发生点蚀,这是c钢表面腐蚀坑最深的原因。研究表明,在长期浸泡条件下,Cr元素可能恶化钢的耐蚀性。

3 结论

1) 锈层对5种船体钢各自腐蚀均有一定的阻滞

作用,浸泡1 a的船体钢外锈层对腐蚀影响较小,Cr元素在内锈层和基体交界面的富集是决定腐蚀速率的主要因素。

2) 内锈层的缺陷使锈层对船体钢基体的保护效果变差,缺陷部位对应着基体上的腐蚀坑。其中,c钢的最大腐蚀深度较大,但腐蚀速率最小。

参考文献:

- [1] 张承忠. 金属的腐蚀与保护[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000.
- [2] MELCHERS R E, JEFFREY R. Early Corrosion of Mild Steel in Seawater[J]. Corrosion Science, 2005, 47 (7): 1678—1693.
- [3] 徐龙娇,董超芳,肖葵,等. Cl⁻作用下碳钢和耐候钢大气初期腐蚀的 Kelvin 探针研究[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(5): 581—588.
- [4] 张全成,王建军,吴建生,等. 锈层离子选择性对耐候钢抗海洋性大气腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2001, 37 (2): 193—196.
- [5] 王建民,陈学群,李国民,等. 两类船用低合金钢耐点蚀性能的比较[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25 (6): 356—360.
- [6] 邹妍,王佳,郑莹莹. 锈层下碳钢的腐蚀电化学行为特征[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2361—2368.
- [7] PINEAU S, SABOT R, QUILLET L. Formation of the Fe (II - III) hydroxysulphate Green Rust during Marine Corrosion of Steel Associated to Molecular Detection of Dissimilatory Sulphite-reductase[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 1099—1111.
- [8] 张全成,吴建生,陈家光,等. 暴露1年的耐大气腐蚀用钢表面锈层分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21 (5): 297—300.
- [9] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [10] 王建军,郭小丹,郑文龙,等. 海洋大气暴露3年的碳钢与耐候钢表面锈层分析[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23 (7): 288—291.

(上接第51页)

- 研究[J]. 计算机集成制造系统, 2005, 11 (10): 1491—1495.
- [4] 刘祥华,张作刚. 基于灰色系统理论的小样本飞机航材消耗预测[J]. 统计与决策, 2007(11): 39—41.
 - [5] 贾占强,梁玉英. 灰色 GM(1,1)模型在电子装备寿命预测中的应用[J]. 火力与指挥控制, 2008, 33(11): 134—136.

- [6] 李建民. 基于灰色理论的舰船装备剩余寿命预测模型[J]. 舰船电子工程, 2009, 29(3): 99—101.
- [7] 杨云川,王新颖,张旭波. 引入修正因子的研究生招生等维新息预测模型[J]. 辽宁科技大学学报, 2010, 33(3): 285—288.
- [8] 王永刚,吕学梅. 民航事故征候的关联度分析和灰色模型预测[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(6): 127—130.

(上接第58页)

该系统的跟踪误差为 $\pm 0.5^\circ$, 具有良好的跟踪精度。

3 结论

文中介绍的太阳跟踪系统结构简单、能实现对太阳的全天候自动跟踪。该跟踪装置以视日运动轨迹为模型,利用PLC控制步进电机进行驱动,使成本大幅度降低,具有较好的太阳相对位置测量精度和

太阳自动跟踪速度。该装置已成功应用于自然环境加速试验中,并且获得了国家发明专利授权。

参考文献:

- [1] 林晓钢,高潮,郭永彩,等. 自然环境加速实验装置中自动太阳跟踪方法[J]. 重庆大学学报, 2002, 26(5): 115—117.
- [2] 杨晓然,李迪凡,周学斌,等. 一种大气环境综合自然加速试验系统:中国, 101718676 A[P]. 2010-06-02.