

浸水率对低合金钢海水腐蚀行为的影响

王奎^{1,2}, 张慧霞², 郭为民², 傅宇东¹

(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001;

2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 青岛 266101)

摘要: 目的 计算不同浸水率试样的平均腐蚀速率, 并与全浸条件下的腐蚀行为进行对比研究。方法 采用电化学测量技术, 测量不同干湿循环后试样在海水中的开路电位、极化电阻和电化学交流阻抗, 分析不同浸水率对低合金钢电化学性能的影响。利用三维视频显微镜观察不同浸水率试样的腐蚀形貌, 采用X射线分析仪分析锈层组成。结果 干湿交替条件下低合金钢的腐蚀速率比全浸条件下增大1个数量级, 自腐蚀电位正移150 mV左右, 极化电阻增大2个数量级; 且随着浸水率增大, 腐蚀速率减小, 自腐蚀电位无明显变化, 试验初期电阻增大, 但是试验后期无明显变化。结论 观察腐蚀形貌和锈层组成, 全浸条件下以FeOOH为主, 干湿交替条件下出现较多的Fe₃O₄。

关键词: 低合金钢; 腐蚀; 浸水率; 天然海水

DOI:10.7643/issn.1672-9242.2014.03.004

中图分类号: TG174.43 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)03-0014-06

Research on Corrosion Behavior of Low Alloy Steel Under the Natural Seawater Wet-Dry Alternate Condition

WANG Kui^{1,2}, ZHANG Hui-xia², GUO Wei-min¹, FU Yu-dong²

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory,
Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: **Objective** To calculate the average corrosion rate of samples with different wet-dry ratios, and to compare with the corrosion behavior under full immersion condition. **Methods** Open circuit potential, polarization resistance and electrochemical impedance of the samples in seawater were measured after various wet-dry cycles using electrochemical measurement method, and the effects of wet-dry ratio on the electrochemical properties of low alloy steel were analyzed. 3-D video microscopy was used to observe the corrosion morphology of samples with different wet-dry ratios, and X-Ray Diffraction was applied to analyze the composition of the rust-layer. **Results** The results showed that the corrosion rate of low

收稿日期: 2014-03-22; 修订日期: 2014-04-09

Received: 2014-03-22; Revised: 2014-04-09

作者简介: 王奎(1991—), 男, 河南鹤壁人, 硕士研究生, 主要研究方向为钛合金应力腐蚀性能。

Biography: WANG Kui(1991—), Male, from Hebi, Henan, Master graduate student, Research focus: titanium alloy stress corrosion performance.

alloy steel was increased by an order of magnitude, the free corrosion potential had a positive shift of 150 mV, and the polarization resistance was increased by two orders of magnitude under the wet-dry alternating condition comparing with that under full immersion in seawater. With the increase of the wet-dry ratio, the corrosion rate declined, and the free corrosion potential had no obvious change. Moreover, the polarization resistance increased at the early test stage, while there was no obvious change at the later stage. **Conclusion** Observation of corrosion morphology and rust-layer composition showed that the corrosion products under full immersion condition were mainly composed of FeOOH, while the amount of Fe₃O₄ was higher under dry-wet alternating condition.

KEY WORDS: low alloy steel; corrosion; wet-dry ratio; natural seawater

在苛刻海洋环境下服役的船舶、码头等都会遭受不同程度的腐蚀,导致其强度、性能受到影响,维修次数及成本增加,而潮汐造成的海水潮差对船体、海洋工程设备等造成的腐蚀尤其严重。广泛应用于船舶、海上平台及海洋工程设备的结构材料以低合金钢为主,因此研究低合金钢在模拟潮差环境中的腐蚀行为对于海洋工程结构设计和选材具有非常重要的意义。

因为实海暴露试验方法具有环境条件真实、操作简单、结果可靠等优点,是目前低合金钢腐蚀性能研究最常用的方法之一。由于该方法试验周期长、结果重现性差、环境不可控,无法对材料进行快速评价,制约了新材料的研发,因此通过开展实验室模拟加速试验方法的研究成为材料研究人员关注的热点。研究人员通过在实验室进行干湿交替来模拟材料服役工况,开展了大量材料模拟加速试验条件下的腐蚀研究和性能评价。文献[1—2]中报道,通过周期性地将海水滴加在试样上进行侵蚀来模拟飞溅

条件腐蚀。Ch. Thee, Long Tao^[3—4]等则是将试样置于一个恒温恒湿箱中,手动使试样表面周期性地覆有一层腐蚀溶液,来模拟、研究沿海大气环境下干湿循环条件对气候钢的腐蚀行为。Shin-ichi Komazaki, Kazuya Kobayashi^[5]等通过手动进行干湿交替试验,研究了在一定浸水率下含氯离子的溶液中服役的汽车弹簧钢对环境氢脆的敏感性。到目前为止,国内外关于模拟海水潮差时,不同浸水率条件下低合金钢腐蚀行为的研究比较欠缺。笔者主要研究了海洋环境中不同浸水率对低合金钢阳极过程^[6]、锈层成分以及质量损失法表征腐蚀速率的变化的影响。

1 试验

1.1 材料

试样材料为镍铬低合金钢,其化学成分见表 1。

表 1 试验用钢的化学成分
Table 1 Chemical composition of the test steel

	%									
化学成分	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	V	Fe
质量分数	0.06	0.17	0.30	0.010	0.015	2.5	0.90	0.20	0.04	余量

试样尺寸为 50 mm×50 mm×3 mm,试样边缘处打 ϕ 2.5 mm 的孔。在试样表面用水磨砂纸打磨至 800[#],经丙酮除油,无水乙醇清洗后,用 60 ℃ 恒温箱烘干,在干燥器中放置 24 h 后称量。连接铜导线以便于电化学测试,试样背面和铜导线连接处用环氧腻子密封,室温下固化 24 h 备用。

1.2 方法

按照浸水率 10%,30%,50%,70% 和 100% 设

计干湿交替浸泡实验,每个干湿交替周期为 24 h。试样在试验前用电子天平称量,质量精确到 0.0001 g。每经 1 次干湿交替周期后,测量试样的开路电位、极化电阻和电化学阻抗。

电化学测试采用传统三电极体系^[7],参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂铌丝,工作电极为被测腐蚀试样。当被测试样的开路电位稳定后,进行电化学阻抗测试,测量频率范围为 10 kHz ~ 10 mHz,交流激励信号幅值为 10 mV。线性极化测

量的扫描速度为 0.1667 mV/s 。

试样结束后,用数码相机记录其腐蚀形貌。采用 D8 advance X 射线衍射仪对试样进行产物分析,靶材使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 靶,光管电压为 40 kV ,电流为 40 mA 。

采用 GB 6384—86 指定的酸洗液在室温下对腐蚀试样除锈,并依次用自来水、去离子水清洗,然后无水乙醇脱水,用 60°C 恒温箱烘干,在干燥器中放置 24 h 后称量,并计算平均腐蚀速率。

2 结果和分析

2.1 自腐蚀电位

不同浸水率条件下,低合金钢在海水中的自腐蚀电位随时间的变化曲线如图 1 所示。经观察得知,低合金钢在海水中的自腐蚀电位均随着循环周期增加正移。这是由于随着干湿循环的进行,试样表面锈层致密度、厚度增加,起到了一定的阻挡作用,使受氧扩散控制的低合金钢表面的氧供应减少。试验后期,相同循环周期内,浸水率较小则试样自腐蚀电位较正,是由于浸水率较小的试样处于氧充分环境的时间相对较长,所形成的锈层更加致密或厚

度较大。干湿循环过程中,试样一直经历着表面锈层不断脱落-生成-脱落的循环,造成自腐蚀电位在测试阶段不断起伏变化。总之,与干湿交替条件下的试样相对,全浸条件下的试样自腐蚀电位较负,这表明干湿交替条件更加苛刻。

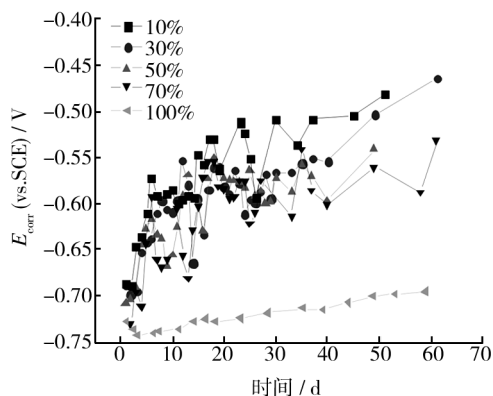


图 1 自腐蚀电位随时间的变化曲线

Fig. 1 The $E_{\text{corr}}-t$ curves

2.2 极化电阻

低合金钢在海水中的阳极线性极化曲线如图 2 所示^[8]。观察可知,就同一钢在同一干湿循环条件下不同时间的变化趋势来看,随着浸泡时间的延长,

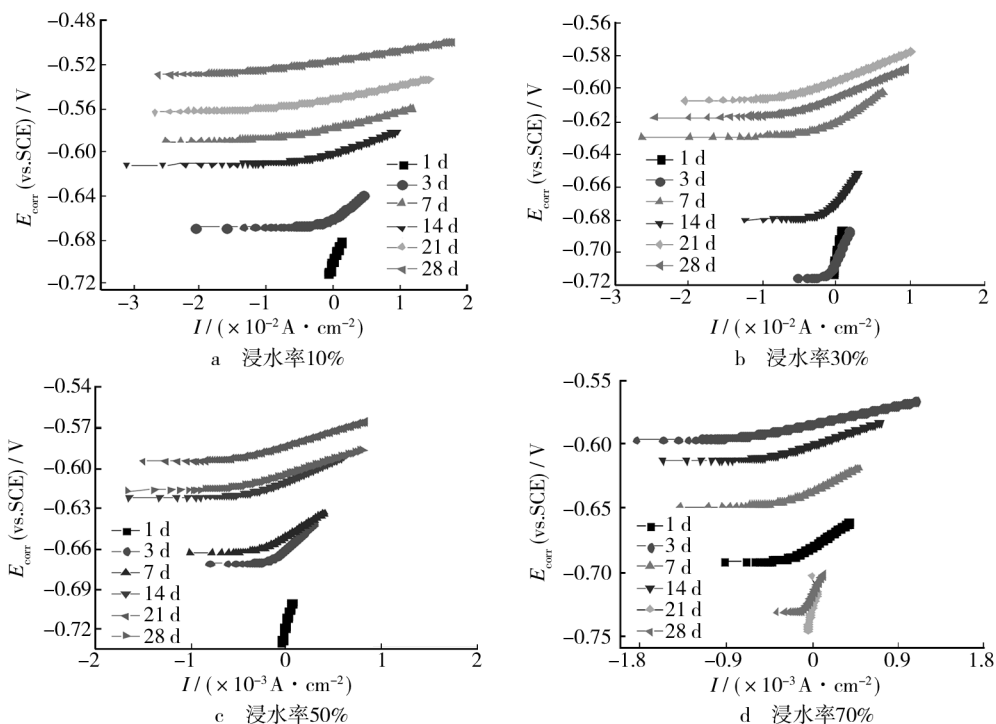


图 2 低合金钢在海水中的阳极极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of low alloy steel in seawater

作为阳极的低合金钢的腐蚀电位整体趋势在向正方向移动,腐蚀倾向趋于降低。这与自腐蚀电位的监测结果一致,如图 1 所示。对于极化率 P ,由 $P = dE/dI$ 知,腐蚀初期 P 值较大,电流密度随电极电位的正移增大较慢,阳极过程缓慢,随着干湿循环的次数增加,极化阻抗迅速降低,腐蚀速率增加。

不同浸水率条件下低合金钢在海水中的极化电阻如图 3 所示。可以看出,随着干湿循环次数的增加,腐蚀试验时间的延长,低合金钢在海水中的极化

电阻在前几天迅速减小,1 周后逐渐稳定。在循环时间小于 1 周时,浸水率为 70% 的极化电阻最大,50% 次之,30% 的极化电阻最小。这表明浸水率较大的试样锈层阻挡能力相对较强,但是相差不大,而且随着循环次数的增加和试验时间的延长,3 种浸水率的试样极化电阻趋于一致。

2.3 电化学阻抗

不同浸水率条件下低合金钢在海水中的电化学阻抗图谱如图 4 所示^[9-11],经观察得知,经过 1 次干湿循环后,浸水率较大的试样阻抗值较大,这与图 3 极化电阻的变化趋势一致。此外,从观察图 5 可判断,随着干湿循环次数的增加和试验时间的延长,浸水率较小的试样锈层电阻较大。这是因为浸水率小的试样其锈层相对致密,但 4 种浸水率的试样阻抗值趋于相同。这是由于随着锈层的增厚,对于受氧扩散控制的低合金钢试样,氧扩散至试样表面的速度与锈层致密度和厚度相关,而 4 种浸水率的试样在经过长时间干湿循环后,虽然浸水率较小的试样锈层电阻相对较大,但是此时极化电阻主要由氧传质的阻力构成,锈层电阻远小于传质电阻。

图 3 低合金钢在海水中的极化电阻
Fig. 3 R_p of low alloy steel in seawater

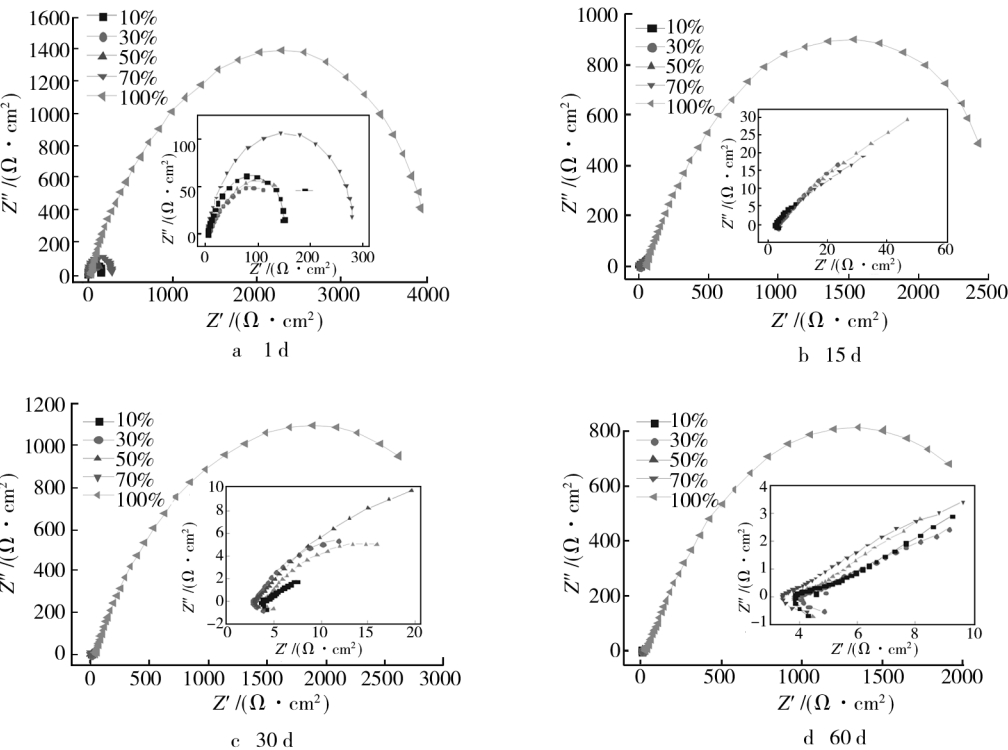
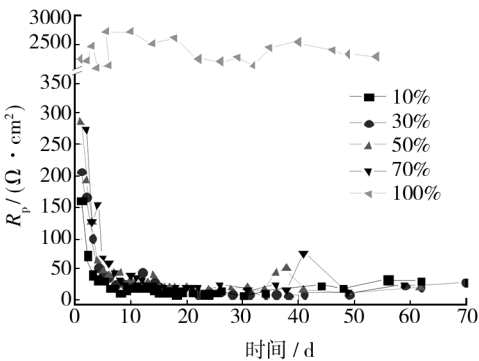


图 4 阻抗谱的 Nyquist 图
Fig. 4 Nyquist diagrams of impedance spectra

2.4 腐蚀产物及质量损失分析

1) 腐蚀形貌。不同浸水率条件下低合金钢在海水中的腐蚀形貌外观如图 5 所示,通过观察得知,在经过 2 个月的干湿交替海水腐蚀试验后,低合金钢锈层以红锈(主要成分 Fe_2O_3) 和黑锈(主要成分 Fe_3O_4) 为主。其中黑锈较为致密,更靠近钢基体。随着浸水率的增大,3 组锈层外观黑锈所占的比例变大,到全浸后的锈层则基本全为红锈。也就是随着浸水率的增加,锈蚀程度先增加,后减小,全浸情况下低合金钢的腐蚀程度最轻。就铁锈而言,与裸钢相比,腐蚀一段时间后钢的体积产生一定变化,锈层与基体之间的应力也随着腐蚀程度的加深而变大,这使得本来塑性较差的铁锈更容易产生裂纹,从而解释了图 5 中锈层的致密程度与红锈所占比例先随浸水率减小,后增大的一致关系^[11]。

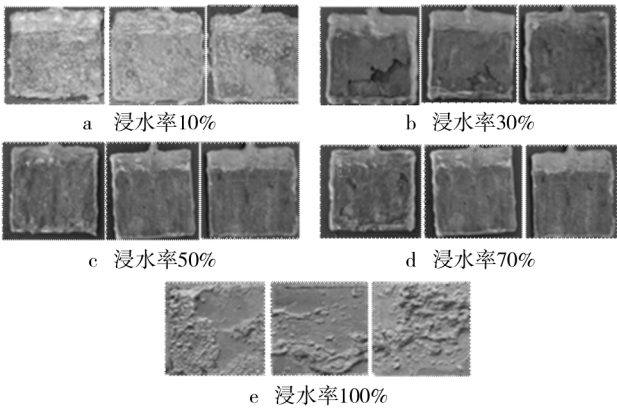


图 5 低合金钢在海水中的腐蚀形貌外观
Fig. 5 The corrosion morphology of low alloy steel in seawater

2) 锈层组成。不同浸水率条件下低合金钢在海水中的 XRD 图谱如图 6 所示,可以看出,不同的浸水率条件下,低合金钢的锈层组成相同,可见浸水率不会改变低合金钢在海水中的锈层组成。观察图谱发现,在 2θ 角度大于 40° 的峰中,只有 10% 和 70% 这两个浸水率在两端的强度较大,峰较明显。如 42° 处的 Fe_2O_3 峰,反映出在 10% 和 70% 这两个浸水率中红锈较 30% 和 50% 浸水率中为明显。

3) 腐蚀质量损失。计算 5 种浸水率试样的腐蚀质量损失及平均腐蚀速率^[12-14],结果见表 2。比较不同浸水率试样的腐蚀速率,结果发现,随着浸水率的增加,腐蚀速率先增大后减小。这表明,浸水率在 30% 附近时,试样腐蚀程度最大。

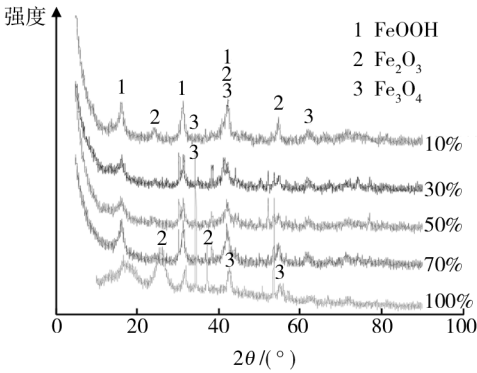


图 6 试样钢 XRD 分析图谱
Fig. 6 XRD pattern of corrosion rust after corrosion test

这是因为在浸水率较小的时候,锈层较为致密,在同样深度的锈层中,对于氧的侵入阻挡效率会更高一些,所以较低浸水率下的腐蚀速率较慢。当浸水率较大的时候,试样腐蚀程度也会减小,这是由于浸水率较大的时候氧气的补给会受到影响,而且锈层较厚也会阻止氧气的侵入,阻止了阴极反应。

表 2 腐蚀质量损失及平均腐蚀速率
Table 2 Corrosion weight loss and the average corrosion rate

浸水率/%	初始质量/g	最终质量/g	质量损失/g	腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
10	48.3481	48.202	0.1461	0.1031
30	47.5408	47.072	0.468	0.3627
50	43.2269	42.838	0.3880	0.3007
70	48.6829	48.267	0.3610	0.2798
100	45.5205	45.4305	0.09	0.07

3 结论

- 1) 干湿交替条件下低合金钢的腐蚀速率比全浸条件下增大 1 个数量级,自腐蚀电位正移 150 mV 左右,极化电阻减小 2 个数量级。
- 2) 随着浸水率的增加,腐蚀速率先增大后减小,在 30% 左右达到最大。
- 3) 自腐蚀电位对浸水率并不敏感,试验初期电阻较大,但是试验后期无明显差别。
- 4) 观察腐蚀形貌和锈层组成,全浸条件下以 FeOOH 为主,干湿交替条件下出现较多的 Fe_3O_4 ,4 种浸水率的试样无明显差别。

参考文献:

- [1] 刘建国,李言涛,侯保荣. DH36 钢在模拟海洋环境干湿交替过程中的腐蚀行为[J]. 材料保护, 2012, 9(45):29—31.
LIU Jian-guo, LI Yan-tao, HOU Bao-rong. Corrosion Behavior of DH36 Steel under Simulated Marine Environment in the Process of Dry-Wet Alternate[J]. Material Protection, 2012, 9(45):29—31.
- [2] 刘建国,李言涛,侯保荣. N80 钢模拟全浸区和干湿交替试样的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2012, 11(33):925—931.
LIU Jian-guo, LI Yan-tao, HOU Bao-rong. Corrosion Behavior of N80 Steel under Immersion and Dry-Wet Cyclic Conduction[J]. Corrosion and Protection, 2012, 11(33):925—931.
- [3] THEE Ch, HAO Long, DONG Jun-hua, et al. Atmospheric Corrosion Monitoring of a Weathering Steel under an Electrolyte Film in Cyclic Wet-Dry Condition[J]. Corrosion Science, 2013(9):1—8.
- [4] HAO Long, ZHANG Si-xun, DONG Jun-hua, et al. Evolution of Atmospheric Corrosion of MnCuP Weathering Steel in a Simulated Coastal-industrial Atmosphere[J]. Corrosion Science, 2012(59):270—276.
- [5] KOMAZAKI Shin-ichi, KOBAYASHI Kazuya, MISAWA Toshihei, et al. Environmental Embrittlement of Automobile Spring Steels Caused by Wet-Dry Cyclic Corrosion in Sodium Chloride Solution[J]. Corrosion Science, 2005(47):2450—2460.
- [6] 赵兵兵,张慧霞,贾瑞灵,等. 低合金钢焊接接头腐蚀性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6):60—65.
ZHAO Bing-bing, ZHANG Hui-xia, JIA Rui-ling, et al. Research Progress on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel Weldments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6):60—65.
- [7] 杨超,张慧霞,郭为民,等. 添加双氧水对高强度低合金钢在海水中腐蚀影响研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3):205—210.
YANG Chao, ZHANG Hui-xia, GUO Wei-min, et al. Effects of H_2O_2 Addition on Corrosion Behavior of High-strength Low-alloy Steel in Seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(3):205—210.
- [8] 安闻迅,邓春龙,杜敏,等. 低合金钢实海腐蚀电化学阻抗谱研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(1):17—20.
AN Wen-xun, DENG Chun-long, DU Min, et al. Study of Marine Corrosion of Low Alloy Steel with Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2009, 6(1):17—20.
- [9] 吴恒,候晓薇,李超,等. 316L 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6):14—18.
WU Heng, HOU Xiao-wei, LI Chao, et al. Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel in Desalinate Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6):14—18.
- [10] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社, 2002.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [11] MELCHERS R E. Modelling Immersion Corrosion of Structural Steels in Natural Fresh and Brackish Waters[J]. Corrosion Science, 2006, 48:4174—4201.
- [12] 徐小连,钟彬,艾芳芳,等. 桥梁用耐候实验刚在中性干湿交替环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(1):38—41.
XU Xiao-lian, ZHONG Bin, AI Fang-fang, et al. Corrosion Behavior of Weathering Test Steel for Bridge under Neutral Wet/Dry Alternate Condition[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(1):38—41.
- [13] 史艳华,梁平,王玉安,等. Q234 和 Q345 钢在模拟海水中的腐蚀行为[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2013, 33(1):5—8.
SHI Yan-hua, LIANG Ping, WANG Yu-an, et al. Corrosion Behavior of Q235 and Q345 Steel in Simulated Seawater[J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2013, 33(1):5—8.
- [14] 刘斌,金凯峰,谢建丽,等. 低浓度亚硝酸盐对 A106B 碳钢材料腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(3):228—231.
LIU Bin, JIN Kai-feng, XIE Jian-li, et al. Effect of Low Concentration Nitrite on Corrosion of A106B Carbon Steel[J]. Corrosion and Protection, 2013, 34(3):228—231.
- [15] 曹楚南. 腐蚀试验数据的统计分析[M]. 北京:化学工业出版社, 1998.
CAO Chu-nan, Statical Analysis of Corrosion Test Data[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.