

船舶用低合金钢在模拟海水中的腐蚀行为研究

赵 炯^{1,2}, 邱 日², 柴丰涛¹, 陈丽江¹, 李婷婷¹, 朱红飞²

(1. 浙江理工大学学院, 杭州 310018; 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, 山东青岛 266071)

摘 要: 以船舶用低合金为研究对象, 采用电化学交流阻抗谱和极化曲线研究浸泡时间和氯离子浓度对低合金钢腐蚀的影响。实验结果表明, 随着氯离子浓度从 10^{-5} mol/L 增加到 10^{-1} mol/L, 低合金钢的腐蚀速率从 3.2×10^{-6} mA/cm² 增加到 1.1×10^{-5} mA/cm², 显著增加了低合金钢的腐蚀速率; 此外随着浸泡时间从 1 d 增加到 30 d, 低合金钢在模拟海水中的电荷转移电阻有先增大后减小, 最后渐渐稳定的趋势, 第三天时电荷转移电阻达到最大的 800 Ω 。

关键词: 低合金钢; 腐蚀; 模拟海水; 极化曲线; 交流阻抗

中图分类号: TG178 **文献标志码:** A

0 引 言

众所周知, 海洋是人类最重要的资源宝库, 现在宇宙、海洋和原子能的开发与应用, 被确定为 21 世纪新的三大发展方向。中国拥有四大天然海域, 同时拥有极其丰富的海洋资源。随着现代科学技术的迅速发展, 海洋的开发利用在国民经济中所处的地位越来越高。在海洋中应用最多的材料就是金属, 特别是低合金钢, 在轮船、海上平台、海滨设施等都有着非常广泛的应用。低合金钢是合金总量低于 3.5% 的钢^[1], 由于价格低廉, 机械性能良好等优点, 成为船舶及海洋工程中最常用的材料之一。低合金钢在腐蚀过程中, 海洋环境因素扮演着重要角色。因此, 研究低合金钢在海洋环境中的腐蚀规律具有重要意义。

吴玮巍等^[2]利用极化曲线研究了氯离子浓度对 316 不锈钢的影响, 结果显示氯离子浓度的增大有利于不锈钢点蚀的发生。鲁道荣等^[3]采用弱极化法研究了氯离子对碳钢在模拟混凝土孔隙液中腐蚀行为的影响, 结果表明当混凝土孔隙液中氯离子浓度达到临界氯离子浓度时, 碳钢表面钝化膜开始损坏而

被腐蚀, 碳钢的腐蚀速度随着氯离子浓度的增加而增大。以上研究主要侧重氯离子对不锈钢和碳钢腐蚀的影响, 关于氯离子浓度对低合金钢腐蚀影响的研究不多。此外谷美邦研究了低合金钢在天然海洋腐蚀环境中的现象和规律, 结果表明所研究的低合金钢在海水环境中浸泡 15 d 以后, 其腐蚀状态变得比较稳定, 还得出所研究低合金钢腐蚀速率的短期方程^[4]。研究低合金钢天然海洋腐蚀环境中的腐蚀规律固然非常重要, 但是研究模拟环境下的腐蚀规律同样不可忽略。

本文分别采用极化曲线法和电化学交流阻抗谱对低合金钢在模拟海水中的腐蚀规律进行探索研究。通过等效电路的模拟, 对电化学交流阻抗谱的数据进行解析, 深入研究了氯离子浓度和浸泡时间对低合金钢腐蚀的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

船舶用低合金钢, 正方体, 边长 10 mm; 氯化钠 (NaCl, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 饱和甘

收稿日期: 2013-11-22

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4100191)

作者简介: 赵 炯(1988-), 男, 浙江上虞人, 硕士研究生, 主要从事金属的腐蚀与防护研究。

通信作者: 陈丽江, E-mail: chenlj@zstu.edu.cn

汞电极(SCE, 北京衡工仪器有限公司); 铂电极(PE, 自制); 去离子水(自制)。

1.2 实验仪器

测量仪器是美国普林斯顿公司的 PARSTAT 2273 电化学工作站。

1.3 实验方法

用电化学阻抗和极化曲线研究不同浸泡时间和不同氯离子浓度对低合金钢腐蚀的影响, 每一样品设3个平行样。电化学阻抗的扰动信号为振幅 10 mV 的正弦波, 频率范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。极化曲线的扫描速度为 20 mV/min, 扫描范围为 ± 300 mV(vs OCP)。

2 结果和讨论

2.1 氯离子浓度对低合金钢腐蚀的影响

图1是低合金钢在不同浓度的 NaCl 溶液中的电化学交流阻抗图。从图1可以清楚看出, 低合金钢在 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} mol/L 的 NaCl 溶液中, 电化学交流阻抗图有2个容抗弧, 说明存在着2个时间常数, 而低合金钢在 10^{-1} 、1 mol/L 的 NaCl 溶液中只有一个容抗弧, 说明只有一个时间常数。从图1可以发现随着 NaCl 浓度的不断增加, 图中有2个容抗弧逐渐变成一个容抗弧, 说明由原来2个时间常数变为了1个时间常数。众所周知, 低合金钢和不锈钢有着较大的区别, 不锈钢形成的钝化膜是连续的、均匀的。但是低合金钢由于合金元素比较少, 特别是铬元素明显少于不锈钢, 所以低合金钢虽然也能形成钝化膜, 但是它形成的钝化膜是不连续的, 等效电路的不同可能是因为随着氯离子浓度的升高, 形成的氧化膜面积明显减少, 导致氧化膜的电阻相对于溶液电阻可以忽略。综上所述, 本文建立了如下2个等效电路^[5-6], 图2是低合金钢在 10^{-4} 、

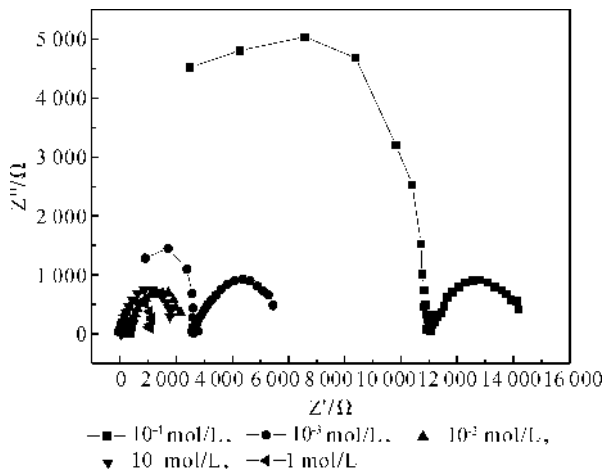


图1 低合金钢在不同浓度氯化钠溶液中的阻抗

10^{-3} mol/L 和 10^{-2} mol/L NaCl 溶液中的等效电路, 图3是低合金钢在 10^{-1} 、1 mol/L NaCl 溶液中的等效电路。其中 R_s 为 NaCl 溶液的电阻, R_1 为氧化膜表面的电荷转移电阻, R_2 为无氧化膜部分基体的电荷转移电阻, C_1 为氧化膜的双电层电容, C_2 为无氧化膜部分基体的双电层电容。

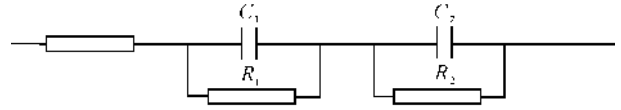


图2 低合金钢在 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} mol/L NaCl 溶液中的等效电路

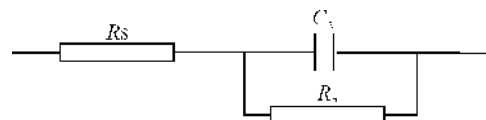


图3 低合金钢在 0.1、1 mol/L NaCl 溶液中的等效电路

图4是低合金钢在不同浓度 NaCl 溶液中对等效电路的各个电化学元件的拟合结果。从图4可以发现 R_s 随着溶液浓度的增加逐渐变小, 因为 NaCl 浓度逐渐增大, 溶液的电导率逐渐增加, 所以电阻逐渐变小。 R_1 在 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ mol/L 范围内随着溶液浓度的增加逐渐变小, 可能是因为随着氯离子浓度的增加, 形成的氧化膜的面积减少, 从而导致氧化膜的电阻明显减少^[7-8]。 R_2 在 $10^{-4} \sim 1$ mol/L 的浓度范围内随着溶液浓度的增加逐渐减少, 可能是因为氯离子浓度的增加导致了铁单质溶解加速, 所以表现为反应电阻减少。因此我们认为氯离子通过减少氧化膜面积和加速铁的溶解来影响低合金钢的腐蚀速率。

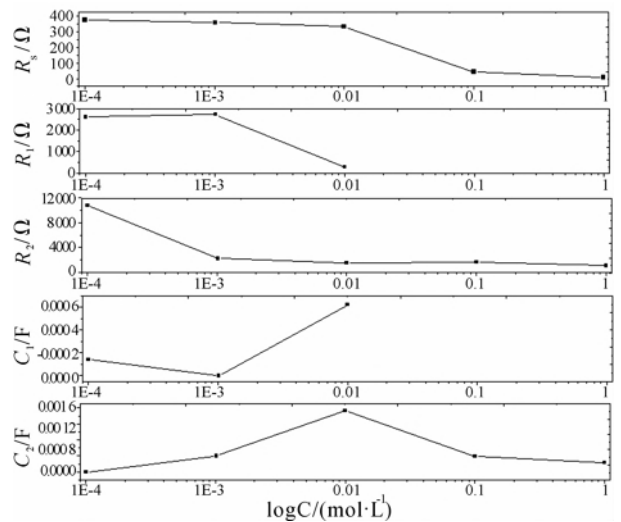


图4 低合金钢在不同浓度 NaCl 溶液中对等效电路各个电化学元件的拟合结果

图5是低合金钢在不同浓度的NaCl溶液中的极化曲线。图6低合金钢在不同浓度NaCl溶液中的腐蚀速率,由图5利用C-view 2软件拟合得出。从图6可以看出,在 10^{-5} mol/L到 10^{-1} mol/L的范围内随着NaCl浓度的增加,低合金钢的腐蚀速率从 3.2×10^{-6} mA/cm²增加到 1.1×10^{-5} mA/cm²,说明氯离子具有加速腐蚀低合金钢的作用,与之前交流阻抗的分析结果具有一致性。此外我们发现随着氯离子浓度的增加,腐蚀速率的增加并不是线性关系的,这是因为氯离子浓度增加相同倍数,吸附在基体表面的氯离子并不是同等倍数增加的。换言之,氯离子在吸附时离子之间存在着相互排斥作用。

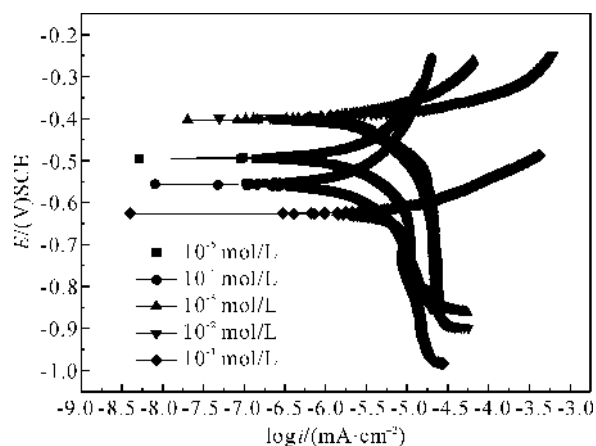


图5 低合金钢在不同浓度NaCl溶液中的极化曲线

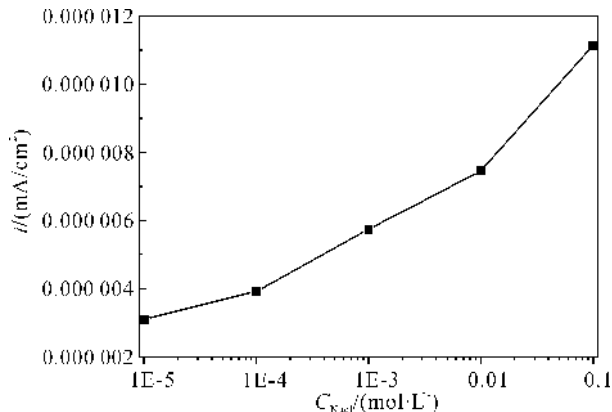


图6 低合金钢在不同浓度NaCl溶液中的腐蚀电流密度

2.2 浸泡时间对低合金钢腐蚀的影响

图7是低合金钢在模拟海水中不同时间的电化学阻抗谱。图8是低合金钢在3.5% NaCl溶液中的等效电路。图9为低合金钢在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗分析结果。 R_s 为溶液电阻, R_1 为低合金钢基体表面的电荷转移电阻, C_1 为基体表面的双电层电容。从图7可以发现阻抗只显示1个容抗弧,即只包含一个时间常数,由此可以得出在模拟海水中低合金钢的表面没有形成钝化膜,或者说

形成的钝化膜很少,几乎可以忽略。图9的分析结果表明, R_s 随着浸泡时间的增加维持在 10Ω 左右,可能是因为随着浸泡时间的增加,样品中的铁会以铁离子的形式溶解到溶液中,但是对溶液电阻整体影响不是很大。 R_1 为低合金钢基体表面的电荷转移电阻,它随着浸泡时间的增长, R_1 先增大后减少最后趋于稳定,在大概第3天的时候到达最大,最大值在 850Ω 左右。可能是因为浸泡初期表面主要发生腐蚀产物的生成,所以 R_1 逐渐增大;随着浸泡时间的增长,腐蚀产物的溶解和脱落起到的作用越来越大,所以 R_1 逐渐减小;最后表面腐蚀产物的生成和溶解处于一个动态平衡,所以 R_1 趋于稳定。

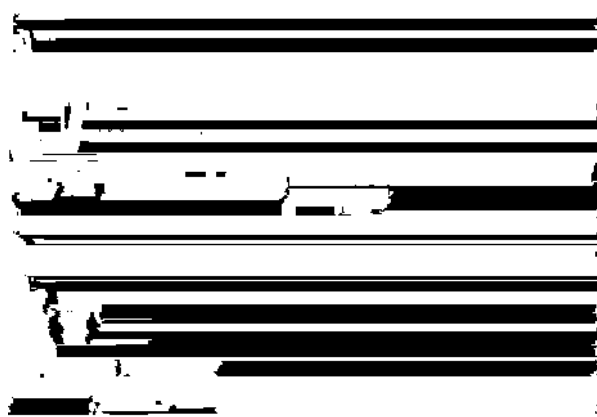


图7 低合金钢在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗

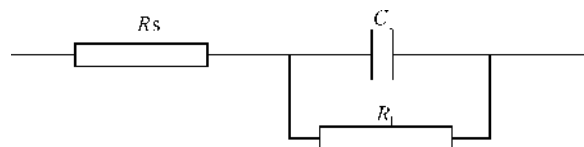


图8 低合金钢在3.5% NaCl 氯化钠溶液中的等效电路

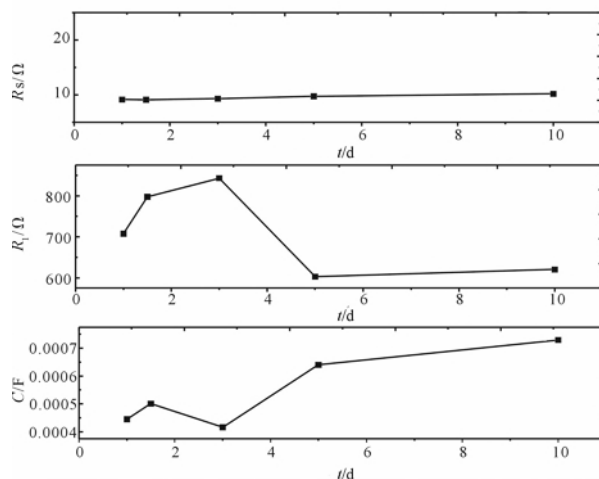


图9 低合金钢在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗分析结果

3 结 论

a) 在 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L 的 NaCl 浓度范围, 随着氯离子浓度的增加, 低合金钢的腐蚀速率从 3.2×10^{-6} mA/cm² 增加到 1.1×10^{-5} mA/cm², 表明氯离子具有加速低合金钢腐蚀的作用。

b) 低合金钢在模拟海水中的腐蚀速率有先减小后增大最后渐渐稳定的趋势, 并且在第 3 天时腐蚀速度达到最小。

参考文献:

- [1] Chen C Y, Yen H W, Kao F H, et al. Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 499(1): 162-166.
- [2] 吴玮巍, 蒋益明, 廖家兴, 等. 氯离子 304, 316 不锈钢临界点蚀温度影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19

(1): 53-58.

- [3] 鲁道荣, 邓君和, 尤聿媛. 氯离子对碳钢在混凝土孔隙液中腐蚀行为的影响[J]. 合肥学院学报: 自然科学版, 2006, 16(1): 16-23.
- [4] 谷美邦. 海洋环境下低合金钢腐蚀行为研究[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(1): 40-42.
- [5] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 59-60.
- [6] 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.
- [7] Li L, Sagues A A. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-effect of specimen size[J]. Corrosion, 2004, 60(2): 195-202.
- [8] Kenny A, Katz A. Influence of the interfacial transition zone properties on chloride corrosion in reinforced concrete-characterization of ITZ[J]. Advanced Materials Research, 2010, 95: 69-72.

A Study on Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel for Ships in Simulated Seawater

ZHAO Jiong^{1,2}, QIU Ri², CHAI Feng-tao¹, CHEN Li-jiang¹, LI Ting-ting¹, ZHU Hong-fei²

(1. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. State Key Lab. for Marine Corrosion and Protection Laboratory, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266100, China)

Abstract: This paper takes low-alloy for ships as the object of study and adopts electrochemistry alternating-current impedance spectrum and polarization curve to study the effects of soaking time and chloride ion concentration on corrosion of low-alloy steel. The results show that the corrosion rate of low-alloy steel rises to 1.1×10^{-5} mA/cm² from 3.2×10^{-6} mA/cm² as chloride ion concentration increases to 10^{-1} mol/L from 10^{-5} mol/L. The corrosion rate of low-alloy steel boosts significantly. In addition, as the soaking time increases to 30 days from 1 day, the charge transfer resistance of low-alloy steel in simulated water increases first, then decreases, and finally keeps constant. On the third day, the charge transfer resistance reaches the largest value (800Ω).

Key words: low-alloy steel; corrosion; simulated seawater; polarization curve; alternating-current impedance

(责任编辑: 许惠儿)