

# 碳钢、低合金钢在海水中局部 坑蚀发展机理的研究

郭津年 黄亚敏 曾仁森

(中国科学院福建物质结构研究所二部)

低合金钢是海洋用钢的主要材料之一。它在海水中,由于表面局部物理化学条件的差异而构成局部腐蚀电池。局部腐蚀严重程度取决于局部腐蚀发生后蚀坑深入发展的速度。

本文用模拟实验的方法<sup>(1,2)</sup>,研究在氧浓差电池作用下,坑内阳极溶液的变化及其对坑蚀发展的影响,来探讨低合金钢在海水中坑蚀发展的机理及其主要控制因素。

## 一、蚀坑内阳极液的Cl<sup>-</sup>效应

坑蚀溶液中Cl<sup>-</sup>增多,这已为许多研究者所证实,问题在于阳极液中Cl<sup>-</sup>浓度增高碳钢及低合金钢坑蚀发展起了什么作用。为了解阳极液中Cl<sup>-</sup>增多对氧浓差电流的影响,实验的阳极液是由海水加入NaCl配成不同(Cl<sup>-</sup>)浓度,用1 mol/l HCl调节pH值为7.8和5的二种阳极液,阴极溶液均为海水。分别测定其氧浓差电流(实验方法参见文献〔1,2〕)及不同(Cl<sup>-</sup>)浓度的电极电位,结果见图1。

从图1可以看出,pH为7.8和5两系列的阳极液在(Cl<sup>-</sup>)从0.5 mol/l增加到3 mol/l对氧浓差电流没有明显的影响,略有减小,这与阳极的开路电位随着(Cl<sup>-</sup>)浓度变化的关系相一致。二组曲线近于平行。这一结果表明,阳极液中(Cl<sup>-</sup>)增大对坑蚀发展速度不起明显作用。

根据文献报道,(Cl<sup>-</sup>)浓度对铁自腐蚀速度的影响,(Cl<sup>-</sup>)在0.2—0.5 mol/l时,腐蚀速度最大;浓度再增大,腐蚀速度则减小,这是

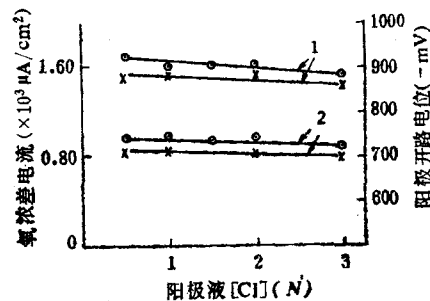


图1 阳极液Cl<sup>-</sup>浓度对氧浓差电流、电位的影响

Fig. 1 Effect of Cl<sup>-</sup> in anodic solution on the current of oxygen concentration cell and potential

1为*i*<sub>a</sub>-[Cl<sup>-</sup>]; 2为*φ*-[Cl<sup>-</sup>];  
×为pH=5; ⊙为pH=8

因为氧的溶解度随Cl<sup>-</sup>浓度的增大而减小的缘故。在闭塞阳极区缺氧的情况下,Cl<sup>-</sup>浓度的增大并不会引起自腐蚀速度的明显改变。

## 二、蚀坑内阳极液的pH效应

### 1. 阳极液pH下降对自腐蚀速度与腐蚀电位的影响

碳钢及低合金钢在海水中随着局部腐蚀的发展,其坑内阳极液的pH也下降,这已为实验所证实<sup>(1)</sup>。为了解阳极pH下降对自腐蚀速度的影响,我们用海水加入HCl调节不同pH值的溶液和不同浓度FeCl<sub>3</sub>的3.5%NaCl溶液,进行碳钢的自腐蚀试验,其结果见图2。

溶液pH下降对钢腐蚀电位的影响如图3

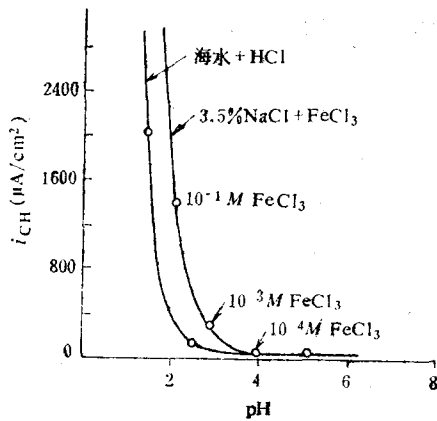


图2 不同pH对A<sub>3</sub>钢自腐蚀速度的关系  
Fig. 2 The relationship between pH and corrosion rate of steel A<sub>3</sub>

1) 自腐蚀1小时以排水法收集H<sub>2</sub>量求得; 2) 自腐蚀经23小时, 以失重法换算求得平均值。

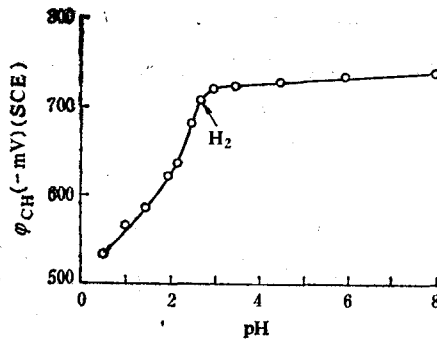


图3 A<sub>3</sub>钢φ<sub>CH</sub>-pH曲线

Fig. 3 The curve of φ<sub>CH</sub>-pH of S-steel A<sub>3</sub>

注: 海水+HCl, 20℃ (四次平均值)。

所示。pH从8降到3, 电极电位变化不大; 而pH从3降到0.5, 电位急剧正移并开始析出氢气。电位变化率为60—100mV/pH。

当坑内外构成氧浓差电池时, 孔内外的腐蚀电位差即为电池的电动势E<sub>0</sub>, 以下式求得:

$$E_0 = \varphi_{c_0} - \varphi_{a_0}$$

式中,  $\varphi_{c_0}$ 为电池阴极(富氧区)开路电位;  $\varphi_{a_0}$ 为电池阳极(孔内缺氧区)开路电位。

$\varphi_{c_0}$ 在阴极充气量恒定时, 电位基本稳定在一定值。当充气量为3L/min时, 其值约为-0.54V(相对饱和甘汞, 下同); 500ml/min时, 约为-0.56V; 350ml/min时, 约为-0.60V; 200ml/min时, 约为-0.63V。由于 $\varphi_{a_0}$ 随

pH下降而正移, 电池的电动势E<sub>0</sub>也随之变小, 氧浓差电流也相应减小。当E<sub>0</sub>≈0时, 氧浓差电流i<sub>a</sub>≈0。如果孔内阳极液pH继续降低使其 $\varphi_{a_0} > \varphi_{c_0}$ , 则E<sub>0</sub>为负值, 电池的极性相反, 电流方向随之逆转, 即原来的阴极变成阳极而加速腐蚀。这时的浓差电动势主要是由于孔内外H<sup>+</sup>浓度差而引起的, 它与中性溶液中的氧浓差电动势的极性相反。

## 2. 阳极液pH下降对氧浓差电流的影响

阴极室为天然海水, 阳极室海水(30ml)用1mol/l HCl调节不同pH值, 并通入H<sub>2</sub>除O<sub>2</sub>气30分钟后, 用测量氧浓差电流的方法<sup>[1,2]</sup>分别测出钢样在海水与不同pH值阳极液的氧浓差电流。阳极与阴极面积比为0.25cm<sup>2</sup>:2.5cm<sup>2</sup>; 阴极区充气量为3000, 500, 350, 200ml/min四种条件, 测得结果见图4。

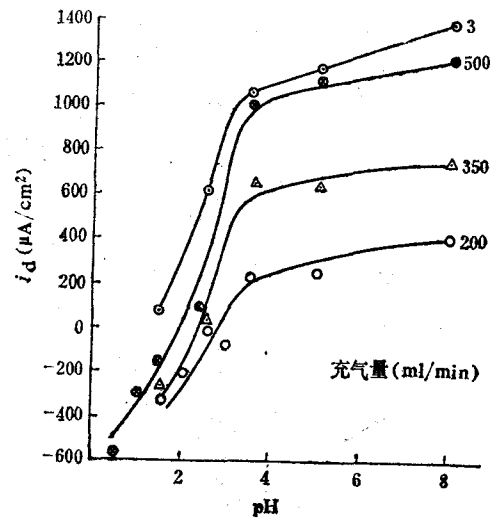


图4 A<sub>3</sub>钢在不同充气条件下浓差电流与阳极液pH的关系

Fig. 4 The dependence of current of oxygen concentration cell on the pH of anodic solution for Steel A<sub>3</sub> under different aeration conditions

注: 天然海水; 30℃。

由图4看出, 四条曲线近于平行。当pH 8—3.5时, 氧浓差电流变化幅度小, 直线斜率为100—200μA/pH; pH从3.5变到1.5时, 浓差电流变化幅度大, 斜率为400—500

$\mu\text{A}/\text{pH}$ 。随着pH降低, 浓差电流减小, 从正值变到负值。浓差电流值随pH减小的变化, 因不同充气条件而异。浓差电流为正值, 表明腐蚀以氧浓差电池作用为主, 它使孔内阳极区金属溶解。pH值在8—3.5时, 浓差电流最大, 表明氧浓差电池活性最大, 是促使坑蚀发展的主要控制因素。浓差电流为负值, 则是由孔内外 $\text{H}^+$ 浓度差引起的, 它对孔内金属腐蚀起着抑制作用, 这与上述  $\text{pH}-\varphi_{\text{CH}}$ (图3), pH与 $E_0$ 的关系相一致。

从曲线还可以看出, 随着孔外充气量的增大, 氧浓差电流也增大, 曲线平行上移。但充气量大于500ml/min时, 氧浓差电流增大幅度很小, 趋于稳定。

### 三、坑蚀发展机理图解

当碳钢、低合金钢在海水中发生坑蚀后, 坑内总腐蚀速度取决于坑内溶液对金属的自腐蚀速度和浓差腐蚀电流的大小。坑蚀进一步发展的必要条件是坑内总腐蚀速度 $i_a$ 保持大于坑外自腐蚀速度 $i_k$ , 即 $i_a > i_k$ 。

当坑内缺氧区与坑外富氧区构成电池后, 氧浓差电流使坑内阳极溶解, 阳极电位从自腐

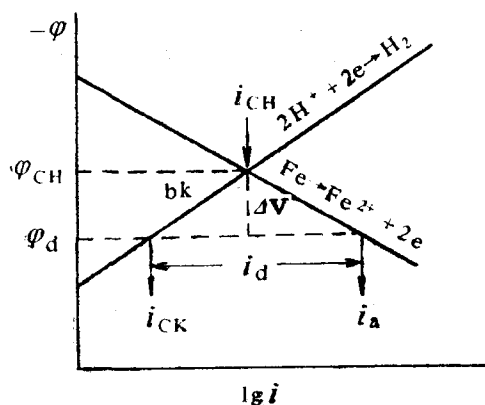


图5 浓差电池阳极极化示意

Fig. 5 The diagram of anodic polarization of concentration cell

$i_a$ 为坑蚀总电流;  $i_d$ 为浓差腐蚀电流;  $i_{\text{CH}}$ 为坑内自腐蚀电流;  $\varphi_{\text{CH}}$ 为坑内自腐蚀电位;  $\varphi_d$ 为浓差腐蚀电位;  $i_{\text{CK}}$ 为坑内阳极区的还原电流。

$\Delta V = \varphi_d - \varphi_{\text{CH}}$ ;  $b_k$ : 阴极极化曲线斜率=0.118 (V)。

蚀电位 $\varphi_{\text{CH}}$ 极化到浓差电位 $\varphi_d$ , 此时阳极总电流从 $i_d$ 增大到 $i_a$ , 见图5。

$$i_a = i_d + i_{\text{CH}}$$

$$\therefore \lg i_{\text{CH}} - \lg i_{\text{CK}} = \frac{\Delta V}{b_k}$$

$$\lg \frac{i_{\text{CH}}}{i_{\text{CK}}} = \frac{\Delta V}{b_k}$$

$$\frac{i_{\text{CH}}}{i_{\text{CK}}} = \exp \frac{2.3 \Delta V}{b_k}$$

$$i_{\text{CK}} = i_{\text{CH}} \exp \frac{-2.3 \Delta V}{b_k}$$

$$\therefore i_a = i_d + i_{\text{CH}} \exp \frac{-2.3 \Delta V}{b_k}$$

根据上式, 对图2, 3, 4所测得的数据进行计算, 即可求得不同充气条件下坑蚀发展总速度 $i_{a1-4}$ 与坑内溶液pH变化的关系(图6中的虚线)。从曲线上可看出, 坑蚀发展总速度随pH下降而减小, 从8—3.5或3(与不同充气条件有关)减小缓慢, pH为3.5或3—2减小明显; pH<2以后腐蚀速度急剧上升。如果将由实验测得不同充气条件下钢的自腐蚀速度 $i_{k1-4}$ 分别表示在图上, 并与坑内总腐蚀速度 $i_{a1-4}$ 比较, 在 $i_{a1-4}$ 上交于 $a_{1-4}$ 和 $b_{1-4}$ 点, 把 $a_{1-4}$ 和 $b_{1-4}$ 连接就将 $i_a$ 分成三个区域: I, II, III, 它分别表示模拟坑蚀发展程度与不同控制因素。

#### 1. 坑蚀发展区 (I)

蚀坑内阳极液从pH为8—3.5或2时,  $i_d$ 随着pH下降虽然减小了(图6中I区), 但仍保持大于坑外自腐蚀速度; 而坑内自腐蚀电流 $i_{\text{CH}}$ 随pH下降增大了, 但所增不多, 只几十 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $i_{\text{CH}} \ll i_d$ , 因而坑内总腐蚀速度 $i_a$ 大于 $i_k$ , 坑蚀进一步发展, 其主要控制因素是氧浓差电流。从这一区模拟电池腐蚀形貌的显微镜观察, 可以清楚地看到坑内阳极区腐蚀严重。而富氧区腐蚀很轻微。

#### 2. 坑蚀减缓或不发展区 (II)

这一区阳极液pH<3.5(或2.5)—2(或1.5), 这时 $i_d \rightarrow 0$ 或负值, 坑内总腐蚀速度

$i_a < i_k$ , 坑蚀减慢或不发展。显微镜观察, 缺氧闭塞区腐蚀轻微; 充气富氧区腐蚀明显。

### 3. 氢控制坑蚀发展区 (III)

当坑内溶液  $\text{pH} < 2$  或  $1.5$  时,  $i_a$  为负值。这是由于坑内  $\text{H}^+$  浓度差所引起的, 对坑内腐蚀起抑制作用。但此时坑内自腐蚀速度剧增,  $i_{\text{CH}} \gg i_a$ ,  $i_a > i_k$ , 坑蚀会进一步发展。这时坑蚀发展的主要控制因素为自腐蚀速度, 即为  $\text{H}^+$  去极化所控制。镜下观察, 闭塞缺氧区均匀腐蚀严重, 充气富氧区腐蚀较轻。

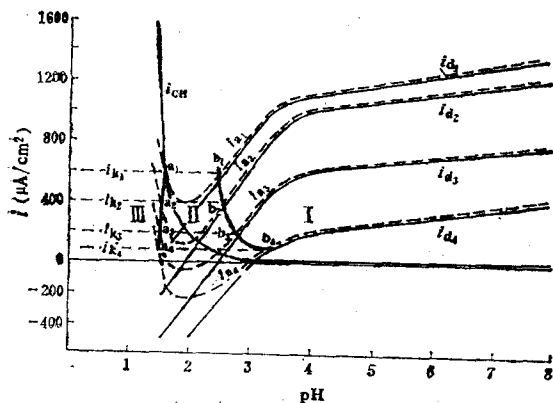


图 6 低合金钢在海水中模拟坑蚀发展机理图解

Fig. 6 The mechanism model for pitting progress of low alloy steel in seawater

I.  $\text{pH} > 2.5-3.5$  为坑蚀发展区; II.  $\text{pH} 3-1.5$  为坑蚀减慢或不发展区; III.  $\text{pH} < 1.5$  为氢控制坑蚀发展区。

$i_{a1-4}$  为不同充气条件下浓差电流;  $i_{k1-4}$  为不同充气条件下阳极区(缺氧区)总腐蚀速度;  $i_{k1-4}$  为不同充气条件下自腐蚀速度(富氧区);  $i_{\text{CH}}$  为不同  $\text{pH}$  的自腐蚀速度。

## 四、讨 论

根据上述实验结果, 坑内溶液  $\text{Cl}^-$  浓度增加对抗蚀发展没有明显作用。一般认为  $\text{Cl}^-$  本身并不参与电极过程。它的作用除了增加溶液的电导外, 还可以吸附在金属表面上形成强电场, 使铁更易于离子化; 另一方面它与铁形成  $\text{Fe-Cl}$  络合盐, 使已离子化的铁从金属表面带人溶液内, 以这样作用来影响腐蚀速度, 但对

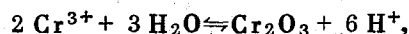
坑蚀发展不起主导作用。

坑内溶液  $\text{pH}$  变化对抗蚀发展起着明显的影响。根据模拟实验, 以浓差电池和由于  $\text{pH}$  下降自腐蚀速度变化这两个方面联合作用的结果而得出的坑蚀发展图解来看, 明显地分成三个坑蚀发展和不同控制因素的区。这三个区与坑蚀发展过程阳极  $\text{pH}$  下降程度有关。  $\text{pH}$  下降的程度, 将决定坑蚀发展处于图解的哪一区? 其主要控制因素是什么?

图解还表明, 在浓差电池作用下, 坑内溶液  $\text{pH}$  的变化在一定范围内 ( $\text{pH}$  为  $8-2$ ), 坑内总腐蚀速度不是随坑内溶液  $\text{pH}$  下降而增大, 而是随  $\text{pH}$  下降而减小, 甚至比坑外富氧区腐蚀速度还小, 这时坑蚀发展速度随之减慢或不发展。只有当坑内溶液  $\text{pH} < 2$  时, 坑内的总腐蚀速度才随  $\text{pH}$  下降而增大。

碳钢及低合金钢在海水中坑蚀发展过程中阳极  $\text{pH}$  降低的程度, 已有许多研究者进行测定, 见表。一般在缺氧情况下,  $\text{pH}$  降到  $5-3.8$ , 在氧压力大的情况下,  $\text{pH}$  可降到  $2.5$ 。

从水解平衡常数来看, 二价铁离子水解难以使溶液  $\text{pH}$  降得很低。但如果溶液中有  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  等离子存在, 它们的水解就有可能使  $\text{pH}$  降得很低。如在  $\text{Cr-Ni}$  不锈钢的缝隙和蚀孔中,  $\text{pH}$  可降到  $1$  以下。这是因为,  $\text{Cr}^{3+}$  强烈水解产生大量的  $\text{H}^+$ ;



$$\text{pH} = 1.2 - \frac{1}{3} \lg(\text{Cr}^{3+})$$

但是低合金钢与不锈钢不同, 添加的合金元素含量很少, 在坑内缺氧情况下, 要使  $\text{pH}$  降得很低是不可能的, 因此, 低合金钢坑蚀发展主要出现在 I 区, 其坑蚀发展的主要控制因素是氧浓差电流。

根据上述分析, 在相同条件下, 碳钢和低合金钢在海水中氧浓差电流的大小是坑蚀发展的主要控制因素, 即反映了耐局部坑蚀的好坏, 因此测定氧浓差电流大小, 可以作为耐局部腐蚀性能评价的重要参数。各种钢样实验结果参见文献(2)。

阳极液 pH 的测定表  
pH determination of anodic solution

材料	介 质	实 验 方 法 与 条 件	阳极液pH	测 定 者
低合金钢	海 水 (pH为7.9)	模拟氧浓差电池作用1—2小时, 阳极室闭塞缺氧	5—5.5	文 献 [1]
		模拟孔蚀装置在实海悬挂15天, 孔内闭塞缺氧; 与空气接触后测定	6.5 5.5	
		人工孔蚀恒电流阳极溶解, 电流强度为2mA、电流密度为1.6mA/cm <sup>2</sup> , 经140小时, 孔内含氧约5ppm	3.4—3.8	
碳 钢	3.5%NaCl (pH为6.5)	应力裂缝中阳极溶液	3.8	B.F.Brown
	人工海水 (pH为7.6)	人造蚀孔实验, 氧气压力为3.085kg/cm <sup>2</sup> , 70小时	2.5—5	C.W.Peterson

### 主要参考文献

[1] 中国科学院福建物质结构研究所二部, 1976. 低合金钢在海水中局部腐蚀的研究。

[2] 金属腐蚀与防护 1:18—29。  
郭津年等, 1982. 低合金钢在海水中氧浓差腐蚀的研究。中国腐蚀与防护学报 2 (1) 59—66。

## A STUDY OF DEVELOPMENTAL MECHANISM OF PITTING OF LOW ALLOY STEEL IN SEA WATER

Guo Jinnian, Huang Yaming and Zeng Rensen

(Fujian Material Structure Research Institute, Academia Sinica)

### Abstract

The changes of composition ( $H^+$  and  $Cl^-$ ) of anodic solution within a pit and their influence on the development of pitting of low alloy steel in the process of the oxygen concentration cell have been studied. The diagram of developmental mechanism for pitting was plotted. The pitting developmental mechanism and the control factors of low alloy steel in sea water were elucidated. It was shown that the corrosion current of oxygen concentration cell was an important control factor for pitting of carbon steel and low alloy steel in sea water.