

# 低合金钢在海水中腐蚀电化学行为的研究\*

熊信勇 许川壁

(中国科学院福建物质结构研究所二部, 厦门 361012)

收稿日期 1990年1月12日

关键词 低合金钢, 腐蚀电化学

**提要** 本文采用微区电位扫描法, 恒电流阶跃法、恒电位阶跃法等多种电化学方法, 研究了两种在海水中抗腐蚀性能明显不同的低合金钢其腐蚀电化学行为的差异。结果表明, 这种差异同低合金钢的抗腐蚀性能存在着一定的对应关系。

## I. 实验方法

实验所用低合金钢为 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢和 10CuPV 钢。在 4a 实海挂片中, 前者的抗腐蚀性能明显优于后者。前者的化学元素 C, Si, Mn, P, S, Cr, Mo, Al, Re, Fe 的百分含量分别为 0.06, 0.39, 0.65, 0.02, 0.01, 2.12, 0.12, 0.86, 0.06, 余量; 后者的化学元素 C, Si, Mn, P, S, Cu, V, Fe 的百分含量分别为 0.11, 0.36, 0.96, 0.09, 0.02, 0.34, 0.06, 余量。前者均匀腐蚀失重 26.7 g, 局部腐蚀失重 21.6g, 最大坑深 0.97mm, 后者的均匀腐蚀失重 90.1g, 局部腐蚀失重 113.1 g, 最大坑深 2.09mm, 挂片试样尺寸为 200 mm × 100mm × 3 ~ 8mm。

两种低合金钢试样的研究面经过打磨、清洗, 非研究面用环氧树脂涂封后, 悬挂于室内玻璃缸内, 海水用增氧机充气搅拌, 每周更换一次海水, 海水为厦门港天然海水。实验所用参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。

微区电位扫描采用中国科学院福建物质结构研究所二部研制的 WS-II 型微区电位扫描仪进行, 扫描微参比电极为 Ag/AgCl 电极, 微电极距金属表面的距离为 50 μm, 测试在冲稀 600 倍的海水中进行, 微参比电极的扫描面积为 20mm × 20mm, 扫描行数为 80 行, 完成全部扫描过程约需 8min。

锈层的欧姆阻抗和腐蚀体系表面微分电容

的测量是采用 351 型腐蚀测量系统。前者的测量是应用恒电流阶跃法<sup>[1]</sup>, 对测量体系施加一个恒电流阶跃 ( $\Delta i$ ) 信号, 测量其同步变化的电压阶跃 ( $\Delta E$ ), 即可由公式  $R = \frac{\Delta E}{\Delta i}$  得到锈层的欧姆阻抗。后者的测量是应用恒电位阶跃法, 对测量体系施加一个小幅度 ( $\Delta E \leq 10$  mV) 的恒电位阶跃信号, 通过测量其时间-电流密度响应曲线, 计算对微分电容的充电电量  $Q$ , 体系的微分电容即为:

$$C_d = \frac{Q}{\Delta E} \quad (1)$$

本文极化曲线采用 HDV-7 型晶体管恒电位仪手动测量, 同时还应用 S-520 型扫描电子显微镜及 EDXA-9100 型能谱仪检测合金元素的富集情况。

## II. 实验结果与讨论

### II.1. 极化曲线的测量与分析

从图 1 可以看出, 在腐蚀初期, 两种钢的极化行为基本一致, 阴极极限扩散电流密度的大小与材质的关系不大<sup>[2]</sup>, 因而其总的腐蚀速度 (包括均匀腐蚀和局部腐蚀) 是相等的。

但是, 这并不说明不同材质的低合金钢在海水中具有相同的抗腐蚀性能。图 2 的结果表

\* 本文得到了邱富荣、石小燕、许世力等同志的大力协助, 在此表示衷心感谢。

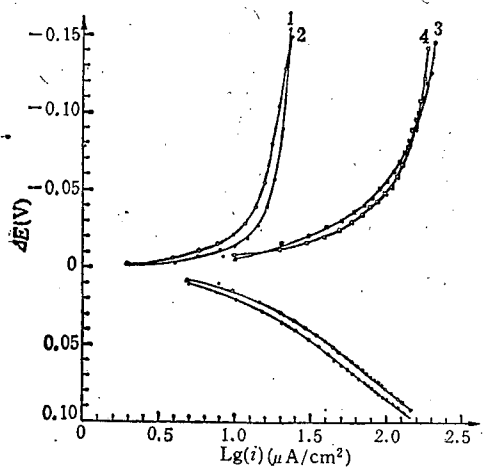


图1 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢和 10CuPV 钢在海水中浸泡 30min 的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe and 10CuPV immersed in sea water for 30min  
1. 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢在静止海水中的极化曲线; 2. 10CuPV 钢在静止海水中的极化曲线; 3. 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢在搅拌海水中的极化曲线; 4. 10CuPV 钢在搅拌海水中的极化曲线。

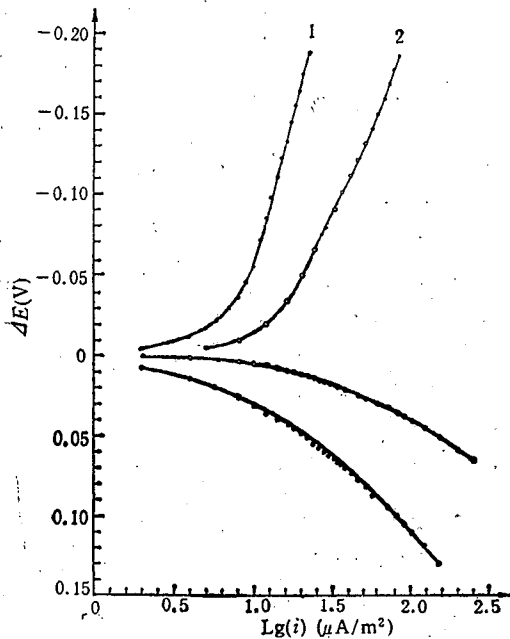


图2 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢和 10CuPV 钢在海水中浸泡 208d 的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe and 10CuPV immersed in sea water for 208d  
1. 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢; 2. 10CuPV 钢。

明,在浸泡 208d 后, 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢的阴极极

限扩散电流密度明显小于 10CuPV 钢的阴极极限扩散电流密度, 10CuPV 钢总的腐蚀速度也就大于 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢总的腐蚀速度, 这与实海挂片结果相一致。显然, 造成这种差别的根本原因在于锈层的致密性不同<sup>[3]</sup>, 这一结论将从后面的锈层欧姆阻抗的测量结果得到证明。

## II.2. 锈层欧姆阻抗及其致密性与低合金钢抗腐蚀性能的关系

表 1 为两种低合金钢在不同浸泡时间锈层欧姆阻抗的测量结果。从表中可以看出, 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢锈层的欧姆阻抗大, 表明其锈层的致密性好, 对氧的扩散过程具有较大的阻滞作用, 阴极极限扩散电流密度就小, 所以 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢具有较好的抗腐蚀性能。而 10CuPV 钢锈层的欧姆阻抗小, 表明其锈层的致密性较差, 对氧的扩散过程的阻滞作用较小, 阴极极限扩散电流密度就大, 因此 10CuPV 钢的抗腐蚀性能较差。

表 1 不同浸泡时间锈层欧姆阻抗

Tab. 1 Ohmic resistances of rust layers at different time in sea water

序号	钢种	欧姆阻抗值 (Ω·cm <sup>2</sup> )	
		200	329
1	10Cr <sub>2</sub> MoAlRe	577	775
2	10CuPV	94	113

## II.3. 微区电位扫描的测量结果与其抗局部腐蚀性能的关系

尽管在腐蚀初期两种低合金钢总的腐蚀速度大致相同, 但其局部腐蚀则因钢表面电化学不均一性而存在很大的差异。图 3 的测量结果表明, 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢的微区电位扫描图谱比较平缓, 活性峰小, 说明其表面电化学均一性较好, 局部腐蚀程度较轻, 而 10CuPV 钢的微区电位扫描图谱的活性峰较高, 表明其表面电化学均一性较差, 发生了较严重的局部腐蚀。

微区电位扫描法对研究腐蚀初期金属表面的局部腐蚀是一种十分有效的方法, 但是随着

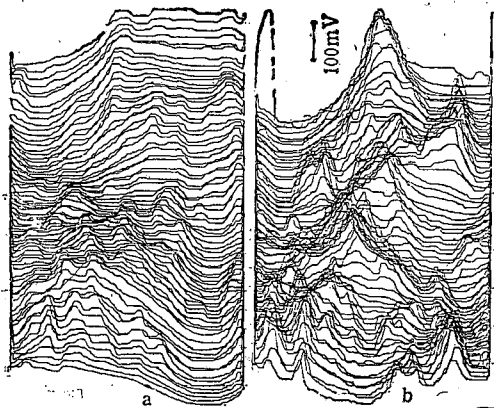


图3 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢(a)和10CuPV 钢(b)在冲稀600倍的海水中浸泡10min后的微区电位扫描图谱

Fig. 3 Micro-area potential scanning patterns of 10Cr<sub>2</sub>MoAlRe (a) and 10CuPV (b) immersed in the sea water diluted 600 times for 10 min

锈层的形成,活性区周围的电场为锈层所覆盖,同时,由于金属表面腐蚀后凹凸不平,很难精确控制扫描微电极到金属表面的距离。因此,微区电位扫描法对研究腐蚀后期的金属局部腐蚀存在着一定的局限性。

表2 两种低合金钢在不同浸泡时间下的微分电容

Tab. 2 Differential capacitances of the low-alloy steels for different time in sea water

序号	钢种	微分电容 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )			
		10 (min)	223 (d)	329 (d)	369 (d)
1	10Cr <sub>2</sub> MoAlRe	47.4	2 096	1 896	1 869
2	10CuPV	234.2	21 500	33 619	46 652

表3 蚀孔底部和内锈层中可测合金元素的重量百分含量

Tab. 3 Weight percent contents of alloy elements at pit bottom and inside rust layer

钢种	部位	元素重量百分含量 (%)						
		Al	Cu	Mn	P	S	Cr	V
10Cr <sub>2</sub> MoAlRe	基体	0.86	—	0.65	0.02	0.01	2.12	—
	孔底	5.16	—	1.85	—	—	18.42	—
	内锈层	0.98	—	1.24	—	—	1.47	—
10CuPV	基体	—	0.34	0.96	0.09	0.02	—	0.55
	孔底	—	5.30	2.45	0.04	0.04	—	1.10
	内锈层	—	8.06	3.03	0.01	0.08	—	1.51

#### II.4. 低合金钢表面微分电容的变化同其局部腐蚀发展的关系

随着局部腐蚀的发展,金属表面变得越来越粗糙不平,其真实表面积也愈来愈大,而微分电容的大小与金属的表面积密切相关,把电极按照平板电容处理,其微分电容可表示为:

$$C_d = \frac{\epsilon S}{4\pi d} \quad (2)$$

公式表明,微分电容  $C_d$  与电极表面积  $S$  成正比,与介电常数  $\epsilon$  成正比,与锈层的厚度  $d$  成反比。因此,微分电容增加与否,取决于3个因素共同作用的结果。

表2的测量结果表明,10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢浸泡223d时的微分电容值是浸泡10min时的微分电容值的44倍,表明在此阶段电极真实表面积的增加是导致微分电容增加的主要因素。随后的测量结果显示10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢的微分电容值随浸泡时间呈轻微递减的趋势,说明此时锈层的致密性或厚度的增加已起主要作用,电极表面积变化较小,表明该低合金钢具有较好的抗局部腐蚀性能。而10CuPV 钢的微分电容则随浸泡时间的增加而一直大幅度增加,表

明其电极表面积的增加始终起着主要作用,其抗局部腐蚀性能较差。这一结论同实海挂片结果是一致的。

### II.5. 合金元素的富集

表 3 是采用扫描电子显微镜测量内锈层和蚀孔底部的可测合金元素百分含量的结果。

从表 3 可以看出,10Cr<sub>2</sub>MoAlRe 钢具有较好的抗局部腐蚀性能,而 10CuPV 钢的合金元素在内锈层中富集,不能有效地抑制蚀孔部位腐蚀的发展,其抗局部腐蚀性较差。

### III. 结论

研究表明低合金钢腐蚀过程中的电化学反应及其变化同低合金钢的抗腐蚀性能存在着十分密切的内在联系。锈层的致密性决定了低合金钢总的抗腐蚀性能,锈层欧姆阻抗和阴极

极限扩散电流密度表征了低合金钢总的腐蚀速度,微区电位扫描图谱以及微分电容的变化则反映了低合金钢不同腐蚀阶段,其局部腐蚀的发展状况,合金元素的富集对低合金钢的局部腐蚀有很重要的影响。

### 参考文献

- [1] 张朝玉、范炬琛、姜绍滨、丁元发,1986。低合金钢在海水中腐蚀行为的研究。山东腐蚀与防护 1(1): 30~41。
- [2] 苏方腾,1981。低合金钢在海水中氧浓差腐蚀电流的计算。中国腐蚀与防护学报 1(1): 25~36。
- [3] 黄亚敏、苏方腾,1988。电化学方法研究 12Cr<sub>2</sub>MoAlXt 钢在海水中的耐蚀性。中国腐蚀与防护学报 8(1): 72~77。
- [4] P. J. Moran, 1986. Auxiliary electrode method for determination of ohmic resistance. *Corrosion* 42(7): 432-434.

## STUDIES OF THE CORROSION ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF LOW-ALLOY STEELS IN SEA WATER

Xiong Xinyong and Xu Chuanbi

(The Second Department, Fujian Research Institute of Materials Structure, Academia Sinica, Xiamen 361012)

Received: Jan., 12, 1990

Key Words: Low-alloy steels, Corrosion electrochemistry

### Abstract

In this paper, the micro-area potential scanning technique, the potentiostatic step technique, the galvanostatic step technique and other electrochemical techniques are used to study differences of two types of low-alloy steels in the corrosion electrochemical behaviors. It is shown that their corrosion resistances are different in sea water.