Ni-Cr 系与 Mn 系低合金钢耐点蚀性能的比较

王建民， 陈学群

（海军工程大学 理学院，湖北 武汉 430033）

摘要：通过极化试验与模拟闭塞腐蚀电池试验对常用的两类低合金船体结构钢耐蚀性能做了比较，并结合实船使用情况对两类钢的耐蚀性能做了较全面的评价。结果表明，Ni-Cr 系钢的点蚀诱发敏感性低于 Mn 系钢；在模拟长期挂片时 Ni-Cr 钢的点蚀扩展速率反比 Mn 钢大，而实船使用情况是 Ni-Cr 系钢的耐蚀性能远比 Mn 系钢好。

关键词：低合金钢；点蚀诱发；点蚀扩展；闭塞腐蚀电池；耐蚀性能

中图分类号：TG172.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－3096(2005)07－0030－03

海洋工程用金属材料 80%以上是碳钢和低合金钢[1]。低合金钢可以按其所添加的合金来分类。其中 Ni-Cr 系钢与 Mn 系钢是常见的、且在耐蚀性上一直有争议的两大类钢，在含氯离子的海水环境中这两类钢的主要局部腐蚀形式是点蚀。长期以来多数学者认为含 Cr 钢的耐点蚀性能优于碳钢和 Mn 钢，然而近期国家自然科学基金项目的长期海水挂片结果表明，某些含铬低合金钢会出现耐蚀性的逆转现象，即初期 Cr 能提高低合金钢的耐蚀性能，随着浸泡时间的延长含 Cr 钢腐蚀速率反而会上升。在南海海区，含铬钢即使在短期，其耐蚀性也不优越。但是，我国的实船使用表明，含铬船体钢的耐蚀性又明显地优于 Mn 系船体钢[2]。因此，研究分析这两类钢的点蚀特点，对低合金钢的合理使用有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料

试验选用冶金因素具有代表性的 A、B 两类低合金钢作为试验材料，A 为 Ni-Cr 系低合金钢，B 是武钢生产的 Mn 系低合金钢。试验用钢的化学成分详见表 1。

1.2 方法

考察低合金钢在海水中的耐蚀性多采用实海挂片的方法，挂片虽能反应不同钢的耐蚀性差异，但其实验周期长，实验条件的控制较为困难、且受时域与地域的限制等。点蚀可分为点蚀诱发和点蚀扩展两个阶段，作者选用极化试验及模拟闭塞腐蚀电池试验对钢的点蚀诱发敏感性及点蚀扩展速率做较全面的比较。

极化试验：极化试验目的是比较两种钢的点蚀诱发敏感性。通过测定不同 pH 值条件下的极化曲线，比较两种钢的点蚀电位。试样选取钢板纵截面为试验面，其它面用环氧树脂涂封，试验面用金相砂纸逐级磨至 1500 号然后抛光用丙酮去脂后放入试验溶液中，由-900mV 开始正向阳极极化，极化采用准稳态式，扫描速率为 1mV/s。试验溶液为质量分数 3%NaCl 溶液，试验温度为 25℃±1℃。

模拟闭塞腐蚀电池试验：根据碳钢、低合金钢点蚀扩展过程的特点，试验选用图 1 所示的试验装置，该试验装置原理与文献［3］介绍的试验装置原理基本相似。该装置仅对阴极极化电位作了调整。以试验材料作为闭塞阳极区，通过控制外接 Pt 片的电位模拟点蚀阴极区电位，利用电化学方法测量两电极偶接后的电流密度，根据偶接电流密度评价低合金钢点蚀扩展速度的大小。根据对实海挂片电位的测量，Ni-Cr 系钢的腐蚀电位 Mn 系钢可相差 40mV，甚至更大。试验装置闭塞孔直径 4mm， 闭塞孔高度 6.8mm，试样

收稿日期：2005－03－21；修回日期：2005－05－08

作者简介：王建民（1979－），男，山东邹平人，博士研究生，主要从事金属材料耐蚀性的研究工作， E－mail: green_apples2163.com

表 1 试验用钢的化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of the samples

钢号	成分(%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Cu	RE
A	0.10	0.23	0.42	0.009	0.002	2.75	1.05	0.24	0.08	—	—	—
B	0.15	0.40	1.35	0.016	0.013	—	—	—	0.016	0.106	0.06	0.16[1)]

注：1)为稀土加入量

用金相砂纸逐级磨至 1000 号，用丙酮清洗去脂后开始试验。阳极室溶液为 $FeCl_2$ 溶液；阴极室溶液为人造海水，溶液 pH 值 8.2。通过采用不同浓度的 $FeCl_2$ 溶液做阳极室溶液模拟低合金钢点蚀扩展的不同阶段。

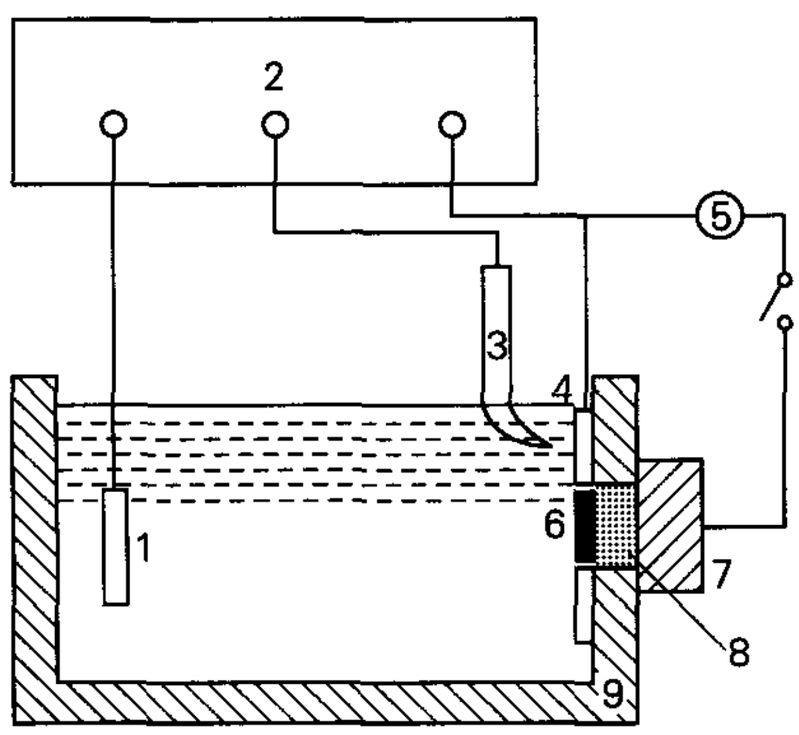

图 1 模拟闭塞腐蚀电池试验装置示意

Fig.1 Schematic illustration of simulating

Pt 片（辅助电极）； 2.恒电位仪 ；3.饱和甘汞电极 ；4.模拟阴极（Pt）；5.零阻电流计 ；6.滤纸 ;7.试样 ；8.闭塞区溶液 ；9.有机玻璃容器

2 结果与分析

2.1 极化试验结果分析

一般把点蚀电流密度达到 100 μ A/cm^2 时的电位值（E_{b100}）作为钢的点蚀电位，点蚀电位是评价钢的点蚀诱发敏感性的重要参数。从图中可获得不同 pH 值条件下钢的点蚀电位值（表 2）。两种钢在不同 pH 值下的阳极极化曲线如图 2 所示，在相同 pH 值下 A 钢的点蚀电位均比 B 钢偏正，即 B 钢比 A 钢更容易诱发点蚀。同时从图中极化曲线可看出相同 PH 值条件下 A 钢的维钝电流密度小于 B 钢，说明 A 钢的钝化能力要高于 B 钢。

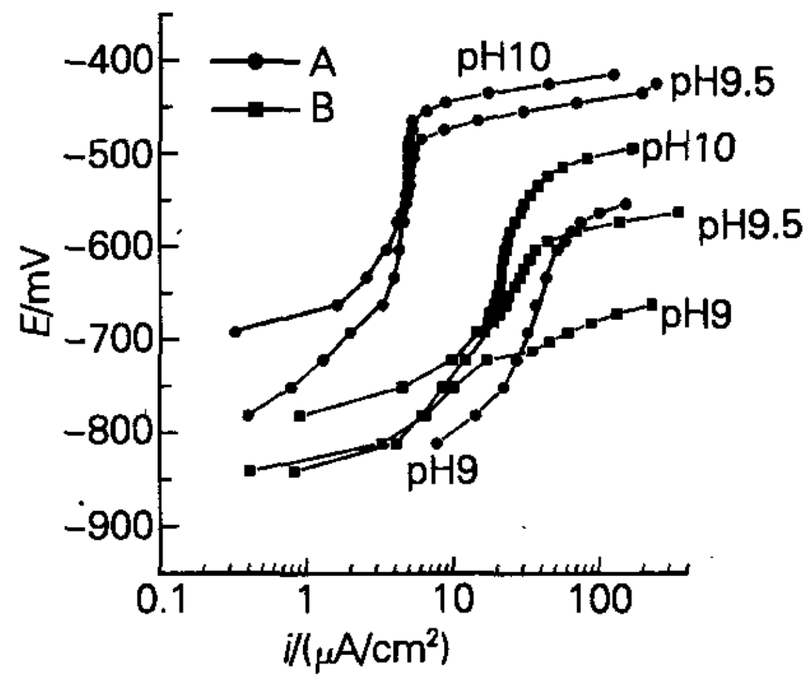

图 2 不同 pH 值试验用钢的极化曲线

Fig.2 The anodic curves of the test steel in 3% NaCl solution with different pH

表 2 试验用钢的点蚀电位

Tab.2 Pitting potential of the samples

pH	点蚀电位（mV）	
	A	B
9	-559	-656
9.5	-434	-574
10	-413	-498

2.2 模拟闭塞腐蚀电池试验结果分析

试验结果表明,A 钢在阴极极化电位分别比 B 钢正 40mV 的条件下，前者的阳极溶解电流密度均比后者大(图 3)。进一步的研究还发现，如果阳极室溶液相同，阴极极化电位相差更大（两钢的自腐蚀电位相差 54mV），则两者的阳极电流密度的差值还会增大（表 3）。即可得出结论，在模拟实海较长期挂片条件下，A 钢的点蚀扩展速率要大于 B 钢。

3 讨论

两类钢的实海挂片结果表明，在挂片初期，Ni-Cr 钢的点蚀扩展速率小于 Mn 钢，而在经过 2～4 年后，Ni-Cr 钢的腐蚀速率反而比 Mn 钢大[4,5]。但实船使用的结果表明 Ni-Cr 钢的耐蚀性一直优于 Mn 钢。

作者通过对两类钢的点蚀电位及点蚀扩展速率的测试表明，Ni-Cr 钢的点蚀诱发敏感性明显低于 Mn 钢；而在模拟闭塞腐蚀电池试验中点蚀扩展速率却比 Mn 钢略大。初步分析认为：在实船使用中钢板表面一般有涂层的保护，在涂层的保护作用下，钢的使用寿命将会大大延长，不同钢材之间点蚀诱发敏感性的差异也将会增大[6]，苗中辉等[7]人的研究发现，相同涂层保护条件下，不同钢样之间，其涂层表面透锈（即诱发腐蚀）的时间的差距更是远远高于裸钢。

表 3 试验用钢在不同阴极极化电位下阳极溶解电流密度

Tab.3 The anodic current density of the samples

实验钢	电流密度（μA/cm²） 极化电位（mV）			
	-560	-580	-600	-620
A	688	446	274	-
B	-	-	703	395

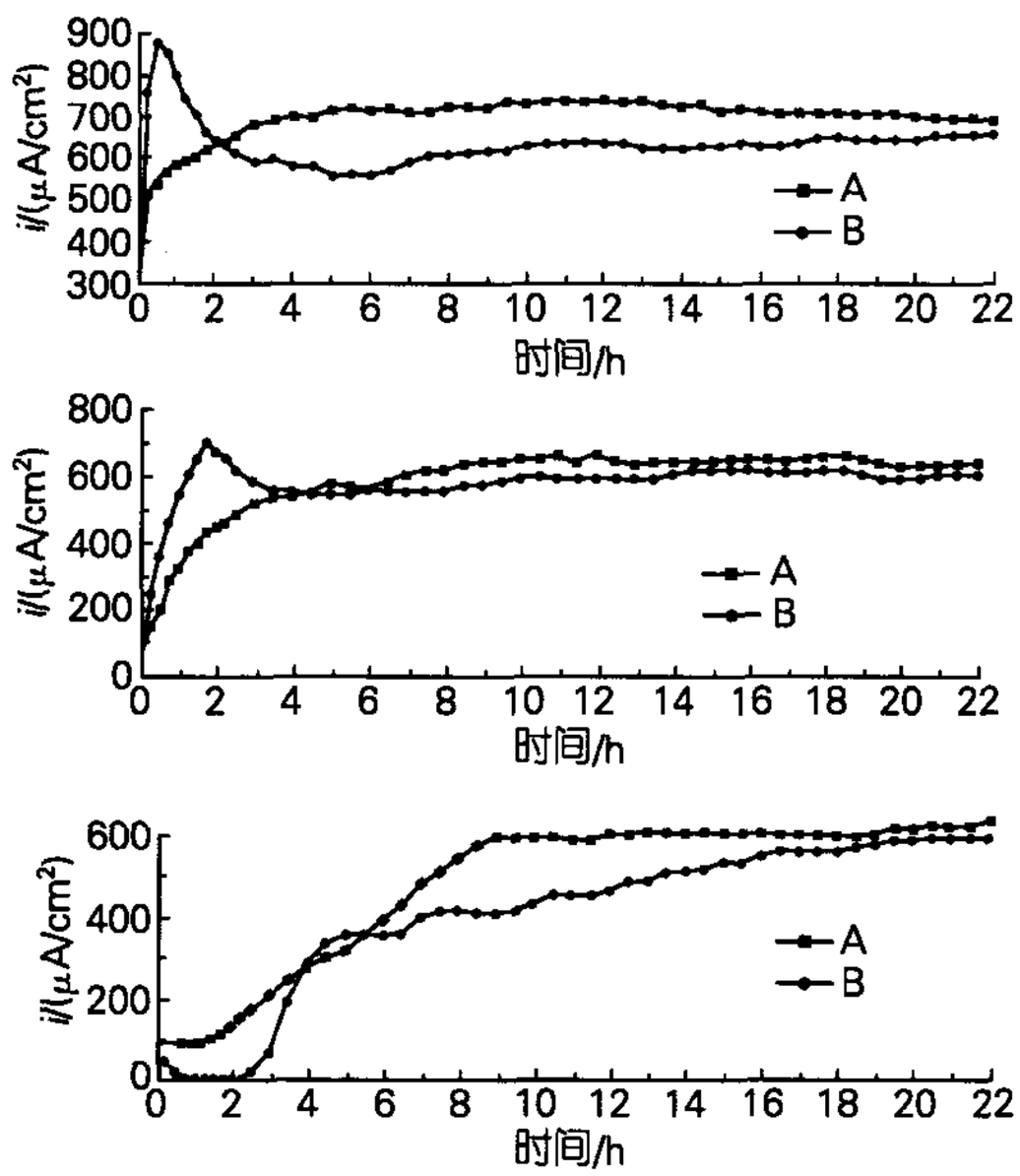

图 3 试验用钢的电流密度时间曲线

Fig.3 The curves of anodic current density vs time

Ni-Cr 钢的点蚀诱发敏感性远低于 Mn 钢，因此涂层下两类钢之间的点蚀诱发敏感性的差异更加明显，使得 Ni-Cr 钢在实船使用中表现出良好的耐蚀性。并且船舶在使用中一般 2～3 年要坞修一次，重新对船体钢板表面进行喷沙、涂装，此时对于 Ni-Cr 船体钢而言，在涂层下尚未形成明显的腐蚀，而 Mn 系船体钢，其表面涂层透锈的时间相对 Ni-Cr 钢短的多，Mn 钢表面腐蚀可能已相当严重了。在对钢板表面重新进行涂装时，经除锈处理，Ni-Cr 钢因船体表面腐蚀轻微，一般仅有个别地方有少量蚀点，钢板表面较平，再涂装的效果就好，涂层的保护作用也好；Mn 钢船体表面则因腐蚀严重，坑坑凹凹，涂装效果也就差，涂层保护作用也差，继续使用中更容易诱发腐蚀。这样就进一步拉大了涂层下 Ni-Cr 钢与 Mn 钢之间的腐蚀程度。每次修理中的除锈，相当于钢板的腐蚀重新开始。这样 Ni-Cr 钢的船体表面一般情况下总是处于腐蚀的最初阶段，较难以达到长期挂片那样形成典型蚀坑的程度，故其腐蚀速度总是比 Mn 钢小得多。因此，在实船使用中，表现为 Ni-Cr 钢的耐（点）蚀性能远高于 Mn 钢。

4 结论

Ni－Cr 钢的点蚀诱发敏感性低于 Mn 钢；而在模拟形成典型蚀坑的条件下 Ni-Cr 钢的点蚀扩展速率大于 Mn 钢。实际腐蚀体系条件复杂，对两类钢耐蚀性的评价应结合实际情况作出准确评价。

参考文献：

[1] 黄建中，左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京：化学工业出版社，2002.

[2] 刘大扬，魏开金，李文军，等. 含铬低合金钢在海水中耐蚀性“逆转”原因分析[J]. 中国腐蚀与防护学报，2003，**23**(1): 7－12.

[3] 陈学群，常万顺，孔小东，等. 碳钢中磷的偏析对坑孔腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报，2001，**21**(4): 193－199.

[4] 黄桂桥，戴明安. 含铬低合金钢在海水中的腐蚀研究[J]腐蚀科学与防护技术，2000，**12**(6): 315－318.

[5] 黄桂桥. Cr 对钢耐海水腐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术，2000，**12**(2): 86－89.

[6] Costa I, Faidi S E, Scantlebury J D. The effect of substrate minor compositional differences on the corrosion performance of coated steels[J]. **Corrosion Science**, 1993, **35**(5): 1 367－1 374.

[7] 苗中辉，陈学群，朱梅五，等. 夹杂物对有机涂层下碳钢腐蚀初期过程的影响[J]. 海军工程学院学报，1998，**10**(4): 23－30

(下转第 44 页)

Corrosion of steels by clean and polluted marine atmosphere

LIANG Cai－feng[1], YU Chun－juan[1], ZHANG Xiao－yun[2]

(1.Qingdao Marine Corrosion Institute, Central Research Institute of Iron and Steel, Qingdao 266071, China; 2.Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100088, China)

Received: Mar., 21, 2005

Key word: typical steel; pollution factor; marine atmosphere corrosion

Abstract: Typical steels (mild steel Q235 and weathering steel 09CuPCrNi) were exposed to polluted (Tuandao) and unpolluted (Maidao) marine atmosphere for two years. The result shows that corrosion of typical steels in Tuandao is more serious than that in Maidao, and that chloride content in Tuandao is three times higher than that in Maidao. The difference of the effects of polluted and unpolluted marine atmosphere on corrosion of steels were discussed.

本文编辑:刘珊珊)

(上接第 32 页)

A comparative study of pitting resistance of Ni－Cr steels and Mn steels

WANG Jian－min, CHEN Xue－qun

(The College of Sciences, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Received: Mar., 21, 2005

Key words: low alloy－steel; pitting initiation; pitting propagation; simulating occluded corrosion cell; pitting resistanc

Abstract: Pitting resistance of two widely used types of low alloy steels (Ni－Cr and Mn) was compared by polarization test and simulating occluded corrosion cell test. The results showed that the susceptibility of nickel－chromium steel to pitting initiation was smaller lower than that of manganese steels. The rate of pitting propagation of Nickel－chromium steel was greater than that of manganese steels. In overall, The resistance of nickel－chromium steel was better than that of manganese steels in real case.

(本文编辑:张培新)