

模拟海洋大气腐蚀试验方法的研究*

周 玲 玲

(冶金部钢铁研究总院青岛海洋用钢试验站)

本文以不同浓度的天然海水、人造海水和氯化钠溶液对五种钢材进行了试验,结果表明,采用天然海水喷雾模拟性和试验重现性为最佳,腐蚀形态与海洋环境腐蚀结果基本一致。

用APD-10全自动X射线衍射仪,对经大气挂片六个月的08PV试片,及三片各经天然海水、3%氯化钠溶液及人造海水喷雾试验后08PV钢样的锈层结构作分析。

一、实 验

(一) 盐雾箱试验

1. 仪器: 为YL-40B离心式盐雾腐蚀试验箱。

2. 控制条件: 工作温度为 $35\pm 2^{\circ}\text{C}$; 相对湿度 $\geq 90\%$ 以上。

3. 喷雾成分: $3\pm 0.2\%$, 0.5% , 0.05% 氯化钠溶液。100%天然海水; 0.5% , 0.05% 的天然海水。人造海水; 0.5% , 0.05% 的人造海水。

4. 喷雾周期: 每喷15分钟, 停1小时。

5. 沉降量: 要求箱内无空气强烈流动, 以使雾粒自由地沉降在试样上。箱体内设有照明装置和观察玻璃窗, 以便能够清楚地看到试样出现黄色锈点情况。用 AgNO_3 滴定法, 9点漏斗, 沉降量为 $2-3 \times 10^{-3} \text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 。

6. 试验材料: 取 A_3 , 08PV, CXL_4 , Sm, 10MnPNbRe五种钢材, 每种钢片四片($100 \times 50 \times 5 \text{mm}$)。

7. 试验周期: 实验前, 把钢片打磨, 其光洁度为 V_7 , 去毛刺, 油污, 干燥, 称重, 然后放入盐雾箱试验。每周期间隔48小时, 并取出一片进行酸洗, 用失重法求腐蚀率。

(二) 喷雾溶液的pH测定

用PHS-3型, 进行多次测定。

(三) 锈层结构分析

二、实验结果

(一) 钢的腐蚀率

A_3 钢在三种介质中、在不同浓度天然海水中、在不同浓度人造海水中, 以及在不同浓度的氯化钠溶液中的喷雾, 其失重-时间曲线分别见图1, 2, 3, 4。四种钢材(A_3 , CXL_4 , Sm, 10MnPNbRe)或五种钢材(A_3 , CXL_4 , Sm, 08PV, 10MnPNbRe)在三种介质中喷雾, 其失重-时间曲线见图5。青岛海洋大气实况挂片见图6。腐蚀率见表1—9。

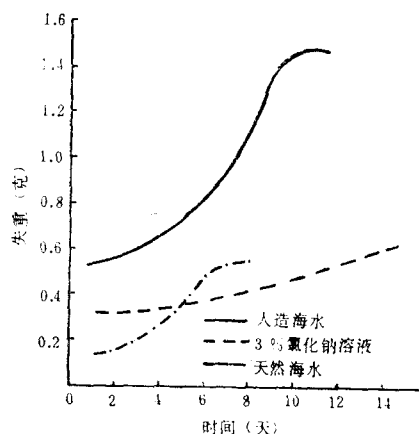


图1 A_3 钢在三种介质中喷雾失重-时间曲线

* X光衍射由孟庆恩同志作; 张朝玉对实验方案曾提出建议, 均此一并致谢。

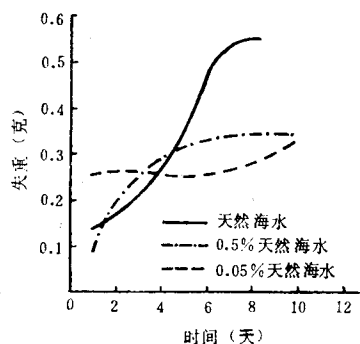


图2 A₃钢在不同浓度的天然海水中喷雾失重-时间曲线

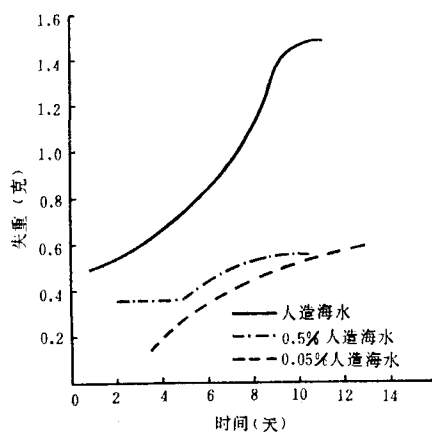


图3 A₃钢在不同浓度的人造海水中喷雾失重-时间曲线

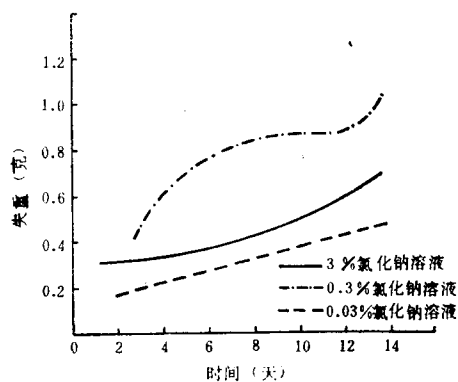


图4 A₃钢在不同浓度的氯化钠溶液中喷雾失重-时间曲线

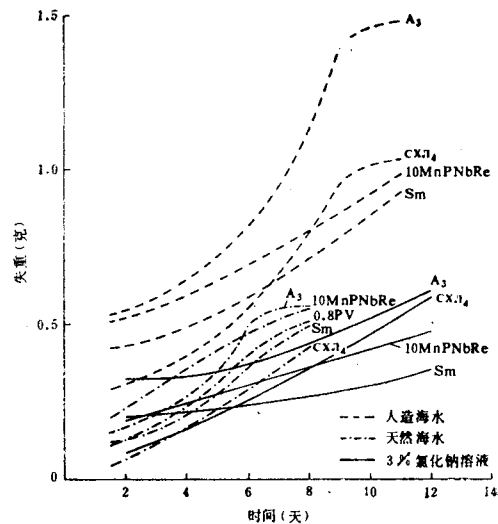


图5 四种或五种钢材在三种介质中喷雾失重-时间曲线

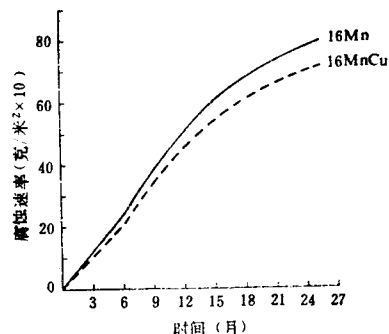


图6 青岛海洋大气实况挂片腐蚀速率

表1 在天然海水中各钢种腐蚀失重 (克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	1.5	4	6	8
A ₃	0.1540	0.2726	0.4993	0.5537
CXJ ₄	0.0430	0.1653	0.2886	0.4244
Sm	0.1190	0.2022	0.3623	0.4907
08PV	0.1034	0.2324	0.4015	0.5086
10MnPNbRe	0.1934	0.1991	0.4633	0.5421

表2 在0.5%天然海水中各钢种腐蚀失重(克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	1	3	7	9
A ₃	0.0826	0.2574	0.3408	0.3419
CXJL ₄	0.0404	0.1609	0.1815	0.2122
Sm	0.0746	0.2298	0.2538	0.3136
08PV	0.0904	0.2355	0.2771	0.3484
10MnPNbRe	0.0917	0.2822	0.3319	0.3750

表3 在0.05%天然海水中各钢种腐蚀失重(克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	1.5	3	7	9
A ₃	0.2602	0.2645	0.2630	0.3093
CXJL ₄	0.1100	0.1436	0.1584	0.1542
Sm	0.1390	0.2008	0.2002	0.2314
08PV	0.2299	0.2346	0.3758	0.3433
10MnPNbRe	0.2008	0.3306	0.3692	0.3544

表4 在人造海水中各钢种腐蚀失重(克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	1.5	7	9	11
A ₃	0.5261	0.9430	1.394	1.4706
CXJL ₄	0.2879	0.6574	0.9626	1.0328
Sm	0.4212	0.6485	1.1098	0.9226
10MnPNbRe	0.5031	0.7462	1.0286	0.9846

表5 在0.5%人造海水中各钢种腐蚀失重(克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	2	5	7	9
A ₃	0.3559	0.3648	0.4989	0.5487
CXJL ₄	0.1609	0.1608	0.3676	0.3664
Sm	0.2173	0.2603	0.4502	0.5156
10MnPNbRe	0.2962	0.3621	0.5440	0.6344

(二) 喷雾溶液的 pH 测试结果

天然海水 pH 为 8.18; 人造海水 pH 为 7.24; 3%氯化钠 pH 为 6.80。

表6 在0.05%人造海水中各钢种腐蚀失重(克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	4	7	10	12
A ₃	0.1907	0.3980	0.8508	0.5743
CXJL ₄	0.1360	0.6376	0.6544	0.5320
Sm	0.0929	0.3452	0.3573	0.3453
08PV	0.2800	0.6100	0.7100	0.6500
10MnPNbRe	0.0793	0.3226	0.2892	0.3073

表7 在3%氯化钠溶液中各钢种腐蚀失重(克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	2	7	10	12
A ₃	0.3247	0.4022	0.5033	0.6031
CXJL ₄	0.0856	0.2096	0.5845	0.5845
Sm	0.1990	0.2266	0.3077	0.3545
10MnPNbRe	0.1983	0.3368	0.4683	0.4711

(三) 钢样锈层结构及状态

1. 全部锈层结构以 γ -FeOOH 的晶体为主, 而天然海水中所生成的晶粒细小, 其大小接近于大气曝晒的试样。

2. 3%氯化钠的试样中含有较多的 Fe_3O_4 晶体, 其晶粒粗而多。

3. 腐蚀状态见表10。

三、结果分析

(一) 三种介质对钢样的腐蚀结果

从锈层结构分析表明, 只有用天然海水对钢材进行喷雾才能真正代表海洋环境下的大气腐蚀, 腐蚀形态与室外大气曝晒腐蚀形态一

表8 在0.3%氯化钠溶液中各钢种腐蚀失重(克)

试样编号 喷雾时间(天) 钢种牌号	1	2	3	4
	3	5.5	11.5	13.5
A ₃	0.4762	0.7412	0.8879	1.0189
CXJL ₄	0.3250	0.6950	0.7724	0.7881
Sm	0.3940	0.7263	0.9700	1.0600
10MnPNbRe	0.4100	0.7400	0.8800	0.9200

表9 在0.03%氯化钠溶液中各钢种腐蚀失重(克)

钢种 牌号	试样编号			
	1	2	3	4
喷雾时间(天)	3	7	9	12
A ₃	0.1987	0.3092	0.1562	0.4245
CXJL ₄	0.1385	0.3443	0.3013	0.4661
Sm	0.170	0.27	0.41	0.30
08PV	0.25	0.49	0.37	0.50

表10 钢样在三种介质下腐蚀后表面状态

试样外观 三种介质	腐蚀产物色泽	锈点分布	锈点大小
天然海水	棕褐色(咖啡色)	均匀, 连续	粒度细, 致密
人造海水	在水滴凝聚处生成圆的黄锈	不均匀, 不连续, 较疏松, 有的地方还没有锈蚀	斑点较大, 不致密, 成堆垛状
3%氯化钠溶液	黄色	不均匀, 易脱落, 表面呈凹凸状	锈粒较大, 成堆垛状

致, 其腐蚀粒度细而均匀, 锈层连续致密而平整。

用人造海水、氯化钠溶液对钢材进行喷雾, 其腐蚀形态与天然海水不一样, 成堆垛状, 锈层疏松, 易掉, 对基底金属无保护性。个别地方未被腐蚀, 甚至还带有金属光泽。

(二) 三种介质不同浓度对钢样腐蚀的影响

由腐蚀率测试结果表明, 用0.5%及0.05%天然海水对五种钢材喷雾, 其腐蚀形态与天然海水类同, 但腐蚀程度都随天然海水浓度下降而降低。

用0.5%及0.05%人造海水, 0.5%及0.05%氯化钠溶液对五种钢材喷雾, 其腐蚀形态分别与人造海水及氯化钠溶液相同, 其腐蚀

程度亦随两种溶液浓度的下降而降低。

在三种介质中, 腐蚀率有明显的不同, 天然海水的腐蚀率明显的低于人造海水及氯化钠溶液(见表1—9)。

(三) 三种介质对钢样的喷雾腐蚀规律

1. 介质不同对四种(或五种)钢材喷雾的腐蚀规律也不同: 用三种介质, 对四种(有时五种)钢样进行喷雾, 得失重-时间曲线。由图5可以看出, 人造海水和3%氯化钠溶液对钢样喷雾腐蚀规律基本一致(次序为A₃, CXJL₄, 10MnPNbRe, Sm), 而用天然海水喷雾时, 其腐蚀规律与人造海水、3%氯化钠喷雾的腐蚀规律不一样(次序为A₃, 10Mn-PNbRe, 08PV, Sm, CXJL₄)。从腐蚀率大小来看, 人造海水远远大于天然海水, 而3%氯化钠与天然海水腐蚀率接近。

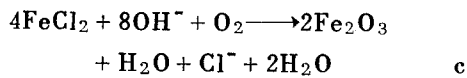
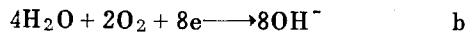
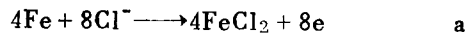
2. 介质不同对钢样的腐蚀速度也不同: 天然海水中, 含有钙盐、镁盐、皂素和其它有机化合物, 它们或许会起到阻蚀剂的作用。以Mg²⁺组成的保护膜, 可以减缓在天然海水中的腐蚀速度, 不但如此, 海水还使腐蚀分布比较均匀; 另外, 人造海水是模仿天然海水的化学成分, 不能考虑到海生物等有机物的影响, 致使腐蚀速度不一样; 天然海水的pH高于人造海水、3%氯化钠溶液的pH值, 呈碱性, 致使腐蚀率小。

天然海水中含CO₃²⁻, 它可以起到缓冲pH的作用, 在腐蚀过程使pH值一般稳定于8左右, 也能降低腐蚀率。

3. 介质不同对钢样的腐蚀形态也不同: 从腐蚀形态来看, 氯化钠腐蚀厉害, 成堆垛状。由于氯化钠的吸湿性, 能够形成液膜, 必然引起金属及其合金保护层的锈蚀。由于整个过程相对湿度保持在90%以上, 所以膜层的脱水是不可能出现的, 膜内层的吸水量始终保持在最高范围内。另外, 食盐是很好的电解质, 用3%的氯化钠喷雾, 盐水浸渍, 存在大量的活性氯离子, 氯离子半径很小, 很容易向膜下透过, 排挤并取代铁锈中的氧离子, 生成可溶性的氧化铁, 使铁锈更疏松多孔, 从而加速铁的阳极

溶解。

其反应式:



式中, a为铁的阳极反应; b是氧的阴极去极化反应; c铁锈生成反应。

在氯化钠溶液中, 主要是溶解氧的去极化为控制步骤。由于氯离子的起活化作用, 破坏表面已生成的氧化膜, 使原来起阴极作用的区域, 现在可能成为阳极区, 氧化物破坏变成氯化物而溶去, 从而加速钢铁的腐蚀, 导致构成

不均匀腐蚀。

四、结 论

1. 用天然海水喷雾, 其腐蚀形态与大气挂片一样, 细而致密, 连续。

2. 三种介质对钢样腐蚀程度都随浓度下降而降低。只有0.3%氯化钠比3%氯化钠高, 考虑到由于氯离子的影响而引起了局部腐蚀。

3. 三种介质对四种钢材喷雾, 其对四种钢材的腐蚀规律与腐蚀率、腐蚀形态不一样, 进一步说明用天然海水喷雾才能真正代表海洋环境下的腐蚀形态。所以建议用天然海水为盐雾试验的喷雾介质。

A SIMULATING TEST OF MARINE ATMOSPHERIC CORROSION

Zhou Lingling

(Qingdao Marine Steel Laboratory, the Central Institute of Iron and Steel Research)

Abstract

Salt spray test is one of the fast ways to simulate the corrosion in the environment of atmosphere or seawater splashing and to evaluate the protective materials and the layers protected.

To verify the effects of different corrosion mediums on the salt spray test, natural seawater of different concentrations, man-made seawaters and sodium chloride solutions were used in this study. Five steels (CXJ1, Sm, 08PV, A3, 10MnPNbRe) were tested. YL-40B electric salt spray box was used for the tests.

All the spray solutions and the rust layers of the specimens were analysed using X-ray diffractometer. The results showed that natural seawater is the best spray solution in simulating the marine corrosion behavior. Therefore it is recommended for the application in simulated tests.