

钢材在海水-海气交换界面区的 腐蚀行为*

侯保荣

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

西方 篤 水流 徹

(日本东京工业大学工学部, 东京 152)

提要 于1993年9月通过对241A, 24KU, SS41三个不同钢种极化曲线的测定, 对锈层本身的氧化还原电流的测定及X线分析, 研究在海水-海气交换界面区锈层在腐蚀中所起的作用。结果表明, 海-气交换界面区的钢由于锈层本身的氧化还原反应, 其阴极电流均较裸钢为大, 这说明锈层的还原反应起着重要作用。根据锈层本身的还原时间和还原电位, 可以在某种程度上评价钢材本身耐腐蚀性能的好坏。

关键词 海水-海气交换 钢 锈层 腐蚀

在海洋大气与海水交换界面区的腐蚀中, 其表面所生成的锈层起着重要作用(田中礼治郎, 1973; 侯保荣, 1985)。有报道指出, 在含铜合金钢的腐蚀中, 由于锈层中铜的富集而改变了钢材的耐腐蚀性(内藤浩光等, 1975; 侯保荣, 1993)。但就海洋大气与海水交换界面的腐蚀机理、腐蚀过程则研究较少。本文通过带锈层试样的极化曲线、锈层的氧化还原性的研究及锈层的X线分析, 探讨钢材在海水-海气交换界面区的腐蚀行为。

1 试验方法

1.1 试样的化学成份 所使用的3种钢为241A, 24KU, SS41, 其化学成份见表1。

表1 试验钢种的化学成份

Tab. 1 Elemental composition of the test steels

钢种	C	Si	Mn	P	S	Ca	O	N	Ni	Cu	Cr
241A	0.10	0.41	0.30	0.11	0.008	0.0005	0.0037	0.001	0.51	0.41	0.70
24KU	0.16	0.07	0.81	0.16	0.001	—	—	0.660	0.60	—	—
SS41	0.10	0.13	0.49	0.01	0.005	—	—	—	—	—	—

1.2 试样的制作 制备以下4种钢试样。

1.2.1 裸钢试样的制备 将241A, 24KU, SS41试验钢样周围分别用热固的特殊树脂封固, 上部露出的部分作为试验用面积, 计1cm²。试样下部连结一条导线。试样封固后用1200号金钢砂纸研磨其表面, 用甲醇清洗, 然后用超声清洗器洗净试样表面并脱脂,

* 中国科学院“八五”重大项目, KY85-11, 赴日合作研究项目。侯保荣, 男, 出生于1942年1月, 研究员。
收稿日期: 1992年7月30日, 接受日期: 1994年5月10日。

再用水洗净,干燥后放于干燥器内供试验用。本文中称这种试样为裸钢试样,见图 1a。

1.2.2 海水中带锈层钢试样的制备 将裸钢试样放入盛有 3% NaCl 的烧杯中,将其连结导线露出水面,钢试样在 NaCl 水溶液浸泡数日后,钢的表面将会有锈层附着。取这种带锈层的钢试样直接进行各种试验。本文中称这种试样为海水中带锈层的钢试样,见图 1b。

1.2.3 海-气交换界面区带锈层钢试样的制备 在钢试样表面上锈层的生成采用下述的模拟方法进行:将裸钢试样的周围用蜂蜡封固,使周围凸起。在裸钢的试样上滴下数滴 3% NaCl 水溶液,然后使其在空气中自然干燥;12h 后,再滴下溶液,反复操作来模拟实际海洋条件下海-气交换界面区锈层的生成过程。本文中称这种试样为海-气交换界面区带锈层的钢试样,见图 1c。

1.2.4 锈层氧化还原反应试样的制备 将直径 0.6cm 的碳棒成长约 1cm 后,用热固型环氧树脂将其周围封固,碳棒下部钻一小孔,滴入用有机溶剂调成的银粉糊,将铜导线插入圆孔中,以保持铜导线与碳棒的良好接触。碳棒上面的露出面积为 0.28 cm^2 (图 1d)。在碳棒上部涂上一层导电性的银粉糊,取模拟海-气交换界面区的锈层,研细后称取 1mg 将其均匀分布在导电性涂料上,用此来进行锈层的氧化还原反应试验。

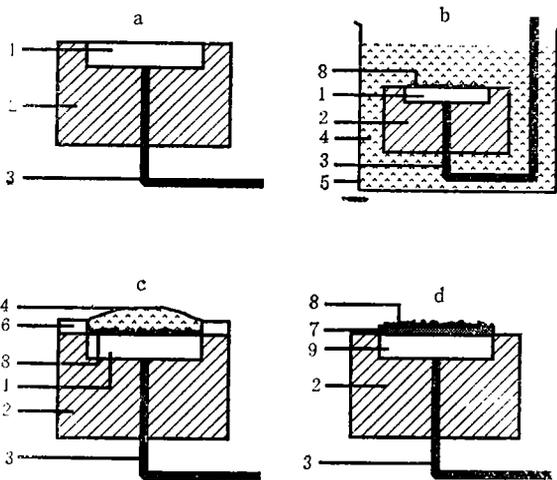


图 1 锈层试样的制备

Fig. 1 Preparation of samples with rust layer

a. 裸钢试样; b. 海水中带锈层试样; c. 海-气交换界面区带锈层试样; d. 锈层氧化还原反应试样。

1. 普通碳钢; 2. 热固形树脂; 3. 导线; 4. 3% NaCl 溶液; 5. 烧杯; 6. 蜡; 7. 导电性涂料;

8. 锈层; 9. 碳棒。

1.3 测定方法

1.3.1 极化曲线的测定 测定 241A, 24KU 和 SS41 三种裸钢试样及海-气交换界面区带锈层钢试样的阳极极化曲线和阴极极化曲线。溶液为 3% 食盐水,辅助电极为 2 cm^2 的白金电极。参比电极为 Ag/AgCl 电极,扫描速度为 1 mV/s ,扫描方式是从试样的自然电位开始,分别测定其阳极极化曲线和阴极极化曲线。

1.3.2 锈层的氧化还原反应试验 采用定电流的方法测定 24IA, 24KU, SS41 三种钢的海-气交换界面区锈层氧化还原反应曲线。称取 1mg 图 1d 所示的海-气交换界面的锈层试样, 将其研磨, 锈层向上, 将试样浸入 3% 食盐水中。实验开始时, 用 $-20\mu\text{A}$ 电流对锈层进行还原, 当其电位达到 -1.0V 时, 停止还原反应, 然后采用 $+20\mu\text{A}$ 的电流对锈层进行氧化, 当电位达到 0V 以后即停止氧化反应。氧化反应和还原反应试验各重复 3 次。上述反应结束后, 将有锈层的碳棒电极从 3% 的食盐水中取出, 置于空气中, 使锈层自然氧化 12h 后, 然后采用上述同样的方法对锈层进行氧化还原反应试验。

1.3.3 锈层的 X 线分析 采用 X 线分析 3 种钢试样锈层的组成。采用的锈层有以下两种: 海水中钢锈层, 试验时间为 5d。海-气交换界面区锈层, 试验时间 20d。

2 结果与讨论

2.1 带锈层钢极化曲线的测定结果 SS41 普通碳钢在海水中生成锈层的钢试样和海-气交换界面区带锈层钢试样的极化曲线见图 2。结果表明这两种钢试样的锈层, 其阳极溶解速度几乎是相等的; 而对阴极反应来说, 与前者相比, 后者具有 10 倍以上的反应电流。这说明, 在海洋钢铁构造物中海-气交换界面区的腐蚀速度大于海水全浸区的, 这是由于阴极反应的不同所引起的。

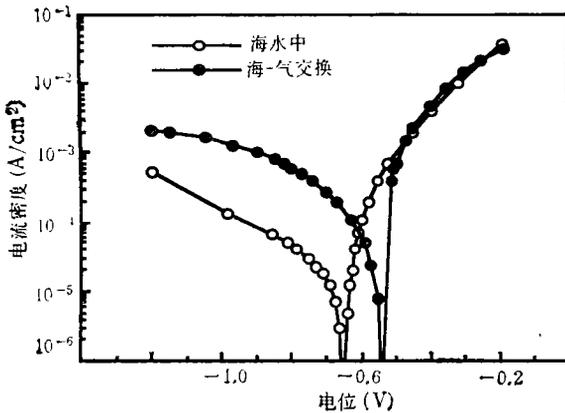


图 2 极化曲线测定结果

Fig. 2 Measurement of polarization curve

2.2 锈层氧化还原反应的测定结果 当对 SS41 普通碳钢的锈层试样进行氧化和还原时, 所测定的电位变化如图 3 所示。试验开始当以 $-20\mu\text{A}$ 的恒定电流对锈层进行阴极还原时, 在电位 -0.7V — -0.8V 时发生电位停滞不变的现象。这是由于下式中所表示的锈层中的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 参与了还原反应所引起的。从还原时间上来讲, 在对锈层进行阴极还原至 -1.0V 时, 大约需要 8h, 用 $+20\mu\text{A}$ 的定电流对其进行阳极氧化时, 电位逐渐变正, 需 2h。也就是说, 从电量的角度来看, 阳极氧化的电量远远小于阴极还原时所需要的电量。当重复对上述锈层试样进行阴极还原和阳极氧化时, 时间将越来越短, 并且也未看到电位的停滞现象。这说明, 上述反应是不可逆反应。试验中, 将经过 3 次氧化、还原后的锈层试样置于空气中自然氧化 12h 后, 再用上述同样的方法对锈层试样进行还原、氧化时, 其电量可以恢复至初次还原、氧化的电量, 同时也可以看到在 -0.7V 时电位的停滞过程。也

就是说,由于将试验后的锈层置于空气中进行氧化,其锈层中的电化学活性氧化物成分可以恢复到原始的状态。

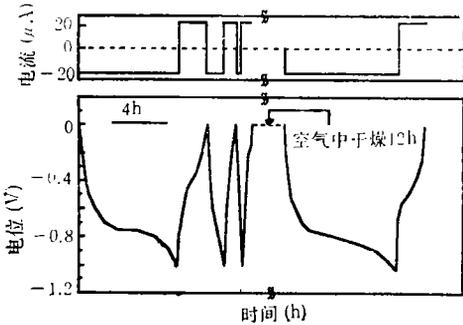
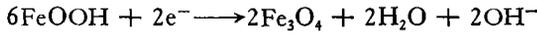


图3 SS41 钢锈层试样的氧化还原反应测定结果
Fig. 3 Measured results of oxygenation-reduction reaction on SS41 steel with rust layer

2.3 24IA, 24KU, SS41 在海-气交换界面区带锈层钢的腐蚀反应 带锈层钢的极化曲线的测定结果见图4。可以看出, 3种不同成份钢的阳极极化曲线的倾向基本是一致的, 而阴极极化曲线的形状则不相同, 作为在海-气交换界面区耐腐蚀性较好的 24KU 钢的阴极还原电流与 24IA 钢和 SS41 相比要小得多, 二者大约相差 3 倍。从极化曲线的形状来看, 阳极反应几乎是相同的溶解反应。腐蚀速度是受阴极还原反应所支配的(大西正次, 1976)。

对 3 种钢锈层自身的阴极还原和阳极氧化试验结果见图 5。可以看出, 在海-气交换界面区耐腐蚀性好的 24KU 钢锈层的还原电位在 -0.85V 左右, 比 24IA 钢和 SS41 钢要低得多, 三者相差大约 0.1V 左右, 这说明 24KU 钢的锈层最难被还原。另外, 从还原所需电量来看, 将 3 种钢的锈层同样阴极还原到 -1.0V 时, 24KU 钢还原所需电量为 0.36C, SS41 钢则需要 0.58C。这说明, 在 24KU 钢的锈层中, 活性物质的量最少(侯保荣, 1985)。 γ -FeOOH 的活性比 α -FeOOH 的活性大(西方 笃等, 1994), 关于这一点有必要进行深入研究。从这

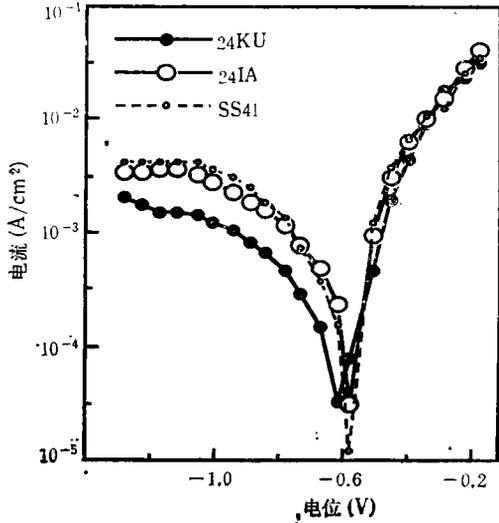


图4 3种钢的极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of 3 types of steel

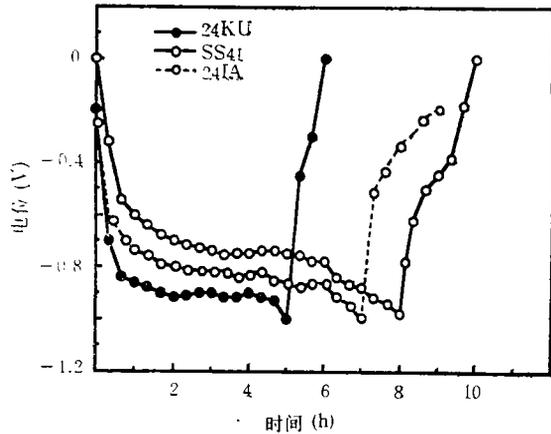


图5 3种钢的氧化还原反应
Fig. 5 Oxygenation-reduction reaction of 3 types of steel

一试验结果来看,根据锈层的阴极还原时间和还原电位,在某种程度上可以评价钢铁材料在海-气交换界面区耐腐蚀性能的优劣。

2.4 3种钢试样在海水中和海-气交换界面区锈层的X线分析结果

采用模拟海-气交换界面区腐蚀环境的方法,在干湿交替20d之后SS41钢锈层的X线分析结果见图6a。可以看出,锈层中Fe₃O₄较多,并同时含有不同量的α-FeOOH,β-FeOOH和γ-FeOOH。浸泡在海水中5d后的SS41钢锈层试样的X线分析结果见图6b,可以看出,海水中钢的锈层中含有一定量的α-FeOOH,β-FeOOH及γ-FeOOH,但是结晶形的Fe₃O₄未被检出。

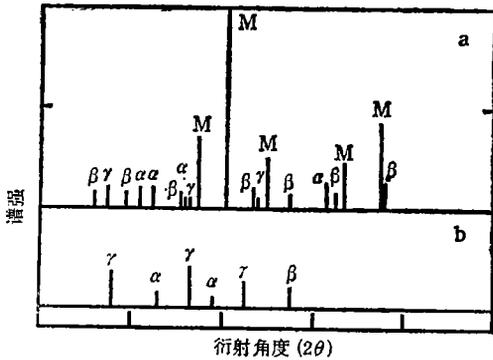


图6 钢锈层X线分析结果

Fig. 6 X-ray analysis results of rust layer

M: Fe₃O₄; α: α-FeOOH; β: β-FeOOH; γ: γ-FeOOH

未被检出,但仍认为FeOOH的下部有少量非结晶质的Fe₃O₄存在。海-气交换界面区锈层钢试样中,结晶质的Fe₃O₄较多的存在。除此之外,锈层中也含有非结晶质Fe₃O₄成份。

图2中已明确表示出海水中和海-气交换界面区的阴极还原电流的差异。根据X线分析结果,可以这样来考虑这一问题:一方面可以认为,在干燥过程中由于大气氧化所生成的锈层FeOOH和在水溶液中所生成的锈层FeOOH电化学活性不同。也可以认为,这是由于内锈层的Fe₃O₄相和外锈层的FeOOH相的导电性能不同所引起的,也就是说,在3%NaCl溶液中所形成的内锈层中是非结晶形式,导电性能差,所以外锈层中的FeOOH难以被还原。与此不同,在海-气交换界面区形成导电性能较好的Fe₃O₄,内锈层导电性能好,使外锈层中的FeOOH容易被还原,从而表现出海水中和海-气交换界面区还原电流存在差异。

经过干燥过程以后,表面锈层在湿润过程中作为一种强氧化剂在起作用,也就是说在锈层中发生了从Fe³⁺到Fe²⁺的还原反应。另一方面在干燥过程中,由于空气氧化,锈层中的Fe²⁺又被氧化为Fe³⁺。上述过程在海水与海气交换界面区反复进行,从而加快了钢铁的腐蚀。

3 结论

根据模拟钢铁在海-气交换界面区和海水全浸区钢的极化曲线,锈层的氧化-还原反应及X线的分析结果,可以得出如下结论。

3.1 在海-气交换界面区干湿交替过程中钢的阴极电流比在海水中的阴极电流为大,在海水中钢的阴极反应仅是溶解氧的还原反应,而在海-气交换过程中的钢由于锈层自身氧化剂的作用而使阴极电流变大。为此,在海-气交换界面区钢的腐蚀速度大于海水中的是由于锈层氧化剂的作用引起的。

3.2 从锈层在 3% NaCl 水溶液中的氧化还原反应来看, 锈层中 FeOOH 的氧化还原反应是一种不可逆反应, FeOOH 的还原生成物 Fe_3O_4 在溶液中不能被氧化为 FeOOH, 但是 Fe_3O_4 在空气中可以被氧化为 FeOOH。

3.3 从 24IA, 24KU 和 SS41 种钢在海-气交换界面区的极化曲线来看, 阳极溶解速度几乎是相同的, 但对阴极反应来说, 在海-气交换界面区耐腐蚀性好的 24KU 钢其阴极反应电流也小, 这说明合金元素对钢铁的腐蚀速度有很大影响。

3.4 根据海-气交换界面区锈层的还原时间和还原电位, 可以在一定程度上来评价钢铁在海-气交换界面区耐腐蚀性能的好坏。

参 考 文 献

- 侯保荣等, 1985, 合金元素对低合金钢在不同区带耐腐蚀性能影响研究, 海洋与湖沼, 16(2): 116—120。
 侯保荣等, 1993, 海洋环境中海-气与海-泥交换界面区腐蚀研究, 海洋科学, 2: 31—34。
 大西正次, 1976, 海洋构造物的腐食と防食, 防錆管理, 20(2): 24—34。
 内藤浩光, 堀田 涉, 岡田秀弥, 1975, 海水飛沫部における鋼の腐食過程, 製鉄研究, 284: 63—69。
 田中礼治郎等, 1973, Si-Cr 系耐海水鋼に関する研究, 三菱制鋼技報, 7(2)25—35。
 西方 篤、高橋岳彦、侯保荣, 1994, 乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食速度のモニタリングとその腐食機構, 材料と環境, 188—193。

THE CORROSION BEHAVIOUR OF STEEL IN JUNCTURE AREA BETWEEN SEAWATER AND ATMOSPHERIC ZONE

Hou Baorong

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru

(*Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 152*)

ABSTRACT

The role of the rust layer in the corrosion process of steel at the juncture area between seawater and the atmospheric zone was studied through polarization curve measurement, rust layer, oxygenation-reduction current, and X ray analysis for 24IA, 24KU and SS41 steels. The results show that the cathodic current of steel with rust layer was larger than that of steel without rust layer because of the important oxygenation-reduction action of the rust layer. The corrosion-resistance of steel can be evaluated by reducing time and reduction potential of the rust layer to some extent.

Key words Exchange between seawater and atmosphere Steel Rust layer
Corrosion