

# 两类船用低合金钢耐点蚀性能的比较

王建民<sup>1</sup> 陈学群<sup>2</sup> 李国民<sup>2</sup> 常万顺<sup>2</sup>

(1. 海军工程大学船舶与海洋工程系 武汉 430033; 2. 海军工程大学理学院 武汉 430033)

**摘要:** 通过模拟闭塞腐蚀电池试验及室内间浸挂片试验,对常用的 Ni-Cr 系和 Mn 系两类低合金船体结构钢的耐点蚀性能作了比较.短期挂片的结果表明,Ni-Cr 系钢的耐点蚀性能优于 Mn 系钢;而模拟长期挂片条件的闭塞电池试验结果则表明,Ni-Cr 系钢的耐点蚀性能比 Mn 系钢差.在涂层保护下,Ni-Cr 系钢的点蚀诱发孕育时间比 Mn 系钢长很多.表现为实船使用中 Ni-Cr 钢的耐蚀性一直优于 Mn 系钢.

**关键词:** 低合金钢 闭塞腐蚀电池 点蚀

**中图分类号:** TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2005)06-0356-05

## 1 引言

常见的低合金船体钢根据添加合金元素的不同可分为 Ni-Cr 系钢与 Mn 系钢.在含氯离子的海洋环境中,腐蚀是船体钢的主要失效形式之一,其中点蚀的危害性最大.

点蚀可分为点蚀诱发和点蚀扩展两个阶段,点蚀诱发敏感性和点蚀扩展速度是衡量钢材在两个阶段耐点蚀性能的重要标志.在实船使用中发现,Ni-Cr 钢的耐蚀性能优于碳钢和锰钢;而许多文献都报道,实海挂片的短期结果是含 Cr 钢的耐蚀性能优于碳钢和锰钢,长期(一般 2~4 年后)含 Cr 钢的耐蚀性能发生了逆转,即 Ni 含 Cr 钢的耐点蚀性能反而比碳钢和锰钢差<sup>[1-4]</sup>.

针对实船使用和裸钢挂片结果的差异,本文采用电化学模拟试验及室内挂片试验,较深入地考察和分析比较了两类低合金船体钢的点蚀特性,以全面、正确地认识和评价两类低合金船体钢的耐蚀性,合理地选用和发展耐腐蚀船体钢.

## 2 试验方法

试验钢材有 4 种,编号及化学成分见表 1.其中 1#、2# 钢为 Ni-Cr 系低合金钢;3#、4# 钢为锰系低合金钢.1# 钢经调质处理,2# 钢经正火+回火处理,3#、4# 钢经正火处理.

选用模拟闭塞腐蚀电池试验与短期室内间浸挂片试验相结合的方法综合评价两类钢的耐(点)蚀性能.

室内间浸挂片试验用旋转轮干湿交替方式,转速 1.67r/h,干、湿交替时间比为 5:1.试样面积为 100 mm×50 mm.试验介质为 3% 海盐水,溶液 pH 值 8.0~8.2,温度 15℃~30℃.试验溶液每 2 d 更换一次.试验时间 265 d.

模拟闭塞腐蚀电池试验装置参考了文献<sup>[5]</sup>的试验装置(图 1),对其做了改进.装置闭塞孔直径 4 mm,闭塞孔深度 6.8 mm.孔外阴极区用 Pt 片模拟,通过恒电位仪控制其电位,测定不同类型钢的腐蚀电位以确定各钢的阴极控制电位.参考 Sathler 的研究结果<sup>[6]</sup>确定闭塞区内选用不同浓度的 FeCl<sub>2</sub> 溶液(对应的 pH 值不同).每次使用前临时配置 FeCl<sub>2</sub> 溶液.阴极室溶液为人造海水,pH 值为 8.2.阴、阳极室之间用滤纸隔开.通过零阻电流计测量阳极溶解电流,试验温度 25℃,试验时间为 22 h,测量结果用 X-Y 记录仪记录,并绘制阳极电流密度与时间曲线.

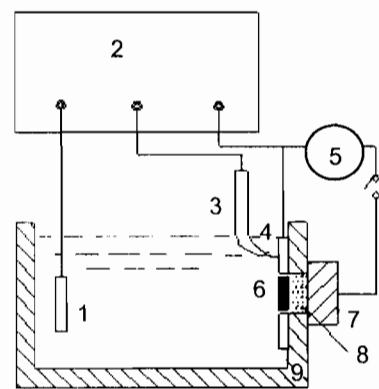


Fig.1 The illustrative diagram of simulating occluded corrosion cell apparatus

1. counter electrode(Pt); 2. potentiostat; 3. reference electrode(SCE); 4. simulating cathode(Pt); 5. zero-resistance(microammeter); 6. asbestos fiber; 7. internal anode; 8. electrolyte in occluded area; 9. electrolytic cell

定稿日期:2005-03-21

作者简介:王建民,1979,男,山东人,博士生,研究方向为金属材料的耐蚀性及试验

Table 1 The chemical composition of the steels in the test(mass%)

sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Cu	RE
1#	0.10	0.23	0.42	0.009	0.002	2.75	1.05	0.24	0.08	-	-	-
2#	0.084	0.50	1.02	0.013	0.007	1.14	0.52	0.13	0.03	-	0.28	-
3#	0.15	0.40	1.35	0.016	0.013	-	-	-	0.016	0.106	0.06	0.16
4#	0.16	0.37	1.24	0.017	0.024	-	-	-	-	0.102	-	-

### 3 结果与分析

#### 3.1 闭塞电池阴极控制电位的试验确定

钢材在发生点蚀时,点蚀坑内部金属处于活化状态,电位较负,是阳极区;而蚀坑外部则因为锈层的保护,腐蚀较轻,电位较正,为阴极区.蚀坑内外的电位差构成了其扩展的驱动力.当蚀坑这一闭塞电池正常工作时,钢的腐蚀电位就是宏观阴极区与阳极区相互极化的耦合电位,并且非常接近被极化后的阴极区的电位.通过测量钢的腐蚀电位可近似得到蚀坑外的阴极区电位值,以此可参考确定闭塞腐蚀电池阴极的控制电位.图2是在室内全浸条件下4种钢的腐蚀电位随时间的变化曲线.可见,1#、2#钢的腐蚀电位比3#、4#钢高50 mV~70 mV.国家自然科学基金—《材料海水腐蚀数据积累》研究的测试结果也表明,Ni-Cr系钢与Mn系钢的腐蚀电位有区别,如青岛挂片站第一年的测试结果平均值:12CrNi3MoV钢的腐蚀电位为-587 mV,而09MnNb钢的腐蚀电位为-641 mV(相对于Ag/AgCl参比电极)<sup>[7]</sup>,两者相差54 mV.因此,根据本文中的闭塞电池试验装置特点,对4种钢阳极溶解电流密度的测定分别采取了不同的阴极控制电位.

#### 3.2 闭塞阳极电位的测定

对试验前后蚀坑内阳极区的电位做了测定,其结果见表2.可知随着蚀坑内FeCl<sub>2</sub>浓度的增加,蚀坑内阳极区电位有增加的趋势.Muylder等人的研究也表明,随着孔内溶液pH值减小,Fe的电位先是

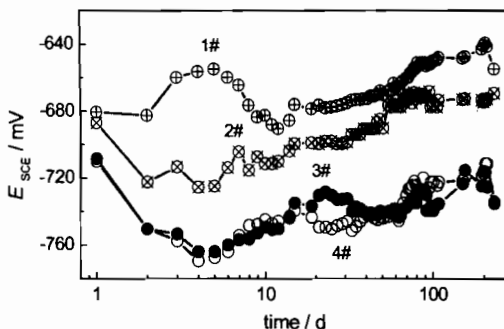


Fig. 2 The curves of cathodic potential vs. time

Table 2 The potential of the anodic area before and after test (unit: mV)

sample	1 mol/L FeCl <sub>2</sub>		2 mol/L FeCl <sub>2</sub>		4.5 mol/L FeCl <sub>2</sub>	
	before	after	before	after	before	after
1#	-625	-618	-585	-613	-580	-618
2#	-637	-632	-605	-632	-580	-640
3#	-657	-650	-622	-648	-618	-649
4#	-654	-652	-620	-647	-609	-641

下降,当pH值小于7或8时,随pH值减小,电位又不断升高<sup>[8]</sup>.

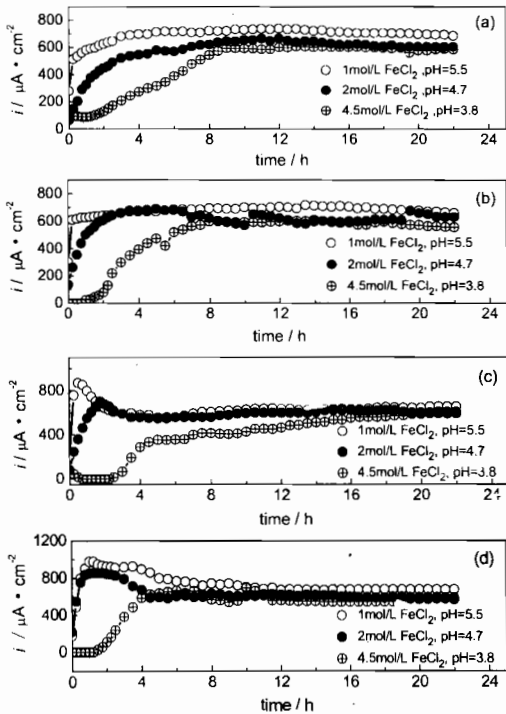
#### 3.3 阳极溶解电流密度的测定

闭塞腐蚀电池试验是测定蚀坑扩展速度的模拟试验.低合金钢在海洋环境条件下的坑孔腐蚀的表征特征是常见有隆起的锈包,锈包下对应着活化的蚀坑.锈包表面呈红褐色,主要为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,再往下则是黑褐色的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,蚀坑底部则主要是由铁基体活化溶解的Fe<sup>2+</sup>与进入蚀坑的Cl<sup>-</sup>形成的FeCl<sub>2</sub>溶液.随着蚀坑的发展及上部锈层的加厚,闭塞程度不断增加,蚀坑底部FeCl<sub>2</sub>的浓度也不断增加.根据文献<sup>[6,8]</sup>的研究结果,Fe<sup>2+</sup>的水解会引起溶液的酸化,FeCl<sub>2</sub>的浓度与闭塞区溶液的pH值及活化区的电位呈对应关系,随着FeCl<sub>2</sub>浓度的增加,蚀坑内溶液的pH值下降,闭塞区内的阳极电位也逐渐升高.这也是实海挂片的电位不断升高的主要原因.本研究采用不同FeCl<sub>2</sub>浓度的闭塞区溶液,目的是考察随着蚀坑的发展,不同钢的蚀坑扩展速度变化的情况.图3为各钢样在闭塞区不同浓度的FeCl<sub>2</sub>溶液中的阳极溶解电流密度—时间曲线.表3列出了各钢阳极溶解电流密度稳定时的测量值.

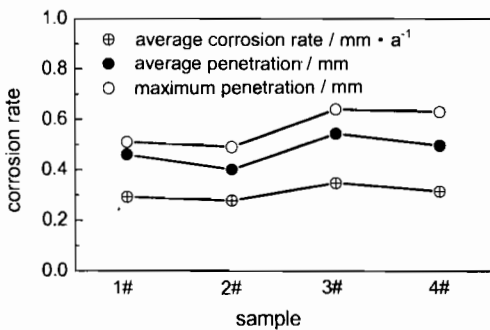
从图3及表3中的数据可看出,随着闭塞区内FeCl<sub>2</sub>浓度的升高,阳极溶解电流依次递减.1#钢在-560 mV模拟阴极电位下当闭塞区内原始溶液FeCl<sub>2</sub>浓度由1 mol/L变为4.5 mol/L时,阳极电流密度由706 μA/cm<sup>2</sup>变为593 μA/cm<sup>2</sup>,下降了113 μA/cm<sup>2</sup>,降

**Table 3** The anodic current density under the condition of different concentration of FeCl<sub>2</sub>

samples	the controlled cathode potential /mV	anodic current density/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
		1 mol/L FeCl <sub>2</sub> (pH=5.5)	2 mol/L FeCl <sub>2</sub> (pH=4.7)	4.5 mol/L FeCl <sub>2</sub> (pH=3.8)
1#	-560	706	618	593
2#	-580	689	616	580
3#	-600	677	610	559
4#	-600	672	594	554



**Fig.3** The curves of anodic current density vs. time for test steels (a)1# steel, (b)2# steel, (c)3# steel, (d)4# steel



**Fig.4** The corrosion rate and depth of the hanging plates

幅为 16%, 2#、3#、4# 钢的降幅分别为 16%、17% 和 18%。出现这种情况显然是由于 FeCl<sub>2</sub> 浓度升高, pH 值降低引起的。它导致了闭塞区内阳极电位的升高, 与外阴极极化电位之间的差值减小, 从而使闭塞电

池的驱动力变小, 最终导致阳极溶解电流密度的减小。

阳极溶解电流测定结果表明: 1#、2# Ni-Cr 系钢在阴极极化电位分别比 3#、4# Mn 系钢正 40 mV、20 mV 的条件下, 前者的阳极溶解电流密度均比后者大。进一步的研究还发现, 当两类钢阴极极化电位相差更大时, 它们的阳极电流密度的差值还会增大。即可得出结论, 在模拟实海较长期挂片条件下, Ni-Cr 系钢的点蚀扩展速率大于 Mn 系钢。

**3.4 室内间浸挂片试验结果**

图 4 给出了 4 种试验用钢间浸挂片的试验结果。可直观的看出, Ni-Cr 系钢无论是平均点蚀深度还是最大点蚀深度均比 Mn 系钢小。其中 2# 钢的点蚀速率最小, 其次是 1# 钢。3# 钢的腐蚀速率最大。本试验的结果表明: Ni-Cr 系钢的腐蚀速率小于 Mn 系钢, 局部坑孔深度也小于 Mn 系钢, 这与国家自然科学基金实海挂片的短周期结果基本一致。

另外, 从各钢的腐蚀形貌(图 5)可看出, 试样表面有明显的凸凹起伏并有很小的浅坑, 但尚未形成典型的坑孔。即挂片试样蚀坑内的溶液还未发展到模拟闭塞腐蚀电池试验中闭塞区内溶液的浓度。因此, 室内挂片试验相当于实海短期挂片试验。Ni-Cr 系钢的腐蚀速率小于锰系钢, 而模拟闭塞腐蚀电池试验模拟实海挂片的后期表现为 Ni-Cr 系钢的腐蚀速率大于 Mn 系钢。

**3.5 讨论**

综合本文的试验结果及分析可对 Ni-Cr 系钢与 Mn 系钢的点蚀扩展特性作以下评价: 短期室内间浸挂片试验结果表明 Ni-Cr 系钢的平均腐蚀速率小于锰系钢, 平均点蚀深度也小于锰系钢, 在模拟 OCC 试验中 Ni-Cr 系钢的阳极溶解电流比 Mn 系钢大, 可预期裸钢较长期挂片, 表面形成较典型蚀坑后, Ni-Cr 系钢的坑孔腐蚀扩展速率大于锰系钢。

在实船使用中却发现, Ni-Cr 系钢的耐蚀性能总体上优于锰系钢, 用 Ni-Cr 系钢建造的船体, 经过四五十年使用后甲板表面仍较平整, 表面锈点较少。而用 Mn 系钢建造的船体在经过七八年的使用后, 表面腐蚀已非常严重。为了正确地认识、分析和解释出现这种现象的原因, 应当充分考虑钢材在实船使用中涂层的影响作用。

前人及作者的研究都发现, 涂层下钢表面最初发生的腐蚀也是点蚀。无论是裸钢还是涂层钢, 钢中夹杂物是最主要的点蚀诱发源, 但点蚀诱发的孕育

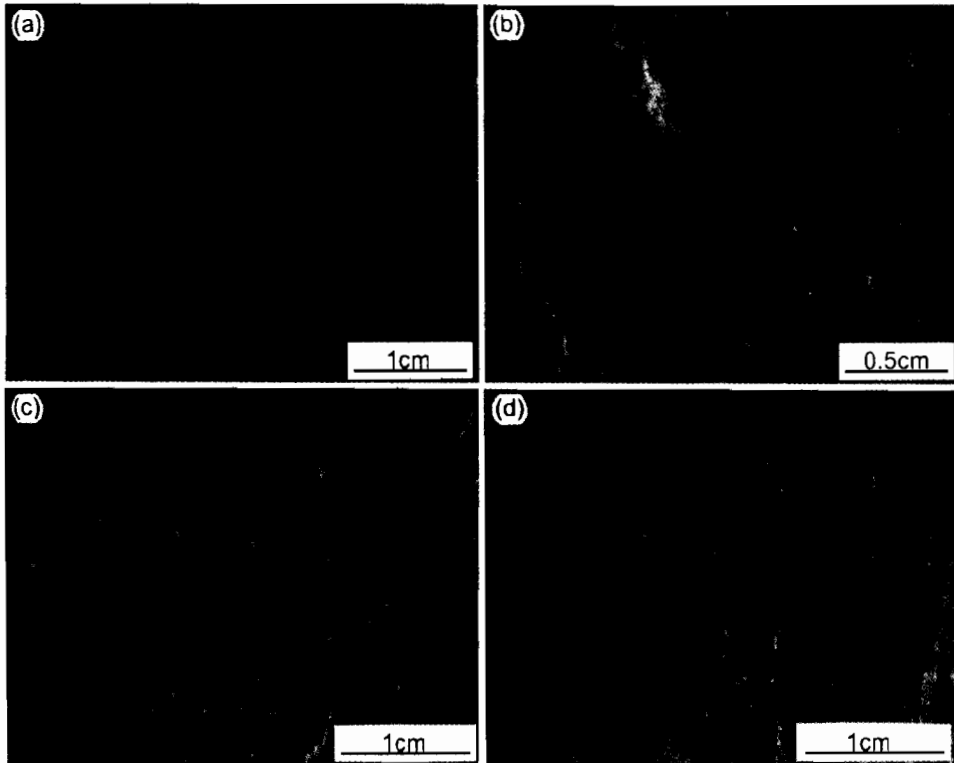


Fig. 5 Surface micrographs after exposure to 3% NaCl for 265 days  
(a)1# steel, (b)2# steel, (c)3# steel, (d)4# steel

时间却相差很大.在浸泡条件下,裸钢在几十秒甚至几秒内就可诱发点蚀,不同钢之间点蚀诱发时间的绝对差值很小.而涂层钢的点蚀诱发时间则大大增长,有的可长达数十天或数百天,且不同钢之间的差距更大<sup>[9,10]</sup>.

Ni-Cr系低合金钢的点蚀诱发敏感性明显低于锰系钢<sup>[11]</sup>,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系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系船体钢而言,在涂层下尚未形成明显的腐蚀(或点蚀),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系钢表面的腐蚀大多已相当严重了.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,钢板表面较平整,再次涂装的质量就好,涂层的保护作用也好;Mn系钢的船体表面则因腐蚀严重,坑坑凹凹,涂装效果就差,涂层保护作用也就差,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系钢与Mn系钢之间腐蚀程度的差别.除锈涂装后的船体继续使用时,相当于钢板的腐蚀重新开始.如此,Ni

-Cr系钢的船体表面一般情况下总是处于腐蚀的最初阶段,较难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系钢小得多.因此,在实船使用中,表现为Ni-Cr系钢的耐(点)蚀性能远高于Mn系钢.

#### 4 结论

(1)短期室内挂片结果表明,Ni-Cr系钢的腐蚀速率小于锰系钢,局部坑孔深度也小于锰系钢.

(2)模拟闭塞腐蚀电池试验的结果表明,Ni-Cr系钢的阳极溶解电流密度大于锰系钢,即在模拟低合金钢较长期暴露试验条件(即形成较典型蚀坑的条件)下,Ni-Cr系钢的点蚀扩展速率大于锰系钢.

(3)Ni-Cr系钢的点蚀诱发敏感性低于Mn系钢,在有涂层保护时,两者之间点蚀诱发情况及腐蚀程度的差距更大,因此,在实船使用中Ni-Cr系钢表现出优良的耐蚀性能.

#### 参考文献:

- [1]Huang G Q. Effect of chromium element on corrosion resistance of steels in sea water[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2000, 12(2): 86~89  
(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)
- [ 2 ]Zhang Q F, Tu F Z, Zhu X R, et al. A study on the mechanism of corrosion reversion of chromium - containing low alloy steels in sea-water[J]. *Corros. Prot.*, 2001, 22(12): 517~519  
(张启富, 涂抚洲, 朱相荣等. 含铬低合金钢在海水全浸腐蚀过程中“逆转”机理的研究[J]. *腐蚀与防护*, 2001, 22(12): 517~519)
- [ 3 ]Huang G Q, Dai M A. Corrosion of chromium steels in sea water [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2000, 12(6): 315~318  
(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)
- [ 4 ]Liu D Y, Wei K J, Li W J. Analysis for the reason of corrosion resistance “reversion” of containing chromium low alloy steels in sea water[J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2003, 23(1): 7~12  
(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)
- [ 5 ]Chen X Q, Chang W S, Kong X D, et al. Effect of phosphoric segregation on the pitting in carbon steels [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2001, 21(4): 193~199  
(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)
- [ 6 ]Sathler L, Muiylder J V, Pourbaix M. Electrochemical behavior of iron in localized corrosion cells in the presence of chloride[A]. The Proceeding of the Seventh International Congress of Metallic Corrosion[C]. Canada: Toronto, 1978, 8: 705~718
- [ 7 ]Project supported by Funds for National Natural Science. The report of accumulated data for material in sea water and study on corrosion and protection[R]. 1991  
(国家自然科学基金重大项目. 材料海水腐蚀数据积累及腐蚀与防护研究试验总结报告[R]. 1991)
- [ 8 ]Van Muiylder. *Comprehensive Treatises of Electrochemistry*, Vol44, Electrochemical Materials Science[M]. OM Bockris J Ed, et al. New York: Plenum Press, 1981
- [ 9 ]Miao Z H, Chen X Q, Zhu M W, et al. Effect of inclusions on the early stage of corrosion of carbon steels under organic coatings[J]. *J. Naval Academy of Eng.*, 1998, 10(4): 23~30  
(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)
- [10]Costa I, Faidi S E, Scantlebury J D. The effect of substrate minor compositional differences on the corrosion performance of coated steels[J]. *Corros. Sci.*, 1993, 35(5-8): 1367~1374
- [11]Wang J M, Chen X Q, Li G M. A comparison of pitting susceptibility in low - alloy steels[J]. *J. Naval University of Eng.*, 2003, 15(3): 91~96  
(王建民, 陈学群, 李国民等. 低合金船体钢点蚀敏感性的研究[J]. *海军工程大学学报*, 2003, 15(3): 91~96)

## COMPARISON OF PITTING RESISTANCE OF TWO KINDS OF LOW ALLOY HULL STEELS

WANG Jianmin<sup>1</sup>, CHEN Xuequn<sup>2</sup>, LI Guomin<sup>2</sup>, CHANG Wanshun<sup>2</sup>

(1. Dept. of Naval Architecture & Ocean Eng. Naval Univ. of Engineering, Wuhan 430033;

2. The College of Sciences, Naval Univ. of Engineering, Wuhan 430033)

**Abstract:** The pit corrosion resistances of nickel - chromium series and manganese series low alloy structural hull steels were compared by simulating occluded corrosion cell tests and interval laboratory immersion corrosion tests. The short - term immersion corrosion results showed that in early pit propagation stage, the rates of pitting propagation of nickel - chromium steels were slower than those of manganese steels. However, the results of the simulating occluded corrosion cell tests showed that the pitting resistance of nickel - chromium steels were lower than that of manganese steels when simulating long - term immersion corrosion test. However, pitting initiation stage of nickel - chromium steels with coating is much longer than that of manganese steels with coating. Therefore the resistance of nickel-chromium steels is bigger than that of manganese steels in practical use.

**Key words:** low alloy steels, occluded corrosion cell, pitting