

# 船用钢的薄层液膜下腐蚀监测与防蚀研究

赵永韬<sup>1</sup> 吴建华<sup>1</sup> 王佳<sup>2</sup>

(1. 七二五研究所青岛分部 青岛 266071; 2. 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

**摘要** 模拟 907A 钢在海水的饱和湿气环境中表面形成薄层液膜状态下的腐蚀,利用恒电量腐蚀速率测量仪连接 ACM 探头,监测其腐蚀状态,结合电化学阻抗谱(EIS)的测量,探讨 907A 钢在薄层液膜下的腐蚀机理,同时对薄层缓蚀剂液膜防蚀效果作了快速评定.结果表明:907A 钢在海水可见薄层液膜下腐蚀反应比完全浸泡在海水中的腐蚀剧烈得多,虽然薄层缓蚀剂液膜对 907A 钢的缓蚀效率与全浸在缓蚀剂溶液中相比有一定的差距,但相对于薄层海水液膜下的 907A 钢的腐蚀,薄层缓蚀剂液膜防蚀作用仍然是明显的.

**关键词** 恒电量 腐蚀 907A 钢 监测

**中图分类号** TG174.1 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)05-0289-05

## CORROSION MONITORING OF SHIP BUILDING STEEL BENEATH THIN SEAWATER FILMS

ZHAO Yongtao<sup>1</sup>, WU Jianhua<sup>1</sup>, WANG Jia<sup>2</sup>

(1. Qingdao Branch of the Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071;

2. Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

**ABSTRACT** By the coulometric perturbation meter and atmospheric corrosion monitor (ACM) as on-line measurement system, the corrosion behavior of 907A steel, beneath thin seawater films was simulated in a corrosion set, and the anti-corrosion effect of the corrosion inhibitor (a mixture of polyhydric alcohol phosphate ester, phosphate and polyphosphate) applied to 907A steel was also evaluated quickly. The results showed that a badly corrosion reaction were occurred on 907A steel beneath thin seawater films covering its surface, which were much more acute than the steel immersed in seawater. Therefore, the corrosion study and the protection techniques are urgent to the empty period of the inner room of ship, such as the ballast tank, engine room, boiler cabin, et al. Though 907A steel which immersed in seawater with the inhibitor was superior over that beneath inhibitor layers, the anti-corrosion effect of the thin inhibitor layers applied to 907A steel was still efficient.

**KEY WORDS** coulometric, corrosion, 907A steel, monitoring

随着舰船腐蚀防护科学技术的发展,现役舰艇的外壳腐蚀得到了有效的保护.但是,舰艇内部结构,例如压水舱、机舱、锅炉舱、泵舱及内舱舱底常积水部位,腐蚀未得到有效控制.压水舱系为封闭复杂结构,在空舱期间内具有高湿度环境,舱壁覆有水膜且供氧充足,同时牺牲阳极也将失去保护作用,使舱壁处于严重的海洋湿气腐蚀状态,所以进行舰船压水舱等内舱在空舱期的防蚀工艺的研究十分迫切和重要.

金属的湿大气腐蚀是电化学腐蚀的一种特殊形式,是金属表面处在薄层电解质液膜下的电化学腐蚀过程.早在 50 年代后期,人们就已开始用电化学方法研究金属的大气腐蚀<sup>[1]</sup>,俄国的托马晓夫<sup>[2]</sup>及加拿大的 Sereda<sup>[3]</sup>等人是该领域的开拓者.70 年代, Kucera<sup>[4]</sup>和 Mansfeld<sup>[5,6]</sup>采用 Fe-Cu 等双金属原电池,或同种金属的电解池,对大气腐蚀的电化学监测进行了较系统的研究.

我们采用三电极的 ACM 探头连接恒电量腐蚀测量仪连续监测金属的腐蚀速度,对 907A 钢在海水的饱和湿气环境中表面形成薄层液膜下的腐蚀进行了模拟研究,结合电化学阻抗谱(EIS)的测量,探讨 907A 钢在海洋湿大气中的腐蚀动力学及腐蚀机

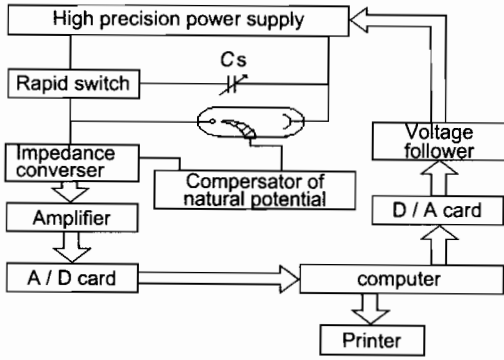


Fig. 1 Principle block diagram of measurement system for coulometric perturbation method

制,同时对薄层缓蚀剂液膜防蚀效果作出快速评定.

### 1 实验方法

#### 1.1 监测系统

薄层液膜下的腐蚀电化学测量采用 ACM 同材质三电极体系. 电极材料为 907A 钢 (mass, %) 0.094C; 0. 886Mn; 0. 714Si; 0. 0073S; 0. 014P; 0.60Ni;0.631Cr;0.418Cu;0.012Ti, 工作面积为 3. 0 cm<sup>2</sup>,其余部分用环氧树脂封嵌. 工作面用水砂纸打磨至 800 目,再用金相砂纸打磨,最后用绒布轮打磨,使工作面呈镜面. 处理后用万用表(1M 档检查各电极之间的电阻是否无穷大,以保证各片之间处于绝缘状态.

徐乃欣等人<sup>[7]</sup>在研究薄层防锈油电化学测量时,提出一个加速大气腐蚀试验的新方案,即在电极上覆盖一层镜头纸,由于其疏松透气性和一定的储水能力,能在电极表面获得有一定厚度、发布均匀而且易于控制重现的水膜,试验证明,此种方法对室内加速腐蚀试验的研究有非常好的效果. 根据以上原理,我们在 ACM 电极上覆一层滤纸(含海水),用 HJC-3 恒电量腐蚀速率测量仪,连接 ACM 探头进行测量,来监测薄层液膜下 907A 钢的腐蚀. 恒电量激励信号为 1~9 μCoul, 海水取自青岛海滨 (mass, %) 55. 48Cl<sup>-</sup>; 30. 85Na<sup>+</sup>; 7. 77SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 3.71Mg<sup>2+</sup>; 0. 61Ca<sup>2+</sup>; 0. 97K<sup>+</sup>; 0. 39HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0.19Br<sup>-</sup>;0.02Sr<sup>2+</sup>, 缓蚀剂是由聚磷酸盐、多元醇磷酸酯、多元醇聚磷酸酯、正磷酸盐等按一定比例组成的.

#### 1.2 监测方法及实验原理

**1.2.1 EIS 测量** EIS 测量系统由 Salotron 公司的 1287 恒电位仪/电流仪和 1260 频响分析仪及微机组成. 使用 Zplot 2.1 电化学阻抗测量软件,

解析软件为 Zview 2.1. 频率范围为 10<sup>+5</sup> ~ 10<sup>-3</sup> Hz, 扰动信号为幅值 5 mV 的正弦波. 对数扫频, 每倍频程 5 步.

**1.2.2 恒电量监测** 恒电量方法是将一已知的小量电荷作为激励信号, 在极短的时间内注入到电解池中, 对所研究的金属电极体系进行扰动, 同时记录电极电位随时间的衰减曲线并加以分析, 求得多个电化学信息参数. 恒电量扰动测量系统的工作原理框图见图 1.

整个测试系统可以分两大部分: 第一部分: 包括高精度稳压电源、快速开关、阻抗变换器、放大器、自然腐蚀电位补偿装置等组成恒电量扰动仪主机, 主要完成恒电量扰动信号的产生和极化电位随时间衰减信号的输出.

第二部分, 主要包括微型计算机、A/D 和 D/A 转换器等. 主要完成对恒电量扰动仪主机的控制和极化电位数据的采集与处理.

实验中采用的 HJC-3 型恒电量腐蚀测量仪是带单片机的, 硬件部分采用模块化设计和自层叠式结构, 主要包括 CPU 模块、键盘显示与打印模块、模数与数模转换模块、信号调理模块、恒电量与探头模块等(图 2), 选用 240×128 点阵图形液晶显示器直接显示测试图形和结果. 软件部分采用汇编语言设计, 进行测量过程的控制、完成极化采样、参数拟合计算等功能. 利用在 WINDOWS 环境下使用的通讯控制图形界面, 可将 PC 机与恒电量仪连接起来进行数据通讯, 在 WINDOWS 图形界面下用鼠标操作替代恒电量仪的面板操作, 完成数据处理.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 船用钢在海水薄层液膜下的腐蚀行为

图 3 中所示为薄层海水液膜下, 用恒电量信号激励 ACM 电极, 测得的电位响应衰减曲线. 可以看

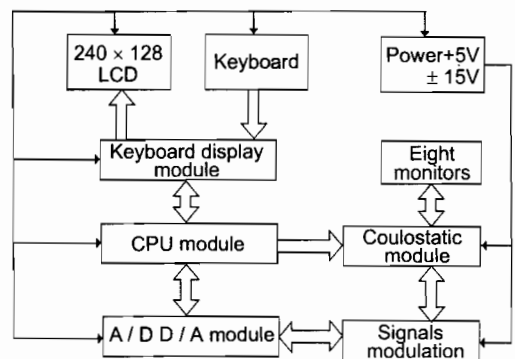


Fig. 2 Block diagram of the link among modules

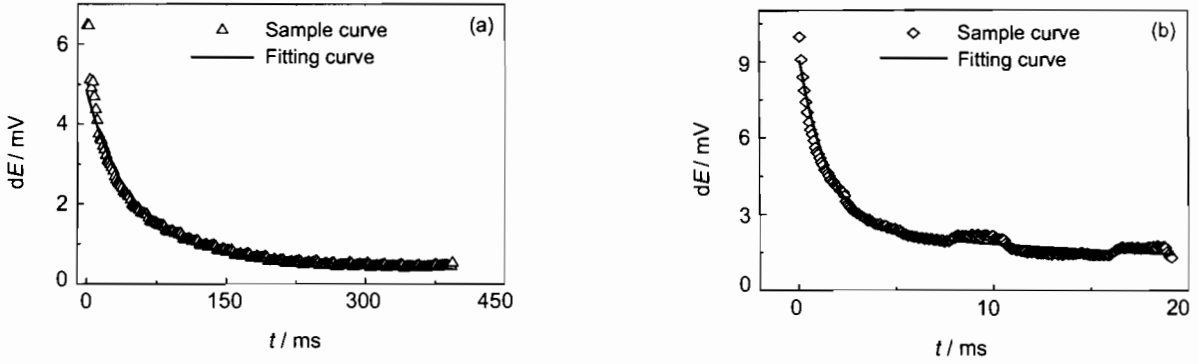


Fig.3 Potential decay measured on 907A steel, beneath thin seawater film. (a) measured at 5 min,  $R_p = 2949\Omega$ ,  $C_d = 63.21 \mu F$ ; (b) measured at 22.5 h,  $R_p = 182\Omega$ ,  $C_d = 630.40 \mu F$

出,拟合曲线和采样所得衰减曲线几乎重合,这说明数据拟合解析所采用的模型(图 4)与体系实际情况较为吻合;同如果将恒电量结果与平行样测得的电化学阻抗谱(图 5)解析获得的  $R_t$  值作一比较(图 6),两者测得阻抗的变化规律是一致的,从横向技术对比角度验证了恒电量方法测量此体系腐蚀速率值的可靠性.由于恒电量方法是时间域测量阻抗的方法,测量速度快(一般只需要 18 ms~16 s),如果采用不同的监测探头,可以对任何时刻下的腐蚀速率都能给予及时的报导,因此容易对舰船潮湿、常积水等环境下的钢结构进行腐蚀监测.

从图 6 的恒电量监测结果来看,在腐蚀初期(5min),电极阻抗还较大,双电层电容还比较小,恒电量激励下电位衰减慢(图 3a),记录一个较完整的衰减过程需要的时间较长(约 300 ms);而经过几十小时的监测看到,电极阻抗下降很快(见图 6),恒电量激励下电位衰减快(图 3b),采样时间短,几乎在几个毫秒内,电位衰减了 90%以上,此时金属的腐蚀阻力已很小,双电层电容变化很大,大约为腐蚀初期的十倍.如果与 907A 钢完全浸泡在海水中的腐蚀监测结果(见图 7)作一对比,可以明显看出,金属在海水薄层液膜下的阻抗下降很快,大约一天后才略有上升,这表明腐蚀反应进行十分剧烈,它比 907A 钢完全浸泡在海水中所遭受到的腐蚀要严重的多.

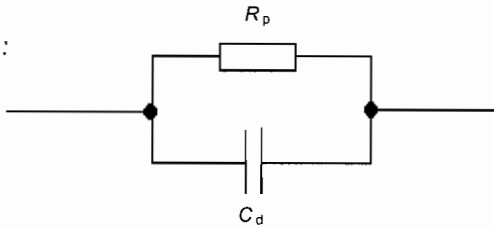


Fig.4 Equivalent circuit for 907A steel/seawater corrosion system

907A 钢在以上两种环境中的腐蚀差异可以从腐蚀的阴、阳极过程找到原因,在接近中性的电解质(像海水)中金属腐蚀的阴极过程是氧的去极化作用,阳极过程是金属作为阳极发生溶解,完全浸泡在海水中金属腐蚀的控制过程是阴极过程,氧到达金属表面较慢,有腐蚀产物膜后氧到达金属表面速度更慢,所以除了在监测初期,金属表面逐渐生成的腐

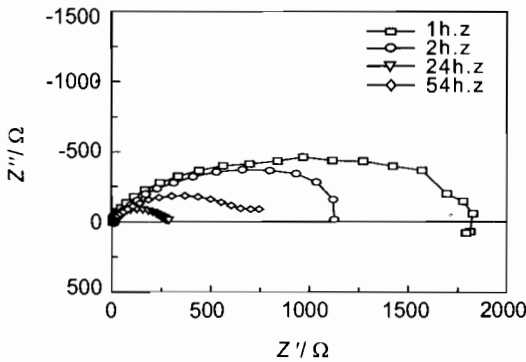


Fig.5 Nyquist plot of 907A steel beneath thin seawater films, determined by EIS at different time

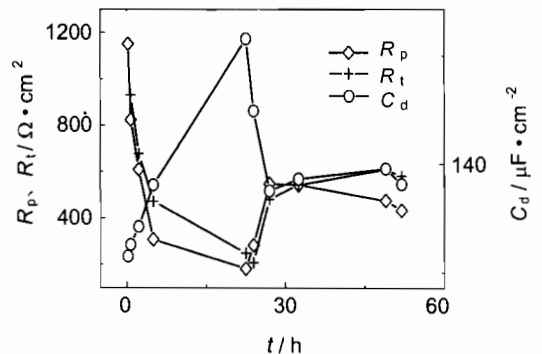


Fig.6 Comparison of the results determined by coulostatic and EIS method

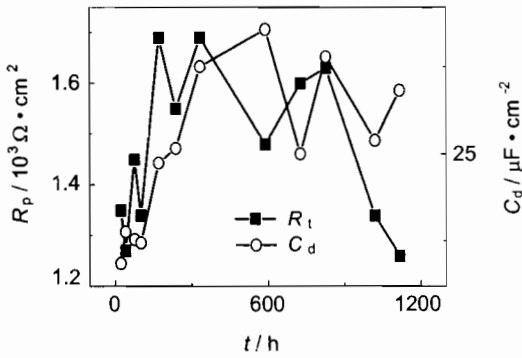


Fig.7 Results of corrosion monitoring by the coulostatic method at different time

蚀产物产生了一定的保护作用而使阻抗有所回升之外,即使是在很长一段时间内,907A 钢的腐蚀都是在较为稳定的速率下进行的,经过长时间(800 h 以后),腐蚀金属表面会形成一层较厚的锈垢,打磨掉锈垢,可以用肉眼观察到宏观的蚀孔,所以在图 7 中看到,在监测后期由于在腐蚀产物膜下发生了局部腐蚀阻抗逐渐下降.

按照托马晓夫的大气腐蚀理论,一般在可见液膜下或因腐蚀产物吸水润湿时,例如湿大气腐蚀,其

金属的腐蚀速度主要由阴极过程控制,而 907A 钢在薄层海水液膜腐蚀条件下,氧很容易通过液膜,它到达金属表面的速度很快,并得到不断补充,因此金属的腐蚀反应进行得很快.

2.2 缓蚀剂薄层液膜对船用钢防锈效果评价

图 8(a)、(b)分别是 907A 钢在缓蚀剂薄层液膜和全浸在缓蚀剂溶液中,恒电量信号激励条件下,测得电位响应衰减曲线.恒电量监测数据拟合所采用的模型如图 9 所示,解析监测结果分别见图 10 和图 11.

在经过 400 多小时的监测,薄层缓蚀剂液膜下 907A 钢极化电阻保持在  $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  的水平,其表面只有轻微的腐蚀痕迹,虽然比全浸在缓蚀剂溶液中的 907A 钢的平均阻抗(约在  $20000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )小很多,可是如果和未受缓蚀剂保护的 907A 钢进行比较,相对全浸在海水中的 907A 钢(阻抗平均在  $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),薄层液膜中缓蚀剂的缓蚀效率仍然在在 50% 以上,而相对与薄层海水液膜下的 907A 钢的腐蚀(数小时后阻抗已不到  $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,腐蚀稳定后阻抗平均在  $600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),则薄层液膜中缓蚀剂的效率达到 80% 以上,所以缓蚀剂在薄层液膜中的缓蚀作用仍然明显.

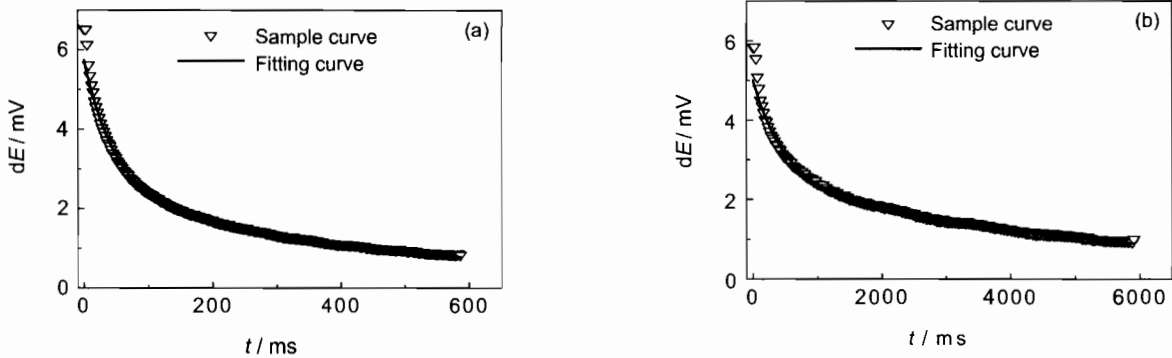


Fig.8 Potential decay measured on 907A steel, (a) beneath thin seawater films with corrosion inhibitor, measured at 23h,  $R_p = 2890 \Omega$ ,  $C_d = 150.73 \mu\text{F}$ ; (b) immersed in inhibitor containing solution, measured at 23h,  $R_p = 19109 \Omega$ ,  $C_d = 45.50 \mu\text{F}$

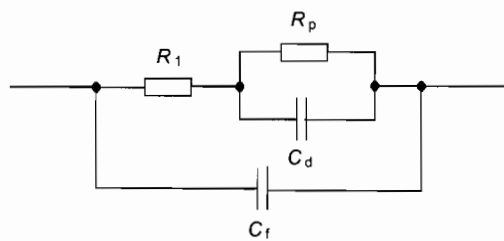


Fig.9 Equivalent circuit for 907A steel/inhibitor system

3 结论

907A 钢在海水可见薄层液膜下腐蚀反应比完全浸泡在海水中的腐蚀剧烈得多,所以,舰船压水舱在空舱期的腐蚀防护尤为迫切和重要.

薄层缓蚀剂液膜对 907A 钢的缓蚀作用明显,即使是相对全浸在海水中的 907A 钢,缓蚀剂的缓蚀效率仍然在在 50% 以上;而且相对与薄层海水液膜下的 907A 钢,缓蚀剂的效率则达到 80% 以上.

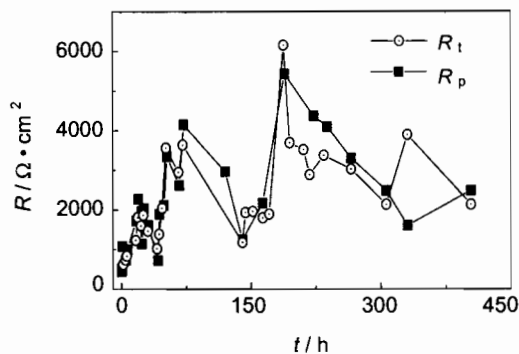


Fig.10 Corrosion resistance of 907A steel beneath thin seawater films with corrosion inhibitor, determined by the coulometric method and EIS at different time

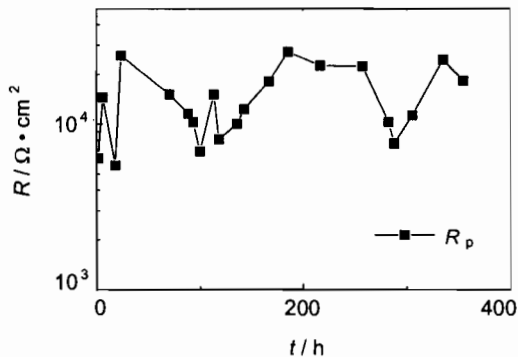


Fig.11 Corrosion resistance of 907A steel in seawater with corrosion inhibitor, determined by coulometric method at different time

用恒电量腐蚀速率测定仪连接 ACM 探头作为潮湿大气下金属腐蚀监测的方法,具有快速测量的特点.

#### 参考文献:

[1] Walter G W. Corrosion Science, 1991, 32(12):133

[2] 托马晓夫. 金属腐蚀及其保护的理论与. 北京: 机械工业出版社, 1961. 251

[3] Sereca P. Ind. Eng. Chem. 1960, 52(2):157

[4] Kurcera V, Mattsson E. Corrosion in Natural Environment, 1974, ASTM STP 558, 239

[5] Mansfeld F, Kenkel J V. Corrosion/77.

[6] 徐俊丽, 李牧铮. 中国腐蚀与防护学报, 1987, 7(1):60

[7] 张承典, 徐乃欣. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(3):263