

1979年腐蚀与防护 学术报告会议论文集

(海水、工业水和生物部分)

国家科委腐蚀科学学科组 编
中国海洋湖沼学会《海洋与湖沼》编辑部

科学出版社

1979 年腐蚀与防护学术报告 会议论文集

(海水、工业水和生物部分)

国家科委腐蚀科学学科组 编
中国海洋湖沼学会《海洋与湖沼》编辑部

科学出版社

1982

内 容 简 介

本文集系根据 1979 年 5 月在洛阳召开的腐蚀与防护学术报告会上提出讨论和交流的论文选编而成。共选载论文 44 篇,内容包括海水、工业水和生物的腐蚀与控制以及海水电化学保护和海洋用防腐防污涂料等诸方面,反映了近几年来我国各有关单位在这一新兴学科领域内所取得的主要成果,可供海洋工程、船舶营造、工矿企业的工程技术人员和有关大专院校师生阅读、参考。

1979 年腐蚀与防护学术报告 会议论文集

(海水、工业水和生物部分)

国家科委腐蚀科学学科组 编
中国海洋湖沼学会《海洋与湖沼》编辑部 编
责任编辑 赵徐懿

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1982 年 10 月第一次印刷 印张: 25

印数: 0001—3,000 字数: 579,000

统一书号: 13031·1993

本社书号: 2711·13—17

定价: 3.85 元

编辑说明

国家科学技术委员会腐蚀科学学科组于1979年5月31日至6月7日,在河南洛阳召开腐蚀与防护学术报告会。参加这次会议的,有来自全国124个科研、生产和教学机构的代表228名。会议决议成立了第二分组(腐蚀学科分组),讨论落实了1979—1985年腐蚀科学学科发展规划中关于第二分组负责的海水、工业水和生物腐蚀与防护项目,制订了年度科研计划,安排了近一、两年分组的主要工作任务。会议并决定:由分组和中国海洋湖沼学会《海洋与湖沼》学报编辑部合编这次学术报告会议的论文选集。

这次学术报告会共收到海水、工业水和生物腐蚀与防护方面的论文报告151篇,由于时间关系,会上仅宣读并讨论了86篇。这些论文反映了近几年来全国各有关单位在海水、工业水和生物腐蚀与防护等方面所获得的科学技术研究成果,为便于广泛交流,保证文集出版质量,会议决定成立了编辑委员会。首先,由编委会编委分别对各方面论文跟与会代表进行了讨论和评议,并经分组成员审查、推荐,共选出44篇汇编成册。论文内容包括海水腐蚀、海水电化学保护、海洋用防腐蚀和防污涂料、工业水的腐蚀与防护以及生物腐蚀与控制等诸方面。由于时间仓促,加以编委和作者又分散在各地,编审工作做得不够深入细致,缺点错误在所难免,敬希读者勿吝指正。

1979年腐蚀与防护学术报告会议论文集编辑委员会

中国海洋湖沼学会《海洋与湖沼》编辑部

1979年11月

1979 年腐蚀与防护学术报告会议论文集编辑委员会名单

主 编: 常焕锦

副主编: 火时中 何辉纯 吕人豪 邓 昂

编 委: 王杏卿 杨 璋 杨佩璋 师明泽 单义斌 宋新元 黄尚高 吴荫顺
陆伯岑 马士德 戚少宗

目 录

海洋腐蚀研究中的若干问题·····	石声泰 (1)
902 钢局部腐蚀研究·····	徐筱波、李长彦 (6)
十种船体结构钢在天然海水中的腐蚀行为·····	刘大扬 (15)
低合金钢在不同海区长尺挂片初步结果·····	张明洋、郭云增、郑子林 (26)
船板钢接触腐蚀的研究·····	钟积礼 (32)
用线型极化技术评定低合金钢耐海水腐蚀的性能·····	吴荫顺、杨德钧、吴继勋 (39)
回归两点法和回归三点法——从低极化数据测定金属腐蚀速度与塔菲尔常数·····	吴荫顺 (54)
低合金钢在海水中氧浓度差腐蚀电流计算方程·····	苏方腾 (65)
低合金钢在海水中局部腐蚀锈层的研究·····	马中华、崔秀岭 (76)
低合金钢在海水中的腐蚀锈层研究·····	马如璋、吴继勋、吴世培 (84)
用电子探针分析 902 钢在海水中的锈层结构·····	同泽深、史万学、林春荣 (91)
合金元素铬对低合金海洋用钢局部腐蚀的影响·····	王忠富、杨佩璋、司徒美娟、张丽华 (102)
120℃ 海水中铝合金小孔腐蚀特征电位的测量方法·····	董首山 (109)
70-1.5 铝黄铜的晶间腐蚀及其防止途径·····	闻立昌、黄元伟、仇春荣、庄仪麟 (114)
用改良楔型张开加载 (WOL) 试样的应力腐蚀破裂试验方法·····	黄建中 (125)
平面应变应力腐蚀开裂试验中的悬臂弯曲方法及其试验装置·····	许世山 (131)
几种有色金属合金应力腐蚀断口的扫描电镜观察·····	韩光隆 (139)
船用推进器材料的空泡腐蚀试验·····	邓明宗、冯桂英 (148)
不锈钢的耐海水点蚀性能·····	顾菊方 (155)
海水腐蚀与防腐动态·····	火时中 (167)
舰船的电腐蚀及防止措施·····	陈光章 (173)
铝合金牺牲阳极的研究·····	温秀忭、陈光章、李小月、朱云龙 (181)
自放电法筛选牺牲阳极材料的试验·····	朱 颖 (191)
铝基牺牲阳极金相组织的研究·····	刘家骅、何秀芳、魏纪川 (204)
长征轮外加电流阴极保护的设计和应用·····	周泓仁、王在忠、王明新 (217)
钛基二氧化铅电极在氯化钠水溶液中的阳极特性·····	黄永昌 (224)
镀铂钛阳极的研究·····	董克贤、王朝臣、林福文、刘锡林、张丽华 (229)
粉压型银-氯化银电极的研究·····	李柏林 (238)
厚浆型防腐涂料·····	钱惠民、戎美玉、孙建良 (248)
聚氨酯沥青防腐涂料·····	杨正道、朱正海 (258)
提高防污涂料有效期若干因素的探讨·····	顾根福、陈国立、赵金榜、胡岳楠 (265)
防污漆亲水膜的研究 I·····	李锡源、顾根福、胡岳楠 (276)
有机锡聚合物的研究 I. 甲基丙烯酸三丁基锡酯类聚合物的合成及其防污性	

能·····	吴元辉、胡炳环、许国强、杨梅英、李兼钰、甘景镐	(287)
以氧化亚铜为毒料防污漆膜内部形态的研究 II·····	马志忠	(296)
磷系水质稳定剂对工业循环冷却水的腐蚀抑制作用·····	化工部天津化工研究院	(307)
用电子显微镜观测水质稳定剂 TS-102 预膜剂的预膜结构 ·····		
·····	成荣钊、黄秉慧、武莉莉	(316)
钼系水质稳定剂的研究·····	陆 柱、郑士忠、陈中兴、陈同强	(325)
硅酸盐-二氧化碳处理法对工业冷却水腐蚀的抑制作用·····	沈鸿澧、王亚帅、陈桂娥	(336)
凝汽器黄铜管在侵蚀性淡水中产生点蚀及其防止的初步研究·····	杨熙珍、孙 瑛	(346)
凝汽器黄铜管表面碳膜的研究——碳膜的存在、危害、检验及其形成·····	虞万钟	(353)
工业循环冷却水中微生物腐蚀危害及其控制·····	吕人豪、肖昌松、刘 琦	(358)
海洋附着生物对某些材料腐蚀的影响·····	黄尚高、李德楷、林瑞木	(370)
海洋微型生物与金属腐蚀关系的初步探讨·····	马士德	(376)
非氧化型药剂控制循环水中腐蚀微生物的研究·····	吕人豪、刘 琦、肖昌松、朱彩贤	(381)

海洋腐蚀研究中的若干问题

石声泰

(中国科学院冶金研究所)

海洋约占地球表面积的 70.9%，平均深度接近 4000 米，据计算海水的总体积约为 1.37×10^{18} 米³。浩瀚的海洋是一个极为丰富的自然资源的宝库，它除了提供人类大量食用的动物和植物外，海水还可用以提取食盐、镁、溴和淡水。现已查明：海水中已测出的元素近 80 种^[1]。有些元素含量虽微，但由于海水的总量很大，因此储量仍是非常可观的。例如：铀在每升海水中的含量虽只有 3.34×10^{-6} 克，但在海水中的总量却达大约 45 亿吨，约为陆地储量的 2000 倍以上！据联合国第一委员会的报告，海底还蕴藏了大量的矿产。现在近海开采的主要是石油、天然气、硫磺、锡和金刚石，然而深海海底表层硬块还储藏了下述各种矿物：铝 430 亿吨（为陆地储量的 200 倍）、锰 3580 亿吨（为陆地储量的 4000 倍）、铜超过 9 亿吨（为陆地储量的 50 倍）、锆 10 亿吨（为陆地储量的 1000 倍）、镍 147 亿吨（为陆地储量的 1500 倍）、钴 52 亿吨（为陆地储量的 2000 倍）和钼 7.5 亿吨（为陆地储量的 300 倍）。这些矿产目前还不能利用，但是随着海洋技术的发展，将来还是要开发利用的。除了海洋资源的勘探开发之外，海洋在交通运输和国防上也有非常重要的意义，近海气象（风暴控制）也日益引起人们的重视。所有这些日益增加的活动，对要求适应恶劣的海洋环境的装备提出了苛刻的材料要求。选择一种适用于海洋工程的金属材料，首先要了解的就是它的腐蚀行为。影响金属腐蚀的因素是复杂的，海水同材料的化学反应也是复杂的。为了避免设备在海洋环境中遭到过早的或意外的损坏，研究用以制造这些设备的材料在海洋环境中的腐蚀行为、规律、机理和试验方法以及新材料和新防护技术，其重要性是显而易见的。

一、海水腐蚀问题的复杂性

海水是最丰富的天然电解质，地球上主要的海洋在南半球是相接的。一般说来，在相通的海洋中盐的相对比例没有显著的变化，盐度常在 32—37.5‰ 的范围内（港口因有淡水稀释，盐度可能低到 10‰ 左右）。海水的 pH 值变化亦小，通常在 8 到 8.2 之间。然而海水并不同于简单的食盐溶液，而是一种复杂的多种盐类的平衡溶液，含有悬浮泥沙、溶解的气体（氧、二氧化碳）、生物以及腐败的有机物。这许多因素（化学的、物理的和生物的）对金属腐蚀都有影响，而且其影响常常是相互关联的，不但对不同的金属影响不一样，就是在同一地区对同一金属的影响，也因金属在海水中的部位（飞溅区、潮差区、全浸区、深海区、泥浆区）而异。图 1 说明钢桩在海水中不同区域的腐蚀情况。从图中可以看出：高潮线以上的飞溅区是钢桩腐蚀最严重的区域，这是因为氧的供应在这一区域最充分，氧的去极化作用促进了钢的腐蚀，与此同时，浪花的冲击有力地破坏了保护膜而使腐蚀加

速。1977年,中国科学院腐蚀考察组访问英国时,据英国亨利维更公司(Henry Wiggins Co.)介绍:采用各种保护措施长期(25年)试验结果,证明用蒙乃尔合金400号

(66Ni-31.5Cu-1.35Fe-0.90Mn)作包套是钢桩在飞溅区最有效的保护方法^[2](见图2)。用0.2毫米厚的环氧树脂涂料进行保护,有效期只有10年,用0.25至0.3毫米厚的喷镀锌与氯化橡胶保护,有效期只有10至12年,而用1.27毫米厚的蒙乃尔合金400号作包套,25年后包套及钢桩仍然完好。

影响金属在海水中腐蚀的化学因素中,最重要的是海水中溶解的氧量。对许多常用的非钝化性金属而言,海水含氧量愈高,金属的腐蚀速率也愈大。这是由于在海水这样的中性介质中,氧的去极化作用是控制腐蚀速率的主要阴极反应。流动的水能输送氧到

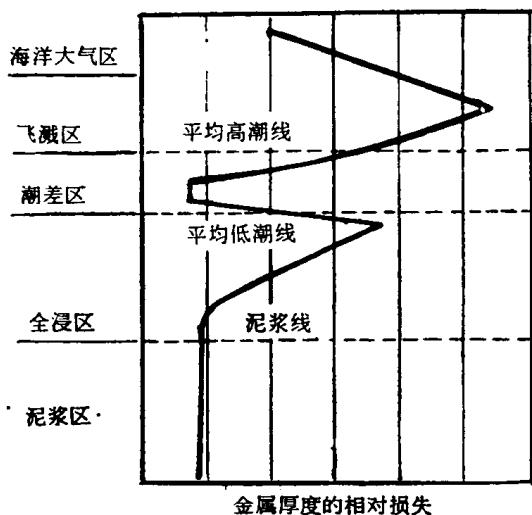


图1 钢桩在海水中的腐蚀情况示意图

阴极表面,因此海水的流速愈高,金属的腐蚀率也愈大。这就部分地说明了何以钢桩在飞溅区腐蚀速率特别高。如果氧的供应不均匀,在溶液中造成氧浓差,那么就会构成氧浓差电池,在氧供应较少的区域(如水线下)形成阳极,而氧供应较充分的区域则为阴极,从而在缺氧的阳极区出现严重的腐蚀。图1中全浸区低潮线下钢桩腐蚀率出现另一峰值的原因即在此。对于那些易于钝化的金属(如不锈钢、铝合金等),氧的供应有利于钝化膜的形成,从而能降低金属的腐蚀率,而氧的供应受到限制时(如流速太低),腐蚀往往会加速。

影响金属在海水中腐蚀速率的物理因素中,这里只想介绍比较重要的两个因素:流速和温度。流速除了和氧的供应有关之外,还有它本身带来的冲击和冲刷作用。Danek^[3]曾根据流速对腐蚀速率的影响而将金属分为三类:第一类是不论流速高低,抗蚀性皆优越的金属,如钛、镍-铬-钼合金等。第二类是流速较高时抗蚀性好,但流速低了抗蚀性变坏的金属,如镍基合金、不锈钢等。第三类是流速低时抗蚀性好,但流速高了则变坏的金属,如铜合金。铜和铜合金在海水流速较大时常常产生马蹄状的冲击腐蚀。在海水中使用铜时,流速不宜超过0.9米/秒。加入适当的合金元素能提高可容许的海水流速。例如,含砷的海军黄铜可用于流速1.8米/秒的海水;用含砷铝黄铜,流速可提高到3米/秒;用90Cu-10Ni,流速可提高到3.6米/秒;而用

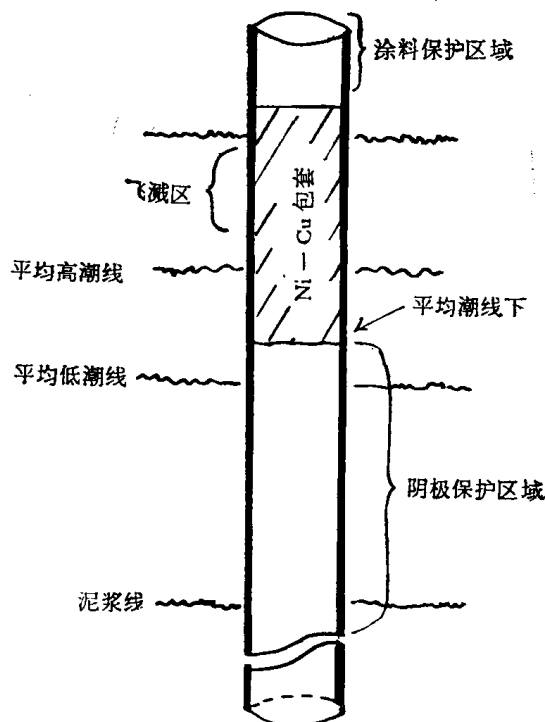


图2 钢桩在海水中的全面保护

70Cu-30Ni 则可达 4.5 米/秒^[4]。近年来发展了 16Ni-0.4Cr-余量 Cu, 流速可提高到 7.5 米/秒。温度也是影响金属在海水中腐蚀速率的一个重要因素。根据 Van't Hoff 定理, 温度升高使反应速度加快, 因此腐蚀会加速; 然而温度升高时, 氧在水中溶解度会降低 (Henry 定律), 因此氧的阴极去极化作用降低, 能使腐蚀减缓。但是与此同时, 温度升高将使气体的扩散加速, 这样一来能使氧易于扩散到阴极区而使腐蚀加剧。根据英国国立物理研究所 (NPL) 在淡水中进行的研究, 温度对扩散的影响是占主导地位的, 因此温度升高的效果是使腐蚀加速。在海洋中温度升高 (由春入夏) 的又一效果是促进海洋生物的繁殖, 海洋生物覆盖在金属表面上使得覆盖的部位缺氧, 对一般非钝化性金属而言, 氧的去极化作用降低将导致腐蚀减轻, 然而对不锈钢之类的钝化性金属说来, 局部缺氧将造成氧浓差电池而引起点蚀、缝隙腐蚀和坑道腐蚀。

海洋生物有植物、动物和细菌。在海面下深度超过 20 至 30 米处, 由于太阳辐射不能穿透, 植物无法进行光合作用, 因此那里就没有一般的植物存在, 生物的作用便只限于动物和细菌。很明显, 植物的光合作用消耗二氧化碳而产生氧, 与动物的生活作用正好相反, 因此从氧的作用这一点说来, 海生植物和海生动物的影响应该有所不同。海生物中细菌微生物对金属腐蚀的影响也是非常值得注意的。美国海军研究所 (NRL) 的 Southwell 等^[5]报道过: 浸在海水中的碳钢和低合金钢新露出的清洁表面, 由于氧的去极化作用, 腐蚀速率可高达 0.4 毫米/年, 但是当钢上有海生物附着构成生物层后, 在热带海洋中腐蚀率便降到 0.08 毫米/年, 在温带海洋则只有 0.06 毫米/年。在这种缺氧的条件下, 厌氧细菌 (主要是硫酸盐还原细菌) 是导致较缓慢腐蚀的主要原因。因此这些作者提出: 采取控制细菌繁殖的措施可以降低腐蚀损耗。

二、若干值得注意的问题

从上面的讨论可以看出, 影响海水腐蚀的因素很多, 这些因素不仅常常同时存在, 它们之间又相互关联, 这就使海水腐蚀问题的复杂性更为增加。下面想提出几个问题供今后工作时探讨。

1. 天然海水、合成海水和 3—3.5% NaCl 溶液的腐蚀性问题

天然海水的盐度一般在 32—37‰ 之间, 其中以氯化钠为主, 但是也含有 Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ 等金属离子和 $SO_4^{=}$, HCO_3^- , Br^- 等阴离子。实验室中为了简便起见, 一般常用 3—3.5% NaCl 溶液来代替海水作腐蚀试验, 也有加入硫酸镁、氯化钾、溴化钙等来补充 Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , Br^- , $SO_4^{=}$ 等以模拟天然海水的。这类溶液的配方很多, 统称之为人工海水或合成海水。

据 Portevin 和 Herzog^[7] 的报道, 钢间浸于 3% NaCl 溶液中或以这一溶液在钢上喷雾, 所产生的局部腐蚀程度要比用天然海水作介质大 50% 以上, 并且两者的腐蚀产物也不一样, 在天然海水中的腐蚀产物是红色的 Fe_2O_3 , 而在 3% NaCl 溶液中的腐蚀产物是黑色的 Fe_3O_4 。Taylor^[8] 将钢半浸于天然海水及 N/10 NaCl 溶液中, 他发现 NaCl 溶液对钢的腐蚀比天然海水严重, 而且浸的时间愈长, 差异也愈大, 2 天相差 1.9 倍, 而 128 天则相差 3.3 倍。他对这一现象的解释是: 天然海水中的钙和镁在钢上形成保护性的沉积物,

因而降低了钢的腐蚀。与此相反,在大气中暴露的钢片上如果沉积了海盐,其腐蚀程度要比沉积氯化钠厉害得多^[9]。这是因为海盐中的 MgCl_2 和 CaCl_2 潮解,使金属表面经常保持润湿,而氯化钠则没有这一效果。美国 Florida 大学的 Compton 教授将钢在天然海水、合成海水和 3.5% NaCl 溶液中进行对比试验的结果^[10],发现在以上三种介质中的腐蚀率(从失重换算而得的)为 3:1:2,而直接测量试样厚度的减小(常称金属损失)时,在上述三种介质中的比为 3:2:1。即钢在天然海水中的腐蚀率及金属损失率均比 NaCl 溶液中的高。他用黄铜作浸泡试验的结果,发现黄铜在天然海水中的腐蚀率竟比在 NaCl 溶液中大 10 倍! Compton 认为导致这一差别的主要原因可能是天然海水中的生物因素。海水中微量元素的作用也是值得注意的。Liss^[11] 曾经证明:海水中有很少量的碘,是以 IO_3^- 和 I^- 两种形式存在着。他测得 IO_3^- 与 I^- 的比约为 20。并据此提出海水腐蚀的阴极反应可能有两种:一种是氧还原为 OH^- , 另一种是 IO_3^- 还原为 I^- , 由于 O/OH^- 反应缓慢,而 IO_3^-/I^- 反应较快。因此,天然海水阴极去极化作用,比 NaCl 溶液快而腐蚀加速。这一解释还没有得到实验证明,如果在 NaCl 溶液中加入 IO_3^- 与不加的作比较,可能会提供一些有意义的结果^[12]。

2. 挂片试验与实际使用经验的出入

LaQue 从不同地区海水中浸泡试片的数据测得钢在不同水域的腐蚀率基本相同,约为 0.125 毫米/年。Forgeson 等在巴拿马运河区进行了 4 至 8 年挂片试验的结果,认为钢在淡水和海水中的腐蚀速率也几乎相同,约为 0.1 毫米/年。这样的试验结果和实际使用的经验不相符合。一般说来,小块单片试样和大型结构或长尺试样的情况是有出入的。例如船上的铜合金推进器对船体钢而言是阴极,应造成一定程度的电偶作用;又如钢桩的全浸区作为阳极,应能给予潮差区以阴极保护的效果。这些都是小块单片试样不能反映的。上海钢研究所和上钢三厂,以及中国科学院海洋研究所都针对这一问题做了研究。

3. 短期试验与长期实测结果的差别

Southwell 和 Alexander^[13] 报道了美国海军研究所在热带地区水域对各种合金钢进行 16 年试验的结果。含 Ni 2% 和 4% 的钢在海水中一年后的点蚀情况比碳钢好,但是在 8 至 16 年后的点蚀深度比碳钢要大得多。含铬 3% 和 5% 的钢开始也比碳钢耐蚀,但 4 年后的情况便逆转了。由此可见:从较短时期的试验结果来推测长期的腐蚀行为,其结果是不一定可靠的。目前许多实验室筛选钢种的短期加速试验结果常常和现场浸泡的短期结果相接近,而与长期的试验不尽相符。这一差别可能是由于腐蚀的机理在过程中发生了变化。在腐蚀的初期,影响腐蚀的主要因素可能是氧浓差,但到了后期,腐蚀产物(锈层)的保护性(锈层的致密性、完整性等)可能是更重要的因素。现在国内许多单位在研究低合金钢锈层的成分、组织结构对抗蚀性的影响,以及钢中合金元素对锈层性能的影响。这是很有意义的工作,问题很复杂,工作量也很大,应该组织起来,分工协作,避免不必要的重复。此外在加速试验中,如何模拟锈层的作用也是应该考虑的。

4. 海洋环境中的一些特殊腐蚀问题

如铝合金在海洋大气和海水中的剥层腐蚀问题、不锈钢在海水中的坑道腐蚀问题、含

盐气氛对燃气轮机叶片的高温腐蚀问题、海水淡化中热交换器的点蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀问题等等都应开展研究。

最后,我想提一下,科研工作者的思想应该活跃一些,思路要开阔一些,要防止僵化。例如:作潜艇或快艇结构材料用的铝合金要求强度高、可焊性和抗蚀性好。但是如果要求一种铝合金同时具备这三方面的性能就可能会大失所望。因为铝合金强度高的是铝-铜和铝-锌-镁系,这些合金抗蚀性能都不高。但是,我们可不可以考虑用高强可焊的铝合金,外加保护来防止海水腐蚀呢?美国第一艘用铝合金制造的深潜艇“Aluminaut”就是用7079-T6锻成的。当时,7079-T6是满足设计的强度要求的唯一铝合金,然而它不耐海水腐蚀,后来采用多层聚氨基甲酸酯涂层,并用606铝合金作阳极进行阴极保护,成功地防止了腐蚀,使用三年后^[14]检查艇壳并无腐蚀现象。又如大家都在寻找抗海水腐蚀性能优良的低合金高强度钢,合金化是一个可能提高抗蚀性能的途径,但是现在还没有找到经过实海考验抗蚀性很满意的钢种。英国罗伦斯公司研制了一种“锈层稳定化”的底漆,涂在钢上能使保护性不好的褐铁矿型锈层 $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 逐渐转变为保护性能良好的磁铁矿型锈层 Fe_3O_4 ^[15]。如果报道属实,便提供了使钢材抗海水腐蚀的另一途径。当然,从合金化的途径来提高钢的抗海水腐蚀性能仍是应该研究的问题。但是思路开阔一些就有可能开辟解决问题的新途径,这将对我国四个现代化的迅速实现是有益的。

参 考 文 献

- [1] 周仲怀, 1958年。海洋科学 1:37。
- [2] Ross Jr., R. W. and D. B. Anderson, 1976. Protection of steel piling in marine splash zones—the metallic sheathing concept. *INCO*.
- [3] Danek, C. F., 1968. *Corrosion Abstracts* 7: 116.
- [4] Tuthill, A. H. and C. M. Schillmoller, 1965. Guidelines for Selection of Marine Materials. Paper presented to Marine Technology Society.
- [5] Southwell, C. R. et al., Naval Research Laboratory, Washington, 1974. Report 7672.
- [6] Champion, F. A., 1952. Corrosion Testing Procedures p. 48.
- [7] Portevin, A. and E. Herzog, 1934. *Compt. Rend.* 199: 789.
- [8] Evans, U. R., 1960. The Corrosion and Oxidation of Metals p. 165.
- [9] ———, 1976. Second Supplementary Volume, the Corrosion and Oxidation of Metals p. 180—181.
- [10] Compton, K. G., 1973. *Corrosion* 73. Vol. 1, paper No. 9.
- [11] Liss, P. S. et al., 1973. *Nature* 242: 108.
- [12] Evans, U. R., 1976. Second Supplementary Volume, the Corrosion and Oxidation of Metals p. 181.
- [13] Southwell, C. R. and A. L. Alexander, 1969. Naval Research Laboratory, Washington, Report, Part 9.
- [14] Lindberg, R. I., 1969. ASTM. STP445 p. 88.

902 钢局部腐蚀研究*

徐筱波 李长彦

(原第六机械工业部七二五研究所)

902 钢是一种以锰、钛为主要合金元素的、屈服强度 $\sigma_s \geq 40$ 公斤/毫米² 的普通低合金船体结构钢,强度较高而稳定,并具有良好的塑性、韧性、船舶加工性能和焊接性能,1963 年定型生产以来,已广泛用于建造各种类型的船舶和重要的海洋工程结构。

近年来,在船舶实际使用中发现 902 钢在海水中易发生局部腐蚀,影响在航率 and 安全可靠。针对 902 钢的局部腐蚀问题,我们进行了一系列试验工作。本文综述了部分试验结果,扼要介绍 902 钢局部腐蚀特点、各种因素对局部腐蚀的影响,以及防止局部腐蚀的措施。

一、902 钢的局部腐蚀特点

902 钢在海水中腐蚀不能生成致密牢固的内锈层,锈层松脆,与基体金属结合力差,用木片易刮掉,水洗后露出银灰色金属光泽。902 钢在实海全浸条件下,平均腐蚀速率为 0.09—0.13 毫米/年。据国外资料介绍,碳钢、低合金钢在海水中的平均腐蚀速率为 0.06—0.17 毫米/年,与上述值基本一致。

902 钢在海水中腐蚀形态为不均匀全面腐蚀,普遍出现腐蚀浅斑和单个散布的溃疡腐蚀坑,数量虽少,而单个面积较大、深度较深(见图 1)。船舶非耐压壳体的 902 钢板,其



图 1 实海全浸一年 902 钢表面腐蚀形态



图 2 ××船舶 902 钢板腐蚀形态

* 参加此项工作的还有刘大扬、李克恭、郭臣和等同志。

腐蚀形态与上述情况也基本相似(见图 2)。902 钢在榆林试验一年,溃疡坑深平均为 0.90 毫米,最深达 1.66 毫米,其溃疡处的腐蚀速度是平均腐蚀速度的几倍至十多倍。

据国外资料报道,碳钢、低合金钢在海水中腐蚀也不够均匀,常常出现腐蚀点坑,但一般都认为低合金钢的局部腐蚀大于碳钢。

我们的试验表明,溃疡形坑蚀并非 902 钢所特有;碳钢和其它无镍、铬钢,包括日本进口的 SM53C 钢的腐蚀特征与 902 钢也很相似。总的趋势是无镍、铬钢局部腐蚀比含镍、铬的低合金钢重些;含镍、铬钢在海水中腐蚀能生成牢固的内锈层,用木片不易刮掉,水洗后仍保留一层薄薄的黑锈层,其腐蚀形态为散布的浅斑点坑、数量多、单个面积较小和深度较浅(见图 3)。表 1 列出了 902 钢等在实海全浸条件下的局部腐蚀深度。

从实海半年、一年、二年三个周期的腐蚀试验结果来看,局部腐蚀速度与时间的关系并非是线性关系,开始时局部腐蚀速度较慢,象其它类型的腐蚀一样,它似乎存在一个诱导期。例如: 902 钢在榆林半年时溃疡坑并不明显,而在半年至一年阶段,局部腐蚀速度发展较快,溃疡坑深平均为 0.90 毫米,最深达 1.66 毫米;随时间增加局部腐蚀将继续发展,但向深度方向的发展速度则有所减小,主要是数量上增加。试验两年的 902 钢平均坑深为 1.20 毫米,最大深度为 1.70 毫米。不同钢种在不同条件下达到最大值的时间也不同,如 902 等钢在榆林、厦门经半年至一年腐蚀出现最大值,而在青岛则需一年至二年出现最大值。



图 3 实海全浸一年 CXJI-4 钢表面腐蚀形态

表 1 船用钢实海全浸一年局部腐蚀深度(毫米)

钢 种 \ 腐蚀深度	青 岛		厦 门		榆 林	
	平均	最大	平均	最大	平均	最大
902	0.36	0.50	0.50	0.98	0.90	1.66
903	0.32	0.40	0.53	0.69	0.70	1.25
3C	0.41	0.60	0.58	0.98	0.65	1.44
SM53C	0.40	0.70	0.56	1.21	0.67	1.38
920-1	0.37	0.45	0.47	0.66	0.54	1.08
920-2	0.32	0.40	0.37	0.61	0.49	0.90
CXJI-4	0.29	0.35	0.38	0.65	0.44	0.68
921	0.39	0.50	0.27	0.51	0.41	0.58
402	0.28	0.45	0.38	0.71	0.39	0.58

点坑腐蚀过程可分为发生和发展两个阶段。首先,由于钢材腐蚀产物结构与附着的不均匀性,使钢表面局部小面积上腐蚀速度较大,形成初始的点坑。点坑一旦出现便构成了宏观电偶,这些部位是电偶的阳极,周围表面是阴极。此外,点坑部位物质传递较困难,

离子浓度高, 腐蚀产物水解使酸度增加, 即小孔内发生自催化效应。由于宏观电偶和小孔自催化效应使点坑腐蚀迅速发展。不同成分的钢在海水中形成的腐蚀产物结构不同, 宏观电偶效应不一样, 自催化效应也是不同的。因此, 不同钢种的局部腐蚀发展速度也不同。902 等钢的腐蚀产物层松脆、易掉, 可能是导致溃疡形坑蚀的一个重要原因。而 CXJI-4 等钢的腐蚀产物附着较牢, 分布也较均匀, 难以在局部构成强宏观电池, 使腐蚀比较均匀地发展。另一方面, 随着时间的延长, 钢表面上还会产生新的点坑源, 由于阳极面积增大, 每个阳极的发展速度就减小了。

二、各种因素对 902 钢局部腐蚀的影响

1. 流速的影响

钢在海水中腐蚀时, 阴极过程主要是溶解氧的还原反应, 腐蚀速度决定于氧向金属表面的扩散速度, 扩散时经过临近金属表面的溶液扩散层和腐蚀产物锈层, 在流动条件下, 即金属与海水相对运动时, 一方面使溶液的扩散层减薄, 另一方面由于水流的冲刷作用, 锈不易附着, 锈层的厚度也减薄, 因此加速了氧的扩散速度, 增加了钢的腐蚀速度。在青岛, 海滨试验管架在流速为 1.8 米/秒的条件下, 碳钢和低合金钢的腐蚀速度为 0.43—0.63 毫米/年, 而在实海全浸挂片条件下, 其腐蚀速度仅为 0.10—0.13 毫米/年, 前者明显比后者高, 随钢种而异, 大约高 3—5 倍。902 钢在 1 米/秒的室内全浸转动条件下的腐蚀速度为 1.03 毫米/年, 而在室内全浸静止条件下的腐蚀速度为 0.11 毫米/年, 前者比后者高约 10 倍。

在有流速条件下, 随着总腐蚀速度的增加, 局部腐蚀明显加重, 表 2 为 902 钢在室内不同流速下的局部腐蚀深度。在实海条件下的试验亦证明了流速的影响, 902 与 921 钢 1:1 对焊试样, 在青岛静泡全浸一年, 902 钢表面溃疡坑深平均 0.54 毫米, 最大 0.86 毫米; 而在榆林静泡全浸一年, 其表面溃疡坑深平均 1.06 毫米, 最大 1.43 毫米(见图 4)。以 902 钢与 921 钢 3:2 对焊试样, 在大榭实船试验 1 年零 7 个月(累计航行 550 小时, 一般航速为 18 浬/小时), 4 毫米厚的 902 钢板上竟出现了两处腐蚀穿孔(见图 5)。

在静水和低流速下, 氧向金属表面扩散慢, 腐蚀速度小。这时局部腐蚀的诱导期比较长, 坑蚀源形成慢, 即使发生坑蚀源由于阴极(坑外区)反应速度小, 阳极(坑区)腐蚀相应也比较慢。在高流速下氧扩散速度增大, 腐蚀速度亦大, 这时局部腐蚀诱导期较短, 坑蚀



图 4 实海全浸一年试样腐蚀形态



图 5 船舶实船挂片腐蚀形态

表2 不同流速下 902 钢的局部腐蚀深度(毫米)
(3.5% 食盐溶液)

试验条件 局部腐蚀深度	全浸静止 (60 天)	全浸转动 (1 米/秒, 60 天)	高速旋转 (8 米/秒, 30 天)
平均值	很微小	0.36	0.46
最大值	很微小	0.42	0.54

源容易产生,并且一旦发生,坑蚀发展速度就比较大;总之,流速是加速局部腐蚀的一个重要因素。

2. 异钢种接触的影响

902 钢在海水中的稳定电位为 -0.75 伏(相对于饱和甘汞电极),在船用钢中是比较负的,比含镍、铬的低合金钢负 $50-70$ 毫伏,表 3 列出了不同钢在海水中的电位值。

当 902 钢与正电性钢种匹配使用时,例如,××船舶,非耐压壳体用 902 钢,耐压壳体用 921 钢;根据腐蚀电偶的作用原理,电位较负的 902 钢是阳极,腐蚀加速,而电位较正的材料是阴极,受到不同程度的保护。其接触腐蚀试验结果列于表 4。试验结果表明,与 921 钢接触,不但加速了 902 钢的平均腐蚀,而且更重要的是正电性钢种使 902 钢的腐蚀

表3 不同钢在海水中的稳定电位
(30℃, 120 小时,相对于饱和甘汞电极)

钢 种	电位(伏)	钢 种	电位(伏)
903	-0.753	917	-0.715
902	-0.749	904	-0.704
3C	-0.737	907	-0.702
920-1	-0.733	CXJI-4	-0.699
920-2	-0.729	921	-0.686
SM53C	-0.727	402	-0.676

表4 与 921 钢接触对 902 钢局部腐蚀的影响

试 样 型 式	试 验 条 件	局部腐蚀深度 (毫米)		平均腐蚀减厚 (毫米)
		平 均 值	最 大 值	
902 单独试样	全浸转动二个月	0.68	0.80	0.20
与 921 对接的 902	全浸转动二个月	0.90	1.35	0.32
902 单独试样	青岛实海一年	0.36	0.50	0.12
与 921 对接的 902	青岛实海一年	0.75	1.10	0.23
与 921 焊接的 902	青岛实海一年	0.54	0.86	—
902 单独试样	榆林实海一年	0.90	1.66	0.08
与 921 焊接的 902	榆林实海一年	1.06	1.43	—

增加并不是平均地分布在 902 钢的整个表面上, 由于 902 钢表面本身就存在较小面积的阳极和较大面积的阴极构成的腐蚀电偶, 在与正电性钢种接触后, 实际上组成了多电极系统, 902 钢上阳极区便是整个腐蚀系统的强阳极, 加速作用将主要集中在这一区域。总的来说, 与正电性钢种接触是加速 902 钢的平均腐蚀速度, 特别是加速 902 钢局部腐蚀速度的重要因素。

3. 油漆涂层的影响

钢材在实际工程上应用时总是要涂装油漆, 以此达到保护钢材的作用。在实船上, 内舱、上层建筑一般都是涂红丹底漆和不同面漆, 在水下部位一般是涂 830/831 沥青防锈漆。

红丹漆在干燥大气条件下有一定的防锈性能, 然而它的耐水、耐油性能较差, 在海水浸泡下很快就起泡, 甚至剥落, 沥青系 830/831 漆, 防锈性能比红丹漆要好, 但也不理想, 一般认为其有效防锈期为一年左右。

如果油漆的附着力差, 防锈性能不太好, 涂刷时局部漏涂, 或者由于某种原因被机械碰坏, 或经一定时间使用后局部自然破坏, 这些部位的基体金属首先暴露在腐蚀介质中被腐蚀。一方面腐蚀部位要与油漆涂覆表面构成电偶, 另一方面腐蚀的阴极反应产生 OH^- 离子, 它不断积累使介质的碱性升高, 引起附近漆膜破坏, 这里的电位比锈蚀表面的电位正, 彼此间也构成腐蚀电偶。先腐蚀表面是阳极, 腐蚀被加重, 油漆表面或油漆后来破损的表面为阴极, 其反应导致漆膜破坏面积进一步扩大, 反过来进一步加重阳极的腐蚀, 最后使漆膜最早破坏的部位产生很深的蚀坑, 而大部分表面(阴极)腐蚀很轻, 甚至不腐蚀, 表面析出富钙、镁的灰白色沉淀。

油漆涂层对 902 钢局部腐蚀的影响的试验结果见表 5 和 6 以及图 6 和 7。从试验结果可以看出, 当 902 钢的油漆局部漏涂、划伤, 局部自然破坏后, 其局部腐蚀要比不涂漆还要重得多, 并且在漏涂和最早破坏部位出现较深的腐蚀坑。因此, 涂漆质量不好, 局部漆膜破坏是产生和加速局部腐蚀的又一重要原因。



图 6 涂红丹漆试样表面腐蚀特征

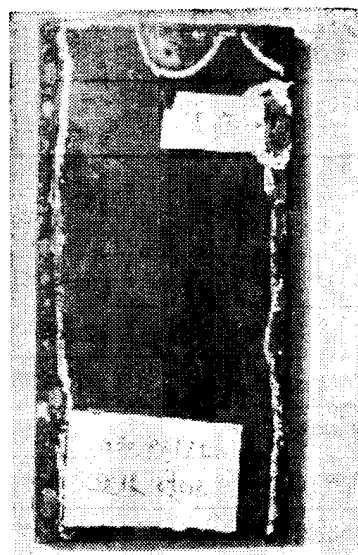


图 7 涂 830 漆试样表面腐蚀特征