

# 海洋结构钢耐蚀试验电连接模拟法 与外海长尺法对应性再研究\*

侯保荣      陈俊明

(中国科学院海洋研究所) (中国科学院冶金研究所)

作者之一曾介绍过用于海洋结构钢耐腐蚀性能研究的电连接模拟海洋环境腐蚀试验法<sup>[1,2]</sup>。通过与广西北海市沿海和山东青岛市沿海的实际长尺试验结果的对比,表明这种方法能较好地反映不同海洋环境——大气区、浪溅区、潮间区和全浸区——的腐蚀特征。使用这种方法对多种低合金钢进行了试验,其结果不仅与外海长尺试验法有类似的海洋环境-腐蚀曲线,而且不同钢种耐蚀性的排列顺序彼此也相一致。为了进一步考查这一模拟方法在腐蚀过程和腐蚀机制上是否符合实际海洋情况,本文从腐蚀产物和腐蚀破坏类型的角度,通过对镍铜磷钢试样在两种方法下 470 天后的表面锈层形貌和除去腐蚀产物后基体金属表面状态的观察、比较以及不同海洋环境锈层相结构的分析比较,进一步揭示电连接模拟法与外海长尺法的对应关系,证实了它们之间有比较好的相关性。

## 一、实 验

### 1. 试验材料

试样采用通常交货状态的镍铜磷钢板材。其化学组成如表 1。

表 1 Ni-Cu-P 钢的化学组成

| 元 素 | C    | Si    | Mn   | S    | Ni   | Cu   | P     | Fe |
|-----|------|-------|------|------|------|------|-------|----|
| 含量% | 0.18 | 0.058 | 0.61 | 0.02 | 0.46 | 0.34 | 0.124 | 其余 |

### 2. 外海长尺试验

本试验引用上海钢铁研究所在冶金部钢铁研究总院青岛海洋用钢试验站外海平台上进行的长尺试验结果。镍铜磷钢试样宽 7cm, 厚 6cm, 长 7m。试验时间为 1981 年 3 月 1 日至 1982 年 7 月 8 日。试样顶端处于海洋大气腐蚀环境中,底端全浸于海水中。

### 3. 电连接模拟试验

试验在模拟海洋环境的腐蚀试验装置中进行<sup>[1]</sup>。装置安装于距青岛海滨很近的室外。

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1010 号。中国科学院冶金研究所李月珍、沈金媛同志协助进行了红外光谱测定,特此致谢。

收稿日期: 1983 年 8 月 30 日。

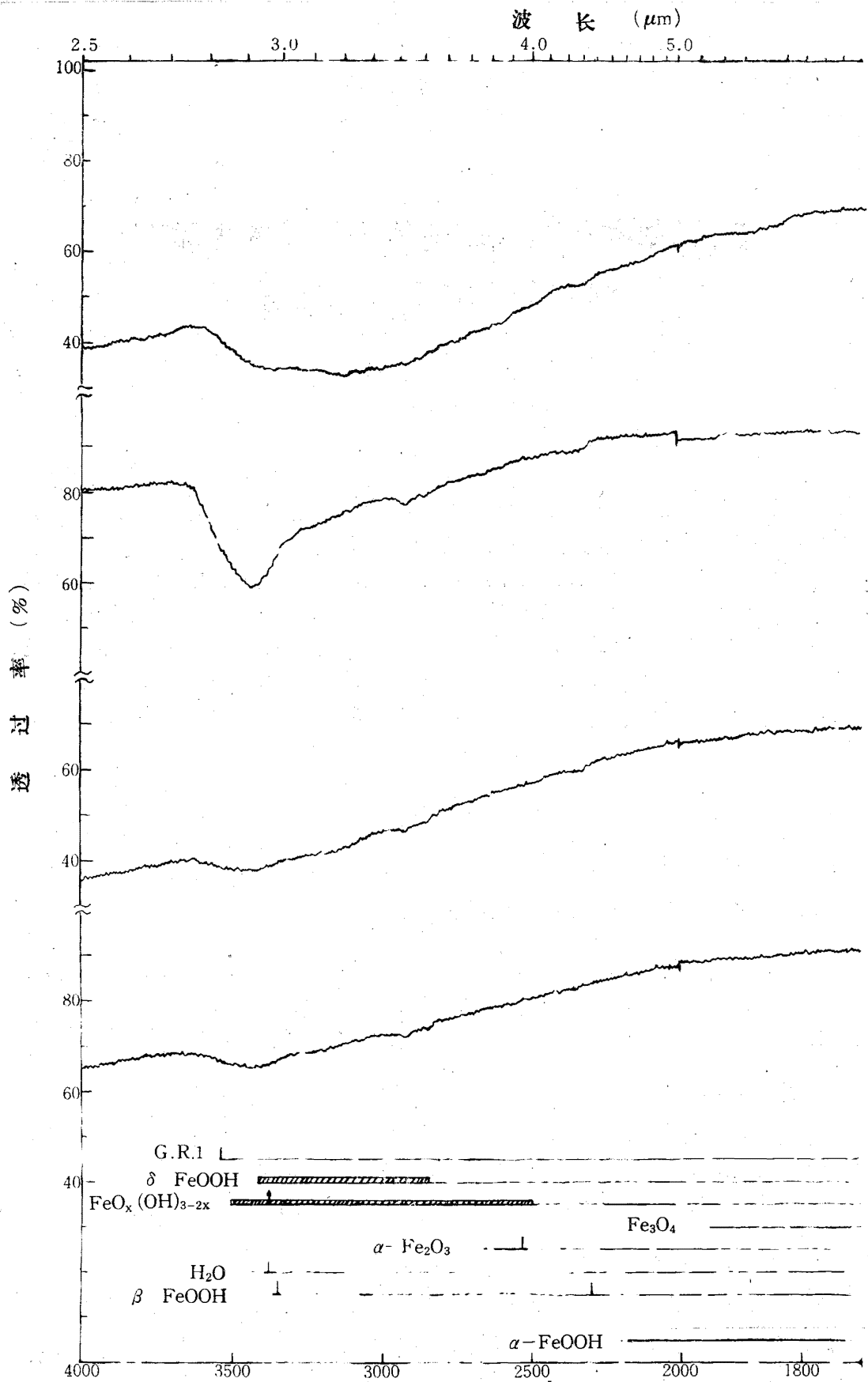
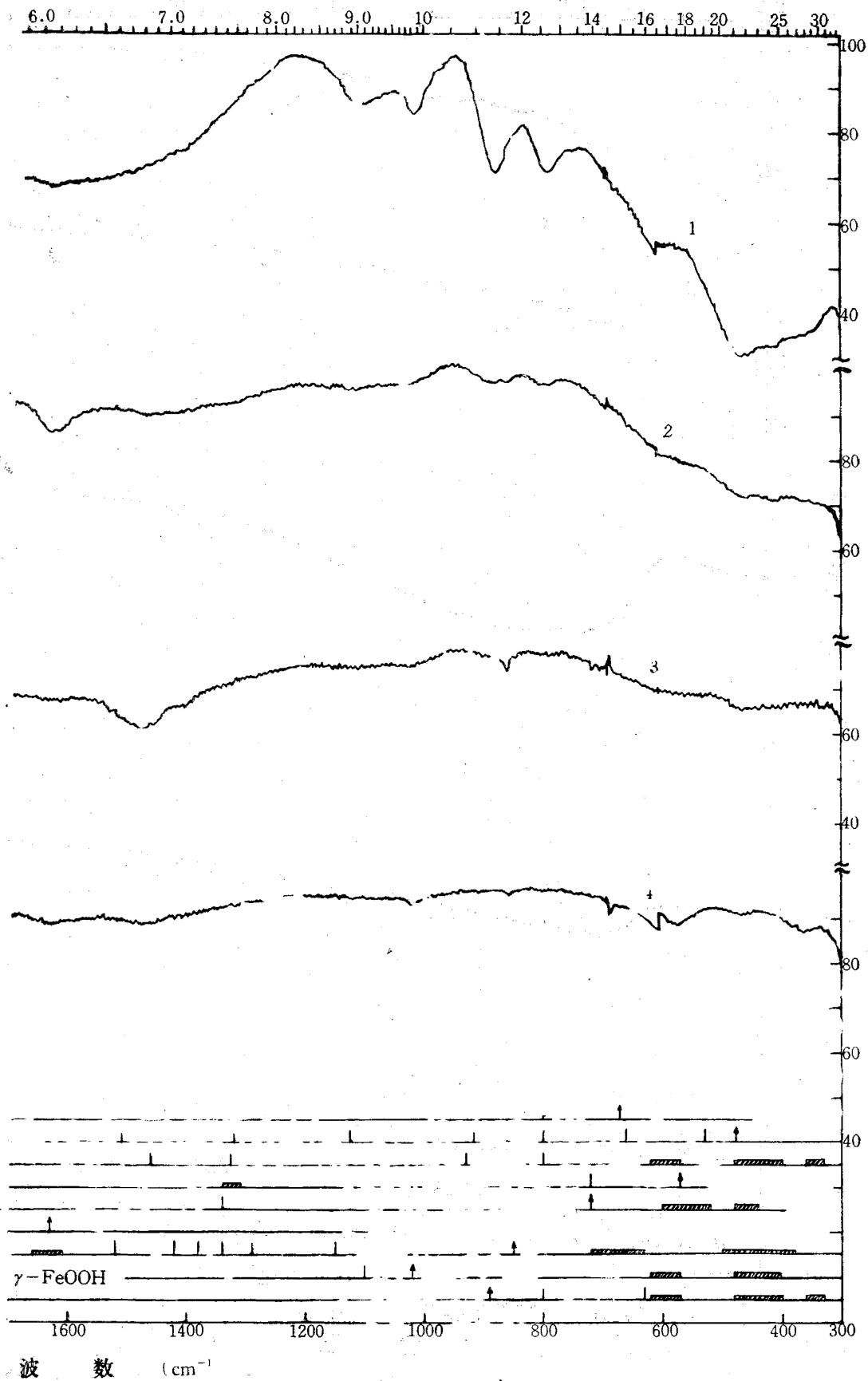


图 1 电连接模拟海洋试验

1. 大气区; 2. 浪溅区;



法的锈层红外光谱分析

3. 潮间区; 4. 全浸区

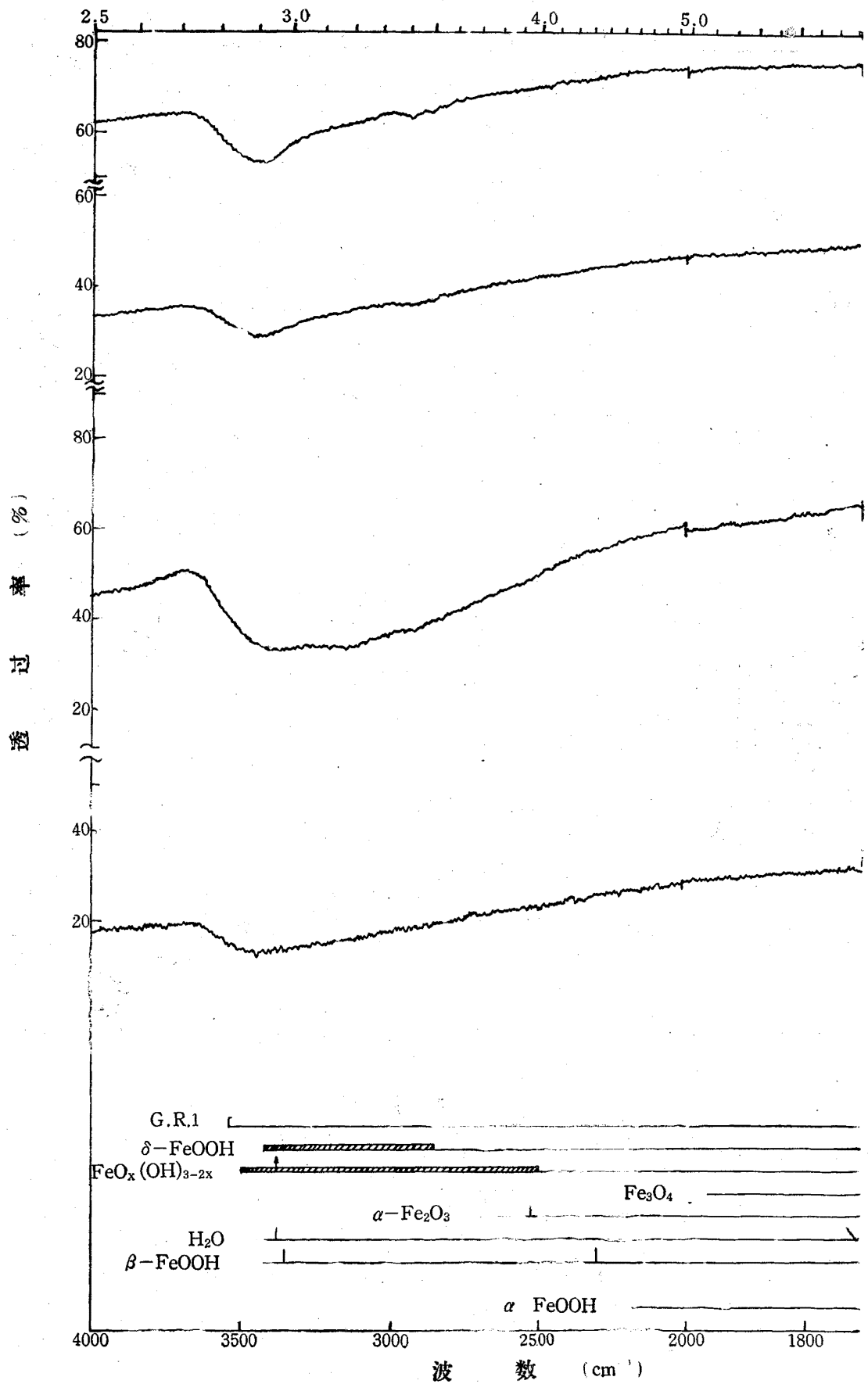
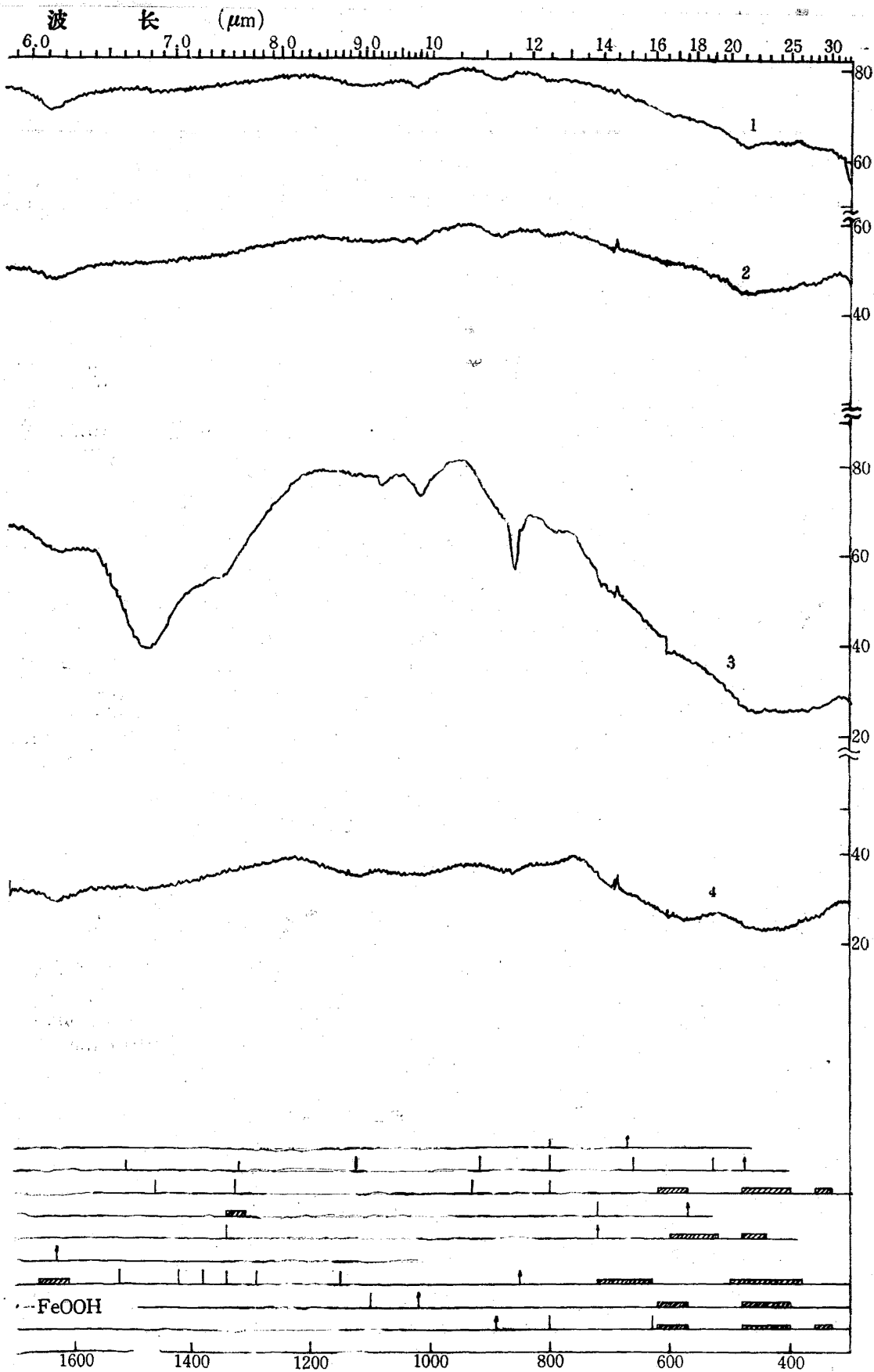


图2 外海长尺试验法  
1. 大气区; 2. 浪溅区;



试样的锈层红外光谱分析

3. 潮间区；4. 全浸区

试样尺寸为  $6 \times 50 \times 100\text{mm}$ , 机械磨至  $\nabla_7$ , 用酒精去油后悬挂在试验架上。试样之间用导线连接, 保持良好电接触。试样安放位置务使各试样分别处于相应的大气区、浪溅区、潮间区和全浸区中。试验共进行 470 天。

#### 4. 试验后的处理

试验结束后立即按下列顺序摄影、取样:

- (1) 摄取未除去腐蚀产物前的试样表面形貌;
- (2) 除去表面疏松物质, 取下沉积层腐蚀产物进行红外光谱分析;
- (3) 经 20% 盐酸 + 1% 六次甲基四胺溶液酸洗除去表面全部腐蚀产物后, 拍摄基体金属表面腐蚀状况的照片。

## 二、实验结果

- (1) 模拟装置中镍铜磷钢电连接试样腐蚀 470 天后的形貌见图版 I:1—4。
- (2) 外海长尺试样在不同海洋环境腐蚀后的形貌见图版 I:5—8。
- (3) 电连接试样和外海长尺试样的锈层红外光谱分析见图 1, 2, 图中部分对照谱系采用文献[3, 5, 6, 7]的结果, 对照谱中箭头表示最强峰位置。
- (4) 电连接模拟海洋腐蚀试验法试样酸洗除锈后的基体金属表面形貌见图版 I:9—12。
- (5) 外海长尺试验法试样酸洗除锈后的基体金属表面形貌见图版 I:13—16。

## 三、讨论

### 1. 海洋大气区腐蚀

观察图版 I:1 和图版 I:5, 两种试验方法的大气区试样腐蚀后的表面形貌具有类似结果。镍铜磷钢在海洋大气区的锈层呈黑褐色, 且较致密。从除去沉积层铁锈后试样的形貌可以看到, 锈层比较平整地分布在基体表面上。尽管随着锈层的加厚, 最外层锈渐渐剥落, 但从酸洗除锈过程中仍感觉到, 欲除去该区试样的阻挡层铁锈, 要比潮间区、全浸区的试样困难得多, 说明它和基体金属结合比较紧密。两种方法所得该区的沉积层锈的红外光谱非常类似, 其主成分都是  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\delta\text{-FeOOH}$ ,  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 。另外, 从图版 I:9 和图版 I:13 除锈后的基体表面状况可以看到, 该区腐蚀比较均匀, 不像浪溅区和全浸区那样有明显的局部腐蚀坑。

### 2. 浪溅区腐蚀

不论在实际的海洋环境中还是在模拟装置中, 通过失重测定都早已证实海洋结构钢在浪溅区腐蚀最为严重<sup>[1,8]</sup>。图版 I:2 和图版 I:6 也同样显示出此区中的试样腐蚀最严重。电连接模拟法和外海长尺法的试样显示基本一致。这里的锈层与大气区显著不同, 呈棕黄色, 较厚, 表层锈中有严重鼓泡现象, 表面凹凸不平, 且可成片剥落。同样, 两种方

法所得该区的沉积层锈的红外光谱非常相似, 其主成分都是  $\alpha$ -FeOOH,  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ,  $\gamma$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH。另外, 观察图版 I:10 和图版 I:14 除锈后基体金属的表面状况也可看到, 两种方法所得结果也是一致的。其腐蚀类型与大气区也有明显不同, 在该区发生严重的麻点状腐蚀。

### 3. 潮间区腐蚀

比较图版 I:3 和图版 I:7 中处于潮间区的试样锈层外观可以看出, 电连接模拟法与外海长尺法的试样也是相似的, 锈层都较薄, 可成薄片剥落, 但最终仍有一薄层附在金属基体表面。同时还可看到, 锈层中普遍具有钙、镁盐类覆盖的白色斑点。两种方法所得该区的锈层红外光谱同样非常相似, 其主成分都是  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -FeOOH。从图版 I:11 和图版 I:15 可以看到, 在这个区带中, 两种方法的腐蚀破坏类型也基本相同, 为均匀腐蚀。

### 4. 海水全浸区腐蚀

从图版 I:4 和图版 I:8 全浸区试样的形貌来看, 表面锈层呈黄褐色, 非常松软, 如烂泥般覆盖于试样表面, 手触即落, 这与其他区域的锈层完全不同。[锈的主成分是  $\beta$ -FeOOH 等。从图版 I:12 和图版 I:16 可以看到, 该区试样的基体金属出现不同程度的腐蚀坑。

## 四、结 论

(1) 通过对镍铜磷钢的研究表明, 电连接模拟试验法与外海长尺试验法在各个不同海洋环境中都出现类似的腐蚀破坏类型和腐蚀产物, 这就进一步证实这两种方法有较好的对应关系。

(2) 镍铜磷钢在青岛各种海洋环境中腐蚀后, 沉积层锈的成分、形貌和腐蚀破坏类型综合如下:

海洋大气区: 锈黑褐色, 致密; 锈的主成分为  $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH,  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 。均匀腐蚀。

浪花飞溅区: 锈厚, 棕黄色; 鼓泡, 凹凸不平; 主成分为  $\alpha$ -FeOOH,  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ,  $\gamma$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH。麻点状腐蚀。

潮间区: 锈薄, 棕黄色; 具有镁、钙盐覆盖的白色斑点。主成分为  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -FeOOH。均匀腐蚀。

海水全浸区: 锈黄褐色, 非常松软; 主成分为  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\delta$ -FeOOH,  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ , 绿锈 1。溃疡腐蚀和腐蚀坑。

## 参 考 文 献

- [1] 侯保荣, 1981. 海洋结构钢腐蚀试验方法的研究. 海洋科学集刊 18: 87—95.
- [2] 侯保荣, 1982. 电连接腐蚀试验法与间浸轮分别挂片方法的比较研究. 海洋科学 2: 22—26.

- [3] 陈俊明等, 1982. 铁锈物理化学 I. 穆斯堡尔内转换电子谱研究取自海水的低合金钢上的阻挡层铁锈。中国腐蚀与防护学报 2(2): 1—9。
- [4] 門智, 渡辺常安, 1976. 低合金鋼の海水腐蝕。防食技術 25(3): 173—190。
- [5] Inouye, K. et al., 1976. The effect of copper (II) on the formation  $\gamma$ -FeOOH. *Corr. Sci.* 16: 507—517.
- [6] Misawa, T. et al., 1974. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corr. Sci.* 14: 279—289.
- [7] Misawa, T. et al., 1971. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. *Corr. Sci.* 11: 35—48.
- [8] Nyquist, R. A. and R. O. Kagel, 1971. Infrared spectra of inorganic compounds. Academic Press, New York, pp. 218—219, 240—241.

## FURTHER STUDIES ON THE CORRELATION BETWEEN THE METHODS OF HANGING SPECIMENS CONNECTED ELECTRICALLY AND LONG SCALE HANGING SPECIMENS FOR CORROSION RESISTANCE TEST OF STRUCTURAL STEELS FOR MARINE APPLICATION\*

Hou Baorong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Chen Junming

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

### ABSTRACT

In a paper of the former of the authors, the electrically connected hanging specimens method was suggested to simulate offshore conditions for screening steels for marine application. For further examining whether the method is reliable for the studies on corrosion process and corrosion mechanism in different marine corrosion environments, such as atmospheric zone, splash zone, tidal zone and submerged zone, a comparative study on the corrosion products and the destructive types of corrosion of Ni-Cu-P steel by using the methods of hanging specimens connected electrically and long scale hanging specimens was made. In present paper, a good correlation between the two methods was observed.

---

\* Contribution No. 1010 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

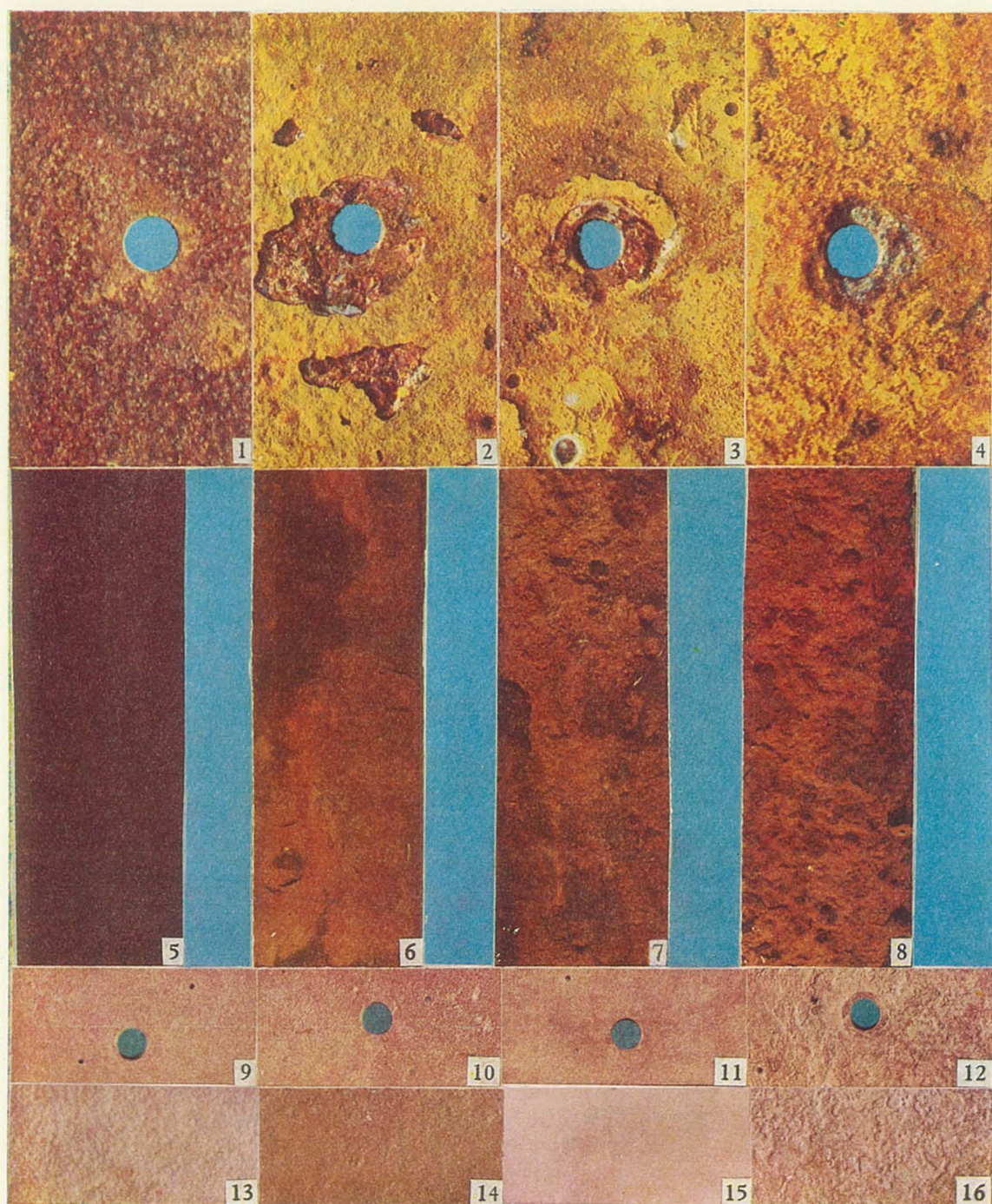


图 版 说 明

图版 (Plate) I

电连接法试样腐蚀形貌：1.大气区；2.浪溅区；3.潮间区；4.全浸区。

外海试样腐蚀形貌：5.大气区；6.浪溅区；7.潮间区；8.全浸区。

电连接法试样去锈后基体金属表面形貌：9.大气区；10.浪溅区；11.潮间区；12.全浸区。

外海试样去锈后基体金属表面形貌：13.大气区；14.浪溅区；15.潮间区；16.

全浸区