

## 带锈碳钢在流动海水中的长期腐蚀行为\*

彭欣<sup>1)</sup> 王佳<sup>1,2)</sup> 山川<sup>1)</sup> 王海杰<sup>1)</sup> 刘在健<sup>1)</sup> 邹妍<sup>3)</sup>

1) 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100

2) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

3) 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 青岛 266100

**摘要** 将 Q235 碳钢在流动海水中浸泡 280 d, 利用失重法和多种腐蚀电化学方法研究了其在浸泡过程中的腐蚀规律. 结果表明, 与静止海水浸泡相比, 在流动体系长时间浸泡后, 电极表面几乎不存在疏松的黄色锈层, 而被一层致密的黑色腐蚀产物所覆盖; 失重法测得的腐蚀速率随腐蚀时间延长呈现减小的趋势, 并最终趋于稳定, 与静止海水相比, 流动海水中的腐蚀速率高出约 1 倍; 电化学方法测得的腐蚀速率则随浸泡时间的延长而增大, 与失重法的结果之间存在较为明显的偏差, 并且浸泡时间越长, 这一偏差越明显. 长期浸泡后, 碳钢表面的锈层对电化学测试结果产生影响, 是导致电化学方法不能准确评估腐蚀速率的原因.

**关键词** 碳钢, 流动海水, 锈层, 腐蚀速率, 偏差

中图法分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)10-1260-07

## CORROSION BEHAVIOR OF LONG-TIME IMMERSED RUSTED CARBON STEEL IN FLOWING SEAWATER

PENG Xin<sup>1)</sup>, WANG Jia<sup>1,2)</sup>, SHAN Chuan<sup>1)</sup>, WANG Haijie<sup>1)</sup>, LIU Zaijian<sup>1)</sup>, ZOU Yan<sup>3)</sup>

1) The College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100

2) State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Shenyang 110016

3) Shandong Provincial Key Laboratory of Ocean Environment Monitoring Technology, Institute of Oceanographic Instrumentation, Shandong Academy of Sciences, Qingdao 266100

Correspondent: WANG Jia, professor, Tel: (0532)66781903, E-mail: jwang@ouc.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50971118)

Manuscript received 2012-05-08, in revised form 2012-06-04

**ABSTRACT** The rust/metal structure is one of the multiphase and multiple interface complex systems. The corrosion under rust is the uppermost and longest form of metallic corrosion evolution process. It is difficult to accurately determine the electrochemical parameters because the existence of rust complicates the electrochemical corrosion process. Based on the result of the previous studies of quiescent seawater, the weight-loss method and different electrochemical tests such as polarization curves (PC), electrochemical impedance spectra (EIS) and linear polarization resistance (LPR) were carried out to study the corrosion behavior of A3 carbon steel immersed in flowing seawater for about 280 d. After very short immersing time, there is a thin yellow rust layer on carbon steel, but as time prolonged, the yellow corrosion products are rushed away quickly, and a tense black rust layer cover about the whole electrode. The corrosion rate obtained by weight-loss method show a steady decline and keep stable after about 84 d, but it is higher than that of the static state system data. The cathodic polarization curves show an obvious reduction current peak at about -950 mV, which makes a remarkable overestimating of the cathodic corrosion current. Polarization resistance ( $R_p$ ), determined by LPR and EIS, increases during the merely short-initial immersion period, then, it decreases gradually with immersion time. This means that the corrosion rate determined by electrochemical tests shows an another pattern compared with the weight-loss result. After a very short immersion time (about 14 d), there is a remarkable deviation between the weight-loss and electrochemical test results, and the longer immersed the greater of this deviation is. So no matter in static state or flowing

\* 国家自然科学基金资助项目 50971118

收到初稿日期: 2012-05-08, 收到修改稿日期: 2012-06-04

作者简介: 彭欣, 男, 1985年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00258

seawater, electrochemical methods can not get an accurate corrosion rate of carbon steel. And reliable electrochemical measurement and analysis for rusted steel need much more attention.

**KEY WORDS** carbon steel, flowing seawater, rust layer, corrosion rate, deviation

全世界每 90 s 就有 1000 kg 钢被腐蚀成铁锈, 而制造 1000 kg 钢所需的能源则可供一个家庭使用 3 个月<sup>[1]</sup>, 由腐蚀导致的灾难性事故也屡见不鲜<sup>[2,3]</sup>. 据统计, 发达国家因材料腐蚀造成的损失占其 GDP 的 2%—4%, 而在海洋中的腐蚀损失大于总腐蚀损失的 1/3<sup>[4]</sup>. 材料的性能随着暴露条件的不同而发生很大的变化, 开展材料在自然环境中的腐蚀实验, 掌握其在自然环境中的腐蚀规律具有重要意义<sup>[5]</sup>. 碳钢是海水中应用最广泛的材料之一, 它在各海域的腐蚀数据和海水腐蚀性已成为世界各国基本的腐蚀数据资料, 我国对碳钢在海水中的腐蚀行为及腐蚀规律也做了很多研究. 夏兰廷等<sup>[6]</sup>分别对碳钢和低合金钢在不同海域环境下的腐蚀情况进行了为期 4 年的长期监测, 获取了大量数据. 黄桂桥<sup>[7]</sup>分析了碳钢在不同海域中暴露 8—10 年的腐蚀行为, 总结了碳钢在海水中的腐蚀行为规律和特性. 邱于兵等<sup>[8]</sup>利用多种方法研究了带锈状态下 A3 碳钢在海水中的腐蚀电化学行为. 这些研究获得了可靠的材料腐蚀数据, 为海洋工程、沿海建筑物的设计、选材、开展防护等工作提供了有力依据.

除了传统的失重法, 近年来以电化学阻抗谱、极化曲线、线性极化法、循环伏安曲线等为代表的电化学方法被广泛应用于各种复杂腐蚀环境及诸多领域中的材料腐蚀研究. 张伟等<sup>[9]</sup>利用电化学阻抗谱结合丝束电极技术探索了缺陷涂层在 3.5%NaCl (质量分数) 溶液中的劣化过程和机理. Bousselmi 等<sup>[10]</sup>采用电化学阻抗谱技术对 NaCl 溶液体系中锈层下碳钢的腐蚀行为进行了研究, 并提出了相应等效电路对不同腐蚀阶段进行解释. John 等<sup>[11]</sup>采用电化学手段充分研究了混凝土中钢样在海水和蒸馏水中的腐蚀速率. 刘光洲等<sup>[12]</sup>通过开路电位、电化学阻抗和极化曲线等电化学方法研究了 316L 不锈钢在电解压载水中的腐蚀行为. Zhang 等<sup>[13]</sup>利用扫描 Kelvin 探针 (scanning Kelvin probe, SKP) 技术测量了大气中无机盐颗粒水解期间的微液滴腐蚀过程的电位分布规律, 首次发现其呈现出火山状分布规律.

研究<sup>[14]</sup>发现, 电化学方法测定的带锈碳钢的腐蚀速率与失重法的结果之间存在一定的偏差. 前期工作<sup>[15-17]</sup>对碳钢在静止海水中的腐蚀进行了研究, 发现随着浸泡时间的延长, 锈层中不同类型的腐蚀产物之间发生互相转化, 其中的活性成分在电化学测试过程中发生反应, 使得失重法与电化学方法的结果则会产生偏差, 并且时间越长这一偏差越大. 海水环境下碳钢的腐蚀十分复杂, 海水腐蚀受阴极过程控制, 除了  $O_2$  外, 锈层中的活性物质如  $\beta$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH 也可作为去极化剂而影响碳钢的

腐蚀行为<sup>[18]</sup>. 通常情况下, 由于锈层自身氧化还原反应、锈层内不同相间的传质、锈层内相界面电荷迁移以及锈层孔隙中微生物繁殖引起的相关变化等会导致电化学方法测定的锈层下碳钢的腐蚀速率与失重法测量结果存在很大差异<sup>[19,20]</sup>.

但是, 上述研究主要集中在静态条件下, 当环境变为流动海水后, 其腐蚀行为和腐蚀规律则会发生变化. 流动海水体系中金属材料效应问题早就引起了人们的重视<sup>[21,22]</sup>. Nesic 等<sup>[23]</sup>指出, 碳钢在流动海水中, 腐蚀产物膜的致密性变差, 因而碳钢的耐腐蚀性能降低. 黄桂桥<sup>[24]</sup>研究指出, 低合金铸铁在流动海水中腐蚀速率大大高于其在静止海水中的腐蚀, 并且流速越大, 腐蚀速率也越高. 流动体系下对金属进行保护也更难; Martinez<sup>[25]</sup>研究了恒电位下流速对形成阴极产物膜的影响, 指出在恒电位下流速越大, 阴极极化电流也越大, 例如电位在  $-900$  至  $-1000$  mV 间, 流速为 5 至 30 cm/s 时, 流速每增加 1 cm/s, 其初始电流密度将上升  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 高流速引起的剪切力会显著地降低缓蚀剂的缓蚀效率, 是使腐蚀电流增大的原因.

本工作利用搅拌装置模拟流动海水实验条件, 研究带锈碳钢在流动海水条件下的腐蚀行为, 并讨论电化学方法与失重法测定腐蚀速率之间存在差异的原因.

## 1 实验方法

实验材料采用 A3 碳钢, 其成分 (质量分数, %) 为 C 0.06, Si 0.30, Mn 0.50, P 0.45, S 0.30, Cr 0.025, Ni 0.30, Al 0.015, Cu 0.035, Fe 余量. 失重法测量用试样为  $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的标准挂片, 悬挂端中央有直径约为 3 mm 的小孔. 电化学测试用试样为直径 10 mm 的圆柱形, 除工作面外其余部分用环氧树脂封装. 所有试样在除油后, 均用水磨砂纸将试样表面逐级打磨至 1000 号砂纸, 然后用无水乙醇擦拭后, 浸泡于海水中. 采用电动搅拌器模拟流动海水流动, 搅拌器转速为 100 r/min, 并定期补充更换海水, 以保持试验箱中海水深度和化学成分稳定. 采用数码相机拍摄电极表面的腐蚀形貌.

将浸泡不同时间的挂片试样从海水中取出后用水冲洗, 并用硬毛刷除去表面疏松的腐蚀产物, 然后浸入除锈液中除锈. 1000 mL 除锈液含 500 mL HCl 和 20 g 六次甲基四胺, 其余为水. 当锈层被清除干净后, 取出试样用水冲洗干净, 然后在无水乙醇中超声清洗后吹干, 放在干燥器中保存 24 h 后称重, 计算其质量损失, 对每一实验条件都采用 3 个平行样, 结果取平均值.

电化学测试使用 PARSTAT 2263 potentiostat/

galvanostat 电化学工作站, 采用三电极体系进行, 辅助电极为不锈钢电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE, 如非特别说明, 本文中的电位均相对与 SCE 而言), 电解质溶液为海水, 测试软件为 Powersuite. 电化学阻抗测试在自腐蚀电位下进行, 频率范围为 99 kHz—9 mHz, 分析软件为 ZView2. 线性极化电阻测试的扫描速率为 0.10 mV/s, 极化曲线测试扫描速率为 0.33 V/s, 为了避免锈层的影响, 极化曲线分别从自腐蚀电位向阴极和阳极扫描. 阴极扫描范围为从自腐蚀电位至  $-1.1$  V, 阳极扫描范围为从自腐蚀电位至约  $-0.4$  V, 分析软件为 CView2.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 碳钢在流动海水中的腐蚀形貌

图 1 给出了碳钢在流动海水中浸泡不同时间后的表面腐蚀形貌. 从图中可以看出, 在浸泡很短时间后 (1d), 电极表面就已出现大量黄色的腐蚀产物 (图 1a); 浸泡 7 d 后, 整个电极表面已覆盖了一层比较紧密的黑色锈层, 而黄色的外锈层则由于水流的冲刷而集中覆盖在电极下端 (图 1b); 随着浸泡时间延长, 84 d 后, 黑色的内锈层变得更厚, 而黄色的外锈层逐渐消失 (图 1c); 当浸泡 252 d 时, 电极表面已经被厚厚的黑色锈层完全覆盖, 黄色的外锈层几乎看不到, 并且腐蚀产物堆积不整齐, 有明显的凹陷和突起 (图 1d). 这与静止海水中的电极表面腐

蚀形貌<sup>[16]</sup>有明显差别, 并且腐蚀程度也更严重. 在静止海水中, 碳钢表面首先被一层黄色的腐蚀产物所覆盖, 而当长时间浸泡之后, 锈层分为黄色的外锈层和黑色的内锈层两层. 黄色的锈层比较疏松, 在电极表面的附着力差, 流动海水可将其冲刷掉, 因而试样表面只保留有附着力强的黑色锈层. 由 1 图还可见, 在流动海水中, 电极的表面腐蚀产物呈现出高低不同的堆积形貌.

### 2.2 碳钢在流动海水中的腐蚀失重行为

图 2 为失重法测得 A3 碳钢在流动海水中的腐蚀失重和腐蚀电流密度随浸泡时间的变化. 腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  利用 Faraday 定律通过失重量计算获得, 计算式如下:

$$i_{\text{corr}} = \frac{nF\Delta m}{MtA} \quad (1)$$

式中,  $n$  为 Fe 被腐蚀后的化合价,  $F$  为 Faraday 常数,  $\Delta m$  为腐蚀失重量,  $M$  为 Fe 的摩尔质量,  $t$  为浸泡时间,  $A$  为腐蚀试片的表面积. 由图 2 可见, 短期浸泡试片失重量变化较大, 而 28 d 后, 失重量表现出随时间的线性增加的规律, 表明失重腐蚀速率逐渐稳定 (图 2a); 从腐蚀电流变化曲线来看, 初期电流密度较大, 随着时间延长而很快下降, 到约 42 d 后下降趋势逐渐变缓, 约 84 d 后电流密度趋于稳定, 稳定腐蚀电流密度约为  $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (图 2b). 由此可以看出, 在流动海水中, 利用失重法测得的碳钢的

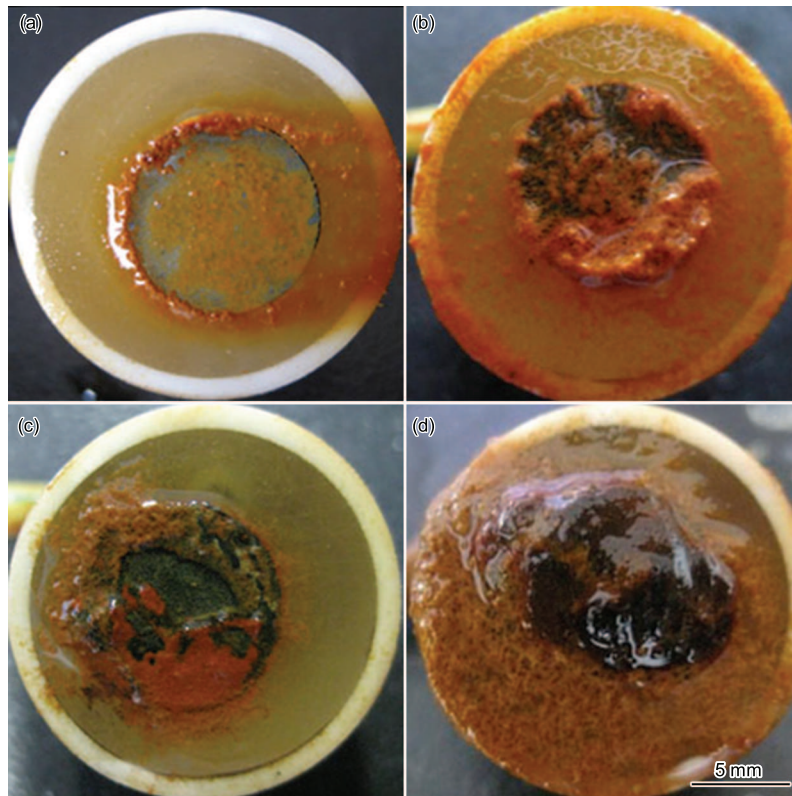


图 1 A3 碳钢在流动海水中腐蚀不同时间后的表面腐蚀形貌

Fig.1 Morphologies of the surfaces of A3 carbon steels after immersed in flowing seawater for 1 d (a), 7 d (b), 84 d (c) and 252 d (d)

腐蚀速率是逐渐减慢的, 这与静止海水中的规律<sup>[16,17]</sup>类似, 这说明在静态和流动海水中失重法测得的腐蚀过程没有发生机理上的改变. 但是, 在流动海水中, 碳钢的腐蚀速率要明显大于在静止海水体系中测得的腐蚀速率, 其数值几乎相差一倍, 并且在流动海水中, 腐蚀速率变化更快, 也更早达到相对稳定的值. 这主要是因为, 在流动海水中, 由于水流的冲刷作用, 附着力差的疏松外锈层不能继续保留在电极上, 碳钢表面锈层的结构和物理化学性质更容易达到稳定.

### 2.3 碳钢在流动海水中的电化学行为

2.3.1 极化曲线 稳态极化曲线是重要的电化学测试手段, 通过对比极化曲线, 可以得出浸泡不同时间的电极腐蚀速率及腐蚀反应机理. 图 3 为流动海水中不同浸泡周期碳钢的极化曲线. 从图中可以看出, 所有的极化曲线都没有出现钝化区, 说明 A3 碳钢耐海水腐蚀的能力很弱; 随着浸泡时间的增加, 阳极极化曲线变化不大, 表明电极表面锈层对阳极过程的影响不大, 仍然是 Fe 的溶解过程; 阴极极化曲线线性区基本平行, 可认为斜率不变, 说明其反应机理并没有明显变化, 但其反应电流变化却很显著, 较短浸泡时间 (28 d), 阴极极化曲线的斜率和形式都

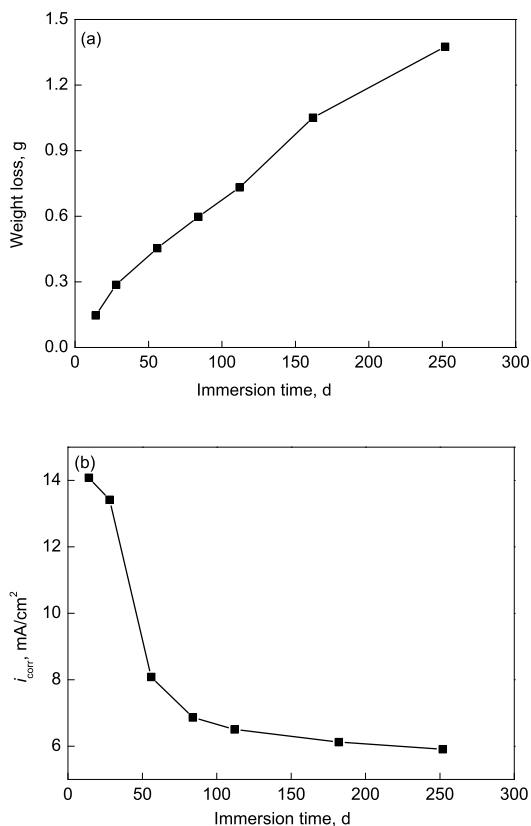


图 2 失重法测得 A3 碳钢在流动海水中的腐蚀失重和腐蚀电流密度随浸泡时间的变化  
Fig.2 Changes of weight loss (a) and instantaneous corrosion current density (b) with immersion time of A3 carbon steel in flowing seawater determined by weight-loss measurement

没有明显变化, 但随着浸泡时间进一步延长, 在  $-950$  mV 左右出现较为明显的反应峰, 导致阴极还原电流明显增大, 阴极反应速率逐渐增加, 而腐蚀反应速率也增大. 快速流动的海水一方面加速了腐蚀产物从金属表面的脱落, 减薄了扩散层的厚度, 溶解 O 更容易到达金属表面; 另一方面, 由于水流冲刷, 疏松外锈层不能在电极表面堆积, 电极的自腐蚀电位很快达到  $\beta$ -FeOOH 的生成电位, 从而使黑色锈层大量生成, 而在电化学测试过程中, 还原性很强的  $\beta$ -FeOOH 很容易发生阴极还原反应, 导致在阴极区出现比较明显的阴极还原电流, 从而使得电化学测试得到的腐蚀速率在后期明显加快.

2.3.2 电化学阻抗行为 图 4 示出了 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的阻抗图. 从图中可以看出, 在流动海水中, 随着浸泡时间的延长, 容抗弧半径仅在浸泡初期很短的时间内表现出增大趋势然后很快减小, 其腐蚀速率增大的拐点也更早出现. 而在静止海水中, 浸泡时间小于 56 d 时, A3 碳钢电极容抗弧半径增大, 当浸泡时间继续延长, 半径减小<sup>[16,17]</sup>. 可见, 流动海水中的阻抗图与静

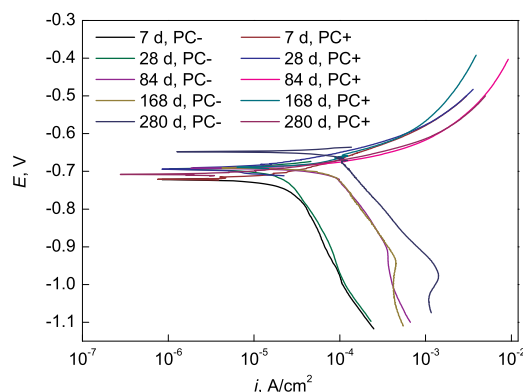


图 3 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的极化曲线  
Fig.3 Polarization curves of A3 carbon steel after immersed in flowing seawater for various times (PC- is cathodic polarization curve, PC+ is anodic polarization curve)

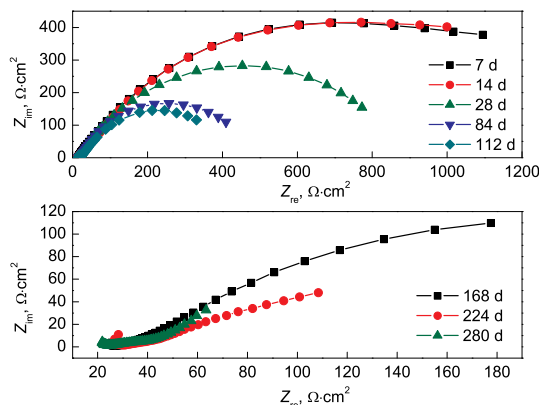


图 4 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的电化学阻抗图  
Fig.4 EIS diagram of A3 carbon steel after immersed in flowing seawater for various times

止海水中 56 d 后的变化趋势类似, 这说明流动海水中反应过程与静止海水中 56 d 后的过程类似, 并且与静止海水中相比, 其  $R_p$  值更小, 这意味着 A3 碳钢在动态体系中要比静止海水中腐蚀更加严重. 这是因为海水的流动使溶解 O 扩散到金属表面的速率加快, 电极表面的 O 供应得到充分保证, 因而 O 的去极化作用一直处于高峰状态, 腐蚀速率明显高于静止海水, 同时由于锈层中的活性物质  $\beta$ -FeOOH 在测试过程中的还原反应, 导致极化电阻  $R_p$  变小, 故测得的腐蚀速率加快.

图 5 为对图 4 所示电化学阻抗谱进行拟合的等效电路, 其中  $R_s$  代表溶液电阻,  $Q_r$  为锈层电容,  $R_r$  为锈层电阻,  $Q_{dl}$  为双电层电容,  $R_t$  是极化电阻. 图 6 是根据图 5 所示等效电路拟合得到的 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的极化电阻. 从图中可以看出, 电化学阻抗法测定的极化电阻随着浸泡时间的增加而逐渐减小. 进一步表明随着浸泡时间的延长, 电化学阻抗法测得的腐蚀速率逐渐增大, 其受到的腐蚀也愈发严重.

**2.3.3 线性极化曲线** 图 7 为 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的线性极化曲线. 从图中可以看出, 浸泡初期自腐蚀电位较负, 随着浸泡时间的增加, 自腐蚀电位逐渐正移, 而直线的斜率逐渐减小. 根据图 7 拟合获得的极化电阻如图 8 所示. 可见, 与静止海水中碳钢电极的极化电阻先增大再减小的规律<sup>[17]</sup>不同, A3 碳钢在流动海水中极化电阻随着腐蚀过程的进行一直减小, 与通过 EIS 得到的规律 (图 6) 一致; 前 42 d, 极化电阻下降比较明

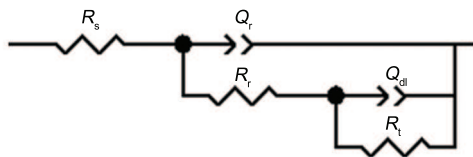


图 5 用于对图 4 所示电化学阻抗谱进行拟合的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit for fitting the EIS results shown in Fig.4

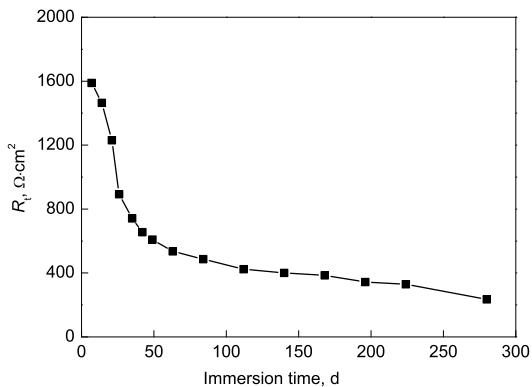


图 6 EIS 测定的 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的极化电阻

Fig.6  $R_t$  measured by EIS of A3 carbon steel after immersed in flowing seawater for various times

显, 42 d 后, 极化电阻下降的趋势变得相对平缓. 另外, 流动海水中的极化电阻值要明显小于静止海水中的极化电阻值, 进一步说明流动海水条件下的腐蚀更为严重.

## 2.4 失重法与电化学方法测定的腐蚀速率对比

分别对极化曲线的阳极和阴极区进行拟合得到阳极和阴极的 Tafel 斜率  $b_a$  和  $b_c$ , 并据此计算 Stern 常数  $B$  ( $B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$ <sup>[26]</sup>). A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的  $b_a$  和  $b_c$  及  $B$  如表 1 所示. 从表 1 可知, 在浸泡过程中,  $B$  变化不大, 取平均值  $B=26$  mV. 通过以下的 Stern-Geary 公式<sup>[26]</sup>可以计算电化学方法测定的瞬时腐蚀电流密度:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

按式 2 计算得到的腐蚀电流密度与失重法测定结果的比较如图 9 所示. 从图中可以看出, 失重法测定的腐蚀速率 (即腐蚀电流密度) 一直减小, 并随浸泡时间的延长逐渐趋向于稳定; 而电化学方法测定的腐蚀速率一直增大; 前 28 d, 失重法与电化学方法的数值比较相近, 这说明短期浸泡对锈层的影响不大; 28 d 后, 2 种电化学方法

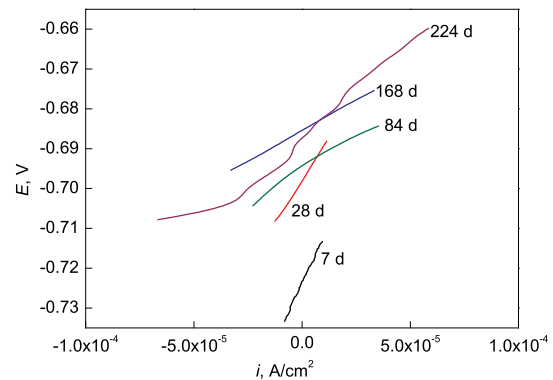


图 7 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的线性极化曲线

Fig.7 Linear polarization curves of A3 carbon steel immersed in flowing seawater for various times

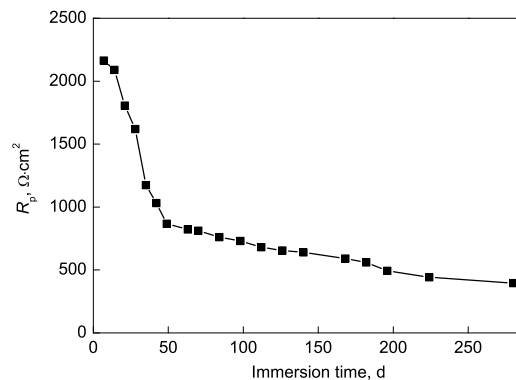


图 8 线性极化曲线测定的 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的极化电阻

Fig.8  $R_t$  measured by linear polarization methods of A3 carbon steel after immersed in flowing seawater for various times



表 1 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间阳极和阴极 Tafel 斜率及 Stern 常数  $B$

Table 1 Change of Tafel slopes of anodic curve ( $b_a$ ) and cathodic curve ( $b_c$ ) and Stern constant ( $B$ ) of A3 carbon steel after immersed in flowing seawater for various times

Time, d	$b_a$	$b_c$	$B$
7	75	366	27.0
28	72	348	25.9
84	72	311	25.4
168	76	278	25.9
280	75	270	25.5

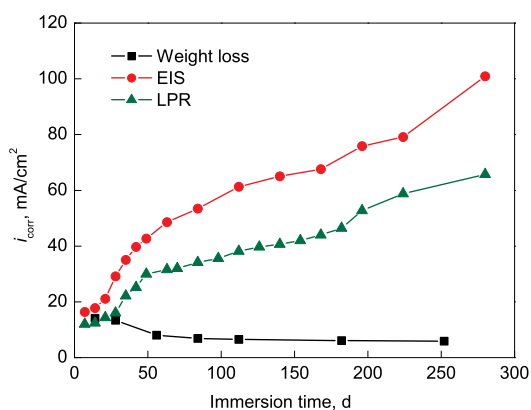


图 9 失重法和 EIS 及 LPR 方法获得的 A3 碳钢在流动海水中浸泡不同时间的腐蚀电流密度

Fig.9 Comparison of corrosion current densities of A3 carbon steel determined by weight loss, EIS and LPR methods after immersed in flowing seawater for various times

得到的数据虽然有一定偏差,但变化趋势一致,并都明显偏离失重法得出的结果。

对于失重法而言,其测得的腐蚀速率只是基体金属 Fe 氧化成氧化物的速率,其腐蚀速率受溶解 O 浓度控制,随着浸泡时间的延长,致密锈层增厚,对溶解 O 的扩散会造成一定的阻碍作用,所以失重法得到的腐蚀速率表现出逐渐变小的趋势,并趋于稳定。而对于电化学方法来说,由于腐蚀产物中的附着能力强的  $\beta$ -FeOOH 大量堆积在碳钢电极表面,而在进行电化学测试时  $\beta$ -FeOOH 的还原反应增大了阴极电流密度,极化曲线在  $-900$ — $950$  mV 附近表现出明显的氧化还原峰,导致阴极还原电流明显偏大,此时电化学方法与失重法的结果间产生偏离;随着时间的延长, $\beta$ -FeOOH 量增多,还原电流增大,而相应的电化学方法对失重法结果的偏差也随浸泡时间的延长而变得更为显著。由此可见,无论是在静止海水中还是流动海水中,长期浸泡后,碳钢表面的锈层对电化学测试都会产生影响,受环境的影响因素小,主要是锈层本身的性质对电化学测试结果产生影响,导致长期浸泡电极电化学测试

的结果与失重法数据间存在偏差,浸泡时间越长,腐蚀产物越多,偏差越大。因此对于流动海水中长期浸泡的碳钢,由于受到锈层中活性物质的影响,电化学方法不能准确评估其腐蚀速率。

### 3 结论

(1) A3 碳钢在流动海水中浸泡很短时间后(约 7 d),表面生成一层黑色致密的腐蚀产物,随着浸泡时间的增加,黑色的腐蚀产物逐渐增厚,而疏松的黄色锈层则由于水流的冲刷不能在试样表面大量累积。

(2) 与静止海水中类似,在流动海水中,随着浸泡时间的延长,失重法测定的腐蚀速率一直减小,而电化学方法测定的腐蚀速率却一直增大。电化学方法测得的流动海水中长期浸泡碳钢腐蚀速率与失重法结果存在较大偏差,这一偏差主要来源于测试过程中锈层中的活性成分  $\beta$ -FeOOH 的还原反应。浸泡时间越长,锈层越厚,这一偏差越明显。

(3) 在海水中长期浸泡后,碳钢表面的锈层对电化学测试会产生影响,使得电化学方法不能准确评估其腐蚀速率。

### 参考文献

- [1] Javaherdashti R. *Anti Corros Methods Mater*, 2000; 47(1): 30
- [2] Zheng W L, Yu Q. *Environment Sensitive Fraction of Steel*. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 12 (郑文龙, 于青. 钢的环境敏感断裂. 北京: 化学工业出版社, 1988: 12)
- [3] Zhu Y L, Zhou J, Xiong C J, Ma Z F, Liu Z S. *Petrol Chem Equip*, 2002; 31(1): 14 (朱岳麟, 周健, 熊常健, 马志锋, 刘中生. 石油化工设备, 2002; 31(1): 14)
- [4] Yan M, Huang G Q. *Marine Sci*, 2005; 29(7): 73 (颜民, 黄桂桥. 海洋科学, 2005; 29(7): 73)
- [5] Cao C N. *Corrosion of Chinese Materials in Nature Environment*. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1 (曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1)
- [6] Xia L T, Huang G Q, Ding L P. *Res Studies Foundry Equip*, 2002; 4: 14 (夏兰廷, 黄桂桥, 丁路平. 铸造设备研究, 2002; 4: 14)
- [7] Huang G Q. *Corros Sci Prot Technol*, 2001; 13: 81 (黄桂桥. 腐蚀科学与防护技术, 2001; 13: 81)
- [8] Qiu Y B, Qi G T, Guo Z H. *China Offshore Oil Gas*, 1996; 8(5): 18 (邱于兵, 齐公台, 郭稚弧. 中国海上油气, 1996; 8(5): 18)
- [9] Zhang W, Wang J, Li Y N, Wang W. *Acta Phys Chim Sin*, 2010; 26: 2941 (张伟, 王佳, 李玉楠, 王伟. 物理化学学报, 2010; 26: 2941)
- [10] Bousselmi L, Fiaud C, Tribollet B, Triki E. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 4357
- [11] John D G, Searosn P C, Dawson J L. *Br Corros J*, 1981; 16(2): 102
- [12] Liu G Z, Wang J M, Zhang J Q, Cao C N. *Acta Metall*

- Sin*, 2011; 47: 1600  
(刘光洲, 王建明, 张鉴清, 曹楚南. 金属学报, 2011; 47: 1600)
- [13] Zhang J B, Wang J, Wang Y H. *Acta Phys Chim Sin*, 2005; 21: 993  
(张际标, 王 佳, 王燕华. 物理化学学报, 2005; 21: 993)
- [14] González J A, Miranda J M, Otero E, Feliu S. *Corros Sci*, 2007; 49: 436
- [15] Zou Y, Zheng Y Y, Wang Y H, Wang J. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 123  
(邹 妍, 郑莹莹, 王燕华, 王 佳. 金属学报, 2010; 46: 123)
- [16] Zou Y, Wang J, Zheng Y Y. *Acta Phys Chim Sin*, 2010; 26: 2361  
(邹 妍, 王 佳, 郑莹莹. 物理化学学报, 2010; 26: 2361)
- [17] Zou Y, Wang J, Zheng Y Y. *Corros Sci*, 2011; 53: 208
- [18] Antony H, Perrin S, Dillmann P, Legrand L, Chaussé A. *Electrochim Acta*, 2007; 52: 7754
- [19] Andrade C, Keddam M, Nóvoa X R, Pérez M C, Rangel C M, Takenouti H. *Electrochim Acta*, 2001; 46: 3905
- [20] Novák P, MaláR, Joska L. *Cement Concrete Res*, 2001; 31: 589
- [21] Copson H R. *Corrosion*, 1960; 16: 130
- [22] Shalaby H M, Attari S, Riad W T. *Corrosion*, 1992; 48: 206
- [23] Nesic S, Solvi G T, Enerhaug J. *Corrosion*, 1995; 51: 773
- [24] Huang G Q. *Corros Sci Prot Technol*, 2001; 22: 384  
(黄桂桥. 腐蚀科学与防护技术, 2001; 22: 384)
- [25] Martinez S. *Mater Chem Phys*, 2002; 77: 97
- [26] Stern M, Geary A L. *J Electrochem Soc*, 1957; 104: 56

(责任编辑: 陈新贵)