

2004-11-28

Electrochemical Behavior of Aluminized Steel in Seawater Environment

Cheng-hao LIANG

Recommended Citation

Cheng-hao LIANG. Electrochemical Behavior of Aluminized Steel in Seawater Environment[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): 397-403.

DOI: 10.61558/2993-074X.1598

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0435-05

渗铝钢在海水中的电化学行为研究

梁成浩^{*1}, 魏君², 路思², 郑润芬¹

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012; 2. 中国石油大连石化公司设备研究室, 辽宁 大连 116032)

摘要: 应用化学浸泡实验, 电化学测试技术研究渗铝钢在海水中的电化学行为。试验表明, 在海水中渗铝钢的腐蚀电位比 20 # 钢的负, 其阳极活性大于后者, 在低电位下发生阳极溶解。20 # 钢和渗铝钢的腐蚀速率分别为 $5.80 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{d}$ 和 $3.36 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{d}$ 。渗铝钢在海水中具有优良的耐蚀性能是由于环境遮断和电偶保护的综合作用。其腐蚀产物含有氯离子, 说明氯离子参与海水中的腐蚀过程, 是导致腐蚀的主要原因。渗铝钢除了表层形成的 Al、Fe 化合物和致密、连续、具有高效保护作用 Al 的氧化物保护膜外, Al-Fe 合金层起到牺牲阳极的电化学保护作用。

关键词: 海水; 渗铝钢; 电化学行为

中图分类号: TG174.443

文献标识码: A

热浸渗铝是钢铁表面的一种高效防腐镀层。热浸渗铝钢具有良好的耐候性、耐蚀性、耐高温氧化性、耐渗碳性、耐磨性和热反射性^[1], 同时保持了原钢材的机械性能, 容易加工成型, 在许多环境中可代替不锈钢和耐热钢。因此, 国内外已将热浸渗铝钢广泛用于石油、化工、电力、冶金、机械、建筑、通讯等领域。在钢材表面形成涂覆铝层的方法较多, 但目前只有热浸镀、扩散法和热喷涂法较为常用^[2]。近年来对热浸渗铝钢的耐候性^[3]、耐硫化物^[4]、耐环烷酸^[5]、耐热及抗高温氧化性^[6]、焊接性能等^[7]进行了大量研究, 然而有海水中的腐蚀电化学行为方面的报道较少。本文采用化学浸泡实验, 电化学测试技术对渗铝钢在海水中的电化学行为进行研究。

1 实验方法

1.1 实验材料

采用热浸镀方法制备了渗铝钢^[2], 以 20 # 钢作基体, 化学成分为 (wt %): C 0.20, Si 0.28, Mn 0.54, P 0.015, S 0.012, Cr 0.09, Ni 0.05, Cu 0.08, Al 0.012, 余量为 Fe。20 # 钢经碱洗脱脂, 酸洗除锈, 助镀后, 于 780 °C 下浸铝, 之后 900 °C 扩散处理。

电化学测试试样的有效工作面积为 1 cm^2 , 非工作面积用有机硅胶涂覆。另以 20 # 钢作对比试验。实验前, 渗铝钢和 20 # 钢均预先清洗除油, 后者用加适量若丁的 15 % HCl 溶液于室温下清洗 1~2 min; 然后, 前者用 25 % 的 HNO₃ 于室温下浸泡 3~5 min, 再用去离子水冲洗, 干

收稿日期: 2004-02-18

*通讯联系人, Tel: (86-411) 88993926, E-mail: liangch@chem.dlut.edu.cn

辽宁省自然科学基金(972210)资助

燥备用.

1.2 试验方法

阳极极化曲线测试使用 Princeton Model 173 型恒电位仪,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),辅助电极为 Pt 电极.将试样浸入溶液中,稳定 15 min,测其腐蚀电位,并从该电位开始扫描,扫速 1 mV/s.

实验介质采用大连海域的天然海水.于室温海水中浸泡 60 d,除去腐蚀产物后,清洗、干燥,称重,用失重法求出腐蚀速率.并对腐蚀试样表面作电子扫描电镜观察和 X-射线衍射分析.

2 实验结果

图 1 示出 20 # 钢与渗铝钢在海水中的腐蚀电位随浸泡时间变化关系.由图可知,两试样浸入海水后,其腐蚀电位开始随时间的增加而迅速负移,至 12 h 后趋于稳定.两者的稳定电位依次为 -718 mV 和 -747 mV,在海水中渗铝钢的腐蚀电位比 20 # 钢的更负.

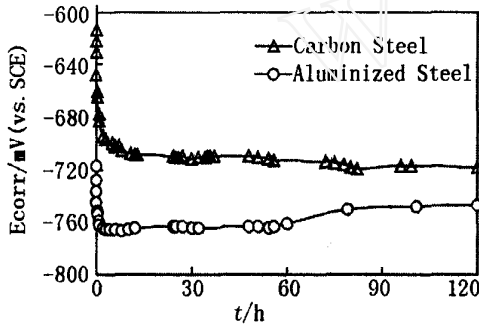


图 1 20 °C 海水中 20#钢与渗铝钢腐蚀电位随浸泡时间的变化

Fig.1 Variance of the corrosion potential with immersed time for carbon steel and aluminized steel in seawater,20 °C

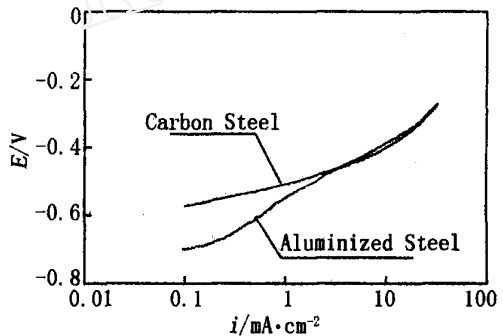


图 2 20 °C 海水中 20#钢与渗铝钢阳极极化曲线

Fig.2 Anodic polarization curves of carbon steel and aluminized steel in seawater,20°C

图 2 比较了 20 # 钢与渗铝钢在 20 °C 海水中的阳极极化曲线.如图,随着阳极极化电位的变正,两者的电流密度均急剧增大,呈阳极活性溶解状态,无钝化趋势.相比之下,渗铝钢的阳极活性大于 20 # 钢,在低电位下就发生阳极溶解.

海水 pH 值的变化对渗铝钢阳极极化有较大的影响.渗铝钢在不同 pH 值的海水中均呈阳极活性溶解状态,在偏酸或偏碱性的海水中阳极活性增强.相关实验结果如图 3 所示.

图 4 示出环境温度对海水中渗铝钢阳极极化的影响.图中表明,随着海水温度的升高,加剧了渗铝钢的阳极活性溶解.

图 5 示出 20 # 钢和渗铝钢浸泡在海水中的失重变化.据图折算,浸泡 60 d 后,20 # 钢和渗铝钢的腐蚀速率分别为 5.80 mg/dm²·d 和 3.36 mg/dm²·d.后者约为前者的 3/5.另从腐蚀试样的表面观察发现,20 # 钢腐蚀严重,表面呈黑褐色,覆盖着疏松的腐蚀产物;渗铝钢腐蚀轻微,除表面发暗变灰外,只边缘有少量白色腐蚀产物存在.

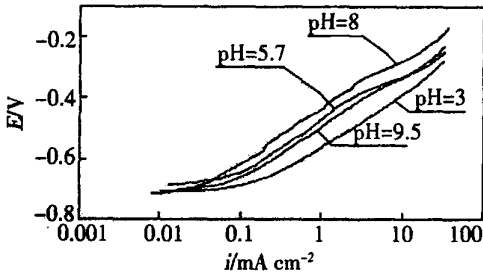


图 3 渗铝钢于不同 pH 值海水中的阳极极化曲线

Fig. 3 The anodic polarization curves of aluminized steel in various pH seawater

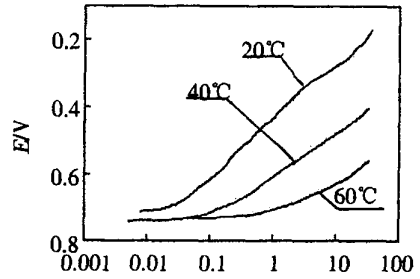


图 4 渗铝钢于不同环境温度海水中的阳极极化曲线

Fig. 4 The anodic polarization curves of aluminized steel in seawater at different temperature

图 6 给出渗铝钢在不同 pH 值海水中的全浸腐蚀失重结果. 显然, 其于 pH 值为 8~9 的区间腐蚀最轻. 而在偏酸或偏碱性的海水环境中, 腐蚀速率则有所增大. 这与电化学试验基本一致.

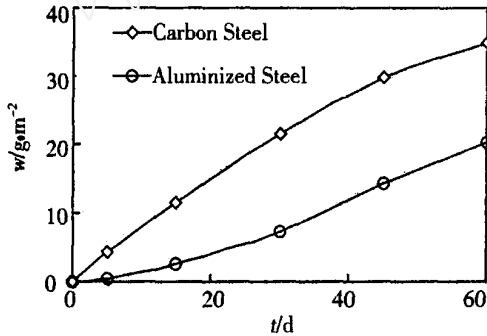


图 5 20#钢和渗铝钢于海水中的腐蚀失重率(w)随浸泡试验时间变化曲线

Fig. 5 Variance of the corrosion rate (w) with immersed time for the carbon steel and aluminized steel in seawater

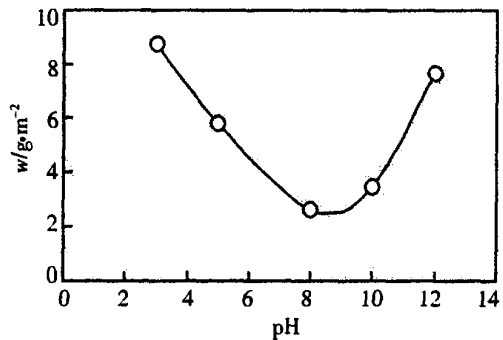


图 6 渗铝钢于不同 pH 值的海水中浸泡 15 d 失重结果

Fig. 6 Corrosion rate (w) of the aluminized steel which immersed in different pH seawater for 15 days

图 7 为渗铝钢腐蚀后的扫描电镜照片. 显而易见, 试样表面渗铝层呈颗粒状弥散分布, 致密、连续, 局部出现树枝状花纹.

渗铝钢腐蚀表层的 X-射线衍射分析结果见图 8. 该表层主要由 AlFe、Fe₂Al₅、AlCl₃和 Al₂O₃构成.

海水中渗铝钢是一种很好的耐蚀性材料. 其防腐蚀作用可归纳为三个方面: 1) 渗层使钢基体与外界腐蚀介质隔离开来. 2) 渗层表面可形成致密且附着性良好的氧化膜, 可防止涂层进一

步被氧化腐蚀. 3) 当渗层遭受机械损伤或其他破坏而露出钢基体时, 渗层可起到牺牲阳极的阴极保护作用^[6]. 碳钢渗铝后, 表面富含铝可达 60%, 极易形成一层尖晶石型的 $Al_2O_3 \cdot FeO$ 混合氧化物保护膜. XRD 分析表明, 渗铝钢表层主要由 $AlFe$ 、 Fe_2Al_3 、 $AlCl_3$ 和 Al_2O_3 构成(见图 8), 印证了上述观点. 又如图 7 所示, 碳钢渗铝表面膜层呈颗粒状弥散分布、致密连续, 无孔隙, 可阻止渗层继续氧化和腐蚀介质侵入, 阻止铁原子与其他腐蚀介质的原子相接触, 有效地抑制化学腐蚀, 提高在腐蚀介质中抗溶解能力, 从而有较好的抗海水腐蚀能力. 当表面的 Al_2O_3 膜损伤时, 钢内部的铝原子又补充到表面, 直到铝原子用尽为止, 这是渗铝钢改善耐蚀性的主要原因.

渗铝钢在海水中的腐蚀产物中含有氯离子(见图 8), 说明氯离子参与海水中的腐蚀历程, 是导致腐蚀的主要原因. 而海水中渗铝钢的腐蚀电位比 20 # 钢的更负(图 1), 也说明其于海水中的热力学稳定性劣于 20 # 钢. 另外, 渗铝钢有着较大的阳极活性, 并在在低电位下发生阳极溶解. 其渗层中直接与钢基体接触的部分并不是纯铝, 而是 $Al-Fe$ 合金层, 该合金属电位比 20 # 钢的更负, 起到牺牲阳极保护的电化学保护作用. 当渗层被破坏露出铁基体时, 渗层作为阳极首先被腐蚀, 表层被腐蚀掉后, 内部铁基体才被腐蚀, 因此对钢能起到一定保护作用.

3 结 论

- 1) 渗铝钢在海水中的耐蚀机理是环境遮断和电偶保护的综合作用. 渗铝钢除了表层形成的 Al 、 Fe 化合物和致密、连续, 具有高效保护作用 Al 的氧化物保护膜之外, $Al-Fe$ 合金渗层起到牺牲阳极的电化学保护作用.
- 2) 海水中渗铝钢的腐蚀电位比 20 # 钢的更负, 阳极活性大于后者, 在低电位下就发生阳极溶解. 浸泡试验表明, 20 # 钢和渗铝钢的腐蚀速率分别为 $5.80 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{d}$ 和 $3.36 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{d}$.
- 3) pH 值和环境温度对渗铝钢的阳极极化性能影响较大, 在偏酸或偏碱性的海水中, 腐蚀速率加快, 环境温度的升高加速了阳极活性溶解.
- 4) 海水中氯离子参与渗铝钢的腐蚀历程, 是导致腐蚀的主要原因.

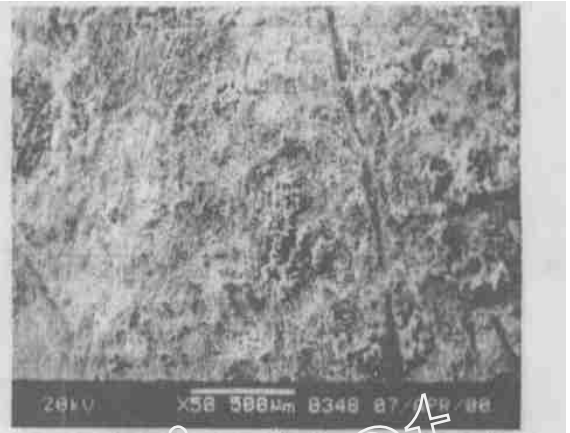


图 7 于海水中浸泡 1 d 后渗铝钢管表面腐蚀形貌扫描电镜照片

Fig. 7 SEM photograph of corrosive aluminized steel after immersed in seawater for 1 day

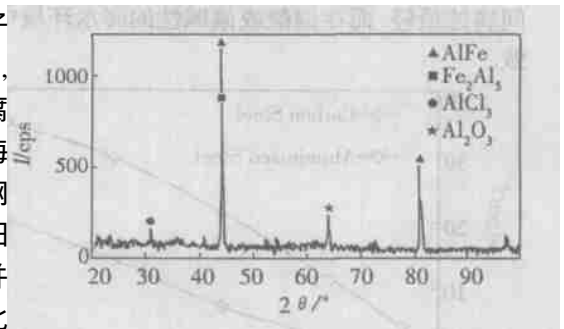


图 8 于海水中浸泡 1 d 后渗铝钢表层的 XRD 分析结果

Fig. 8 XRD pattern of aluminized steel after immersed in seawater for 1 day

Electrochemical Behavior of Aluminized Steel in Seawater Environment

LIANG Cheng-hao^{*1}, WEI Jun², LU Si², ZHENG Run-fen¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China,

2. Equipment Institute of PetroChina Company Limited Dalian Petrochemical Company,
Dalian 116012, China)

Abstract: The electrochemical behavior of aluminized steel in seawater has been studied by immersion test and electrochemical technology. The results indicate that compared with 20 # steel, the aluminized steel has lower corrosion potential and stronger anodic activity in seawater. Its anodic solution will occur at low potential. The immersion test shows that the corrosion rates of aluminized steel and 20 # steel are 5.80 mg/dm²d and 3.36 mg/dm²d, respectively. Through the X-ray diffraction pattern analysis, it was found that chloride ions exit in the corrosion products of aluminized steel. It proves the participation of chloride ions in the process of corrosion, which are the main reason resulting in the corrosion. The research reveals that Aluminized steel's excellent corrosion resisting property in seawater is attributed to the combined action of the shutoff on the surface and couple protection. Besides the compact and uniform films of Al-Fe compound and the oxide of Al formed on the aluminized steel's surface, the aluminized layer as sacrificial anode can also protect the matrix.

Key words: Seawater, Aluminized steel, Electrochemical behavior

References:

- [1] Benamati G, buttol P, Casagrande, et al. Effect of heat treatment and cooling rate on microstructural and mechanical characteristics of aluminide coatings on MANET steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 23(3): 214 ~ 218.
- [2] Gu Guo - cheng(顾国成), Wu Wen - shen(吴文深). Anticorrosion Coating of Ferrous Material [M]. Beijing: Science Press, 1987. 87 ~ 90.
- [3] Li Hua - fei(李华飞), Yu Dun - yi(俞敦义), Zheng Jia - shen(郑家森). Performance and application of hot dip aluminized steel[J]. Journal of Materials Protection, 2001, 34(5): 21 ~ 23.
- [4] Gorder C T. Armco Middletow - No. 4 Coation Line, Iron and Steel Gneering [M]. OHIO: Finishing and Coatings A. S. M, 1982: 333 ~ 337.
- [5] Zhen Yi - ran(郑毅然), Gao Wen - lu(高文禄). Application and development of hot - dip aluminized steel [J]. Corrosion Scince and Protection Technology, 1999, 11(3): 179 ~ 184.
- [6] Hughes M L. Hot - dip aluminized steel, its preparation, properties and uses[J]. Sheet Metal Industries, 1956, 33(2): 87 ~ 94.
- [7] Zhao Yan(赵研), An Hui(安慧). Equipment corrosion in crude distillation and visbreaking complex unit and protection [J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 2002, 19(4): 12 ~ 17.