

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 11463:1995《金属和合金的腐蚀 点蚀评定方法》。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 17897—1999 中的附录 A。

本标准的附录 A 和附录 B 都是提示的附录。

本标准由原国家冶金工业局提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准起草单位:钢铁研究总院。

本标准主要起草人:胡小萍。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国标准机构(ISO 成员团体)的世界性联合组织。国际标准的制定工作通过 ISO 技术委员会正规地进行。对某课题感兴趣的每个成员团体均有权参加为该课题建立的技术委员会。与 ISO 协作的国际组织、政府和非政府机构也可参加工作。ISO 在所有电工标准化方面与国际电工委员会(IEC)密切合作。

由技术委员会采用的国际标准草案经成员团体传阅赞成后,由 ISO 委员会采纳为国际标准。按照 ISO 的程序,草案至少需要 75%的成员团体投赞成票方能通过。

国际标准 ISO 11463 由 ISO TC 156“金属和合金的腐蚀”技术委员会制订。

该国际标准的附录 A 和附录 B 为提示的附录。

ISO 引言

不论是在实际应用中需要预测金属结构的残余寿命,还是在试验室中用来选择特殊用途的耐点蚀材料,能够确定点蚀程度是很重要的(见附录 B 中[1])。

被检验材料的应用将决定需评估蚀孔的最小尺寸,或确定整个面积是否都被蚀孔覆盖、平均孔深、最大孔深或其他参数是测量中最重要的。

中华人民共和国国家标准

金属和合金的腐蚀 点蚀评定方法

Corrosion of metals and alloys—
Evaluation of pitting corrosion

GB/T 18590—2001
idt ISO 11463:1995

1 范围

本标准规定了用于选择识别、检查蚀坑及评价点腐蚀方法的导则。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 16545—1996 金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除(idt ISO 8407:1991)

3 蚀坑的识别和检查

3.1 目测检查

目测或用低倍放大镜观察被腐蚀的金属表面,可确定腐蚀程度和蚀坑的表面位置。建议对腐蚀表面拍照,以便与清除腐蚀产物后的清洁表面作对比。

3.1.1 如果金属试样暴露在未知环境中,腐蚀产物的成分对确定腐蚀原因是有价值的。按照所推荐的清除颗粒状腐蚀产物的程序进行处理并且将腐蚀产物收集起来以便将来鉴别。

3.1.2 对开放型的蚀坑(如图 1 中 a、b、c),建议用既能清除腐蚀产物又能避免溶液过分浸蚀基体的方法(见 GB/T 16545)。在清除过程中,建议用尖头工具探测蚀坑以确定皮下型或底切型腐蚀的范围(见图 1)。而用硬毛刷常常会通过去除腐蚀产物或掏蚀的金属而有效地扩大蚀坑的开口,便于对蚀坑的评估。

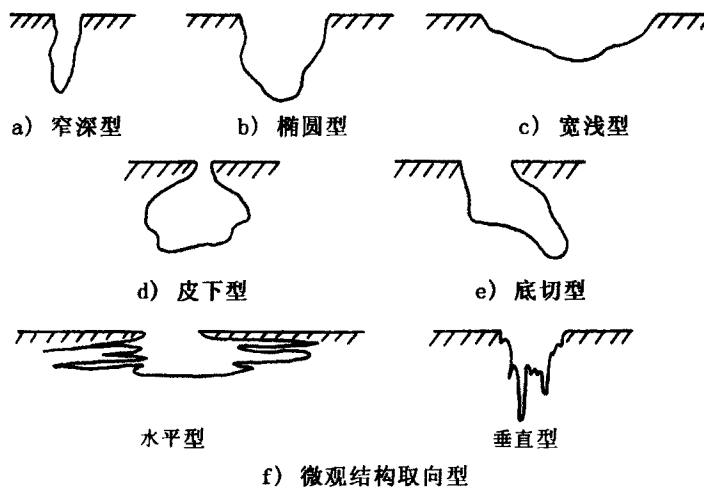


图 1 蚀坑的不同横截面形状

3.1.3 观察清洗过的金属表面大致确定蚀坑的大小和分布,然后用低倍显微镜(约 20 倍)进行更细致的观察。

3.1.4 确定蚀坑的大小、形状和密度

3.1.4.1 各种大小和形状的蚀坑都可能出现,目测可以发现金属表面的蚀坑呈现出圆形、拉长形或不规则的开口等形状,但这种观察并不能反映表面以下的腐蚀情况。因此,必须将蚀坑剖开才能看到蚀坑的真实形貌并确定其真实深度。几种不同蚀坑剖面形状如图 1 所示。

3.1.4.2 用显微镜统计蚀坑数目以确定蚀坑密度是很困难的。但是,借助塑料网格会使其变得较容易。将带有 $3\text{ mm}^2\sim 6\text{ mm}^2$ 的网格覆盖在的金属表面上,统计和记录每单位面积的蚀坑数。然后依次移动网格直到所有表面都被覆盖。这种方法减少了用眼疲劳,用眼睛这样观察视场可以不必担心错过有意义的部位。放大有意义的部位也可以减小用眼强度。

3.1.5 进行金相观察,要选择截取具有代表性的蚀坑的金属表面。金相试样的制备按所推荐的方法进行。如果沿横截面观察腐蚀产物,在截取前,其表面有必要用镶嵌化合物固定。微观检查可以确定点蚀与夹杂或微观组织是否有关,或者判断这些孔洞是真正的蚀坑还是由晶间腐蚀脱合金等造成的金属损失。

3.2 非破坏性观察

许多技术已经发展到可以不必破坏材料就能观察金属表面的裂纹或蚀坑,见附录 B 中[1]。这些方法在定位和辨别蚀坑的形状方面较前面所提的那些方法虽然效果欠佳,但考虑到它们用于原位测量的优点,因而在现场更实用。

3.2.1 射线照相术

射线,如 X 射线,可以穿透物体。透射的射线密度随材料厚度的变化而变化。如果缺陷能引起 X 射线吸收的变化,缺陷就可以被检测到。探测器和胶片可以提供内部缺陷的形貌。金属厚度的检测主要取决于有效能量的输出。孔洞或蚀坑的大小必须为金属厚度的 0.5% 才能被探测到。这种技术还只是少量地用于蚀坑的测量,但它对进行试样腐蚀前后的对比以确定是发生点腐蚀还是试样原有的孔洞是有效的。而且对确定皮下型或底切型腐蚀的程度也同样有效。

3.2.2 电磁法

3.2.2.1 涡流可以用于探测导电材料在结构上的缺陷和不规则性。当试样暴露在一个由通交流电的线圈产生的变化磁场时,涡流在试样中产生,同时反过来它自身也会产生一个磁场。有缺陷的材料产生的磁场不同于作为参照物的无缺陷材料产生的磁场,并且需要专用仪器来确定这些缺陷。

3.2.2.2 利用铁磁材料的磁感应是可采用的另一种方法。在磁场横截面方向上的不连续点导致在该部位表面形成一个漏磁场。将铁磁粉放在材料表面检测漏磁场并且显现出不连续点的大小和形状。用此方法可以探测到非常小的缺陷。但是,该方法受要求缺陷相对磁场的方向性、材料需退磁以及被检验构件的形状等条件限制。

3.2.3 声波法

利用超声波,通过介质如油或水把声音能量的脉冲传到金属表面,反射回来的声波转化为电信号,通过解释电信号可以显现缺陷或蚀坑的位置。传导或浸泡的方法都可以采用。此方法应从无蚀坑表面开始。该方法有很好的灵敏性,尽管它不能用于检测直径不到 1 mm 的蚀坑或在 1 mm 以内的无蚀坑面,但是可以立即提供关于蚀坑的大小和位置的信息。不过,仍要求参考标准做对比并且需要进行人员培训,以便对结果进行正确的解释。

3.2.4 渗液法

在表面开口的缺陷可以通过用渗液来显示。在除去多余的部分后渗液会接着渗出表面。通过喷淋一种能与渗液起染色作用的显影液来对缺陷定位。或者渗液中含有荧光材料,在紫外线下显现缺陷。缺陷的大小可以通过颜色的强度或渗液渗出速率来表征。此方法只能大致提供蚀坑的深度和大小。

3.2.5 复形法

通过在表面用一种材料对点蚀表面的蚀坑进行复形,而且这种材料可以在不破坏它自身形貌的条件下从点蚀表面剥离下来,可以得到与点蚀表面一致的形貌。但这种方法不适用于皮下型和底切型的蚀坑。被剥离下来的材料包含对原始表面的复形,这样,使得分析比在原始表面上更容易进行。复形法特别实用于分析非常小的点蚀坑。

4 点蚀程度

4.1 失重

除非均匀腐蚀很轻而点蚀又相当严重时,一般不推荐用失重法测量点蚀程度。如果均匀腐蚀明显,点蚀对金属的失重影响很小,而且失重法不能准确地确定点蚀的破坏性。在任何情况下,失重仅能提供由于点蚀造成的总的金属损失,但丝毫不能提供蚀坑密度和深度的情况。在任何情况下都不应忽略失重,因为失重可能有意义,比如,失重结合点蚀表面的观察可能就足以在试验室试验中评估合金的耐点蚀性能。失重对于探测表面下金属损失的存在也可能是有意义的。

4.2 点蚀深度

4.2.1 金相法

可以通过将预先选好的蚀坑垂直剖开,金相法镶嵌横截面,然后在抛光表面上进行测量,可确定蚀坑深度。一种更好的或可以代替的方法是从稍偏离蚀坑的位置截开,然后渐渐磨至蚀坑出现的截面上。横截蚀坑很难,而且可能错过最深的部分。蚀坑的测量需要在经抛光的平的表面上用经标定的目镜来测量。此方法较精确,但它要求对蚀坑的选择要有熟练的操作技巧,好的判断力,以及良好的横截蚀坑的技术。其局限性在于耗费时间,未能选到最深的蚀坑,而且横截面的位置可能不是蚀坑的最深位置。不过,这种方法仅适用于评估蚀坑的形状,如图 1 所示。

4.2.2 机械法

见附录 B 中的[2]和[3]。

4.2.2.1 这种方法要求试样有规则的形状,而且通常要破坏试样。测量试样没有受均匀腐蚀影响的两个面之间的厚度。选择相对未受影响的试样的一面固定,然后在精密车床、磨床或铣床上对有蚀坑的另一面进行机加工,直到除去所有的腐蚀痕迹。对较软的金属,由于粘结和抹平,加工会有一些困难,蚀坑可能会被除去痕迹。相反地,夹杂可能被从金属上除去,这样会干扰测量。最后测量试样的两个表面之间的厚度,并从原始厚度中减去即可得到最大蚀坑深度。然后在未加工的另一面上重复上述过程,除非第一面加工完后厚度已经减少 50% 或更多。

4.2.2.2 这种方法同样适用于确定特定深度的蚀坑数。记下可见的蚀坑数,然后磨去已测量过的表面。在每一阶段记录保留下来的蚀坑数。用上一阶段的蚀坑数减去每一阶段测得的蚀坑数,得到每一切削深度下的蚀坑数。

4.2.3 用测深规或测微计测量

4.2.3.1 这种方法是利用测微器上的针尖或已校正的测深规去探测蚀坑孔隙的。先要彻底除去蚀坑周围的腐蚀产物或堆积层,将仪器在蚀坑口的未腐蚀面上调零,再将针插入蚀坑内触到底部。针伸入的距离就是蚀坑的深度。最好用恒张力的仪器,减少在蚀坑底部金属的穿透。如果用立体显微镜与该技术结合使用效果会更好,因为蚀坑被放大,可以保证针尖在蚀坑的底部。这种方法局限于开口足够大的蚀坑,以便针伸入时不受阻碍。这种方法不适用于测量那些底切型的蚀坑或有很强的方向性的蚀坑。

4.2.3.2 还有一种经演变的方法是在测距仪上附加一个感应器,通过测距仪和电池将它与试样连接起来(见附录 B 中的[3][4])。当感应探头接触到蚀坑的底部时,构成一个电流回路,触头移动的距离就是蚀坑的深度。这种方法仅适用于规则形状的蚀坑,因为探头碰到蚀坑的边缘或导电性的堆积物时,得到的读数是错误的。

4.2.4 显微法

这种方法特别适用于蚀坑非常狭窄或仪器的探头很难伸入蚀坑内的情况。只要光在蚀坑底可以聚

焦,就可采用这种方法。但它不适用于图 1(e)中的情况。

4.2.4.1 采用放大范围为 50~500 倍而且带微调旋钮(例如 1 分度=0.001 mm)的金相显微镜。如果没有微调旋钮,用千分尺附在显微镜上,这样可以显示载物台相对显微镜主体的移动。

4.2.4.2 将金属表面的单个蚀坑放在低倍(50 倍)物镜正中,增加物镜的倍数直到蚀坑面积占有视野的大部分,在蚀坑的边缘先粗调后微调进行聚焦,记录最初微调旋钮的读数,用微调旋钮在蚀坑底聚焦,记录旋钮读数。微调旋钮最初读数与最后读数的差值就是蚀坑的深度。

4.2.4.3 重复步骤 4.2.4.2 得到补充的测量结果或重现性好的结果。在 4 种放大倍数下,对单个蚀坑深度的测量得到的重现性结果如附录 A 所示。

4.2.4.4 从这种技术衍生的一种方法是使用干涉显微镜,一束光被一分为二,一部分投射到试样,另一部分投射到参照镜的表面,从这两个表面反射回来的光线重新组合,形成干涉条纹,提供了试样表面的形貌图。这些条纹可以用来测量金属表面垂直方向上的偏差。但是,这种方法局限于宽度小于 25 μm 的窄蚀坑,因为条纹数增加到一定程度会使计数有困难。

5 点蚀的评定

5.1 一般原则

有几种方法用来描述蚀坑的情况,给出所表示含义的定量描述或用于预测材料寿命。在这章中将提供一些较常用的方法,而单独采用任何一种方法均是不够的。

5.2 标准图表法

见附录 B[3]。

5.2.1 根据标准图表按照密度、大小和深度来对蚀坑评级,如图 2 所示。A 和 B 列与金属表面的点蚀范围有关(即 A 列是用每单位面积点数来评级的方法,而 B 是显示这些点的平均大小来分类的方法)。C 列按破坏程度或平均深度来评级。评级为 A-3, B-2, C-3 可以认为是代表蚀坑的密度为 5×10^4 个/ m^2 的一种典型评级,平均蚀坑开口为 2.0 mm^2 ,平均蚀坑深度为 1.6 mm。

5.2.2 这种方法为擅长运用图表交流的人们提供了一种有效方法,而且是一种简单的储存数据的方法,便于与其他试验结果作比较。然而,测量所有蚀坑是烦琐且费时的,且有时所费时间并不有效,因为最大值(如蚀坑深度)往往比平均值更有意义。

5.3 金属穿透法

5.3.1 根据蚀坑的最大深度,或十个最深蚀坑的平均深度,或两者兼用,来测量最深的蚀坑以描述金属穿透。对于金属用于封装气体或液体时,点蚀会导致液体的渗漏;这种方法具有特殊的意义。

5.3.2 金属穿透也可以用点蚀因子来表示。它是由失重确定的最深金属穿透与平均金属穿透的比值,如式(1)所示:

$$\text{点蚀因子} = \frac{\text{最深金属穿透深度}}{\text{平均金属穿透深度}} \dots\dots\dots (1)$$

点蚀因子为 1 表示均匀腐蚀。该值越大,穿透深度越大。点蚀因子不能适用于点蚀或均匀腐蚀很小的情况,因为当分子或分母中任意一个趋近于零时,可能会得到零值或不确定值。

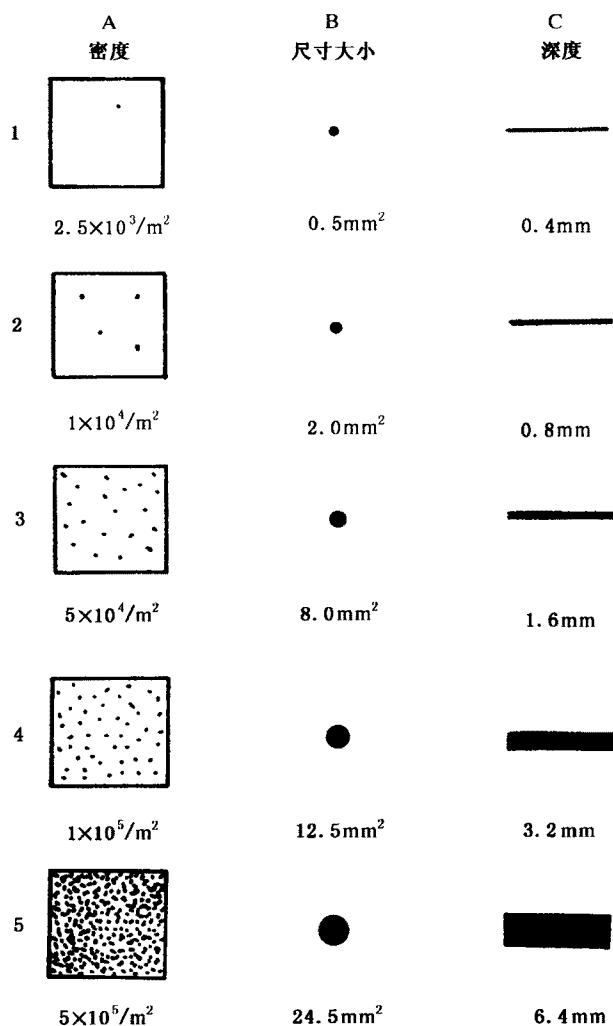


图 2 蚀坑的标准评级图

5.4 统计法

5.4.1 在这里,简要地阐述运用统计学去分析腐蚀数据,以表明统计学对点蚀数据的评定方面是有意义的。详细的信息见附录 B 中[11]和[12]。

5.4.2 点蚀在金属表面发生的机率取决于多种因素,如金属的点蚀倾向,溶液的腐蚀性,试样的面积和暴露的时间。点蚀倾向性试验可以得到金属是否对点蚀敏感,但不能提供关于点蚀扩展速率的信息,而且这些结果仅仅适用于所暴露的条件。点蚀机率 p ,是以一定数量的试样暴露在特定的条件下,发生点蚀的试样的百分比来表示,如式(2)所示:

$$p = \frac{N_p}{N} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中: N_p ——发生点蚀的试样数;
 N ——试样总数。

见附录 B 中[5]和[6]。

5.4.3 蚀坑深度与面积或暴露时间的关系会随环境所暴露的金属及其他变量发生改变。在 5.4.3.1 和 5.4.3.2 中所列举的关系式适用于特定的暴露条件。

5.4.3.1 下面的关系式是关于一段钢管在土壤中的最大点蚀深度 D 和面积 A 之间的关系。

$$D = bA^a \dots\dots\dots(3)$$

式中: a 和 b 分别是由连续增加的钢管面积上的蚀坑平均深度的对数值,对相应面积的对数值,所得直线的斜率和在 Y 轴上的截距。

见附录 B 中[7]、[8]和[9]。

与面积的相关性是由于随着腐蚀面积的增加,点蚀样本的大小也发生变化,从而增加了出现最大点蚀深度的机会。

5.4.3.2 铝暴露于各种水溶液中的最大点蚀深度 D ,是随时间的立方根值的变化而变化,如式(4)所示:

$$D = Kt^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: K 是水溶液成分与合金之间函数关系中的常数。

见附录 B 中[5]和[10]。

已发现这种关系式适用于几种铝合金暴露在不同水溶液中的情况。

5.4.4 极值概率统计学(见附录 B 中[11]、[12])已经成功地用于根据小面积上得到的最大蚀坑深度,估计大面积上的最大蚀坑深度(见附录 B 中[3]、[5]和[10])。这种方法是先测量点腐蚀后的试样,然后将蚀坑深度按递增方式排列。每一个等级的标定通过以下关系进行, $M/(n+1)$, M 是等级数, n 是试样的总个数。例如,将要标定的位置是十个数值中的第二个数值, $2/(10+1)=0.1818$ 。这些值被标定在极值可能性的纵坐标上与它们各自的最大蚀坑深度构成坐标平面。如果是一条直线表明极值统计学适用。直线的外推可以用来确定特定深度蚀坑发生的可能性,或者用于确定发现某一蚀坑深度所需观察的试样数。

5.5 力学性能的损失

如果点蚀是腐蚀的主要形式而且蚀坑的密度相对高,用力学性能的变化来评估点蚀程度是有利的。用于此目的的典型的力学性能指标是强度和冲击功和破裂压力(见附录 B 中[13]和[14])。

5.5.1 在应用这些力学性能试验方法时要采取防护措施,这在许多标准中已被提到。有一点必须强调的是,不论对经过腐蚀的还是未经腐蚀的试样都要尽可能地用同样条件的试样。因此,应考虑试样的几何尺寸和边缘效应,轧制方向,表面状况等等。

5.5.2 在没有腐蚀环境下,其他条件均相同的条件下对有代表性的金属试样进行试验。测量经过腐蚀的试样的力学性能和未经过腐蚀的试样的力学性能。两者结果的差别是由于腐蚀引起的。

5.5.3 这些方法中的一些方法更适用于其他局部腐蚀形式的评估,如晶间腐蚀,应力腐蚀,所以必须考虑它们之间的界限。通常,蚀坑在试样上的杂散性和蚀坑的位置影响试验结果。在一些情况下,由于点蚀引起的力学性能的变化太小以致于不能提供有意义的结果。最困难的问题之一就是点蚀的影响与其他腐蚀形式的影响分离开。

6 试验报告

试验报告应尽可能地包含详细的信息,如下所示:

- a) 材料的成分和产品的形式,供方与产品的说明,金属的冶金处理,表面处理和试验或服役前的最终表面粗糙度;
- b) 环境条件和试验时间;
- c) 腐蚀后表面在清除腐蚀产物前后的形貌;
- d) 腐蚀产物及其分布的判定;
- e) 蚀坑的特征,包括:大小、形状、密度、分布的均匀性、深度(平均深度和最大深度)以及蚀坑与微观结构、面、边、缝隙等的相对位置;
- f) 由于腐蚀引起的力学性能的变化和所用的确定方法;
- g) 统计学信息。

7 附加说明

评估点蚀的其他详细资料可以参看附录 B 中所列的文献。

附录 A
(提示的附录)

用显微镜测量方法的重现性

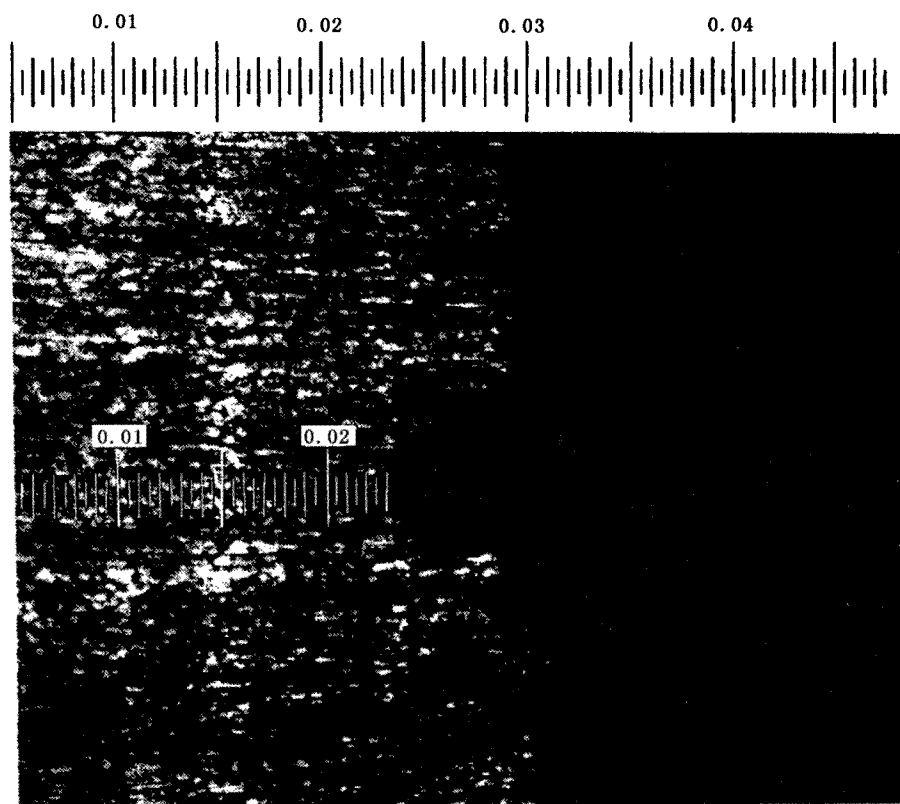
A1 在表 A1 中所列的是用四种放大倍数所测量到的单个蚀坑深度的重现性。

A2 由表 A1 中的数据表明随着放大倍数的增加(从 65 倍到 370 倍),所测量的平均蚀坑深度从 0.174 mm 到 0.151 mm 逐渐减小。测量的重现性随放大倍数的提高而提高,并且如 A3 所述,而且精度也明显提高。

A3 取在表 A1 中用于测量的蚀坑的横截面在带有毫米分度线的 100 倍的显微镜下拍照,如图 A1 所示。在横截面上测得的深度是 0.152 mm。此结果与表 A1 中的高倍显微镜下观察的结果吻合。

表 A1 用显微镜可见的蚀坑深度

放大倍数	蚀坑深度/mm	放大倍数	蚀坑深度/mm
65	0.183	200	0.149
	0.159		0.157
	0.179		0.15
	0.174 平均		0.153
			0.152 平均
132	0.159	370	0.151
	0.16		0.151
	0.155		0.152
	0.159		0.151 平均
	0.158 平均		



注: 用 10 倍定焦物镜。

图 A1 列于表 A1 中所测蚀坑深度的横截面
(图中的最小分度为 13 μm, 相当于 0.000 5 in)

A4 蚀坑深度范围为 0.04 mm~0.34 mm。

该方法唯一的局限性在于受显微镜上微调旋钮的移动范围的影响。

附 录 B

(提示的附录)

参 考 文 献

- [1] MOCK, J. A. 非破坏性检验导则. 材料工程, 1969, 69: 60
 - [2] BENGOUGH, G. D. 和 WORMWELL, F. 腐蚀委员会特别报道. 钢铁学术会议, 1935. 3: 168
 - [3] CHAMPION, F. A. 腐蚀试验导则. 第 2 版, New York, NY. 1965. 205
 - [4] THORNHILL, R. S. 钢铁工业学报. 1942, 146: 90
 - [5] PATHAK, B. T. 在淡水中的试验. 腐蚀检验与评价手册, W. H. Ailor. John Wiley & Sons. New York, NY. 1971. 553
 - [6] AZIZ, P. M. 和 GODARD, H. P. 试样面积对铝的点蚀性能的影响. 电化学学会学报, 1955, 102: 577
 - [7] SCOTT, G. N. 根据试样大小调整土壤腐蚀孔深的测量. 美国石油协会会志, 第四部分. 1934, 14: 204
 - [8] ROMANOFF, M. 地下腐蚀. 国家标准局通报 579, Washington, D. C. U. S. Govt. Printing Office. 1957. 71
 - [9] DENISON, I. A. 土壤暴露试验. 腐蚀手册, H. H Uhlig. John Wiley & Sons. New York, NY. 1945. 1048
 - [10] GODARD, H. P. 铝在自然水中的腐蚀行为. 加拿大化学工程学报, 1960, 38: 1671
 - [11] GUMBEL, E. G. 极值统计理论及应用. 美国商业应用数学部, 33 集. 1954
 - [12] AZIZ, P. M. 应用极值统计理论于分析铝的最大孔深数据. 腐蚀, 1956, 12: 495
 - [13] SUMMERSON, T. J. PRYOR, M. J. KEIR, D. S. 和 HOGAN, R. J. 孔深作为评估铝在海水中的耐腐蚀性的一种方法. 金属, ASTM/STP 196. ASTM. 1957. 157
 - [14] BABOIAN, R. 液压制动器线管的高强包覆金属系统的耐腐蚀性. SAE Preprint NO. 740290, Detroit, MI. 1972.
-