维普资讯 http://www.cqvip.com

钢材表面可溶性盐污染物的测量方法

黄汉金
（广船国际总装一部兴顺公司）

摘　要：本文主要介绍如何使用Bresle方法对钢材表面污染物使用电导率进行量化并评定。

关键词：钢材表面污染物　Bresle电导率测量

1　钢材表面水溶性盐份测量的必要性

船舶钢材表面的盐污染，尤其是浸水区域如压载水舱、货油舱及水线以下船舶外表面，是涂层产生水泡而导致涂层失败的主要原因。

如果钢材表面在涂装之前被水溶性物质污染且超过了临界值，那么涂层在其服务寿命期内就很容易产生水泡。如果该物质是水溶性盐类，如氯化钠一种能在海水中发现的主要的盐，情况就更为明显。由于盐的吸湿性，导致涂层吸收水，进而使涂层形成半透性薄膜的作用，积聚在涂层下面的溶液就会快速形成水泡，这种过程的形成水泡称为“渗透型水泡”。

虽然钢材表面的盐污染并非是肉眼可见的，但它们存在有一个明显的特征是，已喷砂的表面过早地“返锈”并生成深色的腐蚀物质。正是因为钢材表面可溶性盐的偏高会导致涂层失效，IMO的MSC215(82)号决议通过的《船舶专用海水压载舱和散货船双舷侧处所保护涂层性能标准》对船舶压载水舱涂装提出最新要求，其中对船厂影响较大一条是钢材预处理之后及二次除锈后涂装前的钢材表面应按ISO 8502-9：1999的规定进行含盐量的测定，结果应不大于50 mg/m^2。

2　钢材表面可溶盐的测量方法

2.1　原理

根据国际标准ISO8502-6:1995（可溶性杂质的取样Bresle方法）和ISO8502-9:1999（水溶性盐的现场电导率测定法），以水为溶剂溶解给定面积钢材表面的盐，测量由此得到的溶液的电导率，然后用一种简单且足够精确的公式计算该面积上的总盐浓度。

2.2　溶剂

至少用标准ISO3696：1987规定的3级纯度的蒸馏水或脱离子水，在25℃时，最大电导率为0.1mS/m(1.0μS/cm)。（必须注意，水的电导率会因为在储存中因吸收空气中的二氧化碳或溶解玻璃容器的碱而发生变化。一般蒸馏水或去离子水电导率不大于0.5mS/m(5μS/cm），符合本规定。）

2.3　仪器与材料

2.3.1　电导率仪

要求有自动附带温度读数或自动温度补偿和足够的测量范围。例如：0 mS/m 200 mS/m (2000μS/cm)；我厂试验过程中采用的是小量程的ECTestr0-199μs/cm,在实际使用过程中因量程太小，对生活用水、工业用水、雨水等须采用稀释法才能测量。如无自动附带温度读数或自动温度补偿的电导率仪需按下表样品温度对电导率的影响表进行换算，见表1。

2.3.2　Bresle薄膜

Bresle薄膜是一种使用方便的胶片，它是一种抗老化、有弹性、有封闭小孔的材料（比如：聚亚安脂的泡沫塑料），中间附有一个孔。在使用之前，为了避免橡胶膜和临时保护纸粘附，孔中的聚亚安脂泡沫薄膜加以保留。该片的一面是一层人造橡胶薄膜，一面涂有胶水的聚亚安酯泡沫薄膜，撤去聚

维普资讯 http://www.cqvip.com

表1 样品温度对电导率的影响表

所测电导率 ms/m	样品水温度 15℃	17.5℃	20.0℃	22.5℃	25.0℃	26.5℃	28.0℃	29.5℃	31.0℃	32.5℃
2.0	2.20	2.10	2.00	1.90	1.80	1.74	1.68	1.62	1.56	1.50
2.5	2.75	2.63	2.50	2.38	2.25	2.18	2.10	2.03	1.95	1.88
3.0	3.30	3.15	3.00	2.85	2.70	2.61	2.52	2.43	2.34	2.25
3.5	3.85	3.68	3.50	3.33	3.15	3.05	2.94	2.84	2.73	2.63
4.0	4.40	4.20	4.00	3.80	3.60	3.48	3.36	3.24	3.12	3.00
4.5	4.95	4.73	4.50	4.28	4.05	3.92	3.78	3.65	3.51	3.38
5.0	5.50	5.25	5.00	4.75	4.50	4.35	4.20	4.05	3.90	3.75
5.5	6.05	5.78	5.50	5.23	4.95	4.79	4.62	4.46	4.29	4.13
6.0	6.60	6.30	6.00	5.70	5.40	5.22	5.04	4.86	4.68	4.50
6.5	7.15	6.82	6.50	6.17	5.85	5.65	5.46	5.26	5.07	4.87
7.0	7.70	7.35	7.00	6.65	6.30	6.09	5.88	5.67	5.46	5.25
8.0	8.80	8.40	8.00	7.60	7.20	6.96	6.72	6.48	6.24	6.00
8.5	9.35	8.93	8.50	8.08	7.65	7.40	7.14	6.89	6.63	6.38
9.0	9.90	9.46	9.00	8.56	8.10	7.84	7.56	7.30	7.02	6.76
9.5	10.45	9.98	9.50	9.03	8.55	8.27	7.98	7.70	7.41	7.13
10.0	11.00	10.50	10.00	9.50	9.00	8.70	8.40	8.10	7.80	7.50

亚安酯泡沫表面的临时保护纸，即可使用。采样片的厚度为1.5 mm，孔四周边缘有粘性的聚亚安酯泡沫薄膜的宽度不低于5 mm。常用的有下列各种规格大小的采样片：

采样片规格	截面大小（mm^2）
A-0155	155±2
A-0310	310±3
A-0625	625±6
A-1250(*)	1250±13
A-2500	2500±25

*A-1250是使用最为普遍的一种采样片，而我厂的试验就是基于该型号采样片进行的。

Bresle片为从不同外形表面取样提供了简单可靠的方法。样品可以从水平、垂直、反向以及弯曲的表面获得。采样片必须有能力粘附在即将被测量的表面，能够用于经过磨料喷射处理、超高压水除锈处理和涂层的表面。

Bresle片对于有凹坑的表面非常有用，只要凹坑的大小和形状是采样片粘附所允许的，并且可以能从凹坑的底部进行取样。这克服了那些使用湿的过滤纸从试件表面提取盐分而不能渗透到凹坑底部的测量方式所遇到的问题。然而，对于锈蚀严重或/和呈片状的表面，不适用Bresle片，原因如下：

1）Bresle片粘附在这样的表面是困难的；

2）盐分已经渗透到铁锈和旧涂层的内部，到达钢板表面，这样表面的盐分就不能彻地溶解在水里，就不能得到真实的样品。

对于货舱、压载舱、液货舱等经喷砂或涂有车间底漆的钢板表面，必须强制使用常规的盐污染表面测量的方法。虽然对于船舶其他部位进行盐污染测量不是一个强制性的要求，但是对于浸没在水中的部位，建议进行现场检查，尤其是在经喷砂的表面很快变黑的情况下，往往这是表面残留有盐的迹象。

2.3.3 一次性塑料针筒

2.3.4 不超过50 ml 玻璃烧杯

2.3.5 校正液

一定容量的校正液，1000 ml升蒸馏水加0.5g分析纯级氯化钠，要求达到ISO3696:1987，2级的标准。

2.3.6 精确到0.5℃的温度计

2.3.7 一次性手套

2.4 采样程序

2.4.1 水和测量的准备

1）倒入烧杯约10 ml－20 ml蒸馏水或脱离子水。

2）用大口瓶中的液体彻底填满注射器，再将之注回大口瓶中。

3）为避免外来杂质进入烧杯和注射器并污染导电仪的电极而影响测量结果。应将电导率仪的电极放到烧杯中，充分浸没在溶液中，轻轻搅拌。记录下数值（γ_1）。

注意：如果使用的是不附带自动测量温度设备的电导率仪，则须另行测量液体的温度，并且使用表1调整电导率数值。

2.4.2 按规程从待测件表面提取盐

1）取一片Bresle片（A-1250型号），除去保护纸和中心的打出的泡沫填片，见图1。

维普资讯 http://www.cqvip.com

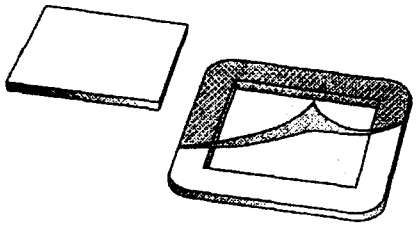


图1 除去保护纸和中间打孔部分的泡沫填片

2）有粘性的四周粘贴在待测表面，在待测表面上挤压采样片黏性边，尽可能减少空气进入采样片内，见图2。



图2 粘贴采样片至待测表面

3）确保采样片已紧紧粘附在表面之后，用注射器抽取烧杯中的液体3ml，见图3。注入采样片空腔内的溶剂何种与空腔的面积成正比。



图3 用注射器从大口瓶中取样

4）用注射器的针头与被测量表面大约成30°角，靠近采样片边缘，使液体能进入到薄膜和被测量表面的间隔内，见图4。（如果采样片的情况使得针头进入采样片间隔非常困难，则可根据需要采用弯曲注射器的针头。）

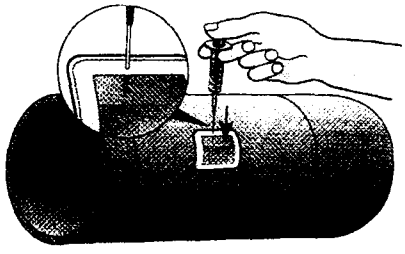


图4 将液体注射到采样片的间隔中

5）推进注射器，确保润湿整个被测表面。

如果需要，为防止空气进入采样片间隔，可以通过以下两个步骤进行注射：注射一半的液体。通过注射器相反的操作从针头排除空气。手持注射器，针头向上，排出空气。重新将针头插入间隔中，将剩余的液体注入。

6）等待1分钟，用注射器将溶液抽回针管，见图5。

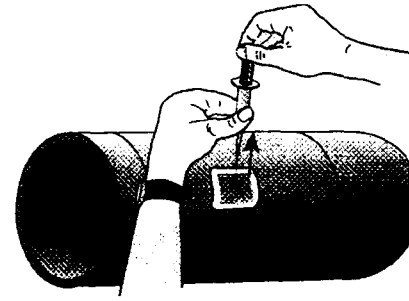


图5 从采样片间隔抽出溶液

7）不要将针头移开，再次将溶液注入到间隔并再次抽回。重复以上动作10次。

8）10次反复以后，从采样片间隔中抽取尽可能多的溶液，并将之注入烧杯中到最初的量使水接近烧杯中原来的体积，见图6。

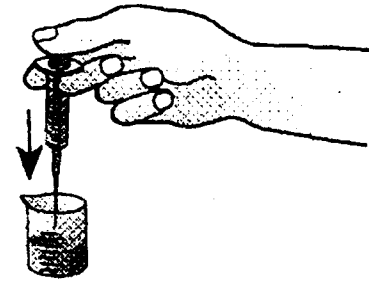


图6 将溶液注入玻璃大口瓶中

试验证明在一个没有凹坑的喷砂表面，该程序几乎可以100%吸取表面可溶性盐。

9）确保在抽取和注射的过程中没有溅出一滴溶液，这是非常重要的。如果有溶液溅出或溢出，则必须放弃整个过程，另找地方重新测量。

注意：Bresle片必须在进行涂装之前撕下。采样片留下的附着在表面的粘性物质必须去除并用溶剂清洗。

3 电导率的测量

将电导率仪的电极完全浸没到装有污染物溶液的大口瓶中，轻轻搅拌，并记录下以μS/cm为单位的电导率读数（γ_2）。

维普资讯 http://www.cqvip.com

3.1 计算结果

用以下方程式可求得表面盐浓度

$$\rho_A = m/A \qquad (1)$$

式中：

m是从Bresle片取样表面溶解下来的盐的质量,单位kg;

A是取样区域的面积，单位m^2。

在本例中，m由以下公式得到：

$$m = c \cdot V \cdot \Delta\gamma \qquad (2)$$

式中：

C是近似于5Kg/m^2/S (0.5μg/cm^2/μS)的经验常数；

V是烧杯中最初液体的量，单位ml；

Δγ是电导率的变化量，即2.4.1和3中测得的电导率值的差量，单位mS/m。

从公式（1）和公式（2），我们可以得到：

$$\rho_A = \frac{c \cdot V \cdot \Delta\gamma}{A} \qquad (3)$$

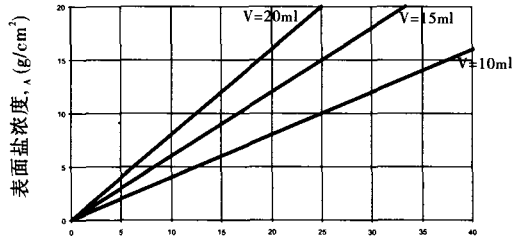
由于C=0.5μg/cm^2/μS，如V=10 ml，A=1250 mm^2(12.5 cm^2)，则得出：

$$\rho_A = \frac{0.5 \times 10 \times \Delta\gamma}{12.5} = 0.4 \times \Delta\gamma \qquad (4)$$

等式4给出了盐的表面浓度，单位μg/cm^2。

若取不同体积的液体，则在公式（3）中代入不同的V值，得出类似于公式（4）的公式。电导率与所含的可溶性盐成正比，以下是根据方程式中V为3个不同的液体容量（10，15，20 ml）得出的直线图。

表面盐浓度（ρ_A）对电导率（Δγ）的影响



注意：该图表基于A-1250的Bresle取样片，假定取样的液体容积如上图所示（即10，15，20 ml），则表面盐浓度可直接从上表中读取，而无须使用之前提供的方程式进行计算。

4 测量的精确度

测量精确度取决于公式（3）中经验常数c的精确度和在公式中能被测定的变量的精确度。其它因素也对精确度有影响，例如温度的变化。这些情况中可造成了微小影响。然而，大多数变化对全部精确度是微不足道的，除了常数c,其取决于用水溶解盐的类型。

在大多数情况下，水中的离子主要为氯离子Cl^-、硫酸离子SO_4^{2-}、重碳酸离子HCO_3^-、钙离子Ca^{2+}、铁离子（亚铁离子）Fe^{2+}，其它类型的离子也能对最后的数值产生影响，但是通常认为它们对常数c的影响可忽略不计。

在上面所采用常数c（5 kg.m $kg.m^{-2}S^{-1}$）是常规条件的值，是从10个锈蚀钢试样中抽取的单一离子电导率的总和计算为基础的。若外界条件较恶劣，例如由于附近某一实际工业污染的存在，常数c的变化约12%。此结论通过计算得出，计算基于每类离子的已知电导率。

5 试验的报告格式

盐份检测记录报告表

测量地区：

测量时间：

测量仪器及量程：

测量方法：

编号	温度℃	V（ml）	γ_1	γ_2	$\gamma_3(\gamma^2-\gamma^1)$	$\sigma_A=\frac{c\cdot V\cdot\Delta\gamma}{A}$	σ_a（温调后）
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

测量记录人员签名：

6 结语

应用上述方法，我们顺利完成了化学/成品油船货油舱和模拟执行PSPC标准分段的钢材表面可溶性盐测量，为提高广船国际的涂装质量、加快适应新涂层标准奠定了基础。

参考文献

[1] ISO8502-6：1995可溶性盐杂质的取样-Bresle法
[2] GB/T18570.9-1998水溶性盐的现场电导率测定法
[3] 上海国际油漆有限公司内部工作手册DB/10954R/DS

（收稿日期：2007-09-14）