

海水管系材料与HDR双相不锈钢的电偶腐蚀研究

吴东立¹, 韩东锐², 张波²

(1. 海军驻安顺地区航空军事代表室, 海南 安顺 561018;
2. 钢铁研究总院 青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 研究了4种常用海水管系材料和HDR双相不锈钢在静止天然海水中的自腐蚀情况,进行了极化曲线测试,并将4种常用海水管系材料分别和HDR双相不锈钢进行了电偶腐蚀试验。结果表明,HDR双相不锈钢具有很好的耐海水腐蚀性能;在常用海水管系材料和HDR双相不锈钢的电偶腐蚀试验中,HDR双相不锈钢作为阴极受到保护,与其偶合的材料腐蚀速度明显加快。

关键词: 海水腐蚀; 电偶腐蚀; HDR双相不锈钢

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)02-0033-04

Study of Galvanic Corrosion Characteristic of Marine Pipe Materials with HDR Duplex Stainless Steel

WU Dong-li¹, HAN Dong-rui², ZHANG Bo²

(1. Navy Aviation Military Representative Office in Anshun Area, Anshun 561018, China;
2. Qingdao Research Institute for Marine Corrosion of CISRI, Qingdao 266071, China)

Abstract: Corrosion properties of four marine pipe materials and HDR duplex stainless steel in still natural seawater were studied. Polarization curves of these materials were plot. Galvanic tests of the four marine pipe materials with HDR duplex stainless steel were carried out. The results showed that HDR duplex stainless steel excellent marine corrosion resistance and were protected as cathode in galvanic test by the other marine pipe materials whose corrosion rate was accelerated obviously.

Key words: marine corrosion; galvanic corrosion; HDR duplex stainless steel

HDR双相不锈钢具有优良的电化学性能和耐腐蚀性能,适合在海水浸渍、含泥沙海水冲刷的环境及富含氯离子的环境中使用^[1],为解决舰船海水管系防腐问题开拓了新的途径^[2]。由于海水管系的复杂性

以及涉及到多种设备的不同材料,HDR双相不锈钢作为海水管系材料目前在国内应用时间不长、范围不大。HDR双相不锈钢与其它海水管系材料间存在电偶腐蚀现象^[3-4],笔者研究了HDR双相不锈钢、

收稿日期: 2010-06-29

作者简介: 吴东立(1963—),男,江苏江阴人,工程师,主要研究方向为海军航空装备。

1Cr18Ni9Ti、铝青铜(QAl9-2)、锡青铜(QSn5-5-5)、镍铝青铜(QAl8Mn13Ni4Fe3)在静止天然海水中的自然腐蚀行为,并着重研究了后4种金属材料与HDR双相不锈钢偶合时的电偶腐蚀情况。

1 试验方法

1.1 试验材料

HDR双相不锈钢和1Cr18Ni9Ti的化学组成见表1^[2],QAl9-2,QSn5-5-5,QAl8Mn13Ni4Fe3的化学组成见表2。

表1 不锈钢试验材料的组成元素及其质量分数

Table 1 Chemical composition and massfraction of stainless steels

牌号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	%
HDR	≤0.03	≤1.0	≤2.0	≤0.035	≤0.03	4.5~7.5	23~26	1.2~2.5	≤0.2	
1Cr18Ni9Ti	≤0.12	≤1.0	≤2.0	≤0.035	≤0.03	8.0~11	17~19	—	—	

表2 铜试验材料的组成元素及其质量分数

Table 2 Chemical composition and massfraction of coppers

牌号	Cu	Zn	Sn	Si	Mn	P	Pb	Fe	Al	Ni	%
QAl9-2	余量	—	—	—	1.5~2.5	—	—	—	8~10	—	
QSn5-5-5	余量	4~6	4~6	—	—	—	4~6	—	—	—	
QAl8Mn13Ni4Fe3	余量	—	—	—	11.5~14	—	—	2.5~4	7~8.5	1.8~2.5	

料尺寸均为75 mm × 30 mm × 3 mm;面积比为5:1时,HDR双相不锈钢的尺寸为75 mm × 30 mm × 3 mm,与之形成偶对的其它管系材料尺寸为15 mm × 30 mm × 3 mm。试验周期为30 d,定时测量电偶电流和电偶电位,试验结束计算腐蚀率。主要测量仪器为FC-4B电偶腐蚀仪。

1.4 极化曲线测定

将5种金属材料制成10 mm × 10 mm × 3 mm的试样,在非试验面焊接导线,然后用环氧树脂封装于工程塑料管套中,试验面积为1 cm²,采用三电极体系(试样为工作电极,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极),在2273电化学综合测试仪上用动电位连续扫描测量试样的极化曲线,扫描速率为20 mV/min。

1.2 自然腐蚀试验

制成75 mm × 30 mm × 3 mm的试样,用高阻数字万用表测量试样在静止天然海水中相对于饱和甘汞电极的自然腐蚀电位,试验周期为35 d,获得各材料在海水中电位随时间变化规律,并得出自然腐蚀电位序。同时测量试样的腐蚀质量损失,计算腐蚀率。

1.3 电偶腐蚀试验

将HDR双相不锈钢与其它4种材料组成试样面积比分别为1:1和5:1的偶对。面积比为1:1时,各材

2 结果与讨论

2.1 自然腐蚀试验

各材料的自然腐蚀电位随时间变化曲线如图1所示,可以看出HDR双相不锈钢和1Cr18Ni9Ti不锈钢材料下水后,电位迅速增大,但随后均有波动现象,最后稳定在一定范围内,重现性不好。HDR双相不锈钢相对较有规律,是由于不锈钢在海水中生成的钝化膜表面状态变化所导致。这2种不锈钢在海水中的耐蚀性依赖于其自身的物理化学特性。QAl9-2,QSn5-5-5,QAl8Mn13Ni4Fe3等铜合金类的电位稳定时间较短、重现性好,曲线呈明显的台阶状,说明其表面生成稳定致密的钝化膜。

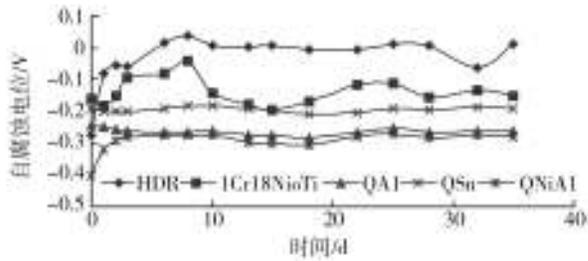


图1 不同材料在海水中的自腐蚀电位随时间的变化曲线

Fig. 1 Corrosion potential-time curves of the metals in seawater

由图1可见,各材料在海水中的自腐蚀电位由高到低排列如下(括号内为稳定电位平均值):HDR双相不锈钢(0.004 V) > 1Cr18Ni9Ti (-0.110 V) > QSn5-5-5 (-0.195 V) > QAl9-2, QAl8Mn13Ni4Fe3 (-0.267 V)。各材料的自然腐蚀率见表3,由小到大排列如下(括号内为平均腐蚀率):HDR双相不锈钢($34.60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) < QAl8Mn13Ni4Fe3 ($128.89 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) < 1Cr18Ni9Ti ($160 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) < QSn5-5-5

($412.27 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) < QAl9-2 ($442.54 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)。

2.2 电偶腐蚀试验

HDR双相不锈钢与其他4种金属材料组成面积比为1:1和5:1的电偶对时,腐蚀数据及质量损失增加率见表3。

通过表3可知,偶合后除HDR双相不锈钢外,其他材料的腐蚀速率明显较自然腐蚀时大,最小增加15.6%、最大增加509.49%;HDR双相不锈钢的腐蚀率均小于其自然腐蚀率,HDR双相不锈钢与1Cr18Ni9Ti组成面积比为5:1的电偶对时,HDR双相不锈钢的腐蚀率与其自然腐蚀率相对误差为2.76%。偶接后HDR双相不锈钢充当阴极,与其偶合的4种金属材料为阳极,阳极受到不同程度的加速腐蚀。

电偶对的面积比不同,腐蚀速率的增加也不同。除HDR/1Cr18Ni9Ti外,面积比由1:1增大到5:1

表3 自然腐蚀率与不同面积比电偶对腐蚀率对照

Table 3 Corrosion rates of metals and galvanic couples with different area ratio

电偶	自然腐蚀率/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	面积比为1:1时电偶对 腐蚀率/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	面积比为5:1时电偶对 腐蚀率/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	面积比为1:1时电偶 对腐蚀率增加率/%	面积比为5:1时电偶 对腐蚀率增加率/%
HDR/1Cr18Ni9Ti	34.60/160.00	12.65/524.65	35.56/337.04	-63.43/228.0	2.76/110.65
HDR/QAl9-2	34.60/442.54	33.45/511.78	28.89/930.87	-3.32/15.6	-16.5/110.35
HDR/QSn5-5-5	34.60/412.27	20.49/598.70	5.56/2 512.73	-40.78/45.2	-83.93/509.49
HDR/QAl8Mn13Ni4Fe3	34.60/128.89	26.38/226.62	17.71/471.07	-23.76/75.8	-50.37/265.48

时,可明显增加阳极的腐蚀速率。

HDR双相不锈钢与铜合金偶合时,随试验时间延长,铜合金表面发生腐蚀,出现铜绿,试验介质出现白色混浊;HDR/1Cr18Ni9Ti电偶对几乎观察不到腐蚀现象。

图2分别是面积比为1:1和5:1时4组电偶对电流随时间变化曲线,电偶电流以流入HDR双相不锈钢为正。观察曲线可得:

1) HDR双相不锈钢与1Cr18Ni9Ti的自腐蚀电位接近,而且2种材料的表面容易钝化,因此测得的偶合电流很小;

2) HDR双相不锈钢与4种材料偶合面积比增大时,4组电偶对的稳定偶合电流增大;

3) 偶合电流与电偶对金属自腐蚀电位差关系不明显,是与电极在偶合过程中的极化状态有关系。

2.3 极化曲线测定

5种材料的极化曲线如图3所示。将5种金属材料的极化曲线进行Tafel拟合后,所得电化学特征参数列入表4。

根据表4可以得出以下结论。

1) 腐蚀电流密度由小到大排列如下:HDR双相不锈钢 < 1Cr18Ni9Ti < QAl9-2 < QAl8Mn13Ni4Fe3 < QSn5-5-5。其中HDR双相不锈钢的耐蚀性最强,QSn5-5-5最差。

2) HDR双相不锈钢和1Cr18Ni9Ti的极化曲线相似,阳极极化曲线均有电流突变,且斜率大,表明不锈钢在海水中能够生成致密的钝化膜,从而具有很强的耐蚀性。HDR双相不锈钢的阳极斜率远高于其他材料,因而其腐蚀电流密度远小于其他材料。QAl8Mn13Ni4Fe3和QSn5-5-5在海水中也可钝化,

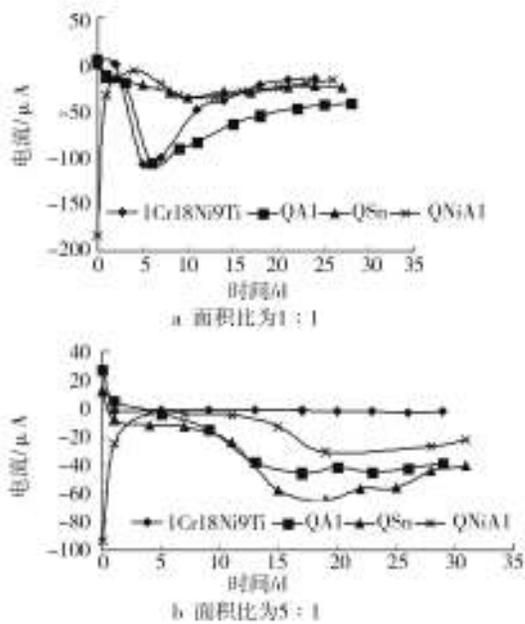


图2 不同面积比电偶电流随时间变化曲线

Fig. 2 Galvanic current of different anode to cathode area ratio

但稳定性不好。

3) 可初步判断电偶电流的相对强弱。高电位金属的阴极斜率越小,低电位金属的阳极斜率越小,此2种金属组成的电偶对的电偶电流越大,低电位金属腐蚀越严重。

3 结论

1) 各材料在海水中的自腐蚀电位由高到低排列

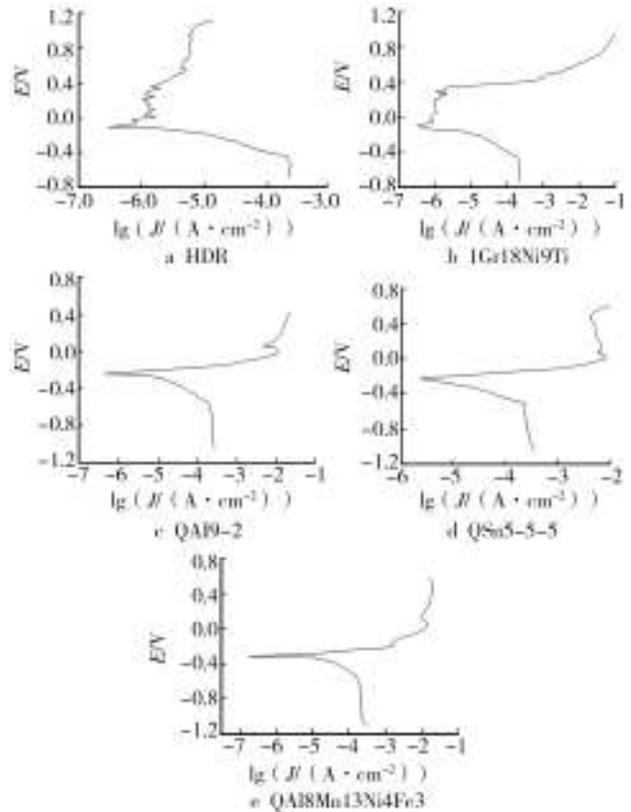


图3 5种金属材料的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of the 5 kinds of metals

如下:HDR 双相不锈钢>1Cr18Ni9Ti>QSn5-5-5>QAl9-2,QAl8Mn13Ni4Fe3。各材料的自然腐蚀率由小到大排列如下:HDR 双相不锈钢<QAl8Mn13Ni4Fe3<1Cr18Ni9Ti<QSn5-5-5<QAl9-2。

2) HDR 双相不锈钢作为阴极而受到保护,与其

表4 各材料极化曲线的电化学特征参数

Table 4 Electrochemical property data of the metals

材料	开路电位 /V	腐蚀电位 /V	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	阳极极化 曲线斜率	阴极极化 曲线斜率
HDR	-0.105	-0.249 0	0.195	393	-117
1Cr18Ni9Ti	-0.225	-0.262 5	0.254	300	-118
QAl9-2	-0.23	-0.241 2	4.96	50.5	-281
QSn5-5-5	-0.21	-0.216 5	9.14	54.6	-1 230
QAl8Mn13Ni4Fe3	-0.34	-0.292 2	6.21	75.3	-468

偶合的金属材料腐蚀速率明显加快,因而在HDR双相不锈钢与其他材料连接使用时应采取有效的电绝缘措施。

参考文献:

[1] 王洪仁,姚萍,刘玉梅,等.新型海水管系材料HDR双相不锈钢的腐蚀和电化学性能[J].腐蚀与防护,2001,22

(1):5—8.

[2] 田志定.HDR双相不锈钢的舰船应用研究[J].船舶,2001(4):39—43.

[3] 曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004:39—44.

[4] 杨世伟,席慧智,谢辅洲,等.舰船材料的电偶腐蚀研究[J].哈尔滨工程大学学报,2000,21(6):34—38.