

## 海洋环境中电偶腐蚀研究进展

刘华剑<sup>1,2</sup>, 邓春龙<sup>2</sup>, 王佳<sup>1</sup>, 程文华<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100;  
2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 青岛分部, 山东 青岛 266101)

**摘要:** 从影响因素和微区电化学技术2个方面详细论述了海洋环境中电偶腐蚀的研究现状, 分析了电位差、面积比和温度等主要因素对电偶腐蚀规律的影响。简要介绍了开尔文探针、阵列电极、扫描微电极等微区电化学测量技术在电偶腐蚀研究中的应用, 并对今后的电偶腐蚀研究方向进行了展望。

**关键词:** 电偶腐蚀; 微区电化学技术; 海洋环境

**中图分类号:** TG172.5      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2011)02-0058-04

## Research Progress of Galvanic Corrosion in Marine Environment

LIU Hua-jian<sup>1,2</sup>, DENG Chun-long<sup>2</sup>, WANG Jia<sup>1</sup>, CHENG Wen-hua<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;  
2. Qingdao Branch of Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266101, China)

**Abstract:** The status of recent research on galvanic corrosion in marine environment was reviewed from influencing factors and micro-electrochemical techniques. The influence of galvanic potential, cathode/anode area ratio and temperature on galvanic corrosion were analyzed. The application of new micro-electrochemical techniques, such as scanning Kelvin probe, wire beam electrode, scanning microelectrode in galvanic corrosion research was summarized. The future development trends of the research were prospected.

**Key words:** galvanic corrosion; micro-electrochemical technique; marine environment

电偶腐蚀是指异种金属在同一介质中相互接触时, 由于腐蚀电位不相等, 存在电偶电流流动, 使电位较低的金属溶解速度增加, 而电位较高的金属溶解速度减小的现象, 又称为接触腐蚀或双金属腐蚀<sup>[1]</sup>。海水作为一种强腐蚀性电解质, 很容易和不

同材料构成回路而导致电偶腐蚀的发生, 进而诱导甚至加速应力腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、氢脆等情况的发生<sup>[2]</sup>。因此, 进行海洋工程中常用材料电偶腐蚀特性的研究, 可以解决海洋资源开发利用中可能面临的电偶腐蚀问题。目前研究电偶腐蚀的方法有很

收稿日期: 2010-09-01

作者简介: 刘华剑(1985—), 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要从事金属腐蚀与防护研究。

多,如电化学阻抗谱、极化曲线测量、电位和电偶电流测量等电化学技术。对于较复杂的体系,宏观的电化学信息不足以真实地反映局部的电偶腐蚀行为,需结合微区测试的方法如微区电化学参数的测定,对电极表面的微区进行定位电化学测量,该方法是一种研究局部腐蚀的新方法,多用于电偶腐蚀、应力腐蚀、点蚀等局部腐蚀的研究。笔者从电偶腐蚀的影响因素和研究技术2个方面对其研究现状进行总结,并探讨了电偶腐蚀的发展方向。

## 1 影响因素

### 1.1 电位差的影响

异种金属在海水中的电位差是电偶腐蚀的必要条件和推动力,当不同的金属材料在海水中相互接触时即组成一组腐蚀电池(腐蚀电偶),开路电位较高的金属为阴极,开路电位较低的金属为阳极,阳极金属的腐蚀速度增大,而阴极金属的腐蚀速度减小。当电位差大于0.25 V时,会产生较严重的电偶腐蚀。电位差只决定能否发生电偶腐蚀以及腐蚀电流的方向,电偶腐蚀的程度取决于各金属在海水中的极化能力。低电位差(45~60 mV)的异种金属接触也会发生电偶腐蚀,如海水中船用钢的电偶腐蚀。张英、戴明安<sup>[3]</sup>通过实海舰船低合金钢的电偶实验发现,海水中低电位差电偶对的极性在腐蚀过程中会发生逆转,如图1中曲线2所示。

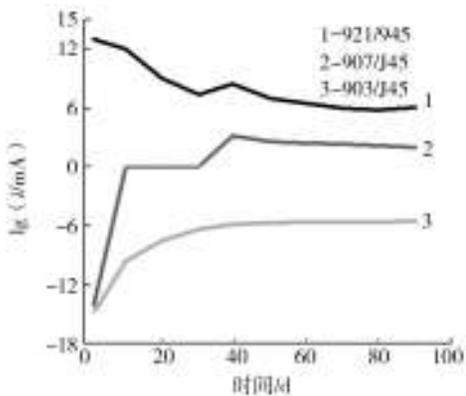


图1 钢/钢偶对电偶电流在海水中随时间的变化

Fig. 1 Galvanic current of steel couples in seawater vs time

产生极性逆转的原因可能是经过较长时间的试验,偶对电位差变小,腐蚀产物在试样表面产生吸

附和沉淀,对偶对电位差和阴极极化产生影响。关于这类极性反转现象地深入研究报道极少,具体原因尚需进一步探索。

### 1.2 面积比的影响

阳极和阴极的面积比对电偶腐蚀的速度有很大的影响,阳极金属腐蚀速度随着阴阳极面积比的增大而加快。杨世伟等<sup>[4]</sup>认为阴阳极面积比对电偶腐蚀的影响与偶对电位差有关,偶对电位差大面积比的影响亦大,但是电位差较小的时候,极性变化对阴阳极面积比的变化比较敏感。张英、戴明安<sup>[5]</sup>发现:在大阴极小阳极的情况下,阳极金属腐蚀速度的增加是有限度的,最大增加2倍,与面积比无关。黄桂桥等<sup>[5]</sup>认为:钢在海水中偶合,阳极的腐蚀速度随阴阳极腐蚀电位差和阴阳极面积比的增大而增大;阳极的腐蚀速度与阴阳极面积比的关系是非线性的,且阳极的腐蚀速度随阴阳极面积比的增大有一个极限值。电偶对阴极的腐蚀速度随阴阳极面积比减小和阴阳极电位差增大而减小,阴极的腐蚀速度逐渐接近自腐蚀速度。

### 1.3 温度的影响

海水表层的温度分布在0~35℃之间,随海水深度的增加而下降,随季节而周期性变化,但一定深度下海水的温度变化很小。在密闭体系中温度升高水中的氧气含量不会减少,因此,随温度升高,腐蚀速率直线增加<sup>[6]</sup>。在开放体系中,海水温度升高,一方面氧气的扩散速度加快,海水电导率增大将促进腐蚀过程进行;另一方面氧气的溶解度降低,促进保护性钙质垢生成,又会减缓腐蚀,因此温度对腐蚀的影响比较复杂。李淑英等<sup>[7]</sup>对钛/碳钢在海水中的电偶腐蚀进行研究后也得出相似结论:钛/碳钢的电偶电位随温度的升高而稍有负移,电偶电流则随温度升高明显增大。60℃时电偶电流密度为69.17  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,和30℃时相比增加了14.31倍。E. Blasco等<sup>[8]</sup>对926奥氏体不锈钢及其合金焊缝电偶腐蚀的研究也表明,电偶电流随温度升高而增大。因此温度升高对电偶腐蚀的促进作用不容忽视。

### 1.4 溶解氧含量的影响

氧气是金属在海水中腐蚀的主要去极化剂,完

全去除海水中的氧气金属不会发生腐蚀。在恒温海水中(如室内试验),随着溶解氧含量的增加,氧气扩散到金属表面的量也增加,从而导致腐蚀速度增加。海洋环境中,溶解氧含量有近岸低、远岸高的特点,同时随海水深度的增加而变化。目前关于溶解氧含量对电偶腐蚀影响的报道比较少。刘冬等<sup>[2]</sup>利用充氮气和空气的方式来控制氧气含量,充空气时自腐蚀速度和电偶电流均明显增加,偶蚀效应也有所增加;充氮气时自腐蚀速度和电偶电流变化不明显,这一现象尚需进一步研究。近年来,以深海环境(低温、高压、低溶氧量)为背景的材料腐蚀行为(包括电偶腐蚀)研究刚刚起步,还需要继续深入研究。

### 1.5 海水流速的影响

在电偶腐蚀情况下,海水流速增加会导致偶对阳极材料的腐蚀加剧。当海水从静止增加到2 m/s时,电偶电流会增加数个数量级<sup>[9]</sup>。朱相荣等<sup>[10]</sup>采用管道式高流速海水回路系统对以945钢为阳极的3个电偶对进行试验,研究表明在流速为0时各偶对电偶电流几乎相同而与阴极材料无关,呈典型的氧扩散速度控制;当流速增加时,电偶电流迅速增加。戴明安、张英等<sup>[11]</sup>提出了电偶腐蚀流速敏感性因子的概念,即流动海水中电偶阳极金属的腐蚀速度与静态电偶阳极金属腐蚀速度之差再除以静态电偶阳极金属腐蚀速度,它反映了电偶腐蚀对介质流速变化的敏感性程度。

### 1.6 其他因素的影响

除电位差、阴阳极面积比和一些自然环境因素外,其他因素诸如多种金属偶合、涂敷层防护等会产生更为复杂的偶合体系。对于复杂偶合体系,目前的研究仅局限于腐蚀规律的总结,对于腐蚀机理的深入研究尚未见报道。

张春等<sup>[12]</sup>在A3钢表面嵌入1个圆柱形纯铜电极和2个圆柱形纯锌电极,进行局部交流阻抗测试,结果表明锌电极的阻抗最低,铜电极比钢具有更高的阻抗,在钢和铜电极的交界区域,阻抗较低。杜敏等<sup>[13]</sup>将Ti/碳钢/海军黄铜按面积比为1:1:1分别组成电偶对在海水中浸泡10 d,测量电偶电位和电偶电流,得到Ti和海军黄铜因为是阴极而受到保护、碳钢因为是阳极腐蚀加速的结论,但是并没有对这一体系进

行深入地分析。

苏方腾等<sup>[14]</sup>在研究Fe/有机涂层-Cu的电偶腐蚀特性时,测定了有机涂层的种类和厚度以及防锈颜料对电偶腐蚀的影响,结果表明:在50,75  $\mu\text{m}$ 的情况下电偶腐蚀大都经历了一段变换极性和恢复极性的过程,在100  $\mu\text{m}$ 时只有磷酸锌涂层电偶转换极性并且电流一直保持负值。对于涂装有有机涂层的Fe-Cu电偶,电偶电流密度跟铜、铁电极的面积比值无关。

沈文雁等<sup>[15]</sup>将LY12CZ铝合金、30CrMnSiA钢和Cr17Ni2不锈钢依次涂覆3种不同的有机涂层,然后与Ti-15-3偶接,并与空白偶对进行比较,结果表明铝、钢与钛的偶对电偶电流明显降低。这主要是由于防护层使铝、钢与钛之间导电性降低,并使腐蚀介质不易到达铝、钢表面,从而起到了减轻和阻止电偶腐蚀的作用,由于电位差很小,不锈钢与钛偶对的电偶电流变化不明显。

## 2 电偶腐蚀研究新技术

随着电化学测量技术不断进步,充分利用微区电化学测试技术,并与传统电化学方法相结合,可为复杂偶合体系的深入研究提供更多帮助。目前局部交流阻抗技术<sup>[12]</sup>、扫描振动电极技术、丝束电极技术、扫描电化学显微镜技术、扫描开尔文探针技术等微区电化学测试手段,可以对电极表面微区进行定位电化学测量,越来越多地应用于电偶腐蚀、应力腐蚀、点蚀等局部腐蚀的研究中。

Akira<sup>[16]</sup>等使用Kelvin技术研究了铁/锌电偶在氯化钠薄液膜下的腐蚀,锌区的电位几乎一致,而铁区的电位离分界线远,其值逐渐上升至自腐蚀电位。铁区的这段过渡区表明了锌对铁的阴极保护范围。A.P.Yadav等<sup>[17]</sup>利用Kelvin探针研究了锌/钢电偶对在人造海水和不同相对湿度下的表面电位。RH为90%时,锌和钢表面的电位差小于200 mV,说明整个钢表面都处在阴极保护下;RH为60%时,经过几天的腐蚀后,锌和钢的表面电位相差在500 mV以上,所以阴极保护范围只限制在两种金属交界处附近。

张大磊等<sup>[18]</sup>利用阵列电极技术模拟镀锌钢镀层破损状态下的电偶腐蚀,结果表明由于空间位置不同,各列锌丝的平均电位在同一时刻存在明显差异,钢丝的列平均电流密度随腐蚀逐渐减小,锌丝的列

平均电流密度表明主要的阳极区逐渐向远处的锌丝转移,说明了锌/钢电偶腐蚀过程的不均匀性。

皇甫淑君等<sup>[19]</sup>使用扫描微电极技术研究了黄铜-16Mn钢电偶体系在不同含量的氯化钠溶液中表面电位和电流的分布情况。结果表明,表面电位和电流分布随NaCl含量和与连接点的距离而变化。NaCl含量越大,两者分布就越均匀;与连接点距离越近,电位极化就越大,电流密度也越大。在低浓度的溶液中,电偶腐蚀会集中在连接点周围,造成严重的局部腐蚀。曾为民等<sup>[20]</sup>采用微电极电位测定技术,研究了镀锌30CrMnSiA钢螺栓干涉配合连接LY12-CZ铝合金试片在质量分数为3.5%~4%的NaCl溶液中的电位分布,结果表明,决定表面电位的主要因素是电偶作用,干涉量对电偶作用有重大影响。

Koji Fushimi等<sup>[21]</sup>利用多通道电极技术研究了碳钢与309不锈钢焊接后的焊件在NaCl溶液中电流和开路电位的空间分布。浸泡期间焊件(不锈钢)始终作为阴极,其余部位阴阳极的特征会随位置、浸泡时间和介质浓度的变化而变化。

### 3 结语

随着海洋资源开发利用的深入,海洋工程设施日益大型化、复杂化。未来金属材料电偶腐蚀研究的发展趋势主要体现在以下2个方面。

1) 复杂耦合体系的电偶腐蚀规律研究。在现代海洋工程中新材料、新工艺不断应用,不可避免的产生多种材料耦合问题。获取复杂耦合体系的电偶腐蚀规律,建立电偶腐蚀速率预测模型,从而为海洋工程中的结构设计和选材提供重要的参考依据与技术支持。

2) 电偶腐蚀研究的新技术、新方法探索。随着复杂耦合体系问题的不断暴露及传统腐蚀监测技术的不足,需要探索新型监测手段,结合宏观和微观信息,从而准确揭示复杂耦合体系的腐蚀机理、规律,为海洋工程的设计、维护等应用性技术提供理论支撑。

#### 参考文献:

[1] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 141—142.

- [2] 刘冬. 舰船材料的电偶腐蚀与防护研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2002.
- [3] 张英, 戴明安. 海水中舰船钢低电位差电偶的腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13(1): 86—90.
- [4] 杨世伟. 舰船材料的电偶腐蚀研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2001, 21(6): 34—38.
- [5] 黄桂桥, 郁春娟, 李兰生. 海水中钢的电偶腐蚀研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(1): 46.
- [6] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 216.
- [7] 郭庆锃, 杜敏. 钛/碳钢在海水中电偶腐蚀的研究[J]. 海洋湖沼通报, 2005, 27(4): 24—30.
- [8] BLASCO E, IGUAL-MUNOZ A, GARCA ANTON J. Effect of Temperature on the Galvanic Corrosion of a High Alloyed Austenitic Stainless Steel in its Welded and Non-welded Condition in LiBr Solutions[J]. Corrosion Science, 2007 (49): 4472—4490.
- [9] 孟超, 曲政. 滨海电厂海水循环水系统中的电偶腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(4): 187—190.
- [10] 朱相荣, 戴明安, 陈振进, 等. 高流速海水中金属材料的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(2): 173—179.
- [11] 戴明安, 张英, 殷正安, 等. 流动海水中电偶腐蚀动力学规律[J]. 腐蚀科学与防腐技术, 1992, 4(3): 209—211.
- [12] 张春, 许川壁. 局部交流阻抗扫描技术对金属电偶腐蚀的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(2): 137—143.
- [13] 杜敏, 郭庆锃, 周传静. 碳钢/Ti和碳钢/Ti/海军黄铜在海水中电偶腐蚀的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(5): 263—266.
- [14] 苏方腾, 蔡长寿, 张惠平, 等. Fe/有机涂层-Cu的电偶腐蚀特性[J]. 腐蚀科学与防腐技术, 1992, 4(4): 258—263.
- [15] 沈文雁, 徐福源. Ti-15-3钛合金电偶腐蚀与防护研究[J]. 表面技术, 1997, 26(1): 20—22.
- [16] TAHARA A, KODAMA T. Potential Distribution Measurement in Galvanic Corrosion of Zn/Fe Couple by Means of Kelvin Probe[J]. Corrosion Science, 2000, 42(4): 655—673.
- [17] YADAV A P, HKATAYAMA K. Surface Potential Distribution over a Zinc/steel Galvanic Couple Corroding under Thin Layer of Electrolyte[J]. Electrochemical Acta, 2007, 52(9): 3121—3129.
- [18] 张大磊, 王伟, 李焰. 热镀锌钢材的电偶腐蚀行为研究—划痕型缺陷[J]. 材料研究学报, 2009, 23(4): 343—346.
- [19] 皇甫淑君, 王佳, 韩霞, 等. 黄铜-16Mn钢在氯化钠溶液中腐蚀电化学的分布行为[J]. 物理化学学报, 2008, 24(12): 2275—2281.
- [20] 曾为民, 金石. 干涉配合构件表面电位的研究[J]. 表面技术, 1997, 26(6): 26—27.
- [21] FUSHIMI K, NAGANUMA A. Current Distribution during Galvanic Corrosion of Carbon Steel Welded with Type-309 Stainless Steel in NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2008, 50(3): 903—911.