

海洋干湿交替环境下电偶腐蚀及其研究方法进展

郭娟^{1,2}, 侯文涛¹, 许立坤², 辛永磊², 王应发^{2,3}, 李相波²

(1. 山东大学 化学与化工学院, 济南 250061; 2. 中船重工七二五所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东青岛 266101; 3. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 主要分析了海洋干湿交替环境下干湿比、间浸频率、盐分浓缩、腐蚀产物等因素对电偶腐蚀的影响。简单介绍了电偶腐蚀研究方法如浸泡法、电化学实验法, 以及近年来电偶腐蚀研究新技术, 指出电偶腐蚀研究中面临的问题并对今后电偶腐蚀研究方向进行展望。

关键词: 干湿交替; 电偶腐蚀; 干湿比; 间浸频率

中图分类号: TG172.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)05-0067-04

Research Progress of Galvanic Corrosion in Dry and Wet Alternative Marine Environment

GUO Juan^{1,2}, HOU Wen-tao¹, XU Li-kun², XIN Yong-lei², WANG Ying-fa^{2,3}, LI Xiang-bo²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;
2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSRMI), Qingdao 266101, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The main factors influencing galvanic corrosion in seawater wet/dry cycling were analyzed, such as wet/dry ratio, immersion frequency, salt concentrated, corrosion products, and so on. The research methods of galvanic corrosion such as immersion, electrochemical experiment were introduced and the new technology of galvanic corrosion was presented. Existing problems were summarized and future development trends of the research were prospected.

Key words: wet-dry alternative environment; galvanic corrosion; dry/wet ratio; immersion frequency

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, 构成腐蚀电偶电池并产生电偶电流流动, 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^[1-3]。

海洋环境具有高电导、含有侵蚀性Cl⁻及高盐雾的特点^[4]。海洋环境因素, 尤其是在比较恶劣的环境(高温、高湿、高盐分沉积、海水干湿交替等)中, 会显著影响异种金属相接触时形成的电偶腐蚀过

收稿日期: 2012-04-27

作者简介: 郭娟(1986—), 女, 山东滕州人, 硕士研究生, 主要从事金属材料腐蚀与防护研究。

程。电偶腐蚀不仅会加速阳极构件的腐蚀破坏,还会诱发点蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀等更危险的腐蚀破坏,从而导致重大的经济损失或人员伤亡。图1为电偶腐蚀原理示意图。

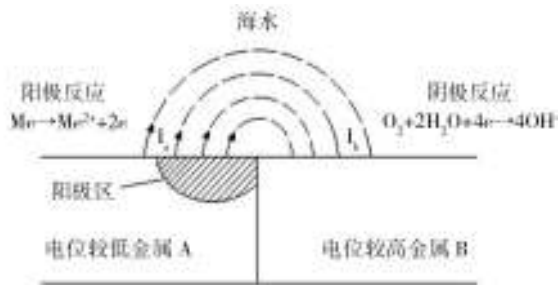


图1 海水中电偶腐蚀原理

Fig. 1 Sketch map of galvanic corrosion in seawater

在海洋工程如海水管路系统中,由于船舶舱底经常有积水(海水渗漏)存在,使得位于船舶舱底的海水管路和外部连接附件(如紧固件)经常处在一个间浸的环境中。许多研究表明,干湿交替的环境能够加速金属的腐蚀^[5-7]。目前,科研人员对单一材料(如裸钢、涂层)在干湿循环下的研究比较多,然而,在干湿交替环境下的电偶腐蚀问题还很少有人研究。文中就干湿比、间浸频率、盐分浓缩、腐蚀产物等因素入手介绍了海水干湿交替环境下电偶腐蚀的影响因素作用,电偶腐蚀的研究方法,并综述了当前研究中存在的问题。

电偶腐蚀的影响因素有很多,大致分为3个方面^[8-9]:1)偶对材料的特性,如电位差、极化特性等;2)偶对几何因素,如阴阳极面积比、偶间距;3)环境因素,如温度、氧含量、介质的导电性、干湿比、间浸频率等。以上因素对电偶腐蚀的影响,科研人员已经做了大量的研究和总结。海水干湿交替环境下的电偶腐蚀行为除了与上述电偶腐蚀影响因素有关外,还与干湿比、间浸频率、盐分浓缩、腐蚀产物等有着密切的关系。

1 影响因素

1.1 干湿比

干湿交替是常见的自然现象,如昼夜温差和湿度变化、降水和晴天交替等。在海洋环境下,偶对体

系在浪花飞溅区和潮差区都可能经历干湿循环的变化。在干湿交替的环境下,偶对电极表面状态的交替变化,再加上干态环境下电极的去极化作用和湿态环境下的极化作用,加速了金属的腐蚀。另一方面,干湿交替的环境下金属表面会沉积盐膜,而且表面供氧充分也会导致金属的加速腐蚀。

任呈强^[10]在研究管线钢干湿交替环境下的腐蚀情况时指出,当干湿交替时间为9 h/15 h时腐蚀速率最高;当干湿交替时间大于15 h/9 h时腐蚀速率低于全浸工况;全浸工况下的腐蚀产物均匀覆盖在整个试样表面,而间浸下的腐蚀产物稀疏分散在试样表面。李玉楠、王佳^[11]研究了有机涂层在浸泡和干湿循环条件下的劣化过程,指出干湿循环明显加速了腐蚀反应的发生,但减缓了涂层渗水、腐蚀发展及涂层失效劣化过程。张亮等^[12]在研究氟碳涂层失效机理时发现,干湿交替(8 h/4 h)下氟碳涂层的失效速率大于全浸条件下的速率,干湿交替环境使涂层的孔隙率增大,涂层电阻降低,电容增大,从而加速了电解质溶液在涂层中的渗透。

1.2 间浸频率

在干湿交替的环境下,对于相同的干湿比、不同的浸泡时间(即间浸频率)来说,金属的腐蚀也存在明显差异,这主要与干燥阶段有着密切的关系。有关数据表明,在海洋浪溅区和潮差区,材料在干燥阶段的时间越长,毛细作用越显著,氯离子渗透速度越快^[13]。对于带有涂层的金属材料,干湿循环干燥阶段对涂层的影响主要有两方面^[14]:1)干燥阶段越长,涂层干燥越彻底,涂层微孔收缩,防护性能增强;2)干燥阶段加速了溶解氧向涂层/金属界面区的扩散,加速了涂层的剥离。张伟^[14]在研究有机涂层干湿交替环境下的失效过程时指出,同一干湿比下,4 h/4 h的间浸频率明显加速了涂层的失效过程,而12 h/12 h的间浸频率却明显延缓了涂层的失效过程。

1.3 盐分浓缩

材料从湿态到干态的过程中,表面会残留一些水或其它腐蚀介质。在海洋环境下,空气中含有大量的盐雾,这些盐雾易吸附在物体表面从而加速水膜的形成。物体表面水分的增加和凝聚最终导致材料表面盐分浓缩^[15]。肖葵^[15]在研究NaCl颗粒对Q235

钢在大气环境下的影响时发现,在CO₂、SO₂和NaCl的协同作用下,表面沉积了NaCl颗粒的Q235钢腐蚀比没有沉积NaCl颗粒的更为严重。

1.4 腐蚀产物

在腐蚀过程中,腐蚀产物的形态对电偶腐蚀也有一定影响,这主要取决于腐蚀产物的附着力^[16]。当附着力较小时,腐蚀产物疏松、易脱落,此时腐蚀产物对电偶腐蚀的影响甚微;当附着力较大时,腐蚀产物覆盖在电极表面上增大了电偶电极之间的电阻,从而使电偶电流减小。除此之外,在海洋大气环境中,腐蚀产物的吸湿作用会增加电极表面的润湿时间,使得电偶腐蚀效应延长,从而增加总腐蚀量。Jouen^[17]在研究干湿交替对镍腐蚀行为的影响时发现,可溶解的腐蚀产物在相对干燥的环境下形成,处在潮湿的环境下腐蚀产物易溶解,腐蚀产物的形成、溶解交替进行从而加速了腐蚀过程。

以上阐述的是材料在干湿交替环境下的腐蚀行为,对于电偶体系中偶对阴极、偶对阳极在干湿交替下的腐蚀鲜见报道。事实上,偶对体系在干湿交替下的腐蚀机理更复杂,尤其是带有涂层的金属(相当于多电极体系)电偶腐蚀研究更是缺乏,需要进一步研究。

1.5 其他因素

干湿交替环境下电偶腐蚀除了与上述影响因素有关外,还与光照强度、生物附着等有关。此外,这些影响因素的联合作用对电偶腐蚀的影响也不可小觑,多因素(如面积比与干湿交替环境)对电偶腐蚀影响的研究罕有报道。

2 电偶腐蚀研究方法

电偶腐蚀研究方法大致分为两大类:浸泡实验法(海水全浸、海水间浸等)和电化学实验法(电位测量、电偶电流测量、极化测量、电化学阻抗测量等)。

2.1 浸泡实验法

浸泡实验法是把两种金属按照规定的面积比组成电偶对,置于腐蚀介质中进行电偶腐蚀实验;同时将两偶对金属的单独试样放在同一电解质溶液中进行对

比实验。采用失重法来测量两电极的腐蚀速率以及电偶腐蚀效应 γ 。 γ 的表达式见式(1),式中 ΔW_A 和 R 是阳极材料的自然腐蚀质量损失及速率; $\Delta W'_A$ 和 R' 是阳极材料的电偶腐蚀质量损失及速率。

$$\gamma = \frac{\Delta W'_A}{\Delta W_A} = \frac{R'}{R} \quad (1)$$

2.2 电化学实验法

电化学实验法主要包括电位测量(自腐蚀电位、电偶电位)、电偶电流测量和极化测量。测量两电极的自腐蚀电位有两个作用:1)判断两电极的极性,确定电流方向;2)获悉有关偶合体系的其他信息,如有无发生极性逆转等。同样,根据电偶电位的变化也可以获悉偶对体系的腐蚀情况。电偶电流是偶对体系中两电极的短路电流,电偶电流或电偶电流密度对电偶腐蚀程度的衡量、偶对的选择等具有重要作用。

根据混合电位理论,极化曲线可以用来预测两种金属偶接后各自的腐蚀速度^[18]。此外,极化测量还有其他的用途,如判断电偶腐蚀中点蚀的发生、分析面积比对电偶腐蚀的影响等。

当偶合体系处在干湿交替环境下时,偶合体系在湿态环境下的电位和电偶电流可以直接获得,而干态环境下的数据不能直接获得,这就需要对电偶腐蚀的新技术、新方法进行探索。

2.3 电偶腐蚀研究新技术

以上阐述的方法是比较传统的电偶腐蚀研究方法。近年来,随着科学技术的不断深入,越来越多的电化学测试技术如扫描振动电极、局部交流阻抗、扫描微电极^[19]、丝束电极技术^[20-22]等应用在电偶腐蚀、应力腐蚀等各个领域。

Akira等^[23]在研究铁/锌偶对在NaCl薄液膜下的电偶腐蚀时,使用了Kelvin技术并得出了锌对铁的阴极保护范围。张大磊等人^[19]用阵列电极技术研究了镀锌钢镀层在破损状态下的电偶腐蚀时发现,空间位置的不同导致各列锌丝的平均电位在相同的时间下存在明显的差异,而且钢丝的各列平均电流密度随腐蚀逐渐减小,从锌丝的各列平均电流密度可以得出,主要的阳极区逐渐向远处的锌丝转移,说明锌/钢电偶腐蚀过程具有不均匀性。Koji Fushimi等^[24]采用多

通道电极技术探讨了碳钢和309不锈钢焊接后的焊件在NaCl溶液中电流、开路电位的空间分布。结果发现,在试验周期内,不锈钢作阴极,偶对体系的阴阳极呈现规律性变化。

3 结语

在海洋工程设计和设备制造上,具有不同电位的两种或两种以上的材料在同一电解质中接触时,可能会形成电偶对(双金属偶合体系、复杂金属偶合体系)。与海水全浸工况相比,干湿交替的环境能够加速材料的腐蚀。目前,偶合体系在海洋干湿交替环境下的电偶腐蚀研究还很少。研究海洋环境下偶对材料之间的电偶腐蚀行为对海洋工程的选材、设计、施工、运行及防护具有重要的意义。当前海洋干湿交替环境下电偶腐蚀的研究工作还应注意以下方面。

1) 研究材料在海水干湿交替环境下的腐蚀时,仅局限于不同干湿比、间浸频率下腐蚀规律的总结,对于腐蚀机理还需深入研究。海水干湿交替环境下偶合体系的腐蚀研究仍旧较少。

2) 对于复杂偶合体系如多金属偶合体系、带有涂层(金属涂层、有机涂层等)的金属间偶合等电偶腐蚀机理研究比较缺乏,需要进一步探索。

3) 材料在海水干湿交替环境下的腐蚀实验可以通过控制温度、湿度、腐蚀介质浓度等来模拟自然环境(试验标准为HB 5194—81),尽管此方法具有较好的重现性^[25],但与实际工况环境相比仍存在很大的差异,尤其是复杂的偶合体系。因此有必要建立海洋干湿交替环境下电偶腐蚀模拟实验装置,实现海洋工程中电偶腐蚀快速、可靠评价。

4) 开展电偶腐蚀研究新技术的探索。在实际工程中,随着偶合体系所处环境的变化,偶合体系间的腐蚀情况更加复杂、难测,需要探索新的监测手段以便更好地揭示偶合体系的腐蚀机理、腐蚀规律等,为海洋工程的实际应用提供理论依据。

参考文献:

- [1] 陆峰. 复合材料/金属电偶腐蚀研究[J]. 表面技术, 1991, 20(3): 41—44.
[2] 苏艳, 朱玉琴, 康凤. Ti8LC钛合金与主要结构材料的电

偶腐蚀及防护研究[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 46—48, 57.

- [3] 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.
[4] 黄燕滨, 徐可可, 陈学荣. 海洋环境下7A52铝合金电偶腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 186—189.
[5] 金伟良, 金立兵, 延永东, 等. 海水干湿交替区氯离子对混凝土侵入作用的现场检测和分析[J]. 水利学报, 2009, 40(3): 364.
[6] NISHIKATA A, YAMASHITA Y, ISATAYAMA H. An Electro-chemical Impedance Study on Atmospheric Corrosion of Steels in a Cyclic Wet-dry Condition[J]. Corros sci, 1995, 37: 2059.
[7] 于全成, 王振尧, 汪川. 表面沉积NaCl和NaHSO₃的低合金钢和碳钢在干湿交替条件下的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2010, 46(9): 1133.
[8] 陈兴伟, 吴建华, 王佳. 电偶腐蚀影响因素进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 363—366.
[9] 刘华剑, 邓春龙, 王佳, 等. 海洋环境中电偶腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程, 2011, 8(2): 58—61.
[10] 任呈强, 李丽, 王煦, 等. 管线钢在干湿交替环境下的腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 272—280.
[11] 李玉楠, 王佳, 张伟. 有机涂层在浸泡和干湿循环条件下劣化过程的EIS对比研究[J]. 电化学, 2010, 16(4): 393—399.
[12] 张亮, 唐聿名, 左禹. 氟碳涂层在干湿交替环境下的失效研究[J]. 化工学报, 2011, 62(7): 1977—1982.
[13] 刘薇, 王佳. 海洋浪溅区环境对材料腐蚀行为影响的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(6): 504—509.
[14] 张伟. 干湿交替过程中有机涂层失效研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
[15] XIAO K, DONG C F, LI X G, et al. Effect of Deposition of NaCl on the Initial Atmospheric Corrosion of Q235[J]. J Chin Soc Corros Prot, 2006, 26(1): 26—30.
[16] 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.
[17] JOUEN S, JEAN M, HANNOYER B. Atmospheric Corrosion of Nickel in Various Outdoor Environments[J]. Corrosion Science, 2004(46): 499—514.
[18] CAI Z, VERMILYEAR S, BRANTLEY W A. In Vitro Corrosion Resistance of High Palladium Dental Casting Alloys[J]. Dental Materials, 1999, 15(3): 202—210.
[19] 杜敏, 郭庆银, 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

备、储存库等设备设施,应建立严格的防尘、防水和维护制度,并定期进行检查,确保液压系统的工作可靠性。

5 结语

海洋环境下,液压系统水污染问题越来越受到大家的重视,水污染监控与净化是提高飞机液压系统海洋环境下可靠性、安全性,延长其使用寿命的重要措施。目前,实施水污染监控及净化还有一定的难度,特别是水分脱离属于液-液分离技术,在技术上处理的难度较大。水污染监控是一个系统工程,要从水分测量、水分脱离、液压油改进和系统防护等诸多方面着手,进行全系统、全过程的维护保障。通过研究表明,立足国内现有的水分测量、水污染净化和自动控制技术,通过适当改进完善,是完全可以开发出适用有效的、具备快速高效脱水及在线水分监测等功能的水污染监控系统。

参考文献:

- [1] 陈群志,房振乾,康献海. 军用飞机外场腐蚀防护方法研究[J]. 装备环境工程,2011,8(2):72—77.
- [2] 杨晓华,金平. 飞机使用环境谱的编制[J]. 装备环境工程,2010,7(6):99—102.
- [3] SHARMA Shashi K, SNYDER Carl E Jr, GSCHWENDER Lois J, et al. Endurance Pump Tests with Fresh and Purified MIL-PRF-83282 Hydraulic Fluid[J]. ADREPORT, 1999(9):14—15.
- [4] JACKMAN Rachel, TEBBE Jill M, VILLAHERMOSA Luis A. Corrosion Preventing Characteristics of Military Hydraulic Fluids Part II[J]. ADREPORT, 2006(10):21—22.
- [5] 史强. 油液中水污染的危害分析及处理方法[J]. 装备维修技术,2009(1):60—64.
- [6] 李芳,于素青,原雯. 卡尔费休水分测定仪在分析中的应用[J]. 化学工程师,2011(9):61—64.
- [7] 王建忠. 液压油过滤脱水的研究[J]. 黑龙江矿业学院学报,2000,10(1):15—19.
- [8] 赵秋红,吴勇,夏志新,等. 高分子吸水性树脂在液压油中吸水性能的研究[J]. 液压与气动,1999(4):12—13.

(上接第70页)

- (5):263—266.
- [20] 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.
 - [21] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京:化学工业出版社,1988:129—130.
 - [22] 陈铠,叶赐麒. 海水中921钢及其焊接接头的腐蚀性能[J]. 北京工业大学学报,1992,18(1):11—16.
 - [23] AKID R, MILLS D J. A Comparison between Conventional

- Macroscopic and Novel Microscopic Scanning Electrochemical Methods to Evaluate Galvanic Corrosion[J]. Corrosion Science,2001,43(7):1203—1216.
- [24] 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.
 - [25] 蔡建平,范林. 7A04铝合金在周浸实验中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2011,8(1):53—56.

(上接第74页)

- 保障探讨[J]. 装备环境工程,2007,4(2):55—57.
- [2] 张伟,康建设,王亚彬. 基于状态的维修及其建模研究[J]. 计算机仿真,2006,23(1):26—28.
 - [3] 陈旭华,贾云献,殷苏东. 基于状态的维修及其决策模型研究[J]. 军械工程学院学报,2007,19(3):13—18.
 - [4] 陈丽. 基于状态的维修模型综述[J]. 装备质量,2009(9):26—32.
 - [5] 李文昆,姚鹏,胡细木,等. 美陆军航空兵“增强型基于状

- 态的维修”对我军的启示[J]. 桂林空军学院学报,2008,25(6):27—29.
- [6] 康广,陈晓东. 信息化条件下装备保障研究[M]. 北京:解放军出版社,2011:303—307.
 - [7] 张伟,康建设,贾云献,等. 军用装备基于状态的维修策略研究[J]. 装甲兵工程学院学报,2005,19(3):16—19.
 - [8] 康建设,尹健. 武器装备基于状态的维修系统设计[J]. 计算机仿真,2007,24(6):5—8.