

理论与实验研究

## 钝化金属深海环境电偶腐蚀性能研究

郭为民, 张慧霞, 侯建, 程文华, 郑家青

(中船重工七二五研究所青岛分部 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 根据美国深海环境试验取得的数据和我国表层海水取得的数据, 可知钛合金 TA2 与不锈钢 SS316 在海洋环境中无电偶腐蚀倾向, 实际使用中 SS316 却出现了严重的电偶腐蚀。针对这一问题, 在深海和模拟深海环境中对 TA2 和 SS316 的电偶腐蚀性能进行了研究, 结果表明, 静态下 TA2 和 SS316 无电偶腐蚀产生; 当两种金属相互摩擦使 SS316 钝化膜破损时, 产生电偶腐蚀, SS316 为偶对中的阳极, 会加速腐蚀。

**关键词:** 钝化金属; 电偶腐蚀; 钝化膜

**中图分类号:** TG172.5; TG174.3<sup>+</sup>6; TG178.2 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2012)06-0001-04

## Study on Galvanic Corrosion Behavior of Passive Metal in Deep Sea Environment

GUO Wei-min, ZHANG Hui-xia, HOU Jian, CHENG Wen-hua, ZHENG Jia-qing

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** According to the deep sea environment test data obtained from USA and the shallow seawater data from our country, TA2 and SS316 will not behave galvanic corrosion tendency in the deep sea. However, during the practical use, SS316 appears the severe galvanic corrosion. In practical and simulated deep sea environment, there is no galvanic corrosion between the static TA2 and SS316. However, if there is abrasion between the two metals to damage the passive film on SS316, the galvanic corrosion will occur. SS316 will work as the anode to accelerate the corrosion.

**Key words:** passive metal; galvanic corrosion; passive film

不锈钢因具有良好的耐腐蚀性能、较好的抗拉强度、较低的屈服点、极好的塑性和韧性等特点, 成为海洋工程设备中重要的结构材料<sup>[1]</sup>。海洋环境观测和研究项目使用的潜标的工作深度在 1000 m 以上, 为提高可靠性, 其部件如卸扣、仪器设备壳体等常用奥氏体不锈钢, 如 SS304 和 SS316。近年来, 耐

点蚀性能较好的 SS316 逐渐取代 SS404 成为深海潜标部件的主要用材。钛合金作为一种钝化金属, 在海水环境中具有优越的耐腐蚀性能, 随着其价格的下降和加工工艺的改进, 在海洋环境中的应用也越来越广泛<sup>[2]</sup>。两种金属在深海环境中同时使用时, 一般采用绝缘方式防止它们直接接触产生电偶腐蚀,

收稿日期: 2012-08-30

作者简介: 郭为民(1968—), 男, 河北昌黎人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为材料深海环境试验。

但有时绝缘措施不到位或者在工作过程中被破坏,仍会产生电偶腐蚀。

某潜标在设计过程中需要用SS316卸扣连接缆绳和钛制框架。由于缺少卸扣材料在我国深海的腐蚀性能数据,笔者专门查阅了美国1960—1970年在东北太平洋深海试验获得的不锈钢腐蚀性能数据<sup>[3]</sup>,并参考了不锈钢在我国海南榆林试验站全浸区获得的腐蚀性能数据<sup>[4]</sup>。结果显示工业纯钛TA2与SS316在深海环境中腐蚀电位差小于50 mV,同时在表层海水的电位序位于同一水平,相差很小。然而,试验过程中,卸扣在4个月后即产生了严重的电偶腐蚀,卸扣上出现了非常明显的电偶腐蚀形貌,如图1所示。



图1 不锈钢卸扣与钛框架接触部位产生电偶腐蚀

Fig. 1 Galvanic corrosion between stainless steel shackle and titanium frame

通过深海挂片和室内模拟试验,探讨了TA2与SS316电偶腐蚀性能以及出现与资料中试验数据差异的原因。

## 1 试验方法

### 1.1 试验材料

试验中电偶偶对分别为深海潜标上使用的SS316卸扣材料和工业纯钛TA2,成分分别见表1、表2。

表1 TA2的化学成分

Table 1 Main components of the TA2

材料元素	Fe	C	N	H	O	Ti
质量分数/%	≤0.30	≤0.1	≤0.05	≤0.015	≤0.25	余量

### 1.2 试验方法

深海挂片试验:SS316与TA2偶合,试样尺寸为100 mm × 100 mm × 3 mm,面积比为1:1,在我国南海深海暴露时间为200 d。

室内模拟试验:通过向海水中充入氮气控制海水中含氧量(质量浓度,全文同)为3 mg/L左右,运行

表2 SS316的化学成分

Table 2 Main components of the SS316 stainless steel

材料元素	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe
质量分数/%	0.03	0.7	0.03	0.045	2.0	10~14	16~18	2~3	0.1	余量

高低温湿热交变箱,设定其温度为4℃,相对湿度为50%。待交变箱的温度和相对湿度达到要求后,采用GD20-II多通道电偶腐蚀测量仪测量不同面积比的SS316-TA2偶对的电偶电流。

采用2273型恒电位仪进行电化学测量,动电位极化曲线测量和电化学阻抗测量均在三电极体系中进行,其中动电位极化的扫描速率为0.5 mV/s,电化学阻抗测量频率范围为100 kHz~10 MHz,交流扰动信号幅度为10 mV,试验用海水均来自我国青岛小麦岛。

## 2 结果与讨论

### 2.1 深海环境电偶腐蚀试验

如图2所示,SS316与TA2偶合试样在南海深海暴露200 d后,SS316没有任何腐蚀现象,保持了材料原始状态。同时发现其质量损失仅为0.013 g,平均腐蚀速率为 $1.5 \times 10^{-4}$  mm/a,与非偶合SS316试样的平均腐蚀速率在同一数量级,电偶作用对其腐蚀并



图2 深海暴露 200 d 的偶合试样  
Fig. 2 The coupling sample after exposure in deep sea environment for 200 d

没有产生明显影响。

## 2.2 室内模拟环境电偶腐蚀试验

### 2.2.1 自然腐蚀电位

如图3所示,SS316和TA2在含氧量为3 mg/L、温度为4 ℃的海水中自然腐蚀电位随时间变化均存在一定的漂移,SS316电位较负,TA2电位较正,其电位差最后稳定在55 mV左右。由此可断定,SS316和TA2之间存在发生电偶腐蚀的驱动力,TA2为阴极,SS316为阳极。

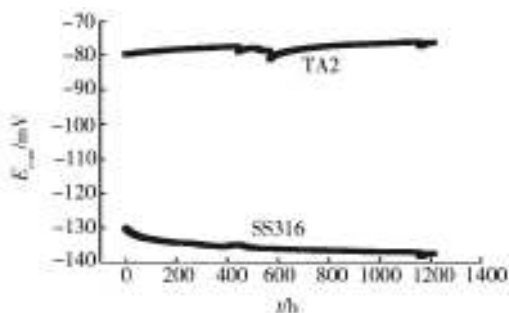


图3 SS316与TA2在海水中自然腐蚀电位变化曲线  
Fig. 3 The  $E_{corr}-t$  curves of SS316 and TA2 in seawater containing 3 mg/L dissolved oxygen at 4 °C

### 2.2.2 静态下的电偶电流

由SS316和TA2在含氧量3 mg/L、温度4 ℃的海水中电偶电流测试结果得知,整个过程中电偶电流处于微安级以下,接近于0,这是由于SS316表面形成了致密的钝化膜,两者的电位差较小。

将SS316经阳极极化处理后再与TA2偶合,在相同条件下进行测量,其电偶电流仍处于微安级以下,接近于0,这是因为SS316表面的钝化膜经活化破坏

后又迅速修复。通过SS316的循环极化曲线可以看出(如图4所示),SS316进入过钝化区后电流迅速增大,表明此时不锈钢钝化膜已经被阳极电流破坏;当极化电位至1 V时电流又突然减小,再次钝化,表明此时钝化膜开始修复;扫描至0 V时钝化膜完全修复,不再有点蚀诱发。上述结果表明,SS316在含氧量3 mg/L、温度4 ℃的海水中仍具有很强的点蚀修复能力,即使经过阳极活化也能够很快再钝化。SS316与TA2的电位差仅为50 mV,因此SS316与TA2偶合后所测得的电偶电流微小,表明静止状态下SS316与TA2不发生电偶腐蚀。

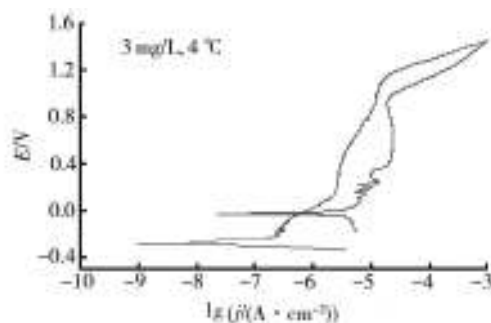


图4 SS316在海水中的循环极化曲线  
Fig. 4 Cyclic polarization curves for SS316 at 4 °C in seawater containing 3 mg/L dissolved oxygen

### 2.2.3 SS316的电化学阻抗

SS316在温度4 ℃、含氧量3 mg/L海水中的电化学阻抗谱如图5所示。SS316的电化学阻抗图谱呈

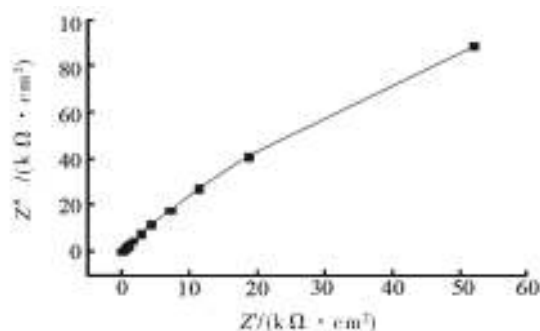


图5 SS316在海水中的电化学阻抗  
Fig. 5 EIS plots of SS316 in seawater containing 3 mg/L dissolved oxygen at 4 °C

现单一的容抗弧,表明电化学反应步骤为电极过程的控制步骤<sup>[5-6]</sup>,在浸泡时间内的阻抗图谱始终只有一个时间常数。等效电路如图6所示,拟合数据见

表3。由表3可知,电荷转移电阻较大,电极双电层电容较小,这和阻抗谱半圆半径反映的信息一致,表明SS316在海水中的钝化膜较为完整,对海水等腐蚀介质有较强的阻碍作用。



图6 不锈钢阻抗等效电路模型

Fig. 6 Electrical equivalent circuit for SS316 in seawater

表3 4 °C时不同含氧量条件下SS316阻抗拟合数据

Table 3 Parameters of equivalent circuits for the impedance data of SS316 in seawater containing different dissolved oxygen content at 4 °C

$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_p/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_1$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
9.599	$7.729 \times 10^{-5}$	0.814	$3.403 \times 10^5$

### 2.2.4 动态下的电偶电流

用砂纸打磨SS316表面,使其钝化膜遭受破坏,再与TA2偶合,模拟SS316与TA2处于相对运动时的偶合情况,其电偶电流变化规律如图7所示。偶合初期电偶电流明显较大,然后立刻减小,最终趋向于0。在机械打磨后,SS316表面的钝化膜受到严重破坏,处于活化状态,因此偶合电流较大;钝化膜随后迅速修复,偶合电流迅速下降,修复逐渐完善,偶合电流逐渐减小,最终趋近于0。如果SS316与TA2一直处于相对运动的状态,将一直存在较大的偶合电流。

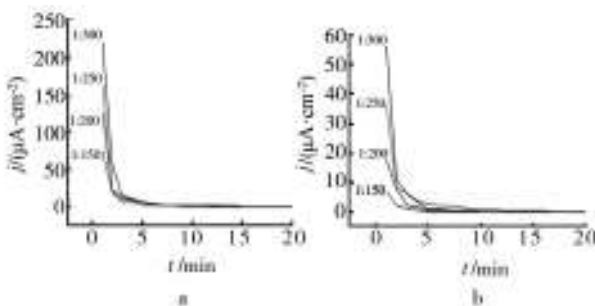


图7 SS316与TA2的电偶电流随浸泡时间的变化曲线

Fig. 7 The galvanic current-time curves of the SS316-TA2 coupling samples

## 3 结论

SS316钝化膜修复能力较强,即使经过较强的阳极活化也能够再钝化,且与TA2电位差较小。静止状态下TA2和SS316无电偶腐蚀发生,但当两种金属相互摩擦使SS316钝化膜遭到破损时,产生电偶腐蚀。SS316为偶对中的阳极,加速腐蚀,这便是实际工况中TA2与SS316电偶腐蚀性能与资料中试验数据出现差异的原因。

### 参考文献:

- [1] ASPHAHANI A I, MANNING P E, SILENCE W L, et al. Highly Alloyed Stainless Materials for Seawater Application [R]. NACE International, 1980.(余不详)
- [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):39—41.
- [3] 舒马赫 M. 海水腐蚀手册[M]. 北京:国防工业出版社, 1979:402—431.
- [4] 中国腐蚀与防护学会. 金属腐蚀手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987:110.
- [5] 宋光铃,曹楚南,林海潮. 电化学控制条件下不可逆电极过程交流阻抗的统一换算电路和电化学参数解析[J]. 中国腐蚀与防护学报,1994,8(2):113—121.
- [6] OLSSON C O A, LANDOLT D. Passive Films on Stainless Steels—chemistry, Structure and Growth[J]. Electrochemical Acta,2003,48(9):1093—1104.