

带隔离垫片的电偶腐蚀的模型研究

周子龙¹, 张磊¹, 胡会娥¹, 刘明光²

(1.海军工程大学, 武汉 430033; 2.海军工程大学 勤务学院, 天津 300400)

摘要: **目的** 设计一种带有隔离垫片的电偶腐蚀模型, 进行隔离效果的检测。 **方法** 选择管路密封垫片、无纺布和密封胶泥等三种材料作为隔离垫片, 进行电偶电流、电偶电压和电化学交流阻抗等电化学方法的监测。 **结果** 密封胶泥的电偶电流最小, 电化学阻抗一直较高; 无纺布容易被溶液润湿, 电偶电流最大, 但它的干态绝缘电阻最高。 **结论** 所设计的电偶腐蚀模型具有可行性, 不同电化学方法的结果相对应, 保证了结果的可信程度。材料的隔离效果与介质的润湿程度相关, 与其干态绝缘电阻关系不大。

关键词: 电偶腐蚀; 隔离垫片; 电化学模型

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.012

中图分类号: TJ07; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0063-04

Galvanic Corrosion Model with Insulation Spacer

ZHOU Zi-long¹, ZHANG Lei¹, HU Hui-e¹, LIU Ming-guang²

(1.Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

2.Service College of Naval University of Engineering, Tianjin 300400, China)

ABSTRACT: Objective To design a galvanic corrosion model with insulation spacer and test the isolation effect. **Methods** Three kinds of materials, such as pipeline sealing gasket, non-woven fabrics and sealing daub were selected as spacer to test galvanic current, galvanic voltage and electrochemical alternating-current impedance. **Results** The galvanic current of sealing daub was the smallest. Its electrochemical impedance was always high; non-woven fabric was easy to be wetted, so it had the largest electric current; but it had the highest dry insulation resistance also. **Conclusion** The galvanic corrosion model designed is feasible. The result of different electrochemical methods are corresponding, improving the credible degree of the result. The effect of material isolation is related to the wetting degree of medium, and has little relationship with its dry insulation resistance.

KEY WORDS: galvanic corrosion; insulation spacer; electrochemistry model

异金属的电偶腐蚀为常见的腐蚀形式, 在实际设备及装置中均难以避免^[1-10], 目前普遍的防护方法是在异金属之间加装具有隔离效果的非金属类垫片, 将两种不同金属完全隔离绝缘, 避免水分滞留形成电解液, 从而引起电化学腐蚀^[11-12]。这一措施针对性强, 完整实施下其效果得到了实际的验证。这一措施的效果评价, 没有建立专门的方法, 特别是对隔离材料的品种选择、结构设计等缺乏专业的评估手段, 因此也

难以进行有效的指导。

1 试验模型

电偶腐蚀的研究一般采用平行金属偶接模型^[13], 检测两种金属试片之间的电偶电流 i_g 和电偶电压 E_g 。通过这些参数的大小和变化, 研究两种金属偶接后腐蚀的情况。但这些模型要想研究加装隔离垫片的电偶

腐蚀,有一定难度。模型 a 垫片难以加入,模型 b 可以简单地在两者之间加入垫片,背面密封后,再浸入原溶液中,检测相关参数,但是存在较大的问题:隔离垫片会显著提高金属试样之间的电阻,而试样边角处直接连接溶液,成为电流“捷径”,这时测得的 i_g 会较大,但此时的 i_g 不能代表通过垫片在金属间流动的电流,导致结果有偏差。

针对常用模型存在问题,受涂装金属腐蚀电化学研究的启示^[14],设计了新模型。在传统电偶电流和电偶电压的基础上,增加电化学交流阻抗(EIS)方法,丰富电化学信息。同时通过更换金属试样和垫片材料,研究不同金属偶接对、不同隔离材料的电偶电流状态及隔离效果。另外这一结构中,电解液被密封在圆筒内部,电解池通过垫片连接,从始至终完全隔离两种金属,保证所检测的电流一定是真正通过垫片在两种金属之间传递的电偶电流。同时加压的圆筒试样紧紧地压在垫片上,不存在电解液泄漏问题,因此这一模型进行电偶腐蚀具有方便、快捷的优点。

基于这一模型开展了试验工作,一方面研究偶接试样在加装了隔离垫片的腐蚀状况,研究垫片的隔离作用。同时通过更换垫片材料,研究不同垫片材料的隔离效果,验证模型的可行性,也为垫片材料的选择提供帮助。

2 实验

电偶腐蚀的研究一般采用的是如图 1 所示的平行金属偶接模型^[13]。图 1 中:1, 3 分别为两种不同的金属,互相连接,2 为塑料套筒,4 为 2 种金属之间的电解液,5 为连接导线浸入溶液中产生电偶腐蚀,检测两种金属试样之间的电偶电流 i_g 和电偶电压 E_g 。通过这些参数的大小和变化,研究两种金属偶接后腐蚀的情况。

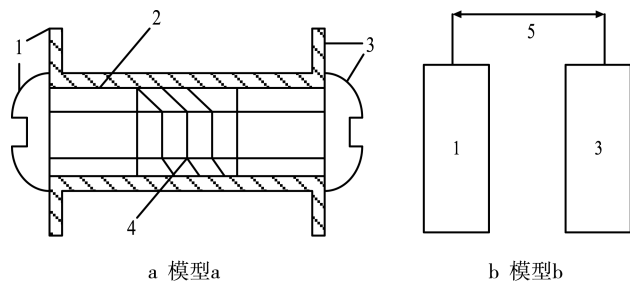


图 1 常规电偶腐蚀模型

图 1 为常规电偶腐蚀模型,模型 a 垫片难以加入,模型 b 可以简单地在两者之间加入垫片,背面密封后,再浸入原溶液中,但隔离垫片会显著提高金属试样之间的电阻,而试样边角处直接连接溶液,成为电流“捷径”,这时测得的 i_g 会较大,但此时的 i_g 不能代表通过垫片在金属间流动的电流,导致结果有偏差。

如图 2 所示的加装有隔离垫片的异金属电偶连接件的模型。将两种偶对金属分别设计为板状和圆筒状,中间通过环形垫片隔离,底板是钢板作为工作电极,海水管路用铜管加工成圆筒作为对电极,中间插入参比电极,圆筒加入电解液,构成电化学三电极体系。整体通过夹具加以密封固定。

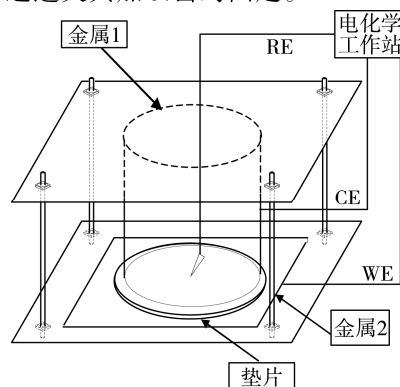


图 2 带隔离垫片的电偶腐蚀模型

建立了上述电化学模型,就可以直接进行系列电化学方法的检测:如电偶电流、电偶电压和电化学交流阻抗(EIS)测试,另外对隔离垫片材料自身的性能如绝缘电阻、与介质的润湿程度等进行检测,将模型的腐蚀状况与隔离材料的性能联系起来,为隔离垫片材料的选择提供有效的指导。

偶接金属采用铜管/钢板两种金属构筑上述模型,模拟紫铜海水管路和钢制船体的偶接状态,选用 3 种垫片材料:管路橡胶密封垫片、无纺布、聚硫密封胶泥。

电化学方法均采用电化学工作站进行,仪器为 CS350 电化学工作站(科斯特 中国),其中电化学阻抗检测条件:电位幅值为 10 mV,频率范围为 100 kHz~10 mHz。检测垫片试样干态的绝缘电阻大小,并进行比较,仪器为 YD2681A 型绝缘电阻测试仪,试样尺寸为 120 mm×70 mm×2 mm。在干燥材料试样表面滴入模拟海水,检测其接触角,以此表示材料对水的浸润吸收程度,随时间跟踪检测,了解介质对垫片的吸收渗透情况,仪器为 XG CAMA1 接触角检测仪。

3 结果与讨论

3.1 绝缘电阻

按照国内关于海水管系选用绝缘密封垫片电阻要求的规定^[15],对材料的电绝缘性的要求是一般不小于 500 kΩ。对无纺布、船用密封垫片、密封胶泥三种绝缘材料的绝缘电阻进行测量,比较三种材料电绝缘性能的大小关系。

三种材料的绝缘电阻测量值见表 1。可以看出,三种材料的干态绝缘性能均达到了要求,其中无纺布

材料的面电阻和体电阻都是最大的,体电阻和面电阻达到 $10^5\text{ M}\Omega$,船用密封垫片和密封胶泥材料的体电阻接近只有 $10^4\text{ M}\Omega$,但密封胶泥的面电阻比船用密封垫片大 1 个数量级。

表 1 绝缘电阻测量值

绝缘材料	体电阻/ $\text{M}\Omega$	面电阻/ $(\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
船用密封垫片	1.03×10^4	5.51×10^3
无纺布	1.51×10^5	1.70×10^5
密封胶泥	1.2×10^4	1.65×10^4

3.2 接触角

接触角能够表示材料与水(电解液)的润湿程度,考虑到电偶腐蚀关键是偶对金属要被电解液所浸泡,形成腐蚀电化学回路,因此电解液对垫片的渗透应该会对电偶腐蚀的状态有影响。为此进行了垫片材料与模拟海水电解液接触角的检测,随时间分别进行。三种材料制成 $50\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的片材,表面滴入海水,进行接触角检测,检测了干燥状态,浸水 100, 200 h, 表面擦干后的接触角,结果见表 2。

表 2 不同浸水时间下的接触角检测

垫片	干燥	浸水 100 h	浸水 162 h
船用密封垫片	126°	87°	润湿
无纺布	131°	润湿	润湿
密封胶泥	153°	131°	131°

水对密封胶泥一直无法润湿,接触角 θ 一直大于 90° ,说明在检测时间内,电解液无法渗透胶泥层。无纺布开始无法润湿,但是浸泡 100 h 后就已经为水所润湿,水分能够充分润湿渗透进入隔离层,失去绝缘作用。船用密封垫片则随着浸水时间的延长,接触角逐步下降,162 h 后完全润湿。说明随着接触时间的延长,电解液通过表面作用的积累,能够逐步渗透进入垫片,因此作为长期绝缘隔离垫片使用依然存在危险。

3.3 电偶电流 i_g 、电压 E_g

电偶电流 i_g 和电偶电压 E_g 随时间的变化分别如图 3 和图 4 所示。

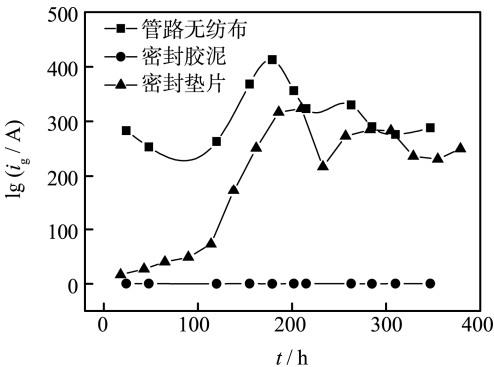


图 3 电偶电流 i_g 随浸泡时间的变化

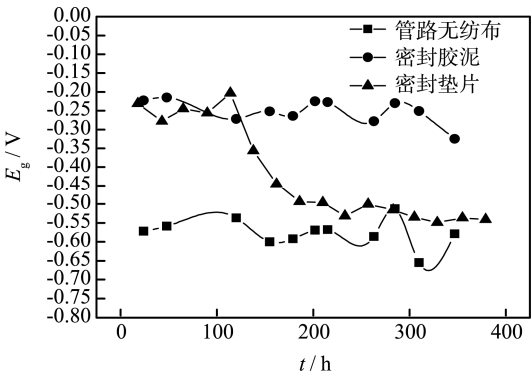


图 4 电偶电压 E_g 随浸泡时间的变化

综合观察 i_g 和 E_g , 两者互相对应,密封胶泥的 i_g 一直维持最小值, E_g 一直稳定在 -250 mV 左右,说明隔离作用持续稳定。无纺布的 i_g 一直较高,其 E_g 相应的一直较低,在 -580 mV 左右。船用密封垫片试样在开始阶段对溶液排斥,因此电位较高, i_g 较小,与密封胶泥接近;到 100 h 时,随着溶液完全浸透, i_g 直线下降;200 h 时达到与无纺布相同的水平。

分析材料绝缘电阻参数和 i_g 的大小,虽然无纺布本身的干态绝缘性能突出,但是其 i_g 很大,隔离效果很差,说明材料本身绝缘性能与隔离效果没有关系。船用密封垫片短期内效果尚可,但是随着水分的渗透和吸收,在 100 h 以后, i_g 逐步增加,水分逐渐渗透,到 200 h 后基本失去了隔离效果。密封胶泥则性能最为稳定,隔离效果最佳。这说明隔离作用的关键是垫片对介质的抗渗透性能要好,其隔离阻挡作用才会突出。

3.4 电化学交流阻抗(EIS)

对三种垫片材料均制备了 EIS 的试样进行检测,但是结果大相径庭。绝缘胶泥试样在整个实验过程中其阻抗一直难以检测出来,估计维持在 $10^8\text{ }\Omega$ 以上,而且直到最后其阻抗图谱依然出现乱点,完全没有容抗效应。说明这种垫片一直完好地隔离了 Cu/Fe 金属,水完全没有渗透,绝缘效果突出。无纺布在实验开始 100 h 内也是乱点,无法测出,但在 114 h 后则直接下降到 $10^4\text{ }\Omega$ 左右,168 h 后就是乱点,而且圆筒底部明显出现黄色锈蚀,说明已经完全被水润湿渗透,隔离作用丧失。

该次 EIS 方法检测得比较成功的是船用密封垫片,其阻抗谱图如图 5 所示。连续跟踪了 379 h 的阻抗,图 5a 是 114 h 以前的阻抗,呈现标准的单容抗弧响应,阻抗值虽然呈下降的趋势,但保持在 $10^4\text{ }\Omega$ 的数量级上。此时对应的电偶电流值也是变化最缓的区域,说明介质渗透尚未发生,垫片隔离效果良好。图 5b 为 160 h 的结果,此时阻抗谱图由原来的单容抗响应变为双容抗响应,与涂装金属试样接近。说明此时介质分子对垫片的渗透已经发生,阻抗值依然呈现下降的趋势,只有 $10^3\text{ }\Omega$ 数量级,对应的电偶电流

值出现了陡增的趋势,说明垫片的绝缘作用在逐步下降。实验进行到 200 h 左右时,阻抗值达到稳定状态,电流值趋于平稳,垫片依然维持一定的隔离作用。

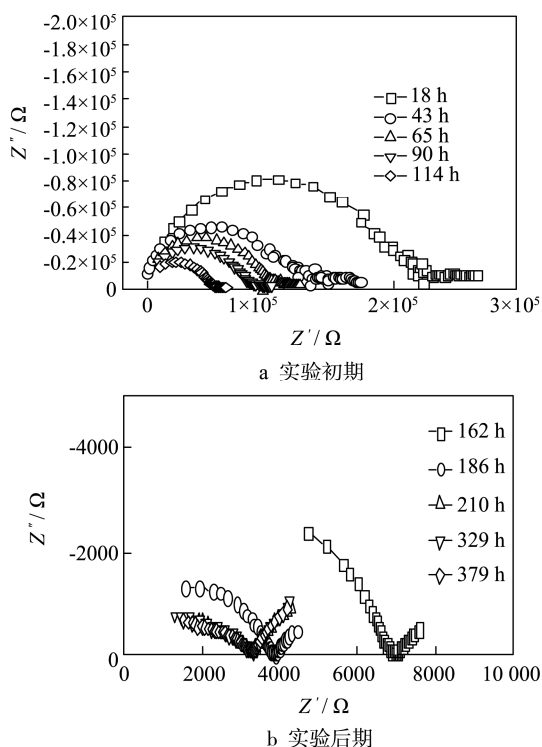


图5 船用密封垫片作垫片下钢板 EIS 随时间变化的 Nyquist 曲线

检测结果表明,用电化学交流阻抗方法测得的阻抗变化状态与前面电偶电流的变化规律基本相同,两者有良好的一致性。这说明所设计的加有隔离垫片的偶接模型能够用于电偶腐蚀的研究。EIS 的成功应用,拓展了电偶腐蚀的研究手段,也保证了研究结果的可靠性。

这样的结果也与垫片材料的品种、厚度等有关。文中设计的三种材料中,只有船用密封垫片得到较好的结果,无纺布在短时间内被水浸透,没有得到阻抗的逐步降低过程,而密封胶泥垫片则由于阻抗过高,一直没有得到较为规则的阻抗谱图。

4 结论

上述的研究过程及相关结果说明:

1) 设计的加有隔离垫片的电偶腐蚀模型,开展相关电化学的研究是可行的。电偶电流、电偶电压的

结果与电化学交流阻抗的结果相互对应,具有良好的可信度。

2) 选择的 3 种材料中,密封胶泥的隔离效果最突出。在多种方法检测中,其电偶电流最小, EIS 阻抗一直维持在高位,电解液对其的润湿性最低,相应的隔离效果最为突出。

3) 在隔离垫片材料的选择上,在所设计的方法中,材料本身的干态绝缘电阻与其隔离效果没有关联性,而电解液对材料的润湿性能与其隔离效果有直接的关联。

参考文献:

- [1] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化工出版社, 2004: 84—85.
- [2] YIN Z F, YAN M L. Galvanic Corrosion Associated with SM80SS Steel and Ni-based Alloy G3 Couples in NaCl Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 6285—6292.
- [3] 陈光章, 吴建华, 许立坤, 等. 舰船腐蚀与防护[J]. *舰船科学技术*, 2001(2): 38—43.
- [4] 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.
- [5] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook[M]. USA: Noyes Data Corporation, NJ, 1979: 2—16.
- [6] ZHU X R, HUANG G Q. Research of Contact Corrosion of Metallic Materials in Seawater[J]. *Mar Sci*, 1994(6): 55—59.
- [7] 孙宝库. 海水管系材料电偶腐蚀及电绝缘控制技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [8] ZAHARAN R R, SEDAHEM G H. Galvanic Corrosion of Zinc in Turbulently Moving Saline Water Containing Dragreducing Polymers[J]. *Materials Letters*, 1997, 31: 29—33.
- [9] 李玉荣, 朱梅五, 孔小东. 船用 12CrNiMoV 钢与常用管材在海水介质中的电偶腐蚀行为研究[J]. *腐蚀与防护*, 2004, 25(8): 336—339.
- [10] 张艳成, 吴荫顺, 张健. 带锈铸铁与 304 不锈钢的电偶腐蚀[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(2): 66—70.
- [11] 孔小东, 宋玉苏. 舰船腐蚀与防护技术[M]. 武汉: 海军工程大学, 2007: 101—126.
- [12] 陈兴伟. 船舶典型结构材料电偶腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 1—2.
- [13] 吴荫顺, 方智, 曹备, 等. 腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 100.
- [14] 黎完模, 宋玉苏, 邓淑珍. 涂装金属的腐蚀[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003: 167.
- [15] 高玉柱, 许立坤, 董克贤. 钛冷凝器的腐蚀与防护[C]// 水冷却系统腐蚀与防护学术会议论文集. 泰安, 1992.