

# 金属材料在海水中的接触腐蚀研究

朱相荣 黄桂桥

(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 266071)

**提要** 介绍了金属(或合金)在海水中电偶序的测定和不同金属(或合金)在各种海水环境中接触时形成的电偶腐蚀,并结合实际生产部门中一些接触腐蚀损害现象,讨论了海水中金属接触腐蚀的原因及影响因素。

**关键词** 海水,接触腐蚀,电偶

文献[4]中的事故及我国滨海电厂中凝汽器铜管或耐蚀不锈钢管与碳钢管板的接触腐蚀现象都是因在海水环境中不同金属的接触而

引起的电偶腐蚀,它是多种局部腐蚀中危害性

---

收稿日期 1993年5月10日

较大的一种。在海洋工程中,有时难以避免多种材料的组合。本文对在不同海水环境中(自然海水、不同流速海水、热海水)钢与钢、钢与铜、钢与不锈钢、铜与钛合金以及钢与钛合金等常见的匹配使用中的腐蚀电化学进行研究,并讨论接触腐蚀原因和影响因素,做到合理匹配或采取适当对策避免腐蚀。

## 1 实验与结果

### 1.1 金属的自腐电位与电位序测定

#### 1.1.1 测定方法

取尺寸为 30mm×70mm×40mm 的 49 种金属材料,在青岛小麦岛海区进行自腐蚀电位的测定,所用仪器为电极电位仪(内阻 10<sup>8</sup>Ω),参比电极为 Ag/AgCl 电极,测试经历 180d。

#### 1.1.2 测定结果

图 1 示出 49 种金属材料在海水中的腐蚀电位序——按金属的自腐电位大小顺序排列。

### 1.2 不同金属在海水中的接触电偶的测定

#### 1.2.1 测定方法

1.2.1.1 在青岛小麦岛海区,按 GB5776-86 标准取片,面对面地组成三组电偶,测试腐蚀率。

1.2.1.2 取尺寸为 50mm×100mm×4mm 的试片,顺向偶合连接,用 FC4 零阻电流计测试电偶电流值。

1.2.1.3 取尺寸 50mm×100mm×4mm 试片,顺向偶合连接,安装在高流速海水回路中<sup>[1]</sup>,用 FC4 零阻电流计测试电偶电流值。

#### 1.2.2 测定结果

1.2.2.1 从表 1 可看到,偶合以后作为阳极金属的腐蚀速率有较大增加,这就显示了两种不同金属材料在海水中接触(组成电偶)后对另一种金属的损害增加,而对电偶中作为阴极金属的腐蚀减少。

1.2.2.2 从表 2 得知,两种不同金属材料在海水中接触后,电偶腐蚀电流大大增加。

1.2.2.3 由表 3 看到,流速增加,电偶电流大大增加,也大大增加了阳极金属的腐蚀损害。

表 1 几个电偶对在实海中 1a 的腐蚀速率(mm/a)(面积比 1:1)

Tab. 1 Yearly corrosion rates of galvanic couples in natural seawater

电偶对	未偶合时各自	偶合后电偶
	腐蚀速率	腐蚀速率
钢(921)/钢(902)	0.35/0.38	0.01/0.61
钛(TA2)/铜(B30)	0/0.0049	0/0.033
钛(TA5)/不锈钢	0/0.014	0/0.086(穿孔)

表 2 用电化学法测定的电偶腐蚀值(μA/cm<sup>2</sup>)(面积比 1:1)

Tab. 2 Electrochemical corrosion level of couple measurement

电偶对	自腐蚀电流	偶合后电偶电流
	钢(945)/钢(NSn62)	15.04/8.43
钢(945)/三元锌(Zn-Al-Cd)	15.04/17.9	62.5

表 3 不同流速海水中电偶对的电偶电流(μA/cm<sup>2</sup>)(面积比 1:1)

Tab. 3 Couple current in different velocity seawater

电偶对	电偶电流	
	海水流速	海水流速
	2.5m/s	10.4m/s
钢(945)/铜(HSn 62-1)	315.8	381.4
钢(945)/三元锌(Zn-Al-Ca)	435.2	1240.7
钢(945)/钛(TC4)	113 <sup>1)</sup>	256.2
钢(945)/不锈钢	141.5 <sup>1)</sup>	255.8

1)海水流速为 2.1m/s 时的值。

## 2 讨论

### 2.1 电位序与接触腐蚀的关系

电位序是按金属材料自腐蚀电位的高低排列成的序列。当两种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),因自腐电位之差,使自腐电位较高的金属为阴极,自腐电位较低的呈阳极,通常当腐蚀电位差大于 0.25V 时,产生的电偶腐蚀较严重,使阳极金属的腐蚀增大,而阴极金属的腐蚀减少。

但电位差只决定能否发生电偶腐蚀以及腐蚀电流的方向,至于电偶腐蚀的程度还取决于各金属在海水中的极化能力大小。因各自极化能力不同,偶对的开路电位随时间的变化情况

就能显示出电偶腐蚀的程度。如文献[2]所述, 902 钢与 921 钢偶合时开路电位差随时间的变化愈来愈大, 902 钢的严重腐蚀就不可避免。而 CX A 4 钢与 921 钢的开路电位差值较小, 损害就小。此外, 钛与不锈钢或铜合金偶合时, 虽然电位差不小, 但这种电偶使不锈钢和铜合金的腐蚀加速却不大, 这是由于钛在海水中较高

的氧的超电压, 它的阴极效应不大所致<sup>[3]</sup>。又如铝与不锈钢的偶合, 尽管自腐电位差也较大, 但铝和不锈钢的表面上均易生成氧化保护膜, 初期腐蚀也不太严重, 但随时间增加, 海水中氯离子破坏了氧化膜, 就会使局部腐蚀的损害很快增加。一些常用材料在海水中接触时会造成电偶腐蚀损害的情况见表 4。

表 4 金属材料在海水中电偶腐蚀的损害程度

Tab. 4 Contact corrosion damage of metallic material in seawater

	钛	18-8 不锈钢	蒙乃尔合金	铬	青铜 白铜	铜 黄铜	钢铁	锌	铝
钛	0	0	0	0	1	1	2	2	2
18-8 不锈钢		0	0	0	1	2	2	2	1
蒙乃尔			0	0	1	2	2	2	2
铬				0	1	2	2	2	2
白铜					0	1	2	2	3
黄铜						0	2	2	3
钢铁							0	2	1
锌								0	1
铝									0

注: 电偶腐蚀损害程度, 指偶对中作为阳极的金属被腐蚀加速的程度。1 表示腐蚀加速较轻; 2 表示腐蚀加速较重; 3 表示腐蚀严重。

## 2.2 海水流速对接触腐蚀的影响

表 3 表明, 海水流速的影响明显, 在文献[3]中, 对流动海水中的电偶效应高于平静海水中电偶效应已作了详尽阐述。但对于表面有钝化膜的不锈钢之类金属而言, 在一定的高流速海水中由于氧的供应充分, 形成的表面膜的作用强, 当它与其他金属偶合时, 若它为阳极时, 被腐蚀加速也小于平静海水中的情况, 若作为阴极时, 则会使电偶效应增加。另外, 在高流速海水中, 流速大到冲刷掉腐蚀产物时, 使电偶效应增加, 则易造成损害。

## 2.3 阴阳极面积比对接触腐蚀的影响

对于扩散控制的腐蚀类型中(如钢/铜, 钢/锌等), 电偶腐蚀与阴阳极面积比的关系, 遵循“集氧面积原理”<sup>[5,6]</sup>。但对于活化-钝化控制的腐蚀类型(如表 1 中钛/不锈钢)则不存在这种关系, 因为它的腐蚀损害还取决于金属表面膜的损坏, 而且造成严重的局部腐蚀。

## 3 防止海水中接触腐蚀损害的对策

控制海水中接触腐蚀的原则是避免形成电偶和增加电偶作用的阻力。因此, 主要措施有: (1)在金属材料方面, 根据电位序尽可能选择电位接近的材料, 焊接材料的电位要比基体金属的电位正(一般为 +5mV); (2)采用涂料涂覆时不仅要涂覆阳极材料也要对阴极材料很好地涂覆; (3)在接触金属间用电绝缘材料使之隔离; (4)减少溶解氧含量, 可加大阴极极化使腐蚀减少, 但对不锈钢来说要注意相反效果; (5)从设计角度考虑, 构件形状应便于检查、维护、更换, 尽量减少间隙、死角等; (6)掌握阴阳极面积比与电位差的关系, 实践表明, 大阳极小阴极时, 电位差控制在 <100mV, 小阳极大阴极时电位差在几个至 10mV, 越小越好; (7)在防腐措施上, 对密闭体系可添加缓蚀剂, 对某些结构件如海水热交换器、循环水泵等均可用电化学阴极保护措施。

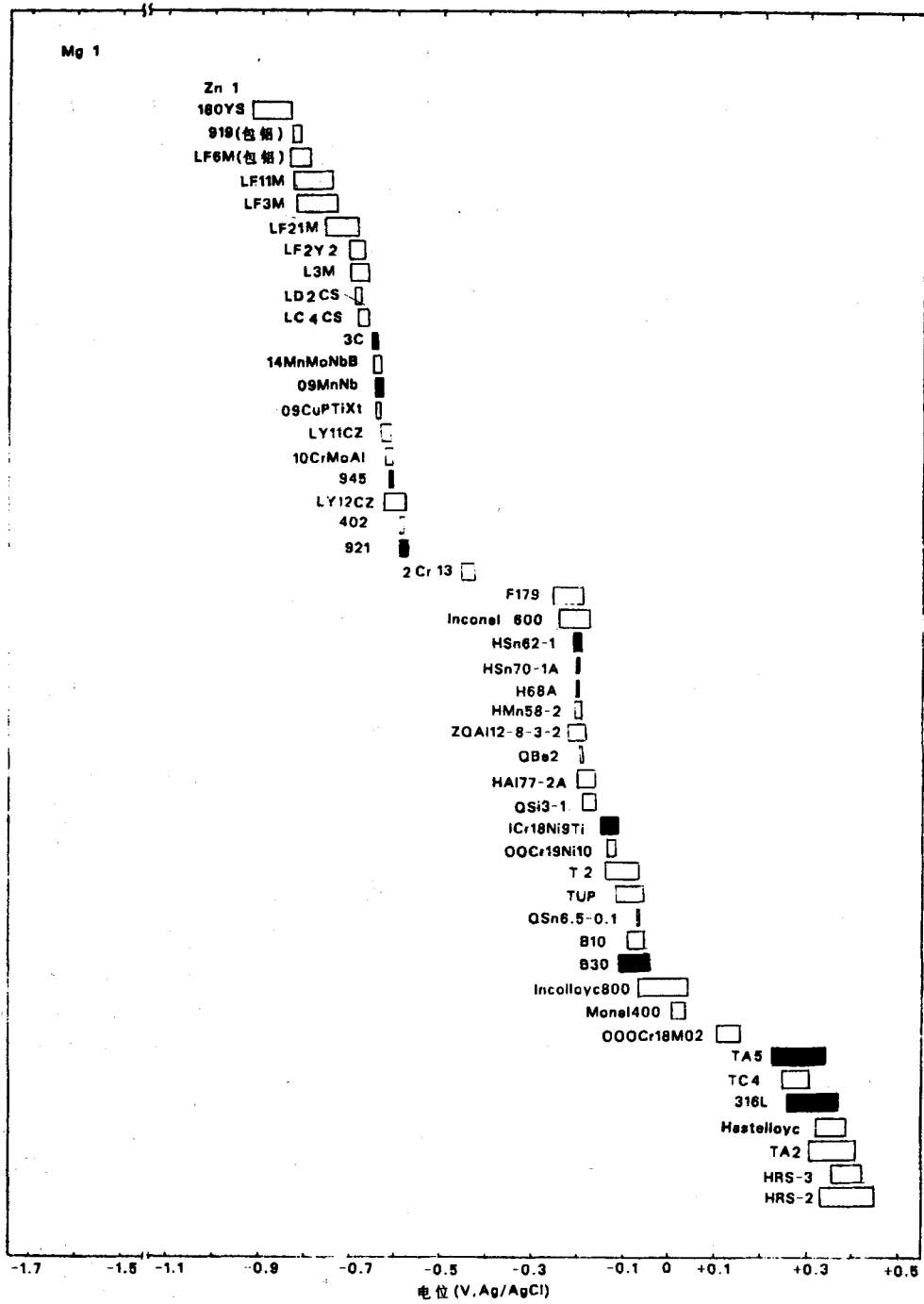


图 1 49 种金属材料在海水中的腐蚀电位序  
(国产金属材料, 在青岛小麦岛海区测定)

Fig. 1 Galvanic series of 49 metallic materials in Qingdao seawater network station

## 参考文献

- [1] 朱相荣等,1992. 中国腐蚀与防护学报 12(2):173~178.
- [2] 钟积礼,1982.1979 腐蚀与防护学术报告会议论文集(海水、工业水、微生物)。科学出版社,32~38.
- [3] 朱相荣等,1988. 海洋科学 6:29~33.
- [4] 福泽秀刀,1988. 防销管理 32(8):11~21.
- [5] U. R. Evans, 1976. 金属的腐蚀与氧化(华保定译)。机械工业出版社,第157页。
- [6] F. L. Lagul, 1972. *The 5th Inter. Corr. Met. Con. Plenory lecture* 3-4.

# RESEARCH OF CONTACT CORROSION OF METALLIC MATERIALS IN SEAWATER

Zhu Xiangrong and Huang Guiqiao

(*Marine Corrosion Institute, Qingdao, 266071*)

Received: May 10, 1993

Key Words: Seawater, Contact corrosion, Galvanic couple

## Abstract

This article introduces the galvanic corrosion of different metals (or alloys) in contact with each other in different seawater environment, and measures the corrosion potential series of metals (or alloys) in seawater.

This article also discusses the source and influence factor of the contact corrosion and the anticorrosion methods.

---