

碳钢/Ti 和碳钢/Ti/海军黄铜在海水中电偶腐蚀的研究

杜 敏 郭庆锐 周传静

(中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266003)

摘要: 采用动电位极化技术及失重法研究 Q235B 碳钢/TA2 钛和 Q235B 碳钢/TA2 钛/海军黄铜在海水中的电偶腐蚀规律. 测定了 Q235B 碳钢、TA2 钛和海军黄铜在海水中的自然腐蚀电位、腐蚀速率和稳态极化曲线, 测定了不同面积比时电偶对电偶电流的大小、方向, 电偶电位以及电偶对阳极和阴极的失重速率, 由电偶对不同面积比的数据得到 Q235B 碳钢被 Ti 电偶极化的动态极化曲线. 结果表明, 阳极的腐蚀速率随阴/阳极面积比的增大而增加; 阳极腐蚀速率随阴/阳极面积比的增大有一个极限值, 即当阴/阳极面积比大于这个极限值时, 阳极腐蚀速率不再增加. 这三种金属构成的电偶对, 海军黄铜是这个系统的阴极, 受到碳钢的保护.

关键词: 电偶腐蚀 海水 碳钢 Ti 海军黄铜

中图分类号: TG172.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)05-0263-04

1 前言

作为一种耐蚀材料, Ti 愈来愈广泛地应用在许多关键生产设备中, 如凝汽器. 但是随之而来, 与其它耐蚀性较差的材料如不锈钢、Cu、碳钢等制成的设备、管道等相接触, 造成的电偶腐蚀问题引起了愈来愈多的关注^[1~7]. 影响电偶对阳极腐蚀速率的因素较为复杂^[8~10], 除了与组成电偶对阳极材料本身性质(包括偶接前金属的腐蚀电势、腐蚀电流、极化性能等)有关外, 阳极溶解速率还受到阴/阳极面积比以及电解质溶液成分、温度和流速等因素的影响^[11,12]. 对于碳钢和 Ti 电偶腐蚀规律的研究, 已有文献报道, 但主要集中于阴/阳极面积比值较小、常温、静止的情况, 未见有阴/阳极面积比为较大值时电偶腐蚀情况的报道.

本文选取 Q235B 碳钢、国产纯 Ti(TA2)和海军黄铜为实验材料, 测定了其在海水中的极化曲线, 同时测量了这三种金属的自腐蚀电位和腐蚀速率; 研究了碳钢/Ti 和碳钢/Ti/海军黄铜在海水中的电偶腐蚀规律, 着重讨论了阴/阳极面积比对电偶阳极腐蚀速率的影响.

2 实验方法

实验材料选用国产工业纯 Ti(TA2)、Q235B 碳钢和海军黄铜, 分别加工成不同的尺寸. 实验前用环氧树脂封样, 留出实验要求的工作面积, 经水磨砂纸

打磨至 500#, 水洗, 丙酮除油, 吹干, 待用. 每组 3 个平行试样. 除注明外, 其余实验在室温、静置条件下进行. 实验包括每个样品开路电位的测定和样品失重测量, 实验周期为 10d. 实验仪器分别为上海产 PZ91 四位半高内阻数字电压表和万分之一的电子天平.

测量 3 种材料在青岛天然海水中的极化曲线, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电位测量范围分别为 $-1.0\text{ V} \sim -0.50\text{ V}$ (碳钢)、 $-0.80\text{ V} \sim -0.10\text{ V}$ (Ti 和海军黄铜); 扫描速率分别为 120 mV/min 、 30 mV/min 和 60 mV/min .

分别将 Ti/碳钢形成面积比为 1:1、2:1、5:1、10:1、50:1、100:1、200:1、500:1、800:1、1 000:1 的电偶对, 测量其电偶腐蚀电流 I_g 和电偶电位 E_g . 同时对其进行电偶腐蚀失重测量. 将 Ti/碳钢/海军黄铜形成面积比为 1:1:1 的电偶对, 测量其 I_g 和 E_g , 同时测量失重数据, 实验周期为 10 d.

3 结果与讨论

3.1 三种金属材料的自然腐蚀

由 3 种金属材料在海水中的极化曲线测试结果可知, 碳钢的腐蚀速率最大(平均为 $147.7\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), 海军黄铜次之(平均为 $81.2\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), 而 Ti 在海水中的腐蚀速率为 $0.312\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 显示出极强的耐腐蚀能力, 碳钢的自腐蚀电位稳定在 -774.0 mV 左右, 海军黄铜的自腐蚀电位稳定在 -243.5 mV 左右, Ti 的自腐蚀电位则稳定在 -60 mV 左右. 碳钢和 Ti 之间的自腐蚀电位差超过 700 mV , 看起来它们之间存在很大的驱动电压, 但实际的驱动电压是两种金属相互偶接时的电位差.

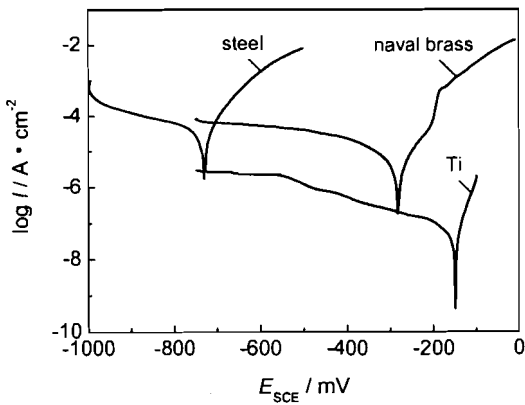


Fig.1 The polarization curves of three metals in seawater

由碳钢、Ti 和海军黄铜在海水中的极化曲线(图 1), 可知碳钢的 Tafel 常数 $b_a = 63.2 \text{ mV}$, 这与文献中给出的碳钢的 Tafel 常数 $b_a = 57 \text{ mV}$ 相差不大^[13]. 而 Ti 的 Tafel 常数 $b_c = 163 \text{ mV}$, 也接近文献的 156 mV ^[14]. 海军黄铜的 Tafel 常数在碳钢和 Ti 之间. 同时碳钢的自腐蚀电流远比 Ti 的自腐蚀

电流大, 因此 Ti 的耐蚀性比碳钢强. Ti 具有很强的极化性, 在较小的极化电流作用下, 就可以引起明显的电位变化. 由此可知, Ti 和碳钢组成电偶对时, 电偶电位将会比较靠近碳钢的自腐蚀电位, 同时, 驱动电压也会减小.

3.2 Ti/碳钢电偶对电偶腐蚀

图 2 是不同阴/阳极面积比时的 E_g 、 I_g 的变化值, 其中图 2b 为面积比为 1~50 的局部放大图.

可见, Ti/碳钢电偶对的电偶电位非常接近碳钢的自腐蚀电位, 随面积比的增加, 电偶电位稍有正移, 但正移范围较小, 这与 Ti 强极化性的特点有关. 而 I_g 随阴/阳极面积比的增大明显增大. 在面积比值较小的范围内, I_g 随阴/阳极面积比的增大而线性增大; 当阴/阳极面积比增大到一定数值(约为 500)时, I_g 随阴/阳极面积比的增大趋势减缓. 而 E_g 的变化幅度也在大于该面积比值时变缓.

同样的结论在失重实验中也得到了验证. 图 3 是 Ti/碳钢电偶对面积比与阳极失重速率关系曲线, 图 3b 是电偶对面积比为 1~50 的局部放大图. 可见, 随着 Ti/碳钢面积比的增加, 阳极的失重速率

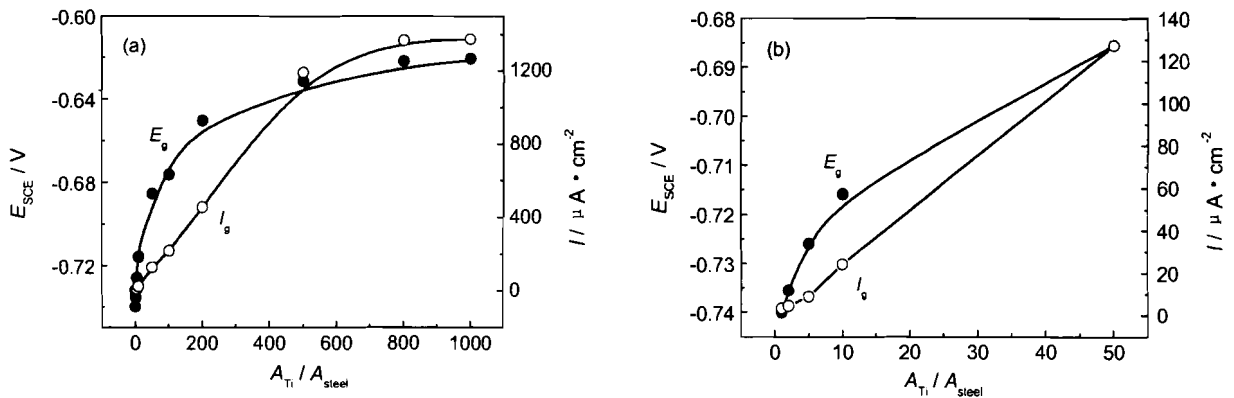


Fig.2 The curves of (a) galvanic current and galvanic potential vs. different cathode and anode area ratio and (b) low cathode and anode area ratio in sea water

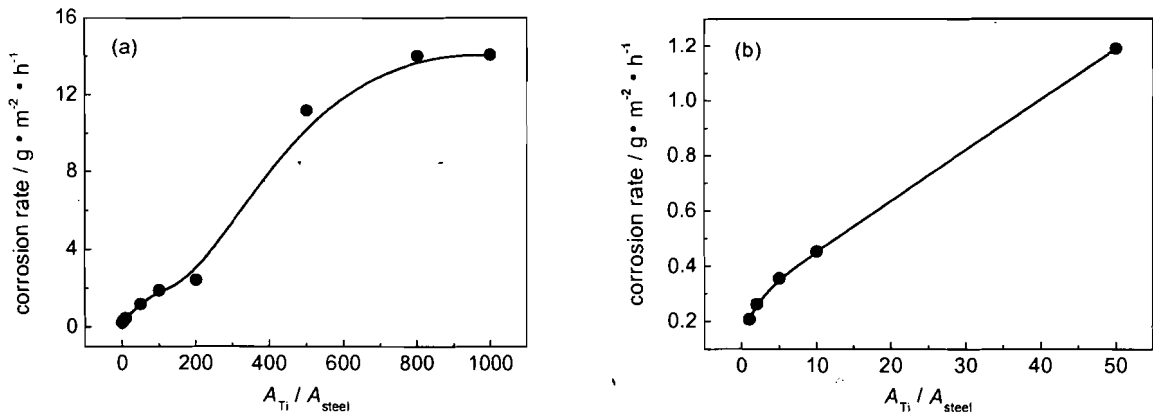


Fig.3 The curves of (a) corrosion rate of carbon steel vs. different anode and cathode area ratio in sea water, (b) magnified image for $A_{Ti} : A_{steel} < 50$

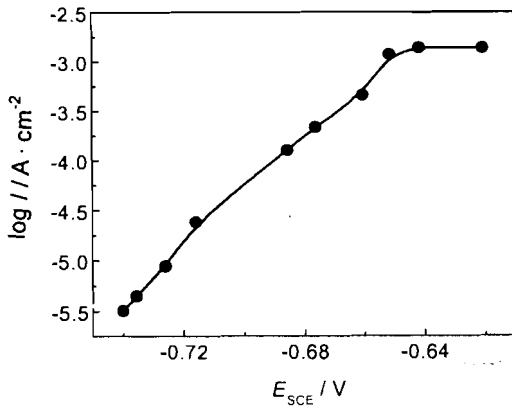


Fig. 4 The dynamic polarization curve of carbon steel in sea water

不断增大,但在阴/阳极面积比值较小范围内失重速率的增大与面积比成线性关系;当面积比 > 500 时,阳极的失重速率的变化趋势有所变缓,这与大阴极对小阳极产生的极化范围有关。由此可推断,阳极的腐蚀速率随着阴/阳极面积比的增大,将会有个极限值。

图 4 是不同面积比时根据 I_g 和 E_g 的变化值绘制的动态极化曲线。与图 1 的极化曲线相比,碳钢在两种不同极化方式下得到的极化曲线变化趋势非常相似;只是动态极化曲线电位较正的部分(即面积比趋向极大值时)极化曲线变得比较平缓,而在图 1 中,随着电位的正移,电流密度值虽然也有同样的变化趋势,但是在同样的电位范围内,却保持着较大的斜率。这是因为在电偶腐蚀过程中,当阴/阳极面积比较大时,阳极已经不能够对阴极进行均匀的极化了,而电位仍然是在碳钢的同一点上测得的,不能代表整个金属表面的电位变化。在稳态极化曲线测量过程中,由于辅助电极和工作电极面积都比较小,属均匀极化,所以不会存在这种问题。

3.3 碳钢/Ti/海军黄铜电偶对电偶腐蚀

碳钢/Ti/海军黄铜组成电偶对在海水中浸泡 10 d,碳钢的腐蚀速率为 $331.8 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,Ti 的腐蚀速率为 $0.216 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,海军黄铜的腐蚀速率为 $29.4 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

在碳钢/Ti/海军黄铜组成的电偶对中,Ti 和碳钢之间的 I_g 平均值为 $8.45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,海军黄铜和碳钢之间的 I_g 平均值是 $7.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。电流从 Ti 和海军黄铜流向碳钢,因此碳钢是这个电偶系统的阳极。

Ti 在海水中的自然腐蚀速率为 $0.312 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,但和碳钢以及海军黄铜组成电偶对后,腐蚀速率减小到 $0.216 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这表明 Ti 受到了保护,是

这个电偶对的阴极。同样可知,海军黄铜也是这个电偶对的阴极。

4 结论

(1)电偶腐蚀过程中,阴/阳极面积比对 I_g 的影响较大,随着阴/阳极面积比的增加, I_g 增加,腐蚀速率增大。

(2)形成电偶对时,随着阴/阳极面积比的增大,由于极化不均匀,阳极的腐蚀速率存在一个极限值。

(3)海水中碳钢/Ti/海军黄铜三种金属组成的电偶对,Ti 和海军黄铜是阴极,受到保护;碳钢是阳极,腐蚀加速。

参考文献:

- [1] Peng Q, Yin Z A, Pan L. Study of galvanic corrosion of titanium/carbon steel and cathodic protection[J]. Corros. Prot. Chem. Ind., 1994, 22(3): 7-9
(彭乔,殷正安,攀雷. 钛/碳钢电偶腐蚀和阴极保护研究[J]. 化工腐蚀与防护, 1994, 22(3): 7-9)
- [2] El-Dahshan M E, Shams A A, El-Din, et al. Galvanic corrosion in the systems titanium/316L stainless steel/Al brass in Arabian Gulf water[J]. Desalination, 2002, 142(2): 161-169
- [3] Kolman D G, Scully J R. An assessment of the crack tip potential of β -titanium alloys during hydrogen environmentally assisted crack propagation based on crack tip and passive surface electrochemical measurements[J]. Corros. Sci., 2000, 42(11): 1863-1879
- [4] Blackwood D J, Chooi S K M. Stability of protective oxide films formed on a porous titanium[J]. Corros. Sci., 2002, 44(3): 395-405
- [5] Chiu S Y, Wang Y L, Liu C P, et al. The application of electrochemical metrologies for investigating chemical mechanical polishing of Al with a Ti barrier layer[J]. Mater. Chem. Phys., 2003, 82(2): 444-451
- [6] Cramer S D, Covino B S Jr, Bullard S J, et al. Corrosion prevention and remediation strategies for reinforced concrete coastal bridges[J]. Cement & Concrete Composites, 2002, 24(1): 101-117
- [7] Batis G, Routoulas A, Rakanta E. Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(1): 109-115
- [8] Liu J H, Wu H, Li S M, et al. Galvanic corrosion behavior between titanium alloy and high-strength alloys[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2003, 29(2): 124-127
(刘建华,吴昊,李松梅等. 高强合金与钛合金的电偶腐蚀行为[J]. 北京航空航天大学学报, 2003, 29(2): 124-127)
- [9] Yang S W, Xi H Z, Xie F Z, et al. Study of naval vessel galvanic corrosion[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2000, 21(6): 34-38
(杨世伟,席慧智,谢辅洲等. 舰船材料的电偶腐蚀研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2000, 21(6): 34-38)
- [10] Li S Y, Chen W. Galvanic coupling behavior on carbon steel/red copper in NaCl media[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2000, 12

- (5):300-302
(李淑英, 陈玮. 碳钢/紫铜在 NaCl 介质中的电偶腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 12(5):300-302)
- [11]Zhan G S, Yao C L. Galvanic corrosion behavior of the alloys used for sacrificial anode in seawater[J]. Mater. Prot., 1999, 32(2):31-33
(战广深, 姚春玲. 牺牲阳极合金在海水中的接触腐蚀行为[J]. 材料保护, 1999, 32(2):31-33)
- [12]Song G L, Birgir J, Sarath H, et al. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc[J]. Corros. Sci., 2004, 46(4):955-977
- [13]Huang G Q, Yu C J, Li L S. Study on galvanic corrosion of steel couples in seawater[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2001, 21(1):46-53
(黄桂桥, 郁春娟, 李兰生. 海水中碳钢的电偶腐蚀研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(1):46-53)
- [14]Deng S Z, Gu G S, Zhou L Q, et al. Electrochemical corrosion behavior of Ti plate in different media[J]. Journal of Naval Academy of Engineering, 1999, 87(2):57-60
(邓淑珍, 顾桂松, 周立清等. 钛在各种介质中的电化学反应的研究[J]. 海军工程学院学报, 1999, 87(2):57-60)

GALVANIC CORROSION OF CARBON STEEL/TITANIUM AND CARBON STEEL/TITANIUM/NAVEL BRASS IN SEAWATER

DU Min, GUO Qingkun, ZHOU Chuanjing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Qingdao, 266003)

Abstract: The natural corrosion potential, corrosion rate and steady-state polarization curves of Q235B carbon steel, TA2 titanium and navel brass in seawater were measured. The galvanic current, galvanic potential and galvanic corrosion rate of anode and cathode of couple with different area ratio, at different temperature and different velocity of seawater were measured. According to the data of the couple with different area ratio, a dynamic polarization curve of Q235B carbon steel was obtained. The galvanic corrosion characters of Q235B carbon steel / TA2 titanium and Q235B carbon steel/TA2 titanium/navel brass in seawater were investigated. The results showed that corrosion rate of anode increased with increasing of area ratio of cathode/anode, temperature and velocity of seawater. But there was a limited area ratio. The corrosion rate of anode did not increase when area ratio of cathode/anode was larger than the limit. When the galvanic couple consists of the three metals, navel brass was cathode in the system and was protected by carbon steel.

Key words: galvanic corrosion, seawater, carbon steel, titanium, navel brass