

金属材料在天然河水中的腐蚀电位研究

丁国清^{1,2}, 杨朝晖^{1,2}, 黄桂桥^{1,2}, 杨海洋^{1,2}, 刘凯吉^{1,2}

(1.青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071;

2.钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 目的 弄清金属材料在天然河水中的腐蚀电位变化规律, 获得它们的腐蚀电位序。方法 利用自行研制的多通道电位自动采集装置, 测试金属材料在武汉长江水中的腐蚀电位。结果 获得了 24 种金属材料在天然河水中的腐蚀电位-时间曲线及腐蚀电位序图谱。结论 金属材料在天然河水中初期腐蚀电位变化较快, 同种类金属腐蚀电位变化规律基本相同, 不同种类的金属材料腐蚀电位变化规律不同; 金属材料在天然河水中的稳定腐蚀电位从低到高大致为镁阳极、纯锌、铝合金、铸铁、碳钢、低合金钢、铜合金和不锈钢。

关键词: 黑色金属; 天然河水; 腐蚀电位

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.006

中图分类号: TJ04; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0031-05

Corrosion Potential of Metals in Natural River Water

DING Guo-qing^{1,2}, YANG Zhao-hui^{1,2}, HUANG Gui-qiao^{1,2}, YANG Hai-yang^{1,2}, LIU Kai-ji^{1,2}

(1.Qingdao NCS Testing & Protection Technology Co., Ltd., Qingdao 266071, China;

2.Qingdao Marine Corrosion Research Institute, Central Research of Iron and Steel, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To analyze change rules of corrosion potential in natural water and obtain their galvanic series.

Methods The corrosion potential of metals in the Yangtze River of Wuhan section was measured by multi-channel potential data acquisition device which was developed by ourselves. **Results** The potential-time curves and galvanic series graph for corrosion of 24 metals in natural river water were obtained. **Conclusion** The corrosion potential of metals in natural water changes quickly in the preliminary stage. The corrosion potential change rules of the same kind of metals are basically the same. The corrosion potential change rules of different kind of metals are different. The stable corrosion potential series of metals in natural river water (from bottom to top) is magnesium anode, pure zinc, aluminium alloy, iron casting, carbon and low alloy steel, copper alloy, stainless steel.

KEY WORDS: ferrous metal; natural river water; corrosion potential

金属在介质中的腐蚀电位是金属腐蚀与防护的最基本参数之一。测量金属在介质中的腐蚀电位, 尤其是腐蚀电位-时间曲线, 对研究金属的腐蚀行为、分析其腐蚀过程以及金属结构物的防腐蚀设计等都具有重要的意义。金属在天然海水中的腐蚀电位测量和研究的文献较多^[1-7], 对模拟海水介质腐蚀电位

研究也有报道^[8-9]。如 1989 年 9 月, 我国研究人员同时在青岛、舟山、厦门和榆林四个海水腐蚀试验站进行了 62 种金属材料(包括碳钢、低合金钢、不锈钢、镍基合金、铝合金、铜合金、钛合金纯镁、纯锌)180 天的海水腐蚀电位测量。获得了它们在天然海水中浸泡 180 天的腐蚀电位数据和腐蚀电位-时

收稿日期: 2016-12-01; 修订日期: 2016-12-23

基金项目: 国家科技基础条件平台专题项目(2005DKA10400-13Z1)

作者简介: 丁国清(1981—), 男, 山东青岛人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

间曲线,得到了它们在海水中的电偶序,总结了金属材料在海水中的腐蚀电位特性,分析了它们在海水中的腐蚀电位与耐蚀性的关系。与在海水中相比,在淡水中腐蚀电位测量和研究的文献较少,日本研究者 Y.Matsukawa 等^[10]报道了 17 种常用金属在静止和流动自来水中的腐蚀电位,并总结了它们在自来水中的腐蚀电位随时间变化的特征和类型。目前还没有关于多种金属材料在我国天然河水中腐蚀电位系统测量研究的报道。

文中利用自行研制的多通道电位自动采集装置,测试了 24 种常用金属材料在天然河水中的腐蚀电位,获得了这些材料在天然河水中的腐蚀电位-时间曲线,分析了浸泡初期的腐蚀电位变化规律及其原因,给出了金属材料在天然河水中的电位序。

1 试验

1.1 电极制作

试验材料包括镁阳极 AZ31、纯锌、铝合金(2 种)、铸铁(2 种)、碳钢低合金钢(9 种)、铜合金(5 种)、不锈钢(4 种)等共 24 种材料。其中,纯锌中锌的质量分数为 99.99%,T2 中铜的质量分数为 99.98%,铸铁、碳钢、低合金钢、不锈钢的化学成分见表 1,其他材料的化学成分见表 2。铝合金、不锈钢为出厂态表面,其他材料均为机加工表面,粗糙度为 3.2 μm ,试样尺寸为 70 mm $\times$ 25 mm $\times$ (2~6) mm,平行试样 3 片,每片试样一端焊接导线,并利用环氧树脂将其封装在塑料框内,24 片(8 种材料)为 1 组电极,共 3 组,参比电极为 Ag/AgCl 电极。

表 1 试验钢的化学成分 %

材料牌号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	其他
Q235	0.16	0.10	0.32	0.024	0.009	0.04	0.01	Cu:0.05;Al:0.02
Q345B	0.17	0.22	0.88	0.018	0.005	—	—	Al:0.02
D36	0.07	0.14	1.22	0.012	0.003	—	—	Nb:0.015;Ti:0.018
Q450NQR1	0.07	0.33	1.04	0.017	0.008	0.62	0.13	Cu:0.26;Nb:0.015;Ti:0.02
X70	0.07	0.18	1.54	0.013	0.003	0.21	—	Mo:0.057;Nb:0.063; Ti:0.018 Al:0.04;
X80	0.04	0.30	1.79	0.013	0.001	0.02	—	—
HT200	4.13	1.60	1.01	0.092	0.045	—	—	—
QT500	3.95	1.62	0.16	0.072	0.014	—	—	—
纯净Q235	0.04	0.18	0.35	0.008	0.003	—	—	Al:0.03
超细晶钢	0.09	0.21	0.40	0.013	0.016	—	—	V:0.067;Nb:0.048;Ti:0.017
微合金化钢	0.06	0.22	1.18	0.008	0.005	—	—	V:0.049;Nb:0.035;Ti:0.014
430	0.04	0.31	0.24	0.015	0.001	16.25	0.066	—
444	0.01	0.22	0.06	0.013	0.001	17.82	0.100	Mo:1.88; Nb:0.21;Ti:0.16
304	0.049	0.3	0.92	0.028	0.003	18.19	8.27	Mo:0.20; V:0.04
316L	0.022	0.69	0.97	0.028	0.003	16.28	10.03	Mo:2.16

注:余量为 Fe。

表 2 试验其他材料的化学成分 %

材料牌号	Cu	Al	Mg	Zn	Si	Fe	Mn	其他
Al青铜	余量	8.89	—	—	—	0.04	1.84	—
H68	余量	—	—	31.34	—	0.01	—	Pb:0.011
B10	余量	—	0.90	0.007	0.075	1.65	0.60	Ni:10.25
HA177-2	余量	1.98	—	21.53	—	0.02	—	P:0.02
1100	0.011	余量	—	0.007	0.063	0.29	0.14	—
6082	0.060	余量	0.92	0.021	1.06	0.18	0.46	—
AZ31	余量	4.93	—	—	0.016	—	0.20	—

1.2 电位测试

试验地点设在武汉长江水试验站,其位置为北纬 30°38',东经 114°04'。将电极组固定于武行长江水站

的试验浮筏上,试样位于水下约 0.5 m 处。电位测试导线与多通道电位测试装置连接后,立即开始腐蚀电位的测量。测试频率为 1 次/h,测试时间大于 60 d,以腐蚀电位基本稳定为准。试验期间试验地点的环境

因素见表 3。

表 3 试验期间和试验点环境因素

时间	水温/℃	Cl ⁻ 质量 浓度/ (mg·L ⁻¹)	pH	溶解氧质 量浓度/ (mg·L ⁻¹)
2014.10—2015.1	7.1~21.8	12.7	7.6	7.5~11.5

注：Cl⁻质量浓度和 pH 为试验期间平均值。

1.3 数据处理

以三个平行样的腐蚀电位平均值作为材料的腐蚀电位，绘出腐蚀电位-时间曲线。浸泡开始时的腐蚀电位作为初始电位，以电位趋于相对稳定的时间作为电位稳定所需时间，把开始稳定后电位变化作为电位稳定范围。

2 结果与讨论

2.1 铸铁、碳钢和低合金钢

铸铁、碳钢和低合金钢的时间电位曲线见图 1。刚入水时，铸铁、碳钢和低合金钢的电位较正，因材料不同，初始电位差异较大，如 Q235 和 QT500 的初始电位相差达 250 mV。随着浸泡时间的延长，其腐蚀电位由正变负，所有材料不到 10 d 均达到最负电位，最负电位为 -680~-800 mV，而后电位由负变正至稳定电位值。这些材料在淡水中的腐蚀电位变化规律与在海水中大致相同，经历了“减小—增大—稳定”的变化过程。其原因是，刚入水时，由于钢的表面覆盖有一层氧化膜，电位较正；浸入水中，钢表面的氧化膜很快破坏，出现腐蚀点，导致电位迅速负移。随着腐蚀点的扩展，腐蚀面积由小变大，电位继续正变负。随着浸泡时间继续延长，生成的锈层附着在钢的表面，阳极反应受到阻滞，电位正移。当表面形成比较稳定的锈层后，电位开始趋于稳定。

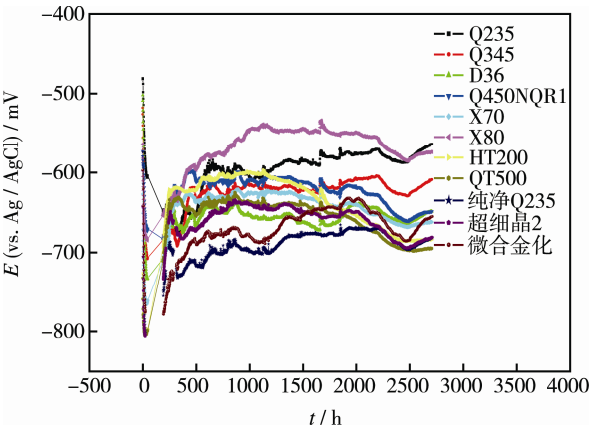


图 1 铸铁、碳钢和低合金钢在武汉长江水中的时间-电位曲线

与在海水中腐蚀电位变化规律不同的是：这些材料在天然河水中达到稳定电位的时间较长，稳定时间约 40 d；这些材料在天然河水中的稳定电位波动范围较宽，如铸铁材料的稳定电位波动达 100 mV。究其原因，相较于海水，这些材料在淡水中达到稳定腐蚀的过程较慢，因此腐蚀电位达到稳定状态的时间较长。此外，长江水一直处于流动状态，河水温度、pH、溶解氧等参数在整个试验期间发生较大变化，因此造成材料的稳定腐蚀电位也发生很大变化，甚至出现钢铁材料的腐蚀电位逆转（电位-时间曲线交叉）现象。

2.2 不锈钢

在武汉长江水中 4 种不锈钢的腐蚀电位-时间曲线见图 2。结果表明，试验的 4 种不锈钢的腐蚀电位时间曲线基本重合，即随着浸泡时间的延长，腐蚀电位变正，大约 30 d 左右电位达到稳定电位，稳定电位范围在 200~300 mV 之间。文献[11—12]报道了不锈钢在天然海水中会发生电位正移，并认为电位正移是由于微生物膜附着在不锈钢表面造成的。文中研究也表明，不锈钢在长江水中也存在电位正移现象，其原因可能与不锈钢在天然海水中电位正移的原因相同。

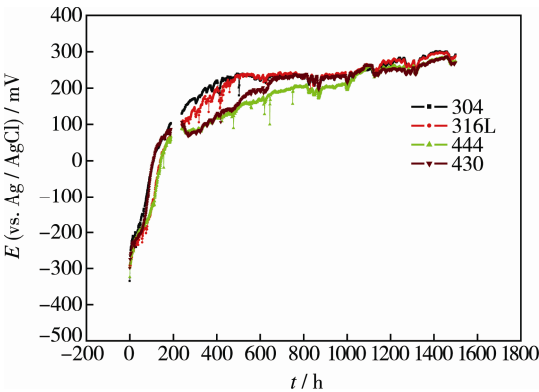


图 1 几种不锈钢在武汉长江水的时间-电位曲线

此外，不锈钢在天然河水中腐蚀电位在变正的过程中无明显负向波动点（活化点）。虽然不锈钢表面附着了较多的宏观贝壳生物，存在发生缝隙腐蚀的可能，但是不锈钢在长江水中并未出现活化态电位，究其原因，不锈钢在淡水中的耐蚀性能良好^[13]，由于淡水中的氯离子浓度较小，不锈钢表面的钝化膜在短时间内难以遭到破坏，处于钝化状态。实际上，试验进行的四种不锈钢的耐蚀性是有一定差异的，而这几种不锈钢在河水中的腐蚀电位变化规律及稳定电位大小却基本相同，这也表明不锈钢的腐蚀电位实际反映的是其表面腐蚀的变化过程。

2.3 铝合金、纯锌和镁阳极

铝合金、纯锌和镁阳极在武汉长江水的时间-电位曲线如图 3 所示。两种铝合金在武汉长江水中的腐

蚀电位先负移后正移,其原因应与微生物膜和氧化膜共同作用有关。大约 20 d 后,电位逐渐趋于稳定,但稳定电位仍存在一定波动,其中,1100 的稳定电位小于 6082。

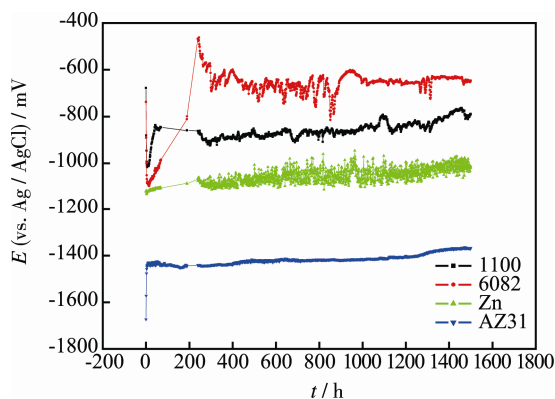


图3 铝合金、纯锌和镁阳极在武汉长江水的时间-电位曲线

纯锌在武汉长江水中的电位-时间曲线表明,其在武汉长江水中虽然较快达到稳定电位,电位稳定时间小于 7 h,但稳定电位范围较宽,且纯锌在武汉长江水中的稳定电位一直处于振动状态。究其原因,纯锌在淡水中以点蚀为主,并受到微生物膜、水流冲刷等多因素作用,腐蚀界面始终处于不稳定状态。因此,高纯锌虽然在海水中可作为参比电极^[14],具有较高的稳定性,而在淡水中,高纯锌则不宜作为参比电极使用。

镁及其合金是电化学阴极保护过程中常用的一种牺牲阳极材料,由于其对钢铁材料具有较高的驱动电压,适用于高电阻的土壤和淡水中金属构件的保护,用在低电阻的海水中容易发生过保护^[15]。AZ31 在武汉长江水中的腐蚀电位-时间曲线表明,AZ31 浸没于武汉长江水中快速活化,7 h 以内达到稳定电位,稳定电位波动很小。

2.4 铜合金

5 种铜合金的腐蚀电位-时间曲线见图 4。铜合金约 20 d,稳定电位范围为 $-230 \sim -120$ mV。铜合金

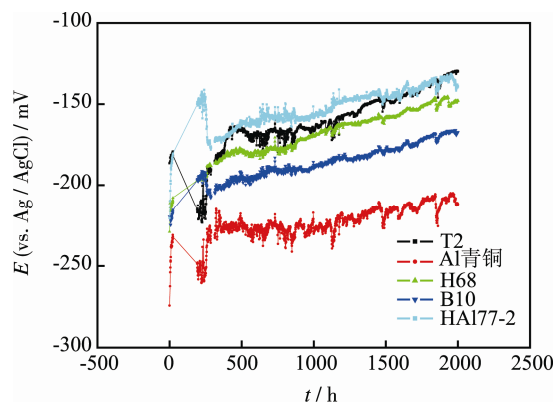


图4 几种铜合金在武汉长江水的时间-电位曲线

在武汉长江水中较快达到稳定电位,稳定电位时间大在武汉长江水中稳定电位未呈现振动和大幅波动现象,原因是铜合金在淡水中耐蚀性良好,且腐蚀均匀,表面较为稳定^[16]。

2.5 腐蚀电位序

以稳定腐蚀电位,金属材料在武汉长江水中的腐蚀电位序(正负顺序)见图 5,给出了各金属材料的稳定电位范围。结果表明,不同种类金属材料在武汉长江水中的腐蚀电位从低到高大致为:镁合金、纯锌、铝合金、铸铁、碳钢、低合金钢、铜合金和不锈钢。该顺序与在海水中基本相同。

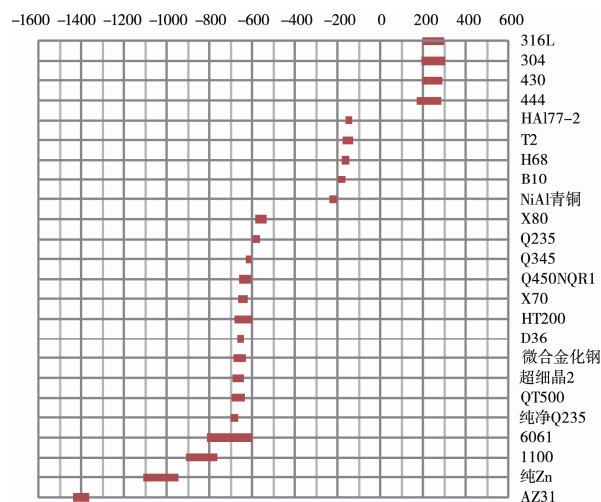


图5 金属材料在武汉长江水中的稳定腐蚀电位序

从稳定电位范围看,纯锌、铝合金稳定电位范围较宽,约 200 mV,而其他金属材料的稳定电位范围较窄,通常不超过 100 mV。不锈钢、铜合金在武汉长江水中腐蚀电位明显大于试验的其他金属材料,排在电位序列顶端,与其他金属材料电接触时会产生较大的电位差,加速其他金属材料的腐蚀。

3 结论

1) 铸铁、碳钢和低合金钢的腐蚀电位随时间先减小后增大至稳定电位,稳定电位范围较宽;不锈钢随时间迅速正移至稳定电位,仅存在钝化态稳定电位;铝合金的腐蚀电位先减小后增大,稳定电位范围宽;铜合金腐蚀电位随时间延长而增大,稳定电位波动小;纯锌较快达到稳定电位,但稳定电位处于振动状态,稳定电位范围宽;镁阳极腐蚀电位随时间迅速正移至稳定电位,稳定电位波动小。

2) 金属材料在天然河水中的腐蚀电位从负到正大致为:镁阳极、纯锌、铝合金、铸铁、碳钢、低合金钢、铜合金和不锈钢。

致谢:文中的数据得到了武汉材料保护研究所的大力支持。

参考文献:

- [1] 刘大扬, 魏开金. 金属在南海海域腐蚀电位研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(6): 330—334.
- [2] 黄桂桥. 金属在海水中的腐蚀电位研究[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(1): 8—11.
- [3] 黄桂桥, 金威贤, 侯文泰. 不锈钢在海水中的耐蚀性与腐蚀电位的关系[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 35—40.
- [4] 黄桂桥. 铝合金在海水中的耐蚀性与腐蚀电位的关系[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 150—154.
- [5] 张彦军, 韩文礼, 张贻刚, 等. 海洋平台桩腿防腐层修复三层包覆防护结构研究与应用[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 123—128.
- [6] 李民强, 郑震生, 董亮, 等. 海洋平台导管架外加电流阴极保护设计数值模拟[J]. 表面技术, 2016, 45(7): 109—114.
- [7] 杜建强, 杜敏. 不锈钢在海水中阴极保护研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 26—32.
- [8] 赵丹, 徐旭仲, 徐博. Ni-Zn-P 合金镀层在人工模拟海水中腐蚀行为的研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 169—174.
- [9] 胡建朋, 刘智勇, 胡山山, 等. 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 9—14.
- [10] MATSUKAWA Y, CHUTA H, MIYASHITA M, et al. Galvanic Series of Metals Conventionally Used in Tap Water with and without Flow and Its Comparison to That in Seawater[J]. Corrosion, 2011, 67(12): 1389—1395.
- [11] 刘彬, 段继周, 侯保荣. 天然海水中微生物膜对 316L 不锈钢腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 48—53.
- [12] MALLICA A, SCOTT V. Mechanism and Prevention of Biofilm on Stainless Steel Corrosion[M]. London: No. 19 Institute of Materials, 1996: 23—43.
- [13] 黄桂桥, 杨朝晖, 周学杰, 等. 钢铁材料在武汉长江中的现场腐蚀试验结果[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 675—677.
- [14] 王增娣, 闫永贵, 马力, 等. 高纯锌参比电极电位稳定性研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(9): 21—24.
- [15] 李异, 李建三, 郝小军. 镁合金牺牲阳极研究[J]. 化工腐蚀与防护, 1997(4): 13—16.
- [16] 赵月红, 林乐耘, 崔大为. 铝合金和铜合金在我国东西部水系统中暴露 1 年的腐蚀规律[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 335—339.