

钛合金在海水中电偶腐蚀性能研究*

朱相荣 邹中坚 陈振进 朱霞

(青岛海洋腐蚀研究所)

提要 本文研究了几种典型国产钛合金在天然海水和 80℃ 热海水中与铜合金、不锈钢以及不同钛合金之间(在表面积相同条件下)相互接触时的电偶腐蚀行为。结果表明,不同钛合金之间可以匹配使用;钛合金与铜合金或不锈钢接触时能加速后者的腐蚀,但在面积比不大的情况下这种加速作用不大。

为弄清国产钛合金在常温海水和高温海水中的电偶腐蚀行为和电化学行为,我们对宝鸡稀有金属加工研究所研制的钛合金进行了试验研究,为它在舰船、海洋工程、制盐业、海水淡化以及海滨电厂等领域的使用提供参考。

一、试验材料及方法

1. 试样 试验用钛及其合金为 TA2, TA5, TC4, Ti-12 和 BT14。对比用材料为 1Cr18Ni9Ti, Cr18Ni12Mo2Ti(316S), Cr13 不锈钢和 B30 铜镍合金(不同试验选用部分对比材料),取 3 个平行样做试验,试样规格为 100 × 50 × 2mm。钛合金的化学成分见表 1。

2. 试验条件及方法 (1)在青岛海洋腐蚀所的海水试验平台中以全浸挂片方式进行挂片试验,电偶腐蚀试验时在两试片间(面积比为 1:1)用导线连结并在连结处封以环氧树脂。青岛天然海水的主要成分见表 2。(2)在水封的海水

表1 钛合金的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of titanium alloys

| 合金牌号 | 化学成分组 |
|-------|----------------|
| TA2 | 工业纯钛 |
| TA5 | Ti-4Al-0.0058 |
| TC4 | Ti-6Al-4V |
| Ti-12 | Ti-0.3Mo-0.8Ni |
| BT14 | Ti-4Al-3Mo-1V |

表2 小麦岛地区海水主要成分

Tab. 2 Chemical composition of seawater in Xiaomai Island, Qingdao

| 盐度 ‰ | 氯度 ‰ | Ca ⁺⁺ g/L | Mg ⁺⁺ g/L | SO ₄ ²⁻ g/L | 含氧量 ml/L | pH |
|---------|---------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------|------|
| 31.80 | 17.60 | 0.359 | 0.559 | 2.30 | 5.00 | 8.10 |

加热槽中进行热海水(恒温80℃)腐蚀试验,一次试验中(45天)每2天换1/3新鲜海水,试样也采用全浸挂片方式,槽中热海水要素分析值为:

O₂ 含量 1.3ml/L, 2.12ml/L, 平均 1.71 ml/L;

盐度 42.81‰, 39.02‰, 40.65‰, 平均 40.5‰;

pH 7.68, 7.8, 8.46, 平均 7.98。

(3) 电化学测试时,海水恒温 30℃, 不除氧, 搅拌。用 GH-1 恒电位仪测试恒电位极化曲线, 自动电位扫描速率为 20mV/min。用零阻电偶腐蚀仪测定电偶电流和开路电位。参比电极: 饱和甘汞电极 (SCE) 和海水氯化银电极 (Ag/AgCl)。

二、试验结果

1. 钛合金在海水中的极化曲线测试结果及分析

* 本所周玲玲工程师承担海水水质分析, 宝鸡稀有金属加工所蔡学章工程师提供试验用材, 在此致以感谢。

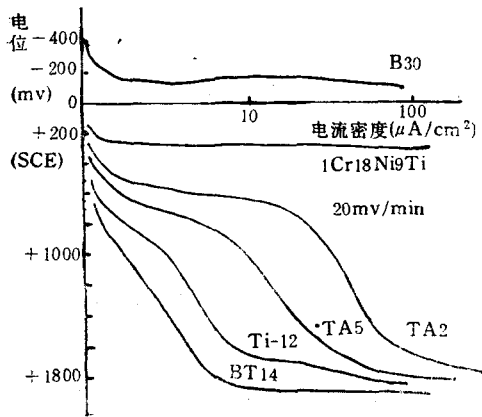


图1 天然海水中钛合金及对比样的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curves of natural seawater

钛合金及对比样在搅拌充气的海水中的阳极极化曲线见图1。

由图1可见, B30曲线平坦, 阳极过程阻力不大。1Cr18Ni9Ti不锈钢在+240mV被击穿, 开始小孔腐蚀。几种钛合金都有复杂的阳极极化曲线, 极化至200mV以上电流才到达 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在相当大的阳极极化电位范围内, 电流增加很少, 极化到+1800mV以上电流才开始增加, 这时水已分解, 也未观察到钝化膜“击穿”现象。据报道, 在常温海水中钛的击穿电位将在+9V以上。各合金的阴极极化曲线见图2。钛合金均有较大的氧还原超电势, 即氧在B30上还原要比在钛合金上容易得多。由此表

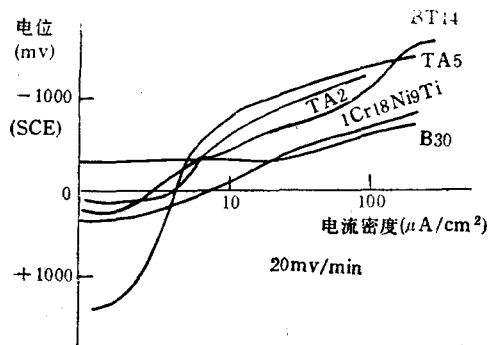


图2 天然海水中阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of natural seawater

明, 钛不能成为有效的阴极, 当它与别的金属接触时, 后者的腐蚀速度尽管有所增加, 但也不会太大, 当然还得看阴阳极面积比。

2. 钛合金在实海中电偶腐蚀性能的测试结果

在研究钛合金的电偶腐蚀性能前, 首先从热力学角度, 分析它们在天然海水中的自腐蚀电位—时间曲线(图3)。由图3可见, 钛材的电位在20天内均随时间迅速向正移动, 其幅度达200—300mV。Gillber^[8]和Hefny^[9]认为钛材电位正移, 具有优异耐蚀能力, 这是由于其表面生成致密稳定而对机械损伤有极强的自愈能力的TiO₂钝化膜的缘故。另外, 从钛的电位—pH图和前人的工作^[10]得知, 当pH>2时, 钛在氧化物介质中不出现活化区, 与pH呈中性偏碱的天然海水相吻合。而铜合金和不锈钢在实海中长期的自腐电位值均比钛材负, 而且不锈钢的自腐电位变化较大, 这是由于不锈钢上钝化膜受氯离子的破坏和修复造成的, 经100d后自腐蚀穿孔。一般地说, 自腐电位愈正, 愈显现得象贵金属, 耐蚀性好些, 但主要还看它们的极化性能如何(如图1), 不锈钢开始

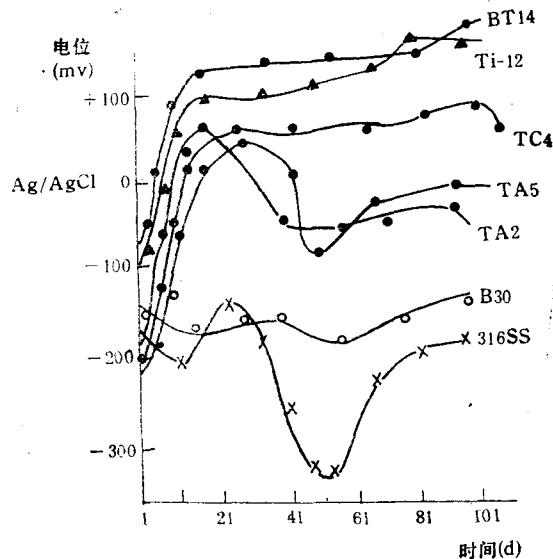


图3 天然海水中自腐电位—时间曲线

Fig. 3 Natural corrosion potential—time curves of natural seawater

表 3 各偶对的电化学测量结果和年腐蚀率

Tab. 3 Results of electrochemical tests and yearly corrosion rates of galvanic couples

| 偶对 1/2 | 参 数 | 开路电位 1 (mV) | 开路电位 2 (mV) | 电偶电流 (μ A) | 腐蚀率 1 (mm/a) | 腐蚀率 2 (mm/a) | 备 注 |
|------------|-----|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|
| TA2/TC4 | | 131.4 | 21.7 | 1.9 | 0.000 | 0.000 | |
| TA2/BT14 | | 76.8 | 81.5 | 0.2 | 0.000 | 0.000 | |
| Ti-12/TA5 | | -24.8 | 11.9 | 1.3 | 0.000 | 0.000 | |
| Ti-12/BT14 | | 66.4 | 30.8 | 2.5 | 0.000 | 0.000 | |
| TC4/BT14 | | 37.5 | 36.5 | 0.8 | 0.000 | 0.000 | |
| TA2/B30 | | 100.2 | -130.5 | 113.7 | 0.000 | 0.033 | |
| TC4/B30 | | 92.0 | -98.5 | 92.0 | 0.000 | 0.026 | |
| TA5/SS | | -10.1 | -43.5 | 2.6 | 0.000 | 0.086 | 穿孔 |
| BT14/SS | | -36.1 | -80.0 | 5.0 | 0.000 | 0.099 | 穿孔 |

时自腐电位 (+160 mV) 比 TA2 自腐电位 (+100mV) 正一些, 但极化至 +240mV 不锈钢被击穿, 产生孔蚀, 而 TA2 等钛材直至 1800 mV 不产生孔蚀。

钛及其合金与其他材料在天然海水中组成电偶, 100d 的平均测试结果如表 3 所示。开路电位和电偶电流是表征两种材料在接触时电偶腐蚀行为的电化学测量参数 (所谓开路电位, 是指将两种材料的偶合电路暂时断开, 用参比电极分别对每种材料测出的电极电位)。断路后, 因各种偶合体系不同而使电位达到基本稳定的时间不同, 一般需 1—20min。从表 3 可知, 钛合金之间的偶对不产生电偶腐蚀, 而在钛合金与 B30 或 1Cr18Ni9Ti 的偶对中能加速铜合金和不锈钢的腐蚀, 但在我们试验中这种电偶效应的加速作用并不大, 因为在做电偶腐蚀之同时, 分别测得对比样 B30, 铜合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在实海中经 100 天试验的自腐蚀平均年腐蚀率为 0.18mm/a 和 0.08mm/a, 当钛材与 B30 或 1Cr18Ni9Ti 偶合的面积比加大时, 电偶效应会加大, Laque 早年的工作已表明了这一观点。

三、钛合金在热海水中电偶腐蚀行为分析

钛合金及对比样在恒温 80℃、平静热海水

中, 45 天内所测平均自腐蚀电位如表 4 所示。在热海水中测得的电位值较在天然海水中的负, 原因是海水温度升高含氧量减少, 实海中尚有海流的影响。

现仅以 TA5/B30 和 TA5/316SS 两种偶对为例来分析它们在 80℃ 热海水中电偶腐蚀的行为。图 4、5 示出这两种偶对的电偶腐蚀曲线。无论从开路电位随时间的变化曲线看还是从电偶电流变化曲线看, 都可得出这样的结论: 在这种非敞开体系海水中对于铜合金和不锈钢来说, 有钛材的接触并不会明显加大它们的腐蚀。因为尽管有一定的开路电位差, 而偶对的电偶腐蚀电流随时间的变化不大, 其数值也很小。

表 4 在 80℃ 热海水中的平均自腐蚀电位
Tab. 4 Natural corrosion potential
of hot seawater (80℃)

| 合 金 | 电位 (mV)VS · Ag/AgCl |
|--------|---------------------|
| TA2 | -110 |
| TA5 | -120 |
| TC4 | -140 |
| B30 | -260 |
| Cr13SS | -410 |
| 碳钢 | -730 |

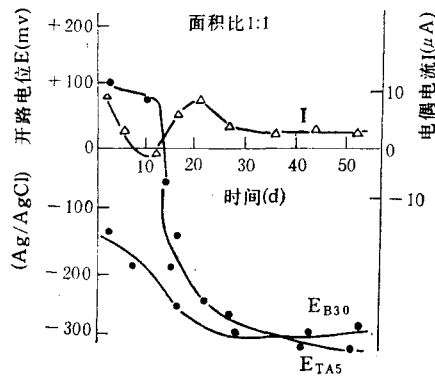


图4 TA5/B30电偶对在热海水中开路电位和电偶电流随时间的变化曲线(80°C)

Fig. 4 Variation curves of open-circuit potential and galvanic current with time for TA5/B30 galvanic couples (80°C)

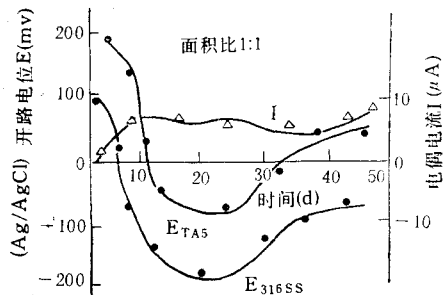


图5 TA5/316SS电偶对在热海水中开路电位和电偶电流随时间的变化曲线(80°C)

Fig. 5 Variation curves of open-circuit potential and galvanic current with time for TA5/316SS galvanic couples (80°C)

四、讨论

1. 关于常温天然海水中钛合金的电化学特性

从阴极极化曲线得知,钛合金的氧超电势高,因而在一般情况下不可能成为有效阴极。这一结果与 Touaurab 等人的结论一致。因而当钛合金与 B30, 1Cr18Ni9Ti 等耐蚀合金在面积相当时匹配使用,不会出现因电偶而激烈加

速后者的腐蚀,这从实测的电偶腐蚀率已得到证实。当然,随时间继续增加,可能会增加加速局部腐蚀的程度。

另外,由于钛合金在海水中的电位低于 $-700\text{mV}(\text{SCE})$ 就不会吸氧^[8],在我们所有的试验条件下,均高于此吸氧“临界”电位,故没有吸氧危险性。

2. 关于热海水中钛合金的电化学腐蚀特征

由于海水温度升高,含氧量减少,致使钛合金的自腐电位向负移。从耦合材料电偶电流的微小变化趋势得知,在 80°C 热海水条件下,当钛合金与 B30, 1Cr18Ni9Ti 等耐蚀合金接触时,若阴阳极面积比相当,则电偶作用不会加速这类合金的腐蚀,而且其腐蚀速度不比在实海中接触时的大。

总之,由于钛及其合金在海水中具有高的阴极超电势,它与其他金属接触时,阴极效应不大。在面积相当的条件与 B30 铜镍合金或 1Cr18Ni9Ti 不锈钢接触时,会加速其局部腐蚀但不甚剧烈。在海水中接触的各种钛合金之间不会产生电偶腐蚀,可以相互匹配使用。

参考文献

- [1] F. L. Laque, 1952. Engineering research and development laboratory symposia, Fort Belvoir, Virginia. p.55.
- [2] E. G. Bohlman and F. A. Posey, 1965. Symposium on water pesalination proceeding of the first Int. Washington. pp.306—325.
- [3] J. D. Jackson and W. K. Boyd, 1968. Application relating phenomena in titanium alloys. Philadelphia, pp. 218—226.
- [4] Tukumuta akira, 1967. *Corrosion* 23 (10):306—313.
- [5] D. Schlain and L. B. Kenahan, 1958. *Corrosion* 14(1):9—16.
- [6] Shiro sato, Kojinagata, 1980. Presetea 4th Inter. Conference on Ti. pp.397—405.
- [7] R. Gilleard, 1984. *IMI Titanium Ltd offshore* 44 (44):52.
- [8] M. M. Hefny, 1984. *Corrosion* 40(5): 245—249.
- [9] R. Nishimura and K. Kndo, 1982. *COMS Sci.* 22(1):637—645.

THE STUDY OF GALVANIC CORROSION OF TITANIUM ALLOYS IN SEAWATER

Zhu Xiangrong, Zou Zhongjian Chen Zhenjin and Zhu Xia
(*Marine Corrosion Institute, Qingdao*)

Abstract

Galvanic corrosion of titanium alloys was studied in natural and hot sea water in coupling with stainless steel copper-nickel alloy (made in China).

Cathodic polarization curves of several titanium alloys showed that titanium alloys have higher oxygen reduction super-potential. That is, oxygen is reduced much easier on titanium alloys than on stainless steels or on copper-nickel alloy. Open circuit potential-time curve and galvanic current-time curve of titanium alloy coupled with stainless steel or copper-nickel alloy in natural sea water and in hot sea water of 80°C, shows that the galvanic currents are little, which is consistent with the corrosion rate before and after coupling of the alloys. Therefore, contacting with B30 or 18-8ss will not accelerate the corrosion of the latter intensively.

Further study shows that there is no galvanic corrosion between the two titanium alloys themselves.