金属缝隙腐蚀的成因及实验验证

张皓玥[1]，王津梅[2]

（1.重庆育才成功学校，重庆 400050；2.西南技术工程研究所，重庆 400039）

摘 要：在制品和工程结构中，缝隙腐蚀是一种很普遍且隐蔽的局部腐蚀，其结果会导致构件强度降低，既降低服役寿命，也存在安全隐患。指出缝隙腐蚀发生的三个必要条件——制品或工程结构中有金属或合金、有缝隙的存在、缝隙内有腐蚀介质滞留，概述了缝隙腐蚀的特征及三个阶段。分析了缝隙腐蚀的影响因素，包括金属性质、环境因素（溶液中氧、氯离子浓度，温度，pH 值以及溶液的流速）和缝隙的几何形状。介绍了在实验室用三氯化铁溶液验证不锈钢及其合金的缝隙腐蚀敏感性的基本步骤，提出了在工程实际中如何预防缝隙腐蚀的基本思路。

关键词：金属；缝隙腐蚀；三氯化铁

中图分类号：TG172.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)02-0204-04

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.034

Cause of Metal Crevice Corrosion and Experiment Verification

ZHANG Hao-yue[1], *WANG Jin-mei*[2]

(1.Chongqing Yucai Chenggong School, Chongqing 400050, China;
2.Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: As a very common and concealed local corrosion in products and engineering structures, crevice corrosion will not only reduce service life and component strength, but also result in a security issue. Three essential conditions, presence of metal or alloy, existence of crevices and residue of corrosion medium in products and engineering structures, were necessary for crevice corrosion. The characteristics and three stages of crevice corro-sion were summarized. The influence factors of crevice corrosion, including metal properties, environmental fac-tors (dissolved oxygen, chlorine ion concentration, temperature, pH value and the velocity of the solution) and crevice geometry were analyzed. The essential steps of examining crevice corrosion sensitivity of stainless steel and alloy in laboratory with ferric chloride solution were introduced. The basic idea of crevice corrosion resistance was put forward in engineering practices.

KEY WORDS: metal; crevice corrosion; $FeCl_3$

金属及其构件与环境相互作用，导致性能发生演变，腐蚀是这种演变最常见的宏观表现。金属表面与其他金属或非金属表面形成狭缝或间隙，在狭缝内或近旁发生的局部腐蚀称为缝隙腐蚀[1]。缝隙腐蚀是一种很普遍的隐蔽的局部腐蚀，缝隙内腐蚀产物引起局部附加应力，其结果会导致构件强度降低，既降低服役寿命，也存在安全隐患[2]。在制品和工程结构中，缝隙往往不可避免地存在，研究缝隙腐蚀的成因及影响因素并进行有效的实（试）验验证，在设计和施工中才能有效预防缝隙腐蚀，具有十分重要的意义。

收稿日期：2016-11-09；修订日期：2017-01-08
Received：2016-11-09；**Revised**：2017-01-08
通讯作者：王津梅（1973—），女，高级工程师，主要研究方向为产品环境试验与评价。
Corresponding author：WANG Jin-mei(1973—), Female, Senior engineer, Research focus: environmental test and evaluate.

1　缝隙腐蚀的成因

缝隙腐蚀发生必须具备三个条件[3]：1）制品或工程结构中有金属或合金；2）有缝隙的存在；3）缝隙内有腐蚀介质滞留。

缝隙腐蚀表现出以下特征：1）不论金属与金属接触，还是金属与非金属（如橡胶、陶瓷、塑料等）接触，只要缝隙处于 25~100 μm 之间并且存在腐蚀介质，几乎所有的金属和合金都会发生缝隙腐蚀，自钝化能力较强的合金或金属，如不锈钢、铬轴承合金等对缝隙腐蚀的敏感性更高；2）几乎所有的腐蚀介质（包括淡水）都能引起金属的缝隙腐蚀，而酸性或含氯离子的溶液、强氧化剂最容易引起缝隙腐蚀；3）遭受缝隙腐蚀的金属表面既可表现为全面性腐蚀，也可表现为点蚀形态，耐蚀性好的金属材料缝隙腐蚀通常表现为点蚀，而耐蚀性差的金属材料缝隙腐蚀通常表现为全面腐蚀；4）缝隙腐蚀的孕育期因材料、缝隙结构和环境因素的不同而不同。

缝隙腐蚀一般包含三个阶段[4—6]——初期阶段、发展阶段、后期阶段。初期阶段为氧浓差电池，腐蚀发生在包括缝隙内部的整个金属表面上（见图 1）。腐蚀反应如下：

阳极溶解　$M \rightarrow M^{+}+e$

阴极还原　$O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^{-}$。

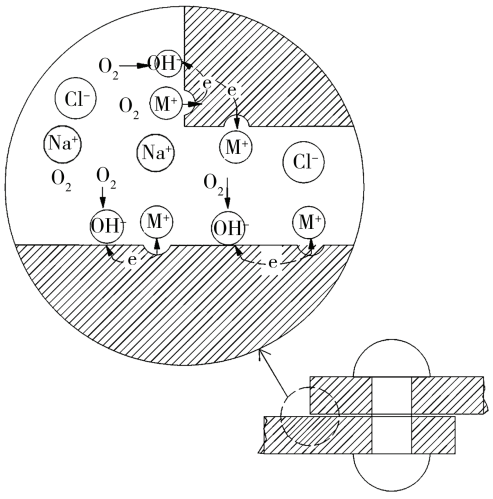


图 1　缝隙腐蚀初期

Fig.1 Initial stage of crevice corrosion

如碳钢在海水中的缝隙腐蚀刚开始时，在缝隙内、外均匀地进行。随着腐蚀的进行，因滞流关系，氧只能以扩散方式向缝内传递，使缝内氧供应不足，氧化还原反应很快便终止。而缝外的氧随时可以得到补充，氧化还原反应继续进行。缝内、外构成了宏观上的氧浓差电池，缝内为阳极，缝外为阴极：

缝内　$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+}+4e$

缝外　$O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^{-}$

后期阶段为闭塞电池的自催化效应，电池的大阴极-小阳极特征使缝隙腐蚀速率较大。阴、阳极分离，二次腐蚀产物在缝口逐步形成为闭塞电池。此时缝内金属阳离子便难以迁出缝外，使缝内 Fe^{2+}、Fe^{3+}产生积累和正电荷过剩，促进了缝外 Cl^{-}向缝内迁移。金属氯化物的水解使缝内介质酸化，加速了阳极的溶解。阳极的加速溶解又引起更多的 Cl^{-}迁入，氯化物的浓度又增加，氯化物的水解又使介质的酸性增强。这样，便形成一个自催化过程，使缝内金属的溶解速度加速进行下去。

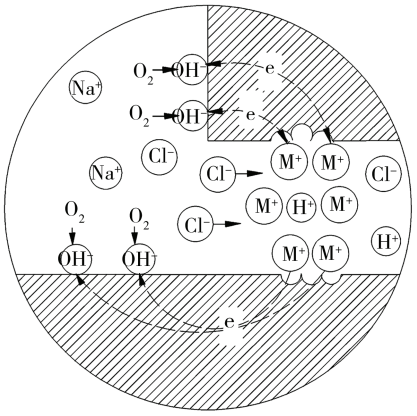


图 2　缝隙腐蚀后期

Fig.2 Later stage of crevice corrosion

2　影响缝隙腐蚀的主要因素

影响金属缝隙腐蚀的主要因素有金属的性质、环境因素（溶液中氧、氯离子浓度，温度，pH 值以及溶液的流速）和缝隙的几何形状[2—3]。

金属对缝隙腐蚀的敏感性视其自钝化能力的高低而定：自钝化能力强，敏感性高；自钝化能力弱，敏感性就低。例如 Cr、Ni、Mo、N 等在一定范围内增加含量，不锈钢的抗缝隙腐蚀能力增强，添加微量元素 Ce 也能明显改善不锈钢的抗缝隙腐蚀能力。

溶液中溶解的氧浓度增加，缝隙内的氧消耗殆尽，缝隙内外氧的浓度差加大，会成为缝隙腐蚀的推动力。溶液中氯离子浓度增加，使其向闭塞区迁移的速率发生变化，造成缝隙内氯离子浓度改变和 pH 值迅速降低，酸性加剧，腐蚀电流升高，则缝隙腐蚀加速。温度升高使传输过程及反应动力学加速，从而增大阳极反应速度，溶解氧浓度随温度升高而下降，缝隙腐蚀速度会下降，不锈钢的缝隙腐蚀存在临界温度 CCT（℃），与合金中的 Cr、Mo、N 含量有关[7—8]：

$$CCT = 3.2 \times w(\mathrm{Cr}) + 7.6 \times w(\mathrm{Mo}) + 10.5 \times w(\mathrm{N}) - 81.0 \quad (1)$$

由于钝化的金属对缝隙腐蚀更加敏感，当缝内的 pH 达到临界值时，钝化膜被破坏，缝隙腐蚀将加

剧。增加腐蚀溶液的流速，使输送到缝隙外部的金属表面上的氧量增加，缝隙腐蚀量也增加，但流速快则沉积物不易附着，可能减少缝隙腐蚀。

Rosenfeld 最早研究 2Cr13 不锈钢在 0.5 mol/L NaCl 溶液中浸泡 52 天的腐蚀速率、腐蚀深度与缝隙宽度的关系[7]，如图 3。从图中可以看出，缝隙宽度为 100~150 μm 时，缝隙腐蚀敏感性最高，缝隙腐蚀最严重；当缝隙宽度大于 250 μm 时，在 0.5 mol/L NaCl 溶液中几乎不发生缝隙腐蚀。

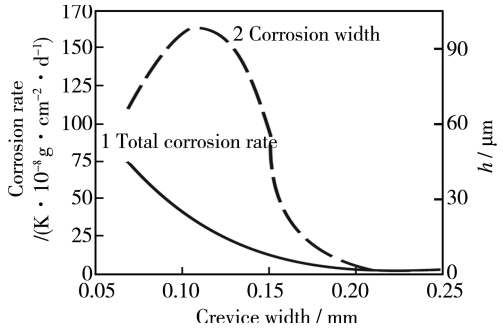


图 3　缝隙宽度对腐蚀速率和腐蚀深度的影响

Fig.3 Effect of crevice width on corrosion rate and corrosion depth

3　缝隙腐蚀的实验验证

缝隙腐蚀可以在服役的自然环境中进行试验，也可以设计形式多样的人造缝隙，采用多种腐蚀介质，以腐蚀质量或腐蚀深度评定试验结果，还可以某些电化学参数作为判据，来比较金属材料对缝隙腐蚀的相对敏感性。

利用三氯化铁溶液来研究不锈钢及其合金的缝隙腐蚀[8]，步骤如下：

1）试样尺寸推荐为 25 mm×50 mm，也可以采用其他尺寸，但每次实验时试样尺寸应该保持一致。试样有变形时应该通过机械或研磨予以消除，除非其是评价的一部分。用 A120 研磨纸对试样进行湿抛光，若进行干抛光，不能太快，以防过热。测量试样的尺寸，计算试样的暴露面积，记为 S 。用氧化镁膏清洁试样表面，用水清洗，在丙酮或甲醇中浸一下，吹干。用电子天平称取试样质量，精确到 0.001 g 以上，记为 m_0，放入干燥器中等待使用。

2）溶解 100 g 分析纯三氯化铁（$FeCl_3·6H_2O$）于 900 mL 去离子水中，配制成约 6%（质量分数）的 $FeCl_3$ 溶液，用玻璃网或过滤纸过滤掉不溶性颗粒。

3）加入 150 mL $FeCl_3$ 溶液到每一个烧杯中，用玻璃盖上烧杯口，放入恒温水浴中直到烧杯的内外温度达到平衡，建议温度为(22±2) ℃和(50±2) ℃。用 O 形环或胶带将四氟乙烯氟碳块固定在试样上，在操作中戴上塑料手套以防手接触试样表面。当试验溶液达到设定温度后，将试样放置于烧杯里的试样支架上，盖上烧杯口，重新将其放入恒温水浴中。合理的试验时间为 72 h，也可以根据实验的材料决定实验时间。每隔一段时间对试样进行检查，将溶液倒入干净的烧杯中，将试样从烧杯中取出，检查 O 形环或胶带与试样的四个接触点以及试样和四氟乙烯氟碳块接触面。如果需要继续实验，在试样干燥前应将溶液和试样重新放入烧杯，再重新放入恒温水浴中。实验完成后，取出试样，用水清洗，用尼龙毛刷清除腐蚀产物，在丙酮或甲醇中浸一下，吹干。如果清除困难，可以用超声波清洗。用电子天平称取试样质量，记为 m_1。

4）试验结束后，可以用照相机记录腐蚀宏观形貌，用低倍显微镜记录局部腐蚀形貌，用腐蚀坑深度测量仪测量腐蚀坑深度。用式（2）计算试样的腐蚀速率 v。

$$v = (m_0 - m_1) / (S \cdot t) \tag{2}$$

式中，m_0 为试验前的试样质量，g；m_1 为试验后的试样质量，g；S 为试样总表面积，m^2；t 为试验时间，h。通过腐蚀速率的对比，可以在实验室比较不锈钢及其相关合金耐缝隙腐蚀的程度及顺序，还可以研究合金成分、热处理工艺以及表面抛光对缝隙腐蚀的影响，为在特定环境下提高其耐缝隙腐蚀的能力提供参考。研究表明：在实验室用三氯化铁来研究不锈钢及合金的缝隙腐蚀与其在常温海水、强氧化剂、低 pH、含 Cl^-环境中的缝隙腐蚀有很好的相关性。

4　结语

搞清了金属及其合金缝隙腐蚀的危害，在实践中必须高度重视缝隙腐蚀的预防。通过缝隙腐蚀的成因及影响因素的分析，可以通过合理设计，尽量从源头杜绝易发生缝隙腐蚀的缝隙宽度，选择经过试验证明抗缝隙腐蚀能力强的材料[9,10]。当设计无法避免缝隙时，可以通过阴极保护、涂层或其他合理维护技术、降低沉积物的量等方法来有效预防缝隙腐蚀的发生。

参考文献

[1] GB/T 10123—2001，金属和合金的腐蚀 基本术语和定义[S].
GB/T 10123—2001, Basic Terminology and Definition of Corrosion of Metals and Alloy[S].

[2] 杜翠薇, 吴荫顺, 陈卓, 等. 金属缝隙腐蚀研究进展[C]//中国腐蚀与防护学会成立 20 周年暨 99 学术年会. 1999: 138—142.

DU Cui-wei, WU Yin-shun, CHEN Zhuo, et al. The Crevice Corrosion Study Progress of Metal[C]//The 20 Anniversary of the Chinese Society for Corrosion and Protection and the Annual Academic Conference of 99. 1999: 138—142.

[3] 陈东旭, 吴欣强, 韩恩厚. 缝隙腐蚀研究进展及核电材料的缝隙腐蚀问题[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 295—300.
CHEN Dong-xu, WU Xin-qiang, HAN En-hou. Research Progress of Crevice Corrosion and Crevice Corrosion Issues of Nuclear-grade Materials[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2014, 34(4): 295—300.

[4] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 276—287.
CAO Chu-nan. Principles of Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 276—287

[5] 中国腐蚀与防护学会. 金属的局部腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 126—136.
Chinese Society for Corrosion and Protection. Local Corrosion of Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995: 126—136

[6] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护——大气海水土壤[M].北京: 化学工业出版社, 1997: 12—13.
WANG Guang-yong, WANG Hai-jiang, LI Xing-lian, et al. Corrosion and Protection of Natural Environment—Atmosphere, Seawater and Soil[M].Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 12—13

[7] ROSENFELD I L, STAEHLE K W. Localized Corrosion [J]. Natl Assoc Corros Eng, 1974(3): 373.

[8] ASTM G48-11, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution[S].

[9] 吴剑. 不锈钢的腐蚀破坏与防蚀技术——缝隙腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(2): 41—42.
WU Jian. Corrosion and Protective Technology of Stainless Steel—Crevice Corrosion[J]. Corrosion & Protection, 1997, 18(2): 41—42.

[10] 靳群英. 不锈钢的缝隙腐蚀与防护措[J]. 机械管理开发, 2003(2): 70—71.
JIN Qun-ying. Stainless Steel Chink Corrosion and Protective Measures[J]. Mechanical Management and Development, 2003(2): 70—71.