

907A 钢材在间浸海水环境中的极化行为研究

程德彬¹, 李相波², 许立坤²

(1. 海军驻洛阳 407 厂军事代表室, 河南 洛阳 471039;

2. 海洋腐蚀与防护重点实验室, 中国船舶重工集团公司第七二五研究所青岛分部, 山东 青岛 266101)

摘 要: 本研究针对舰船主体材料 907A 钢所处的间浸海洋环境, 在模拟 20% 间浸率工况下开展了 6 个周期干湿交替腐蚀条件下的阴极保护参数研究。通过对自然腐蚀和常规参数阴极保护两种状态下 907A 的动电位极化行为研究, 确定了间浸条件下 907A 材料的腐蚀行为和阴极保护参数及其变化规律。研究结果表明, 间浸工况比海水全浸腐蚀对结构材料具有更强的腐蚀性, 间浸条件下 907A 材料的阴极保护电位应比传统的全浸状态下的阴极保护电位 $-0.85V_{CSE}$ 低, 为获得在间浸条件下的最佳保护效果, 优化的阴极保护电位建议为 $-0.90V_{CSE}$ 。

关键词: 低合金钢; 船体钢; 海水腐蚀; 间浸环境; 907A; 阴极保护参数

中图分类号: TG 172.5 **文献标识码:** A

A Study on Cathodic Protection Parameters of 907A under Alternately Immersion Circumstance

CHENG De-bin¹, LI Xiang-bo², XU Li-kun²

(1. Representative Office of Navy in 407 Factory, Luoyang 471039, China;

2. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

Abstract: This paper is aimed at researching the cathodic protection parameters of 907A under alternately immersion circumstance. The potentiodynamic polarization curves were measured to evaluate their electrochemical properties under free corrosion and traditional cathodic protection conditions. The results revealed that the corrosion character of alternately immersion condition is serious than that of continuous immersion condition. The cathodic potential of 907A under alternately immersion circumstance should be more negative than the traditional cathodic potential, which is $-0.85V_{CSE}$, the feasible potential is $-0.90V_{CSE}$.

Keywords: low alloy steel; ship steel; marine corrosion; alternately immersion; 907A; cathodic corrosion parameter

低合金钢是海洋环境中的常用材料, 国内外很多研究者对其腐蚀行为进行了较为深入的研究^[1-3], 在使用过程中经常采用阴极保护加涂层对其进行联合防护^[4-7]。干湿交替是舰船上层建筑区域或海洋平台潮差区的主要环境特点, 很多材料在这种工况中具有特殊的腐蚀行为, 近年来许多研究者对牺牲阳极在间浸工况下的电化性能以及不同材料的电偶腐蚀行为进行了研究^[8-14]。907A 是一种较为普通的舰船用钢, 原来大都按照其在全浸环境下的腐蚀行为进行阴

极保护设计, 在使用过程中存在着“欠保护”现象, 导致局部发生腐蚀。本文针对舰船上层建筑主要结构材料 907A, 研究了其在一定间浸条件下多个浸泡周期的腐蚀行为, 进一步明确了阴极保护参数, 为上层建筑区域的阴极保护优化设计提供科学依据, 具有一定的实用价值。

1 试验材料与方法

试验材料为主要船体结构材料 907A, 试验

收稿日期: 2012-09-18

基金项目: 基础科研项目(项目编号: JK060401)

模拟舰船上层建筑区域的干湿交替工况条件, 试验材料在海水中浸泡 3 天, 然后从海水中取出在空气中暴露干燥 12 天, 每干湿交替一次为一个试验周期(干湿交替比例为 1/4, 即浸水率为 20%), 共进行 6 个周期的干湿交替暴露试验。试样每个周期在海水中浸泡时均按照常规的阴极保护要求施加 $-0.80\text{ V}_{\text{SCE}}$ (相当于 $-0.85\text{ V}_{\text{CSE}}$) 的阴极电位, 模拟其常规的阴极保护状态。试样经不同试验周期的干湿交替腐蚀后, 采用电化学方法测量和研究阴极保护参数。

采用动电位极化曲线方法, 测量材料经不同干湿交替周期后的阴极极化曲线, 并对曲线进行解析, 获得材料在这种条件下适宜的阴极保护参数: 保护电位范围及保护电流密度。

动电位极化曲线的测量方法如下: 在每种材

料每个干湿交替周期结束后, 浸入海水中即开始测量腐蚀电位, 30 min 左右待自然腐蚀电位基本稳定后开始测量阴极极化曲线, 从开路电位附近开始向阴极方向极化, 测量范围为 $+20\text{ mV}_{\text{vs. OCP}}$ 至 $-800\text{ mV}_{\text{vs. OCP}}$, 扫描速度为 20 mV/min 。测试仪器为 M273 电化学测试系统, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为 Pt。

2 试验结果与讨论

2.1 自然腐蚀状态下

图 1 为 907A 钢在海水中自然腐蚀条件经历不同干湿交替周期后的动电位极化曲线, 极化曲线的解析结果见表 1。

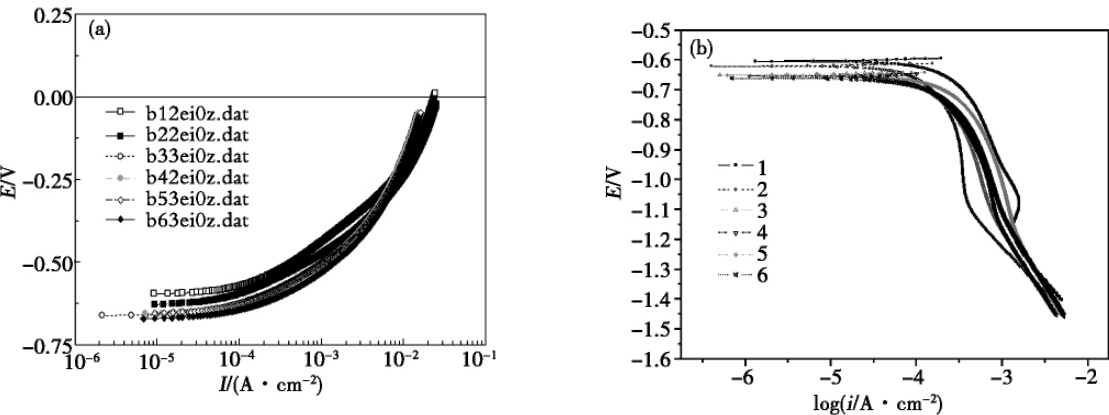


图 1 907A 钢经历不同间浸周期自然腐蚀在海水中的动电位极化曲线
Fig. 1 Polarization curves of 907A in different immersion periods: (a) Anodic polarization curves; (b) cathodic polarization curves

表 1 907A 钢自然腐蚀间浸条件下的电化学参数
Table 1 The electrochemical parameters of 907A in immersion seawater

Immersion period	Polarization slope(ρ_a)	Polarization slope(ρ_c)	Cathodic protection coefficient (K_P)	Corrosion current $I/(\times 10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Corrosion potential /mV	Protection potential ¹⁾ /V	Protection current ¹⁾ $I/(\times 10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Range of protection potential/V	Range of protection current $I/(\times 10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	188	-400	0.68	1.6	-596	-0.80	4.7	-0.74 ~ -1.10	4.1 ~ 7.0
2	150	-1 039	0.87	0.9	-628	-0.82	2.9	-0.80 ~ -1.10	2.5 ~ 4.1
3	167	-702	0.86	1.1	-662	-0.88	3.2	-0.83 ~ -1.10	3.5 ~ 7.2
4	172	-636	0.79	1.4	-655	-0.86	4.1	-0.85 ~ -1.10	2.5 ~ 4.2
5	167	-696	0.81	1.3	-655	-0.88	6.5	-0.85 ~ -1.10	2.5 ~ 4.2
6	179	-623	0.78	1.6	-672	-0.91	5.7	-0.83 ~ -1.10	2.5 ~ 4.2

Note: 1) The protection potential and current are named for the values at which 90% protection for sample is reached.

由表 1 可见,自然腐蚀状态的 907A 钢随着间浸周期的增加,其自腐蚀电位逐渐负移,约从 -600 mV 负移到 -670 mV (相对于饱和甘汞电极,下同),其自腐蚀电流变化很小,在第二个间浸周期后,自腐蚀电流由 $1.6 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ 降到 $0.9 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$,之后又缓慢上升至 $1.6 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ 。阳极极化率第二周期减小至 150 mV ,阴极极化率第二周期增加为 -1.039 mV ,其阴极保护效应系数为各周期中的最大值 0.87 ,说明第二周期是最容易保护阶段,之后逐渐降低,但是较

第一周期保护效应系数大。也可以看出,第二周期的保护电流也是各周期最小,为 $2.9 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ 。但是 3 周期之后的析氢电位要比前两周期负移。其阴极保护电位在第 3 周期就负移至 -0.88 V ,所以随着间浸周期的增加,必须将保护电位负移至 -0.90 V 。

2.2 外加电流阴极保护条件下

图 2 为 907A 钢阴极保护条件下经历不同间浸周期后的动电位极化曲线,极化曲线的解析结果见表 2。

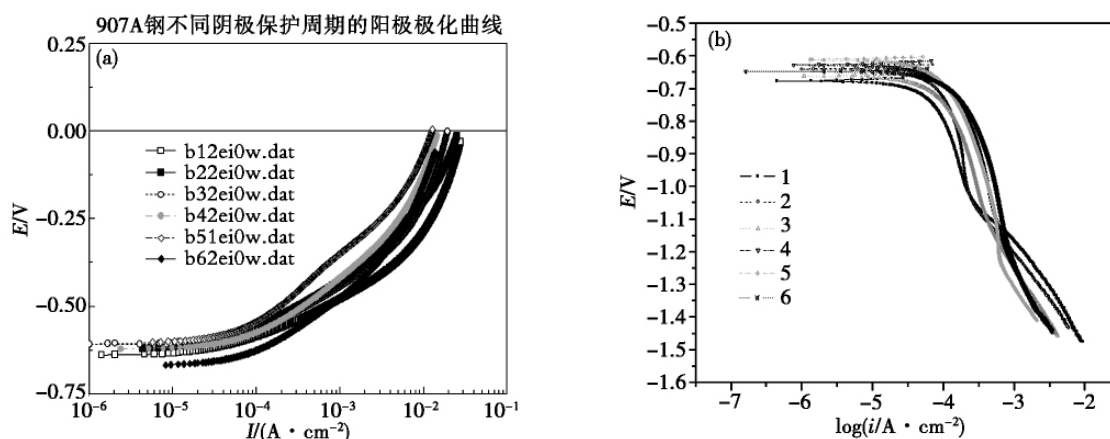


图 2 907A 钢阴极保护条件下经历不同间浸周期后的动电位极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of 907A under protection in different immersion periods: (a) Anodic polarization; (b) Cathodic polarization

表 2 907A 钢外加电流条件下的阴极保护参数

Table 2 The electrochemical parameters of 907A under protection in immersion seawater

Immersion period	Polarization slope(ρ_a)	Polarization slope(ρ_c)	Cathodic protection coefficient (K_p)	Corrosion current $i/(\times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Corrosion potential /mV	Protection potential ¹⁾ /V	Protection current $i/(\times 10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Range of protection current $i/(\times 10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Range of protection potential /V
1	115	-529	0.82	5.4	-639	-0.80	1.1	0.8 ~ 2.2	-0.74 ~ -1.03
2	131	-627	0.83	4.5	-621	-0.82	1.7	1.2 ~ 2.5	-0.75 ~ -1.02
3	132	-649	0.83	7.9	-607	-0.80	1.6	1.3 ~ 3.9	-0.75 ~ -1.01
4	164	-557	0.77	6.9	-622	-0.83	2.0	1.1 ~ 4.7	-0.76 ~ -1.02
5	206	-549	0.73	5.7	-603	-0.81	2.4	1.5 ~ 5.8	-0.75 ~ -1.02
6	169	-587	0.78	7.3	-668	-0.90	4.2	2.1 ~ 8.6	-0.76 ~ -1.02

由表 2 可见,在阴极保护条件下,907A 的阳极极化率初始值较小,在间浸后期逐渐增大,而阴极极化率先增大后减小。随着间浸周期的增加,阴极保护系数变化不大。由于阴极保护在电

极表面形成部分钙质沉积膜,使 907 钢的自腐蚀电流降低 50% 左右,需要的保护电流也比未加阴极保护的有所降低。但是随着间浸周期的增加,保护电流密度都有所增加,保护电位都由 -0.80

V 负移至 -0.90 V 。

图 3 为自然腐蚀和阴极保护两种条件下不同干湿交替周期 907A 的极化率对比,可以看出,两种条件下经干湿交替腐蚀后,907A 钢的阳极极化率变化不大,但阴极极化率有明显的差异,经 $-0.85\text{ V}_{\text{CSE}}$ 阴极保护后,其再次浸入海水中时由于表面有腐蚀产物覆盖使其自然腐蚀电位正移,阴极极化率有所减小。

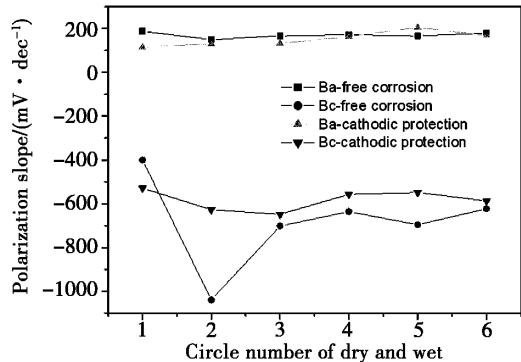


图 3 907A 钢在不同干湿交替周期极化率
Fig. 3 The polarization slope of 907A in different immersion periods

表 3 907A 钢不同干湿交替周期自然腐蚀及阴极保护条件下的 R_p

Table 3 R_p of 907A in different immersion periods

Period	R_p (In natural state)	R_p (Under protection)
1	450	555
2	400	616
3	375	863
4	438	874
5	264	1293
6	328	617

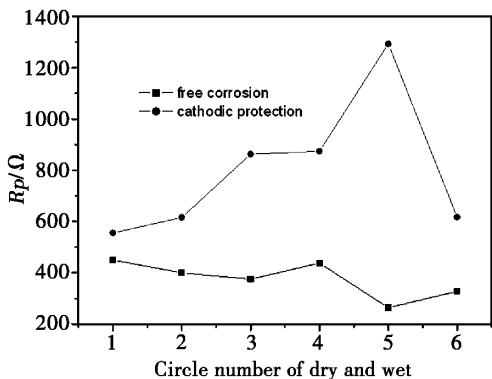


图 4 自然腐蚀及阴极保护条件下不同干湿交替周期 907A 的极化阻力变化

Fig.4 The polarization resistance change of 907A with and without protection in different immersion periods

由图 4 可以看出,自然腐蚀条件下 907A 的极化阻力变化不大,个别周期呈降低趋势,表明未施加阴极保护时 907A 的腐蚀产物呈疏松状态,不能对基体提供有效的防护;实施阴极保护的 907A 钢其极化阻力大于自然腐蚀状态,在前 5 个周期呈增加趋势,表明干湿交替条件下施加阴极保护形成的钙质沉积膜与腐蚀产物膜共同作用,使基体表面的产物膜相对比较致密,可以起到一定的保护基体作用,但由于产物膜的附着力不佳,会发生脱落使极化阻力下降。

3 结论

- (1) 在不同的间浸周期其成膜情况各不相同,其自腐蚀电位和自腐蚀电流变化规律复杂。
- (2) 施加阴极保护的材料在不同干湿交替周期的腐蚀速度明显比自然腐蚀状态下低,且需要的阴极保护条件也较低。
- (3) 对于 907A 钢,间浸条件下阴极保护电位应比传统的全浸状态下 $-0.85\text{ V}_{\text{CSE}}$ 低,为获得在间浸条件下的最佳保护效果,优化的阴极保护电位为 $-0.90\text{ V}_{\text{CSE}}$ 。

参考文献:

[1] 谷美邦. 海洋环境下低合金钢腐蚀行为研究[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(1): 40—42.
Gu M B. The corrosion behavior of low carbon steel in natural seawater[J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(1): 40—42.

[2] Herring Jr L C, Titcomb A N. Investigation of internal corrosion and corrosion control alternatives in commercial tank ship[R]. AD - A120600, 1981.

[3] Dexter S C, Lin S H. Calculation of seawater pH at polarized metal surfaces in the presence of surface films[J]. Corrosion, 1992, 48(1): 50—60.

[4] 火时中. 电化学保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 108—112.
Huo S Z. Electrochemical protection[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 108—112.

[5] 吴建华, 温秀忭, 刘光洲. 阴极保护对海水间浸低碳钢的防蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(2): 131—135.
Wu J H, Wen X B, Liu G Z. Anti-corrosion effect of cathodic protection on mild steel immersed cyclically in seawater[J]. J Chin Soc Corros Prot, 1998, 18(2): 131—135.

- [6] 刘杰,李相波,王佳. 阴极极化对人为破损 907A 涂层钢腐蚀行为的影响[J]. 装备环境工程, 2010, 7(3): 1—5.
Liu J, Li X B, Wang J. Effect of cathodic polarization on corrosion behavior of 907A steel with coating of artificial defect[J]. Equipment Environment Engineering, 7(3): 1—5.
- [7] 宋义全,杜翠薇,李晓刚. 大块涂层缺陷对碳钢腐蚀特性及阴极保护效果的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 74—78.
Song Y Q, Du C W, Li X G. The influence of hunk of coating defect on corrosive characteristic of carbon steels and effectiveness of cathodic protection[J]. J Chin Soc Corros Prot, 2005, 25(2): 74—78.
- [8] 赵永韬,于秀玲. 海洋湿气中 907A 钢的加速腐蚀试验及其电化学监测方法研究[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 4(3): 17—19.
Zhao Y T, Yu X L. The study of accelerated corrosion experiment and electrochemical monitoring method for 907A steel in seawater atmosphere[J]. Chemical and Corrosion Control of Sichuan, 2001, 4(3): 17—19.
- [9] Nishikata A, Yamashita Y, Isatayama H. An eletrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic wet-dry condition [J]. Corros Sci, 1995, 37(12): 2059—2069.
- [10] 孔小东,陈学群,常万顺. 干湿交替条件下牺牲阳极保护效果分析[J]. 材料保护, 1998, 31(12): 35—36.
Kong X D, Chen X Q, Chang W S. Effectiveness analysis of sacrificial anode protecting under alternative dry-wet conditions [J]. Materials Protection, 1998, 31(12): 35—36.
- [11] 马燕燕,许立坤,王洪仁. 锌合金牺牲阳极海水干湿交替条件下的电化学性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(1): 9—12.
Ma Y Y, Xu L K, Wang H R. Electrochemical performance of Zinc alloy sacrificial anode in seawater under wet-dry cyclic exposure condition [J]. Corrosion and Protection, 28(1): 9—12.
- [12] 郭娟,许立坤,侯文涛. 间浸工况下紧固件用 45 钢与 B10 管材电偶腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 280—284.
Guo J, Xu L K, Hou W T. Galvanic corrosion of 45 steel and b10 Cu-Ni alloy by cyclic immersion [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(4): 280—284.
- [13] 王海涛. 船舶间浸部分冲洗缓蚀剂的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008 年硕士毕业论文.
Wang H T. Studies on inhibiting washes for intermittent immersion parts of ships [D]. Qingdao: Ocean University of China, Graduation dissertation of 2008 MAST.
- [14] 张伟. 干湿交替环境中有机涂层失效过程的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010 年博士毕业论文.
Zhang W. Study on the deterioration processes of organic coatings under the wet-dry cyclic conditions [D]. Qingdao: Ocean University of China, Graduation dissertation of 2010 Doctor.

(编辑: 段玉琴)