

高锰铝青铜在流动海水中阴极保护参数的研究

王洪仁^{1,2}, 邓春龙^{1,2}, 董飒英^{1,2}, 孙明先^{1,2}, 郭为民^{1,2}

(1. 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室 洛阳船舶材料研究所青岛分部, 山东 青岛 266071)

摘要: 采用稳态动电位极化法测量了螺旋桨材料 ZQAl12-8-3-2 高锰铝青铜在静态和流动海水中的极化曲线, 分析了其在流动海水中的腐蚀电化学行为, 解析了最小保护电位、最大保护电位、最小保护电流密度等阴极保护参数, 其在海水中的保护电位范围为 -0.45 ~ 0.72V, 最大保护电位在常规阴极保护范围内没有限制, 流动海水中的最小保护电流密度比静态时增加几十倍, 为海水中螺旋桨阴极保护设计及应用提供参考数据。

关键词: 高锰铝青铜; 流动海水; 腐蚀; 阴极保护参数

中图分类号: TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2005)07-0055-04

螺旋桨是船舶的重要部件, 用来制造螺旋桨的材料种类很多, ZQAL12-8-3-2 高锰铝青铜是目前我国重要的船舶螺旋桨材料。铜在海水中发生氧去极化腐蚀, 腐蚀速度受氧的离子化过电位控制^[1], 海水流速对铜及其合金的腐蚀有重要影响。螺旋桨材料在海水中除了受到海水的电化学腐蚀外, 作为旋转部件受到动态海水的冲刷腐蚀, 脱成分腐蚀、空泡腐蚀和腐蚀疲劳断裂等是螺旋桨材料存在的主要问题^[2]。

阴极保护是保护金属结构免受海水腐蚀的有效方法, 不仅可防止均匀腐蚀, 对防止局部腐蚀、疲劳裂纹萌生, 以及防止冲击腐蚀和空泡腐蚀也有效果^[1]。阴极保护参数与被保护金属的材质、表面状态、腐蚀介质、流速等许多因素有着密切关系^[3]。在实验室研究中, 阴极保护参数可以通过测量金属的稳态阴极极化曲线来确定。

以图 1 中 ZQAL12-8-3-2 在静止海水中的极化曲线为例, 从自腐蚀电位 E_{corr} 开始在阴极区首先发生的是氧还原反应, 反应速度取决于氧被还原的电化学步骤, 对应极化曲线的 AB 段; 随着阴极极化电流的增大, 氧还原速度增加, 电极反应受海水中溶解氧的扩散速度控制, 即产生明显的氧浓差极化,

相当于阴极极化曲线的 BC 段, 此时阴极极化电流密度接近氧的极限扩散电流密度; 随着进一步阴极极化并达到氢的平衡电位后, 金属表面开始大量析氢, 对应阴极图中 CD 段。析氢会造成高强度、不锈钢、钛合金等金属的氢脆和机械强度损失, 使金属表面涂层破坏, 所以阴极保护电位不宜低于其析

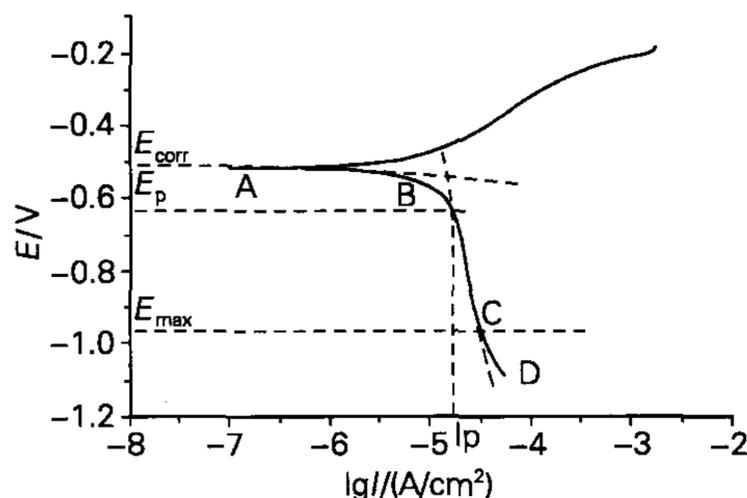


图 1 极化曲线解析

Fig.1 Analysis diagram of ZAl12-8-3-2 polarization curve

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-08

基金项目: 国防预研项目 (12030402)

作者简介: 王洪仁 (1972-), 男, 山东青岛人, 硕士, 研究方向为海洋腐蚀与防护, E-mail: whongren@yahoo.com.cn

氢电位。Gummow 研究采用 $E\text{-}lgI$ 阴极极化曲线确定最小保护电流密度的准则, 建议将 BC 段的起始电位 E_p 点对应的电流密度 I_p 作为最小保护电流密度。对铜及其合金的阴极保护最小保护电位的确定, NACE RP0169^[5] 中规定采用中断阴极保护电流的方法测得的电位负偏移最小为 100mV, 英国阴极保护规范中^[6] 推荐铜基合金的保护电位 (相对于饱和甘汞电极, 下同) 为 -0.43~ -0.58V, 文献[1]中除了列出此保护范围外, 还给出了将铜合金的自腐蚀电位负移 100~200mV 的标准。

1 材料与方 法

1.1 试验材料及介质

实验采用的螺旋桨材料 ZQAl12-8-3-2 高锰铝青铜化学成分见表 1。试验介质为直接从青岛麦岛海域用水泵抽取的天然海水, 介质温度为 20℃。

表 1 ZQAL12-8-3-2 铜合金的化学成分

Tab.1 chemical composition of ZQAL12-8-3-2

成分	Mn	Al	Ni	Fe	C	Si	Cu
含量(%)	11.5	8.0	2.0	3.0	0.1	0.15	余量

1.2 试验仪器与装置

测试仪器采用英国 Solartron 1287 腐蚀电化学测试系统, Corrware、Corrview 软件进行实验参数设置、数据采集及极化曲线的解析。

试验进行了静态和 1、3、5、8m/s 流动海水试验以获得阴极保护参数。

静态海水试验在玻璃烧杯中进行, 采用三电极体系, 辅助电极为 Pt 丝, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为环氧树脂固封的面积 1cm² 的圆柱状铜合金。

动水试验装置采用动水模拟实验装置, 采用计算机控制模拟管路流动海水条件, 调节流速和海水温度。有机玻璃试验台架结构示意图见图 2, 环氧树脂固封面积 1cm² 的圆柱状工作电极与 Pt 片辅助电极相对, 饱和甘汞参比电极通过台架上安装的导电陶瓷片离子导通并对体系进行测量。所有电极均用有机玻璃螺栓旋紧固定, 橡胶垫片密封。

1.2 试验方法

采用动电位扫描测量试样的稳态极化曲线^[7], 相对于开路电位的电位扫描范围: -0.6~+0.3V, 扫描速度 0.333mV/s, 自动滤波。

工作电极用水磨砂纸打磨抛光至 1000# 后用无水乙醇清洗, 固定在电解池 (或试样架上), 在试验

介质中浸泡 (或冲刷) 30min, 测量其自然腐蚀电位, 待电位稳定后进行极化曲线的测量。

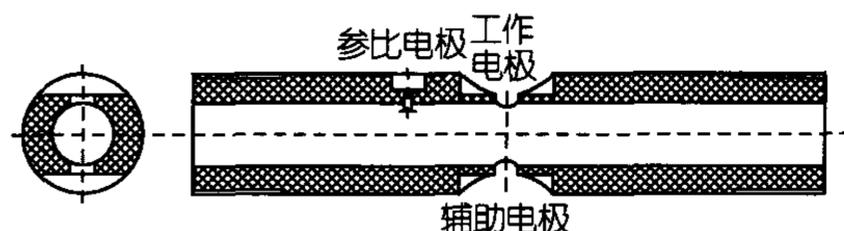


图 2 试样台架结构示意图

Fig. 2 sketch map of testing jig

2 试验结果与分析

2.1 极化曲线及解析

图 3 是从 5 种不同流速海水中测量得到的 ZQAl12-8-3-2 的极化曲线。在静止海水中铜合金有明显的氧浓差极化和析氢行为, 在动态试验中由于流动海水带来充足的溶解氧, 氧的极限扩散电流密度比静态海水中提高了近 2 个数量级, 即阴极极化电流密度约提高 2 个数量级, 流速提高氧的极限扩散电流密度右移更明显, 大于 3m/s 后则非常接近, 表明此后海水中溶氧的扩散速度达到极限; 从测量极化曲线的阴极极化行为看, 流动海水中铜合金没有明显的析氢行为。

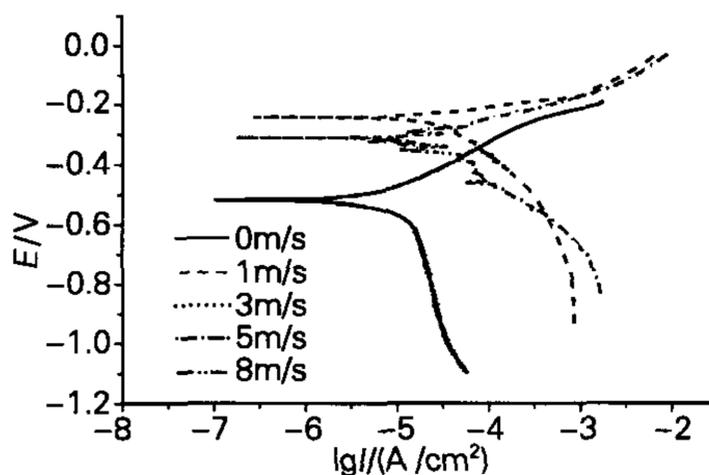


图 3 ZQAl12-8-3-2 在不同流速海水中的极化曲线

Fig.3 polarization curves of ZQAl12-8-3-2 in flowing seawater of different velocity

将不同流速测量的极化曲线利用 CorrView 软件解析, 按前述方法解析每种流速下铜合金的自腐蚀电位和阴极保护参数, 见表 2。

2.2 阴极保护参数讨论

2.2.1 自腐蚀电位

从表 2 可以看出静态海水中 ZQAl12-8-3-2 出现比一般的铜合金在海水中较负的自腐蚀电位。高锰铝青铜在天然海水中初始阶段的自腐蚀电位在 -490~

-642mV 之间, 4h 后电位正移并稳定在-300~-350mV, 其主要原因是由于锰和铁在海水中的自腐蚀电位均较负(锰为-1150mV, 铁为-700mV), 在高锰铝青铜浸泡初期, 锰-铁富集相首先腐蚀溶解, 形成铁锰氧化物, 这一反应过程是造成高锰铝青铜合金的自腐蚀电位较负的主要原因^[8]。

表 2 ZQA112-8-3-2 铜合金在不同流速海水中的阴极保护参数
Tab. 2 Cathodic protection parameters of ZQA112-8-3-2 in different flowing seawater

电化学参数	流速 (m/s)				
	0	1	3	5	8
自腐蚀电位 (mV)	-519	-245	-321	-313	-328
最小保护电位 (mV)	-719	-445	-521	-513	-528
最大保护电位 (mV)	-965	/	/	/	/
最小保护电流密度 (mA/m ²)	168	1120	1340	1610	3590
E _p (mV)	-639	-384	-490	-498	-566
极化过电位 η (mV)	120	139	169	185	238

流动海水中 ZQA112-8-3-2 的自腐蚀电位正向移动, 流速达到 3m/s 以上时自腐蚀电位变化不大, 基本稳定。从试验结果看在试验流速状态下 ZQA112-8-3-2 的稳定自腐蚀电位在-250~-350mV 之间。

2.2.2 最小保护电位、最大保护电位

表 2 中的最小保护电位是采用将自腐蚀电位负移 200mV 的方法确定的, 其变化规律与自腐蚀电位的变化规律相同。从电位数值看, ZQA112-8-3-2 的最小保护电位在-0.45~-0.72V 之间, 除在静态海水中由于浸泡时间较短自腐蚀电位较负外, 与文献中给出的保护电位范围-0.43~-0.58V 基本一致, 说明将自腐蚀电位负移 200mV 确定最小保护电位的方法可行。

按照电极反应出现氧浓差极化时阴极极化曲线上对应的电位 E_p' 值 (图 1 中的 B 点) 进行解析, 结果列于表 2 中, 同时计算了其与自腐蚀电位之间的差值即氧浓差极化过电位。图 4 为流速与极化过电位之间的线性关系, 可以看出二者之间有着较好的线性关系, 经过计算得到其线性回归方程为:

$$\eta = 14 \times S + 122 \quad (1)$$

式中: η 为极化过电位, mV; S 为海水流速, m/s。

从表 2 和图 4 可以看出随着流速的增加, ZQA112-8-3-2 出现氧浓差极化的过电位值呈线性增加。

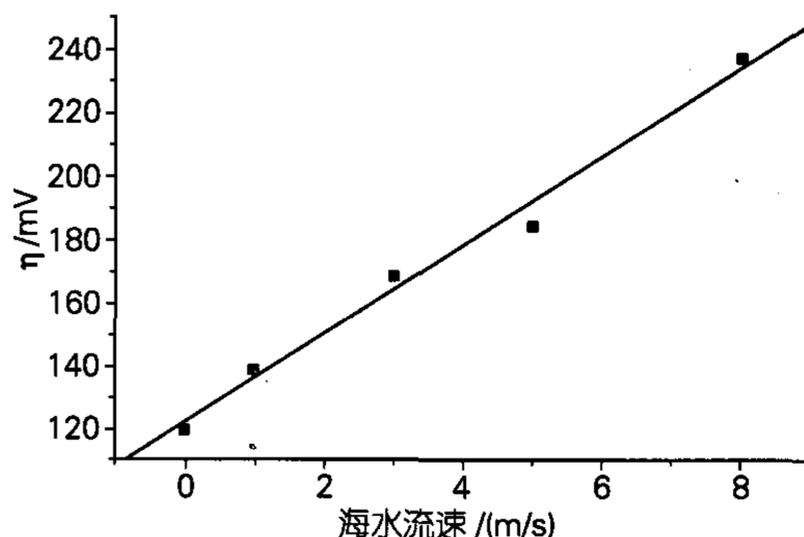


图 4 流速与极化过电位线性关系

Fig. 4 linear relationship between velocity and Oxygen concentration overpotential

阴极保护最大允许保护电位即阴极表面的析氢电位, 通过阴极极化曲线可以准确测量。由极化曲线可以看出, 在静止海水中 ZQA112-8-3-2 有明显的析氢行为, 而在流动海水条件下则未发生析氢, 这是由于静止和流动海水向阴极表面供氧的不同造成的, 静止条件下阴极的供氧量有限, 当阴极电流密度较大时, 主要为析氢电流, 而在流动条件下阴极的供氧量很大, 可以满足较大的阴极极化电流要求。作者只给出了静态海水的最大保护电位-965mV。

2.2.3 最小保护电流密度

最小保护电流密度是阴极保护参数中重要的保护参数, 保护效果取决于阴极极化电位, 阴极极化电位又取决于提供的阴极极化电流, 确定适宜的保护电流密度是阴极保护设计的主要任务。ZQA112-8-3-2 在不同流速海水中最小保护电流密度列于表 2。图 5 为流速与最小保护电流密度关系曲线, 0~2m/s 保护电流密度值随流速增加了近 10 倍, 这是由于流动海水提高了氧的扩散速度, 从而加快了电极表面的反应速度, 相应的电流密度也随之增加, 在 2~5m/s 电流密度值出现了一个平台, 电流密度增加缓慢, 这说明氧的扩散速度达到了极限后, 流速对氧扩散速度的影响不大, 而当流速超过 5m/s 后, 电流密度值又急剧升高, 这主要是由于高流速下海水介质对金属表面产物膜及基体的冲刷腐蚀明显加重, 并与电化学腐蚀之间产生了协同效应, 其结果使相应的保护电流密度大幅度增加。

阴极极化曲线测量方法由于试验时间短, 阴极表面未形成完整阴极沉积膜, 得到的最小保护电流密度结果要比实际情况大。在静态条件下与文献[9]中推荐的裸露黄铜、青铜的保护电流密度 150mA/m^2 接近, 比在动态条件相对标准中推荐的螺旋桨 $300 \sim 400\text{mA/m}^2$ [10]和青铜推进器的 500mA/m^2 [3]的保护电流密度值大得多, 后两者是综合考虑螺旋桨的工况条件确定的。

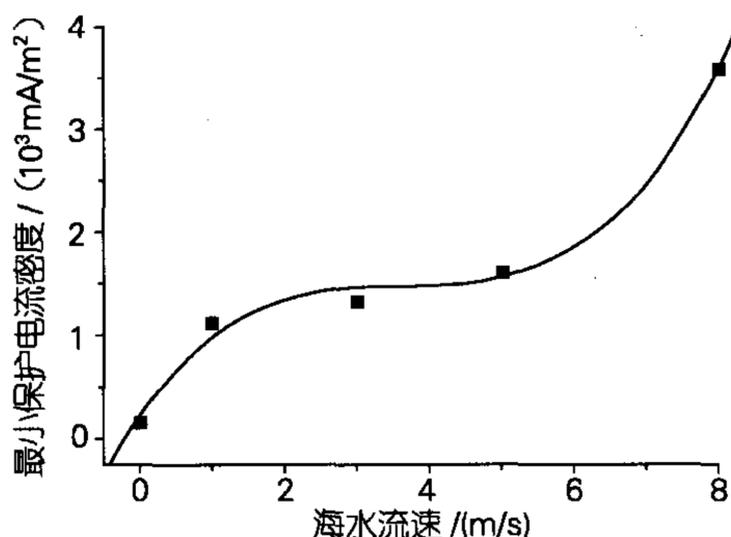


图5 流速对最小保护电流密度的影响曲线

Fig.5 Relationship between velocity of seawater and minimum current density

3 结论

(1) 测量和解析 ZQA112-8-3-2 在不同流速海水中极化曲线, 根据负移 200mV 原则确定在海水中的最小保护电位为 $-0.45 \sim -0.72\text{V}$ 。在静止海水中出现

明显析氢行为, 在流动状态下未出现, 阴极保护的 最大保护电位在常规的阴极保护范围内没有限制。

(2) 在流动海水中出现氧浓差极化的过电位随流速的增加呈线性增加, 满足线性关系。

(3) 海水流速关系对最小保护电流密度影响很大, 动态海水中的最小保护电流密度相当于静态时的几十倍, 与铜合金的流动海水腐蚀机制有关。

参考文献:

- [1] 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. 145 - 148.
- [2] 中国造船工程学会. 大型舰船螺旋桨断裂事故分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982.
- [3] 火时中. 电化学保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 18 - 24.
- [4] NACE RPO169-96, 埋地或水下金属管道系统的外腐蚀控制[S].
- [5] BS 7361, Cathodic Protection Part.1 code of practice for land and marine applications[S].
- [6] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 59 - 81.
- [7] Trethewey K R, Haley T J, Clark C C. Effect of ultrasonically induced cavitation on corrosion behavior of a copper-manganese-aluminium alloy[J]. *British Corrosion Journal*, 1988, 23(1). 55 - 60.
- [8] 王朝臣, 陈仁兴, 陈光章, 等. 舰船及海上设施阴极保护[R]. 京: 舰船材料编辑室, 1984, 5 - 11.
- [9] CB/T 3855-1999, 海船牺牲阳极阴极保护设计和安装[S].

Electro-chemical parameters of Al-bronze cathodic protection in flowing water

WANG Hong-ren^{1,2}, DENG Chun-long^{1,2}, DONG Sa-ying^{1,2}, SUN Ming-xian^{1,2}, GUO Wei-min^{1,2}

(1.State Key Laboratory For Marine Corrosion and Protection, Qingdao 266071, China ;2. Luoyang Ship Material Research Institute(LSMRI), Qingdao 266071, China)

Received: 21, Mar., 2005

Key words: Al bronze; flowing seawater; corrosion; cathodic protection parameters

Abstract: In this paper, potentiodynamic polarization method was used to measure the polarization curves of Al bronze ship propeller materials in flowing seawater. Its corrosion and electrochemical behavior was studied, and the cathodic protection parameters such as minimum current density, maximum and minimum permissible potential in flowing seawater were analyzed. Parameters determined are referential for cathodic protection design of marine propeller material.

(本文编辑: 张培新)