

添加 H_2O_2 加速低合金钢海水腐蚀的主要影响因素研究

张慧霞, 曾华波, 邱日

(中船重工七二五研究所青岛分部 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 采用极化曲线、旋转圆盘电极试验和失重(质量损失)法研究了低合金钢在添加了 H_2O_2 的海水中腐蚀加速的主要影响因素。结果发现低合金钢在添加 H_2O_2 的海水中腐蚀加速主要受到了 H_2O_2 浓度、温度、搅拌速度和 H_2O_2 添加周期的影响。研究表明, 搅拌速度不变、 H_2O_2 添加周期相同的条件下, 在 H_2O_2 浓度为 0.8 mol/L 的 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 海水中, 低合金钢的腐蚀加速最显著; 在试验的转速范围内, 加速作用随搅拌速度增大变得更为显著; H_2O_2 加入后 350 min 内加速作用较明显。

关键词: 低合金钢; 加速; 旋转圆盘电极试验; 极化曲线; H_2O_2

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)06-0047-04

Main Influencing Factors to Accelerate Low Alloy Steel Corrosion in Seawater by Adding H_2O_2

ZHANG Hui-xia, ZENG Hua-bo, QIU Ri

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: The main factors influencing the corrosion of low alloy steel by adding H_2O_2 into seawater was studied through potentiodynamic polarization curves, rotating disk electrode tests, and weight loss method. The results showed that the corrosion rate was the highest when H_2O_2 was 0.8 mol/L and the solution temperature was $70 \text{ }^\circ\text{C}$. The acceleration effect turned remarkably while the stirring rate was enlarged. However, the acceleration effect was remarkable only in 350 min after adding H_2O_2 into seawater.

Key words: low alloy steel; acceleration; rotating disk electrode experiment; polarization curve; H_2O_2

低合金钢具有较高的强度和屈服极限、良好的低温韧性、优良的焊接性能和抗腐蚀性能, 因此被广泛应用于船舶制造^[1-4]。在海洋环境中低合金钢存在较严重的腐蚀问题, 为了安全可靠地使用低合金钢, 必须掌握低合金钢的环境适应性能并开发可靠的防护手段^[5-6]。目前常用低合金钢环境适应性

评价方法为实海挂片试验方法, 通过实海挂片获得的失重(质量损失)数据评价低合金钢的耐蚀性能。然而实海挂片试验方法时间长、成本高、存在试样丢失的风险, 无法适应新型低合金钢材料的推广和应用^[7-9]。因此, 需要建立一种模拟加速试验方法, 在短时间内对新型低合金钢材料的耐蚀性能进

收稿日期: 2012-08-27

作者简介: 张慧霞(1981—), 女, 河南郑州人, 硕士, 主要研究方向为海洋腐蚀。

行评价。由于在海水中通过提高阴极去极化的作用方法能够显著提高低合金钢的腐蚀速率,因此选择一种适宜的阴极去极化剂是建立低合金钢模拟加速腐蚀试验方法的关键。 H_2O_2 呈弱酸性,为强氧化剂,腐蚀性很强,是氧还原过程中的中间产物,在海水溶液中通过添加 H_2O_2 可以加速低合金钢的腐蚀^[10]。然而 H_2O_2 作为阴极去极化剂加速低合金钢腐蚀的影响因素尚未确定,为此研究了添加 H_2O_2 的浓度、溶液温度、搅拌速度以及添加时间周期对低合金钢海水腐蚀的影响,确定了最佳 H_2O_2 浓度和反应温度。

1 试验方法

试验用材料为低合金钢,化学成分见表1。电极

尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$,工作面积为 1 cm^2 ,从背部引出铜导线,非工作面用环氧树脂密封。用水磨砂纸打磨至800#,除油、清洗、晾干。电化学测试采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片。在天然海水中加入 H_2O_2 ,放置30 min后,采用普林斯顿2273电化学测试系统进行电化学试验。旋转电极分析测试系统用采美国PINE公司的M263,旋转电极为 $\phi 11.6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的钢样,控制电极转速分别为100, 200, 400, 800, 1200, 1500 r/min; 电位扫描范围 $-1.1 \sim -0.45\text{ V}$,扫描速率为 0.001 V/s 。试样尺寸为 $50\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 3\text{ mm}$,试片暴露、腐蚀前后的表面处理和失重法检测按照GB 5776—89《金属材料在表面海水中常规暴露腐蚀试验方法》进行。 H_2O_2 质量分数为30%,等级为分析纯

表1 低合金钢的主要化学成分及其质量分数

Table 1 Chemical composition of test specimen

%

成分	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	P	S	Fe
含量	0.06	0.17	0.30	2.6	0.90	0.20	0.04	0.015	0.01	余量

(约 10 mol/L)。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 添加量

通过失重法计算低合金钢在添加 H_2O_2 后不同浓度的海水中暴露1周和2周的平均腐蚀速率,结果如图1所示。随着 H_2O_2 添加量的不断增加,低合金钢平均腐蚀速率增大。 H_2O_2 浓度在 $0 \sim 0.8\text{ mol/L}$ 变化时,随着 H_2O_2 添加量增加,低合金钢平均腐蚀速率近似线性增大; H_2O_2 浓度大于 0.8 mol/L 时,平均腐蚀速率增大趋势减缓; H_2O_2 浓度进一步增加至 1.5 mol/L 时,平均腐蚀速率增大趋势又变得显著。由此可知, H_2O_2 添加量是影响低合金钢腐蚀加速的重要因素。

H_2O_2 添加到海水后其溶氧量(单位: mg/L)和pH值的变化值见表2。观察得知,随着 H_2O_2 添加量增加,海水中溶氧量明显增加,pH值减小。当 H_2O_2 浓度小于 0.8 mol/L 时,pH值大于7,海水溶液呈碱性; H_2O_2 浓度大于 0.8 mol/L 时,pH值小于7,溶液呈酸

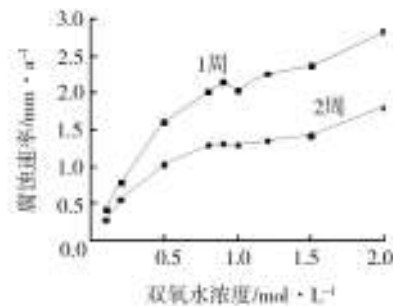


图1 低合金钢在含 H_2O_2 的海水中腐蚀速率变化

Fig. 1 Corrosion rate of low alloy steel in the seawater with different H_2O_2 concentration

表2 含 H_2O_2 的海水中溶氧量和pH值

Table 2 pH value and oxygen concentration after adding H_2O_2 into seawater

$H_2O_2 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.01	0.05	0.1	0.4	0.8	1.0	1.5
溶解氧/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	9.5	11.2	12.3	13.1	15.2	17.6	18.3
pH值	7.86	7.66	7.56	7.24	6.85	5.82	4.25

性,析氢反应增强,低合金钢的腐蚀过程由氧还原和析氢反应共同控制,这与低合金钢在天然海水中氧

还原速率控制的腐蚀机理有了差异;H₂O₂浓度为0.8 mol/L时进行低合金钢的加速腐蚀试验最为理想。

2.2 温度

低合金钢在含0.05 mol/L H₂O₂的海水中不同温度下的极化曲线如图2所示,由极化曲线得到的电化学参数见表3。随着溶液温度的升高,腐蚀电位负移,腐蚀电流密度增大,氧扩散极限电流密度增大。因为温度升高,氧向金属表面扩散的速率增大,所以受氧扩散控制的氧还原反应速率增加。

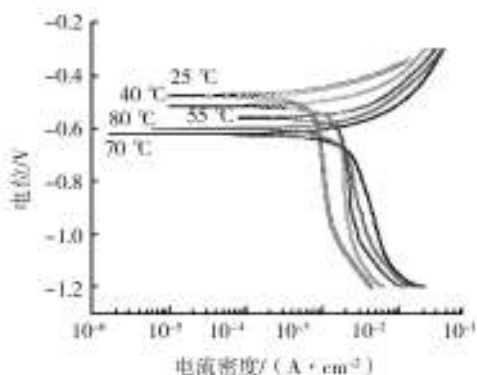


图2 低合金钢在不同温度的海水+0.05 mol/L H₂O₂溶液中动电位极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of the low alloy steel in the seawater containing 0.05 mol/L H₂O₂ under different temperature

2.3 搅拌速度

采用旋转圆盘电极测量了不同转速条件下低合金钢在海水+0.05mol/L H₂O₂中的阴极极化曲线,如图3所示。观察得知,阴极极限扩散电流密度随着电极转速的增大而增大。搅拌使对流速度增加,氧的扩散速率和离子的迁移速率也随之增大,促进了低合金钢表面的氧还原反应速率,加快了低合金钢的腐蚀。因此,搅拌有利于加快低合金钢的腐蚀。

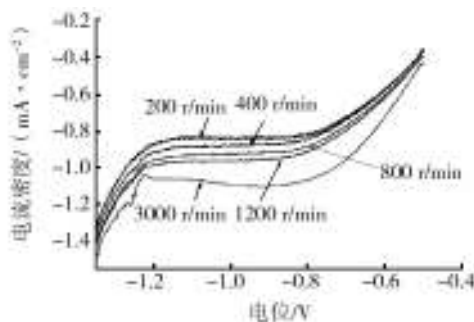


图3 低合金钢在海水+0.05 mol/L H₂O₂溶液中不同转速下氧还原反应线性扫描伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms obtained on the rotating disk electrode of low alloy steel in the seawater containing 0.05 mol/L H₂O₂

表3 低合金钢在不同温度的海水+0.05 mol/L H₂O₂溶液中电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of the low alloy steel in the seawater containing 0.05 mol/L H₂O₂ under different temperature

温度/°C	25	40	55	70	80
E_{cor}/mV	474	518	560	621	600
$J_L/(A \cdot cm^{-2})$	1.03×10^{-3}	1.69×10^{-3}	2.18×10^{-3}	3.99×10^{-3}	2.73×10^{-3}

2.4 加入H₂O₂时间周期的影响

添加H₂O₂能够加速低合金钢在海水中的腐蚀^[5]。由于H₂O₂分解较快,而且不断参与腐蚀过程,添加的H₂O₂很快被消耗。为此,测量了海水中添加H₂O₂后溶氧量随时间的变化曲线,如图4所示。添加H₂O₂后,溶氧量迅速增加,约70 min后,溶氧量达到最大值,然后开始逐渐减小;350 min后,溶氧量接近天然海水中的浓度,表明H₂O₂已经被完全消耗。因此,作为模拟试验溶液的加速剂,必须不断向海水中补充H₂O₂。

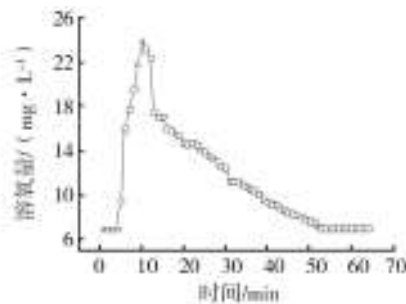


图4 加入H₂O₂后溶解氧含量的变化曲线

Fig. 4 Oxygen concentration after adding H₂O₂ into seawater

3 结论

室温不搅拌时,在海水中加入 0.8 mol/L H_2O_2 ,低合金钢腐蚀速率最大。在海水中加入 0.05 mol/L H_2O_2 ,不搅拌条件下,温度在 70 °C 时,低合金钢腐蚀速率最大。在不引起空泡、冲刷腐蚀的前提下,搅拌速度与低合金钢腐蚀速率成正比,加入 H_2O_2 后 350 min 内低合金钢腐蚀速率较大。

参考文献:

- [1] 王祖滨,宋青. 世纪之交看低合金高强度钢的发展[J]. 钢铁,2001,36(9):66—69.
- [2] 李晓刚. 材料环境适应性评估技术及其进展[J]. 科学前沿与学术评论,2000,23(4):11—16.
- [3] MELCHERS R E. Modelling Immersion Corrosion of Struc-

tural Steels in Natural Fresh and Brackish Waters[J]. Corrosion Science,2006,48(12):4174—4201.

- [4] 胡德昌,胡小舟. 现代工程材料手册[M]. 北京:宇航出版社,1992:47—52.
- [5] 张海军,赵国刚,周月波. Ni-P-CNTs 化学镀层在酸性溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 表面技术,2009,38(6):56—61.
- [6] 杨祖彬,曾莉. 红金属包装材料涂层防腐技术[J]. 表面技术,2009,38(4):34—37.
- [7] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2005:11—35.
- [8] 梁星才. 材料和产品大气暴露与人工加速试验相关性的探讨意见[J]. 环境技术,2001(4):4—7.
- [9] 张伦武. 军用环境试验的发展和趋势[J]. 环境技术,2003(4):1—6.
- [10] 张慧霞. 海水全浸条件的室内模拟加速试验方法的初步研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2010(4):192—196.

(上接第 46 页)

从试验箱中抽取的样品尽快恢复到正常工作水平,检测环境必须与红外传感器正常工作的环境相符合。另外各应力水平下均需进行抽样性能检测,检测次数一般为 3 次。检测时间根据样品失效机理采取先疏后密的办法。对于红外传感器这一部件,其在正常情况下工作时间比较有限,在满足测量准确的前提下要尽量缩短检测所加载荷的时间,以减小检测加载对其寿命的影响。所有应力下性能检测累积时间不应超过其工作寿命。

3.5 试验数据处理

试验完成以后,根据所得到的数据对应力模型和寿命模型的各个参数进行计算。然后代入正常情况下应力水平值,即可推断出红外传感器在正常条件下的储存寿命。

加速寿命试验是工程应用性非常广泛的一种试验。运用该试验对产品性能进行探索,可以大大缩短试验时间,节约试验成本,而试验结果的精确性也有利于对产品性能进行完善、改进,以进一步提高产

品的性能。针对红外传感器技术性能特点,探讨了其加速寿命试验的一般方法,这对其它光电器件的长储质量变化规律也具有实际意义。

参考文献:

- [1] 陈兵,李星. 加速寿命试验技术在国内外工程应用研究[J]. 强度与环境,2010,37(6):31—38.
- [2] 陈海建,徐廷学,李波,等. 导弹加速寿命试验方法研究[J]. 装备环境工程,2010,7(5):115—118.
- [3] 杨绍卿. 灵巧弹药工程[M]. 北京:国防工业出版社,2010.
- [4] 张芳,蔡金燕. 数据拟合加速寿命试验智能优化设计[J]. 火力与指挥控制,2011,36(9):203—206.
- [5] 刘婧,吕长志,李志国,等. 电子元器件加速寿命试验方法的比较[J]. 半导体技术,2006,31(9):680—683.
- [6] 秘文亮. 末敏子弹储存质量监控检测技术研究[D]. 石家庄:军械工程学院,2008.