

文章编号:1673-9981(2016)01-0053-04

人工海水冲刷时间对 B10 管电化学性能影响的研究*

李晓孟^{1,2}, 国秀花^{1,2,3}, 张彦敏^{1,2,3}, 宋克兴^{1,2,3}, 张素霞^{1,2}

1. 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023; 2. 河南省有色金属材料科学与工程重点实验室, 河南 洛阳 471023;
3. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023

摘要:利用自行设计的循环冲刷试验机,以人工配置海水为介质,对 B10 铜镍合金管材 $\Phi 57 \times 2.5$ mm 进行冲刷腐蚀试验.结果表明,随冲刷时间延长,开路电位正移,在冲刷 192 h 时达到 0.08 V;腐蚀电流密度降低,腐蚀电位升高,在 192 h 时分别为 $9.060 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 0.039 V;阻抗谱高频区和低频区的容抗弧半径增大,电荷转移电阻和膜层电阻分别达到 $1764 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $232.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$.说明在海水的冲刷过程中,B10 铜镍合金管的耐蚀性增强.

关键词:B10 管材;人工海水;电化学;性能

中图分类号:TQ174.75

文献标识码:A

铜镍合金不仅具有优良的导电导热性能、较好的强度、塑形以及加工性能,而且具有极好的耐海水腐蚀和生物污损性能.因此,在造船业、滨海发电和海水淡化等海洋工程的管路系统中得以广泛应用,是国内外公认的耐海水腐蚀的性能优良的合金^[1-4]. B10 作为管道材料在海洋工程中应用最多,因此,对 B10 管材直接进行冲刷研究具有重要意义.本研究

通过自行设计的冲刷装置,对 B10 管材进行冲刷实验,研究其在人工海水介质中电化学性能的变化.

1 实验方法

试验材料为 B10 铜镍合金管材 $\Phi 57 \times 2.5$ mm, 试验介质为人工配置海水,其成分列于表 1.

表 1 人工海水药品成分

Table 1 Ingredients of artificial seawater

成分	NaCl	MgCl ₂	NaSO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
含量/(g · L ⁻¹)	24.53	5.2	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101	0.027	0.025	0.003

将 $\Phi 57 \times 2.5$ mm 管材加工成长 22 mm 管段用于冲刷试验,室温下海水流速 3.0 m/s.冲刷试验后通过线切割在其内表面取 1 cm² 试样,进行电化学测试.

采用 CHI660D 型电化学工作站进行电化学测试,测试温度为室温.测试体系为三电极体系,其中

辅助电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).开路电位的测试时间为 500 s,在开路电位下测量电化学阻抗谱,激励电压为 5 mV,频率范围为 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz.使用 ZSimpWin 软件进行电化学阻抗谱的分析,极化曲线扫描速率为 5 mV/s^[5].

收稿日期:2015-11-17

* 基金项目:河南省高校科技创新团队(14IRTSTHN007);河南省杰出人才项目(134200510011)

作者简介:李晓孟(1991-),男,河南省洛阳人,硕士研究生.

通讯作者:张彦敏(1970-),女,河南省洛阳人,教授.

2 结果与分析

2.1 开路电位

室温下管子在人工海水中冲刷不同时间后开路电位如图 1 所示. 由图 1 可知, 随冲刷时间延长, 开路电位不断正移, 在冲刷 192 h 时达到 0.08 V. 开路电位反映了合金活化能力的大小, 开路电位正移, 说明合金在人工海水中的腐蚀倾向降低. 在海水中铜镍合金表面会形成一层钝化膜, 随着时间增加, 钝化膜不断生长, 其致密性会增加, 使钝化膜对基体的保护作用增强^[6].

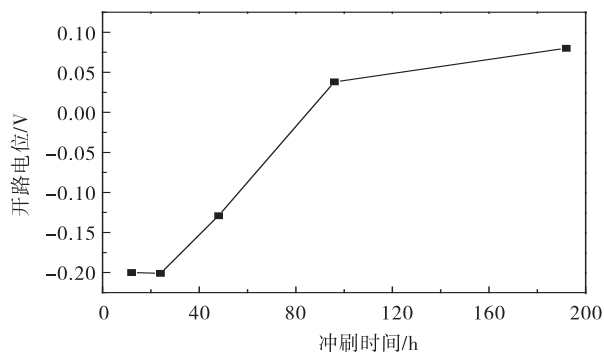


图 1 人工海水冲刷时间对 B10 管材开路电位的影响

Fig. 1 The effect of scouring times on open circuit potential of B10 pipes in artificial seawater

2.2 极化曲线

图 2 为人工海水中不同冲刷时间后管材的动电位极化曲线. 通过极化曲线获得的腐蚀电流密度和腐蚀电位列于表 2. 由图 2 和表 2 可知, 随冲刷时间增加, 腐蚀电流密度减小, 腐蚀电位不断正移, 说明管材的耐蚀性提高. 在海水的冲刷过程中, B10 管表面的钝化膜随时间延长致密性提高, 表面传质和电荷转移电阻增大, 对基体的保护作用增强, 使腐蚀作用减弱^[7].

2.3 交流阻抗谱

图 3(a) 为不同冲刷时间后管材的电化学交流阻抗谱. 从图 3(a) 可看出, 随着冲刷时间延长, 高频区和低频区的容抗弧半径增大, 在冲刷 98 h 和 192 h 时增加幅度比较显著. 通常认为, 在交流阻抗谱中, 高频区容抗弧反映表面电荷转移反应, 而低频区容抗弧反映电荷或物质通过表面腐蚀产物膜层的传输过程, 半径越大则相应的阻值越大^[8-9]. 随着冲刷

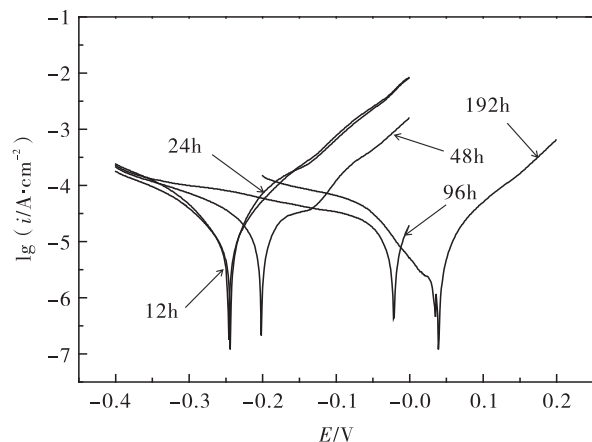


图 2 人工海水中冲刷不同时间后管材的动电位极化曲线
Fig. 2 The potentiodynamic polarization curves of pipes after erosion-corrosion in artificial seawater with different times

表 2 人工海水中冲刷不同时间后 B10 管材的腐蚀电流密度和自腐蚀电位

Table 2 I_{corr} and E_{corr} values of B10 pipes after erosion-corrosion in artificial seawater with different times

冲刷时间/h	自腐蚀电位/V	腐蚀电流密度 / ($A \cdot cm^{-2}$)
12	-0.246	21.54×10^{-6}
24	-0.244	20.83×10^{-6}
48	-0.202	19.66×10^{-6}
96	-0.022	15.65×10^{-6}
192	0.039	9.060×10^{-6}

时间延长, 管子表面形成的钝化膜不断成长, 尤其是后期已经趋于成熟, 致密性比前期有很大提高, 管子表面与腐蚀介质间的电荷或物质传输以及腐蚀产物膜层电阻都不断增大.

图 3(b) 为管材在人工海水中不同冲刷时间后相应的等效电路. R_s 为溶液电阻, R_f 表示钝化膜的膜层电阻, R_t 表示电荷转移电阻, Q_1 和 Q_2 表示电容^[10].

根据等效电路通过 Zsimpwin 软件对不同冲刷时间得到的阻抗谱进行拟合, 拟合结果列于表 3 (n 值代表 Q 与电容的相似度). 通常 R_t 表示在自腐蚀电位下, 电荷穿过电极和溶液两相界面过程的难易程度; R_f 表示腐蚀反应物质通过表面氧化物膜的难

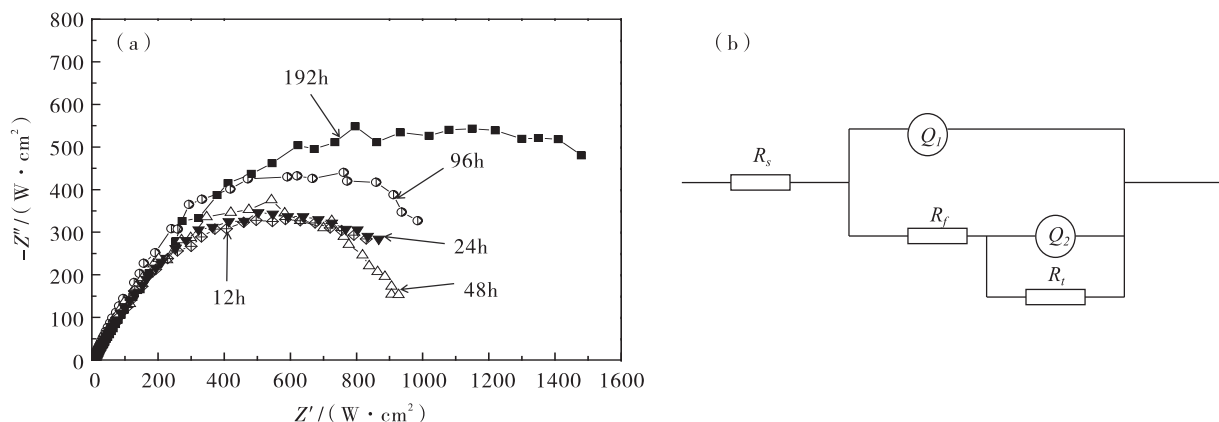


图 3 人工海水中不同冲刷时间后 B10 管材的交流阻抗谱(a)和等效电路图(b)

Fig. 3 Nyquist diagram (a) and equivalent circuit (b) of B10 pipes after erosion-corrosion in artificial seawater with different times

表 3 人工海水中冲刷不同时间后 B10 管材电化学阻抗拟合值

Table 3 Parameters of equivalent elements in equivalent circuit for B10 pipes after erosion-corrosion in artificial seawater with different times

冲刷时间/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	n_1	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	n_2	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
12	4.194	1.308×10^{-5}	1.00	5.375	5.595×10^{-4}	0.6322	1204
24	4.605	3.103×10^{-5}	0.915	11.34	4.622×10^{-4}	0.6432	1184
48	7.25	13.07×10^{-5}	0.7531	32.27	1.052×10^{-4}	0.7051	1008
96	5.74	24.13×10^{-5}	0.719	119.5	2.578×10^{-17}	0.7143	1251
192	8.007	25.29×10^{-5}	0.627	232.1	0.3009×10^{-4}	0.7649	1764

易程度^[10-11]。由表 3 可知,随着冲刷时间延长, R_t 和 R_f 都在增大;在冲刷 192 h 时, R_t 和 R_f 分别达到 1764 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 232.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明在海水冲刷腐蚀中电荷通过管子表面钝化膜的阻力很大,使管材的耐腐蚀性提高。

3 结 论

在人工海水介质中随冲刷时间延长,开路电位正移,在 192 h 时达到 0.08 V;腐蚀电流密度降低,腐蚀电位升高,在 192 h 时分别为 $9.060 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 0.039 V;阻抗谱高频区和低频区的容抗弧半径增大,电荷转移电阻和膜层电阻分别达到 1764 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 232.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在海水冲刷腐蚀的过程中,表面传质和电荷转移电阻增大,管材的耐腐蚀性增强。

参 考 文 献:

- [1] 朱小龙,李中建,徐杰. Cu-Ni 合金海水腐蚀产物膜的形成与破裂机制研究进展[J]. 稀有金属,1997(6): 64-69.
- [2] 朱小龙,林乐耘,徐杰,等. Cu-Ni 合金海水腐蚀产物膜研究进展[J]. 材料科学与工艺,1997,5(2): 24-27.
- [3] 陈海燕,朱有兰. B10 铜镍合金在 NaCl 溶液中腐蚀行为的研究[J]. 腐蚀与防护,2006,27(8): 404-407.
- [4] 杜娟. TUP 紫铜及 B10 铜镍合金流动海水冲刷腐蚀行为研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2007.
- [5] 杜娟,王洪仁,杜敏,等. B10 铜镍合金流动海水冲刷腐蚀电化学行为[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,20(1): 12-18.
- [6] 徐群杰,黄诗俊. 铜镍合金耐蚀性影响的研究进展[J]. 上海电力学院学报,2007(2): 157-162.
- [7] 林乐耘,徐杰,赵月红. 国产 B10 铜镍合金海水腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006(6): 361-367.
- [8] MACDONALD D D, SYRETT B C, WING S S. Methods for measuring corrosion rates of copper nickel alloys in flowing seawater[J]. Corrosion,1978,28: 25.
- [9] EFIRD K D. Flow-Induced Corrosion[M]. USA: Uhlig's

Corrosion Handbook Publishment, 2000; 233-248.

[11] 迟长云. B30 铜镍合金在海水中的腐蚀电化学性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2009.

[10] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002; 46-51.

Effects of erosion time on the electrochemical performance of B10 pipe in artificial seawater

LI Xiaomeng^{1,2}, GUO Xiuhua^{1,2,3}, ZHANG Yanmin^{1,2,3}, SONG Kexing^{1,2,3}, ZHANG Suxia^{1,2}

1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. Henan Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metals, Luoyang 471023, China; 3. Henan Collaborative Innovation Center of Non-ferrous Metal Generic Technology, Luoyang 471023, China

Abstract: Using self-designed circulation scouring machine, with water as a medium, manual configuration of B10 copper nickel alloy tube $\Phi 57 \times 2.5$ mm erosion experiment was carried out. The results show that with the increase of scouring time, open circuit potential is moved upward, in flushing 192 h is 0.08 V. Reduce the corrosion current density and corrosion potential rise, at the time of 192 h were 9.060×10^{-6} A \cdot cm⁻² and 0.039 V. Impedance spectrum of high frequency area and frequency area capacitive reactance arc radius increases, the charge transfer resistance and membrane layer resistance, 1764 $\Omega \cdot$ cm² and 232.1 $\Omega \cdot$ cm², respectively. That is to say, in the process of seawater erosion, B10 copper corrosion resistance of nickel alloy tube does not drop.

Key words: B10 pipe; artificial seawater; electrochemical; performance