

磁场对航空拖缆碳钢材料腐蚀行为影响研究

曹勇, 杨志成

(中国人民解放军 92419 部队, 辽宁 兴城 125106)

摘要: **目的** 鉴于航空拖缆海洋环境使用的实际需要以及海洋环境中磁场对腐蚀的影响, 展开磁场对航空拖缆碳钢材料腐蚀行为影响的研究。**方法** 分别运用线性极化、交流阻抗以及电化学噪声等试验方法研究施加磁场扰动下碳钢腐蚀速度变化以及腐蚀机理。**结果** 施加磁场后, 阴极氧去极化过程和中间产物的形成过程在碳钢不同腐蚀状态下分别占主导地位。当磁场强度较低时, 阴极氧去极化被抑制, 是腐蚀速度的控制步骤, 电荷转移电阻增大, 腐蚀速度减小。磁场强度逐渐增大, 中间产物的形成和转化过程逐渐成为主导因素, 噪声电阻增大, 腐蚀速度减小。**结论** 磁场对航空拖缆碳钢材料的腐蚀速度产生影响。

关键词: 电化学; 腐蚀; 磁场

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.04.007

中图分类号: TJ04; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2016)04-0042-06

Effect of Magnetic Field on Corrosion Behavior of Aerial Cable's Carbon Steel

CAO Yong, YANG Zhi-cheng

(No.92419 Unit of PLA, Xingcheng 125106, China)

ABSTRACT: Objective The effect of magnetic field on corrosion behavior of aerial cable's carbon steel is researched, because aerial cable is used in the sea environment and magnetic field in ocean always effects corrosion. **Methods** The polarization, electrochemical impedance spectrum and electrochemical noise skills were employed to study variation of corrosion rate and mechanism of corrosion of the carbon steel in magnetic field. **Results** The experimental results showed that after adding the external magnetic field, the depolarization process of cathode oxygen and the formation process of the intermediate product took leading positions respectively under different corrosion status of carbon steel. When the magnetic field strength was low, the depolarization of cathode oxygen was inhibited. That was the control step of corrosion rate, resulting in decrease of the corrosion rate and increase of charge transfer resistance. When the magnetic field strength got stronger gradually, the formation and transformation of intermediate product gradually became a dominant factor. The noise resistance increased and the corrosion speed decreased. **Conclusion** The magnetic field has certain effect on the corrosion rate of aerial cable's carbon steel.

KEY WORDS: electrochemistry; corrosion; magnetic field

航空拖缆作为拖靶与拖带母机的连接体^[1-3]经常在海环境中使用, 易发生腐蚀^[4-7], 而且海洋环境复杂, 尤其磁场对腐蚀影响较大^[8]。因此笔者运用电化学方法初步研究在磁场影响下, 航空拖缆

碳钢材料在海环境中的腐蚀速度变化规律, 并通过电化学交流阻抗和电化学噪声测试初步分析磁场作用下碳钢的腐蚀机理, 为航空拖缆的安全使用提供依据。

收稿日期: 2016-04-13; 修订日期: 2016-05-22

Received: 2016-04-13; Revised: 2016-05-22

作者简介: 曹勇 (1988—), 男, 辽宁葫芦岛人, 主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护等。

Biography: CAO Yong(1988—), Male, from Huludao, Liaoning, Research focus: corrosion & protection of metal materials.

1 试验

1.1 材料

试验所用材料为某型航空拖缆用碳钢, 材料成分 (以质量分数计) 为: Si 0.23%, Mn 0.57%, P 0.020%, C 0.74%, S 0.025%, Fe 余量。试验介质为 3%NaCl 溶液。

1.2 测试方法

选取方形固体磁铁作为磁场发生源, 通过控制试验电极表面与方形磁铁表面的距离来调节外加与电极表面的磁场强度大小。固定装置设置试样表面与磁铁表面的距离分别为 4, 2, 1, 0.5 cm, 测量相应距离下外加于电极表面的磁场强度分别为 523, 1220, 1915, 2280 G。

试验开始前, 试样在固定外加磁场强度的溶液中浸泡 20 min, 使试样表面处于比较稳定的状态。记录不同磁场下试样浸泡前 10 min 和磁场增大过程中碳钢的自腐蚀电位变化曲线。

线性极化曲线测量时, 电位扫描范围为开路电位 ± 10 mV, 扫描速率为 0.167 mV/s; 阴极极化曲线测量时, 电位从开路电路向阴极反应方向扫描, 幅度为 400 mV; 交流阻抗测试时, 频率扫描范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 通过 Zview 软件对 Nyquist 图进行等效电路拟合和分析; 电化学噪声监测时, 取样频率为 4 Hz, 每组数据时间长度为 256 s。

2 试验结果与分析

2.1 极化曲线测试

外加磁场强度下, 碳钢在 3%NaCl 溶液中浸泡 10 min 的开路电位变化曲线如图 1 所示。可以看

出, 随着磁场强度逐渐增大, 碳钢的开路电位越负, 当磁场强度增大到 2280 G 时, 碳钢开路电位较其它磁场强度下的开路电位正。

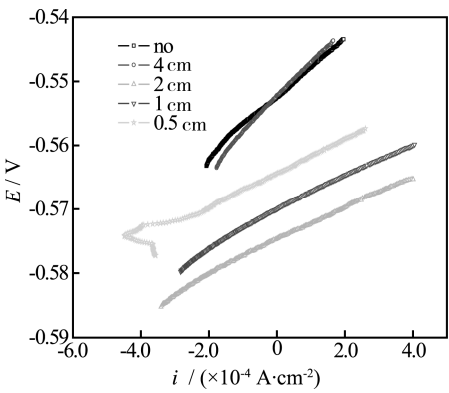


图 1 不同磁场强度下的开路电位
Fig.1 OCP at different magnetic field intensity

分析图 2 曲线和表 1 数据可知, 施加 523 G 磁场强度, 极化电阻 R_p 增大, 腐蚀速率减小, 说明施加某种强度的磁场能抑制腐蚀的发生扩展。继续施加磁场强度至 1220, 1915, 2280 G 时, 极化电阻 R_p 则明显减小, 且极化电阻 R_p 和腐蚀速率变化不大, 说明超过某种磁场强度, 磁场强度的改变对腐蚀的影响程度有限。

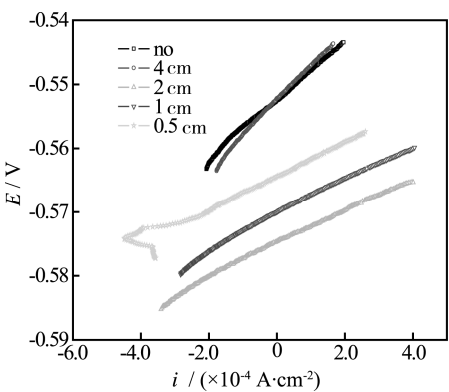


图 2 不同磁场强度下的线性极化曲线
Fig.2 Linear polarization curves at different magnetic field intensity

表 1 线性极化曲线拟合结果
Table 1 Fit results of the linear polarization curves

磁场强度/G	斜率 $k/(\text{L}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$I_0/(\times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_0/V	$v_{\text{corr}}/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
无磁场	0.021 488	46.38	5.624 6	-0.552 45	0.472 8
523	0.017 826	55.93	4.664 2	-0.552 52	0.392 1
1 220	0.037 658	26.446	9.864 1	-0.575 02	0.829 2
1 915	0.035 187	28.233	9.239 8	-0.570 43	0.776 7
2 280	0.037 136	26.064	1.000 9	-0.564 4	0.841 4

分析图3阴极极化曲线,观察到阴极氧去极化过程对应的电流密度,如果扫描电位继续降低,则阴极可能出现析氢反应,当扫描电位达到析氢电位后,阴极曲线出现转折。磁场强度为523, 1220 G时,电位从-700 mV向阴极扫描至-1000 mV的过程对应了碳钢的氧去极化反应,电位继续往阴极方向扫描,碳钢的阴极出现析氢反应。磁场强度为1915, 2280 G时,阴极极化曲线与未施加磁场条件下的阴极极化曲线差异不大,氧去极化过程的电流密度增大,在-1000 mV时没有出现析氢反应。可见,施加较小磁场强度能够减缓阴极氧去极化反应,继续增大磁场强度,碳钢阴极氧去极化过程增强,阴极析氢反应延缓出现^[9-10]。

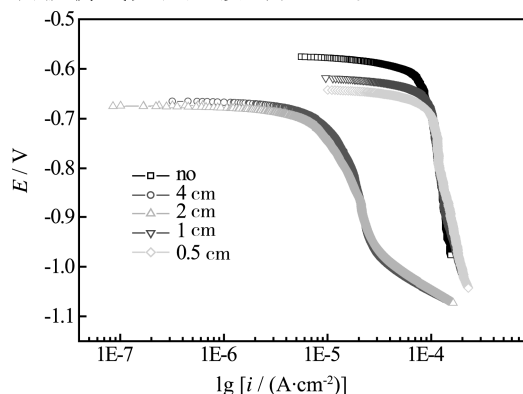


图3 不同磁场强度下的阴极极化曲线

Fig.3 Cathodal linear polarization curves at different magnetic field intensity

2.2 交流阻抗测试

为深入弄清楚磁场对碳钢腐蚀影响机理,测试了不同磁场强度下碳钢腐蚀的交流阻抗,如图4所示。对电化学交流阻抗谱图进行等效电路拟合和分析^[11-13]。经过尝试,难以找到一个模型能够同时很好符合这五种磁场强度下的阻抗图,这就意味着不同磁场强度下的腐蚀模型和机理是不同的。用图5的等效模拟电路对无磁场影响和磁场强度为523 G情况下的腐蚀交流阻抗图谱进行拟合,拟合结果见

表2。施加强度523 G的磁场时,极化电阻 R_p 即 R_1 增大。

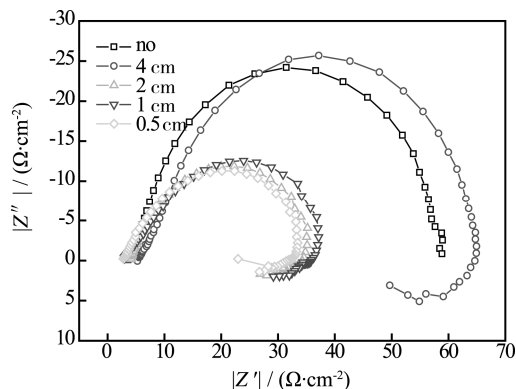


图4 不同磁场强度下的交流阻抗

Fig.4 EIS curves at different magnetic field intensity

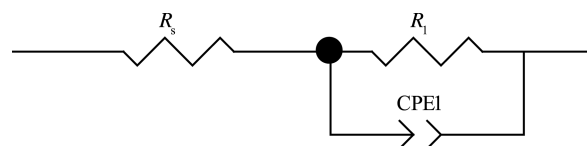


图5 523 G和无磁场强度下的等效模拟电路

Fig.5 Equivalent circuit at 523G magnetic field intensity and no magnetic field intensity

表2 采用图5等效模拟电路的拟合结果

Table 2 Fit results of equivalent circuit

磁场强度/G	R_s/Ω	CPE-T/ Ω	CPE-P/ Ω	R_1/Ω
无磁场	3.739	0.001 612 1	0.81	58.74
523	5.687	0.001 337 2	0.764 08	64.16

用图6的等效模拟电路对磁场强度为1220, 1915 G情况下的腐蚀交流阻抗图谱进行拟合,拟合结果见表3。

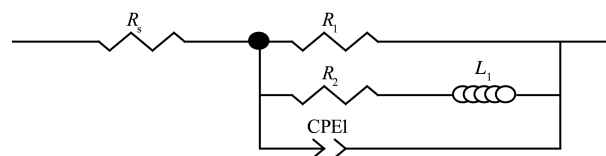


图6 1220 G和1915 G磁场强度下的等效模拟电路

Fig.6 Equivalent circuit at 1220 G magnetic field intensity and 1915 G magnetic field intensity

表3 采用图6等效模拟电路的拟合结果

Table 3 Fit results of equivalent circuit in Fig.6

磁场强度/G	R_s/Ω	R_1/Ω	R_2/Ω	CPE-T/ Ω	CPE-P/ Ω	$L_1/(H \cdot cm^{-2})$
1220	3.739	50.57	58.74	0.001 018 3	0.649 45	2.68
1915	3.739	62.29	58.74	0.001 470 3	0.622 76	2.725

图6所示的等效模拟电路为典型的低频区出现感抗弧的电化学体系。施加磁场下的感抗是由电

极腐蚀过程的中间产物引起的,中间产物吸附于金属电极表面产生表面吸附络合物,吸附过程的弛豫

时间常数要比双层电容 C_{d1} 与 R_1 组成的充放电过程的弛豫时间常数 $R_1 C_{d1}$ 大得多, 因此在阻抗图的低频部分会出现感抗弧。 R_1 为电荷转移电阻, 等效电阻 R_2 和等效电感 L_1 串联表示形成感抗弧的电路示意图, 极化电阻 R_p 一般小于电荷转移电阻 R_1 。分析表 4 中的拟合数据, 磁场强度从 1220 G 提高到 1915 G, 电荷转移电阻 R_1 增大, 而代表感抗元件的阻抗值变化不大, 感抗值略有增加。

用图 7 的等效模拟电路对磁场强度 2280 G 的腐蚀交流阻抗图谱进行拟合, 得到 R_s, W_s-R, W_s-T, W_s-P 分别为 $2.475 \Omega, 29.7 \Omega, 0.010 252 \Omega, 0.513 37 \Omega$ 。

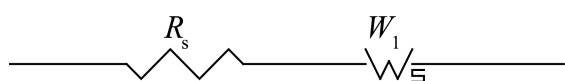


图 7 2280 G 磁场强度下的等效模拟电路

Fig.7 Equivalent circuit at 2280 G magnetic field intensity

图 7 所示的等效模拟电路图为典型有限扩散层厚度的电极阻抗图, 低频下的腐蚀完全由浓差扩散控制, 高频部分则相当于 RC 串联电路。实际测量中, 当电极表面存在扩散层控制时, 在低频下,

离子的迁移过程可以通过延长时间来扩散到金属表面。

观察 Nyquist 图并比较分析采用不同模拟电路的拟合结果在数据, 可见, 未施加磁场时, 碳钢的腐蚀阻抗图谱只表现出一个容抗弧。对碳钢腐蚀体系施加一定强度磁场之后, 在高频部分依然表现出一个容抗弧, 但是在低频部分开始出现感抗弧。磁场强度为 523 G 时, 容抗弧直径增大; 增大磁场强度到 1220 G 时, 容抗弧反而急剧减小; 继续增大磁场强度时, 交流阻抗谱图变化较小。分析数据可知, 磁场强度为 523 G 时, 腐蚀体系阻抗值增大; 增大磁场强度到 1220 G 时, 腐蚀体系阻抗值减小; 继续增大外加磁场强度到 1915 G 和 2280 G 时, 腐蚀体系阻抗值变化较小, 与线性极化曲线结果一致。

2.3 电化学噪声试验

分析图 8 不同磁场强度下碳钢腐蚀的电化学噪声图谱。未施加磁场时, 电化学噪声信号中有明显的波动峰, 施加一定强度磁场后, 波动峰明显减少, 电位和电流变化比较平缓。

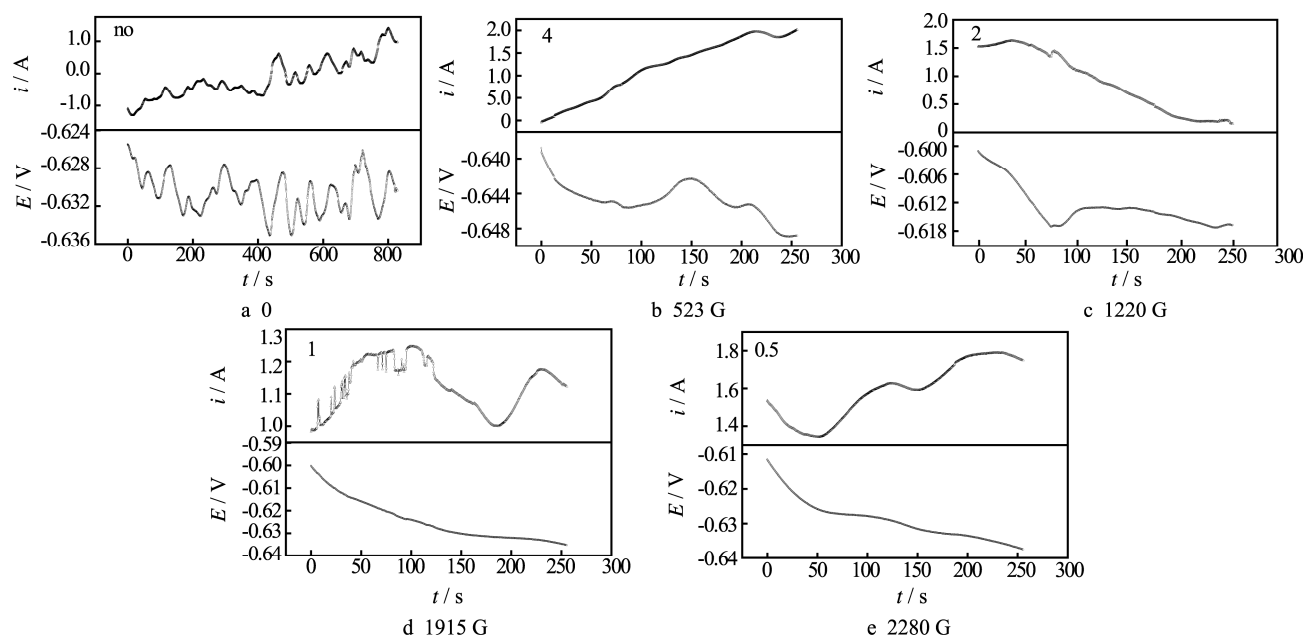


图 8 不同磁场强度下的电化学噪声图谱

Fig.8 EN spectra at different magnetic field intensity

观察表 4 电化学噪声谱图去除直流分量的时域统计结果, 随着磁场强度增大, δ_v 先减小后增大, δ_i 不断减小。噪声电阻 R_n 先减小, 磁场强度 1915 G 时, R_n 又增大, 继续增强磁场强度, R_n 又减小。

观察表 5 电位噪声积分统计结果可得, b 值均很小。说明磁场条件下, 金属表面的腐蚀方向性很强, 可“修复”或者易“反向”的腐蚀发生几率低, b 值对统计结果的修正作用不大^[14-15]。

表4 电化学噪声统计学结果
Table 4 Statistical results of EN

H/G	δ_V/mV	$\delta_i/\mu A$	$R_n/(\Omega \cdot cm^{-2})$
0	1.69	2.31	1 367
523	0.54	0.45	833
1 220	1.02	0.29	284
1 915	0.25	0.27	1 080
2 280	0.32	0.26	813

表5 电位噪声积分统计结果
Table 5 Statistical result of integral

H/G	$ C_1 /mV$	$ C_2 /mV$	b
0	630	1.34	0.002 13
523	643	0.31	0.000 48
1 220	607	0.50	0.000 82
1 915	610	0.63	0.001 03
2 280	620	0.34	0.000 55

3 结论

1) 施加 523 G 磁场强度, 极化电阻增大, 腐蚀速度减小。

2) 磁场强度较低时, 阴极氧去极化被抑制, 是腐蚀速度的控制步骤, 电荷转移电阻增大, 导致腐蚀速度减小。

3) 磁场强度逐渐增大, 中间产物的形成和转化过程逐渐成为主导因素, 噪声电阻增大, 腐蚀速度减小。

参考文献:

- [1] 李红泉, 郑成军. 航空绞车的控制关系研究[J]. 电子测量技术, 2008, 31(10): 1—3.
LI Hong-quan, ZHENG Cheng-jun. Research on the Control Relation of Reeling Machine[J]. Electronic Measurement Technology, 2008, 31(10): 1—3.
- [2] 王成军, 李世秋, 郑成军. 拖靶垂向运动传递函数的求解[J]. 电子测试, 2013(5): 253—254.
WANG Cheng-jun, LI Shi-qiu, ZHENG Cheng-jun. Solution of the Towed Target Catenary Motion Transfer Function[J]. Electronic Test, 2013(5): 253—254.
- [3] 吕超, 朴海彤. 拖靶稳定性控制分析[J]. 四川兵工学报, 2011, 32(2): 151—152.
LYU Chao, PIAO Hai-tong. Control Analysis of Stability of the Towed Target[J]. Sichuan Ordnance Journal, 2011, 32(2): 151—152.
- [4] 陈群志, 房振乾. 飞机结构日历寿命及腐蚀防护研究应关注的问题[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 72—77.
CHEN Qun-zhi, FANG Zhen-qian. Consideration on Some Calendar Life and Corrosion Protection Questions of Aircraft Structures[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 72—77.
- [5] 曹宏涛, 李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及技术措施[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 105—108.
CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion Protection Requirements and Technical Measures of Fasteners Based on the Marine Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 105—108.
- [6] 郭娟, 侯文涛, 许立坤, 等. 海洋干湿交替环境下电偶腐蚀及其研究方法进展[J]. 装备环境工程, 2012, 9(5): 67—69.
GUO Juan, HOU Wen-tao, XU Li-kun, et al. Research Progress of Galvanic Corrosion in Dry and Wet Alternative Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(5): 67—69.
- [7] 黄桂桥, 韩冰, 杨海洋. 海洋用钢焊接接头海水腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 11—15.
HUANG Gui-qiao, HAN Bing, YANG Hai-yang. Seawater Corrosion Behavior of Welding Joints of Steels for Marine Applications[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 11—15.
- [8] 骆晨, 刘明, 孙志华, 等. 航空结构材料环境适应性研究进展及发展方向[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 10—14.
LUO Chen, LIU Ming, SUN Zhi-hua, et al. Research Progress and Development Trend in Environmental Worthiness of Aeronautical Structural Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 10—14.
- [9] 吕战鹏, 陈俊明. 磁场和 Cl^- 对铁在中性 Na_2SO_4 溶液中阳极极化行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997(1): 25—30.
LYU Zhan-peng, CHEN Jun-ming. Effect of Magnetic Field and Cl^- on Anodic Polarization Behavior of Iron in Neutral Na_2SO_4 Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 1997(1): 25—30.
- [10] 王晨, 陈俊明. 磁场对铁腐蚀过程中阴极析氢和阳极

- 溶解的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009(2): 123—128.
- WANG Chen, CHEN Jun-ming. The Effect of Strong Magnetic Field on Corrosion Behavior of Iron[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 2009(2): 123—128.
- [11] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 163.
- SONG Shi-zhe. Research of Corrosion Electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1988: 163.
- [12] 安闻迅, 邓春龙, 杜敏, 等. 低合金钢实海腐蚀电化学阻抗谱研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(1): 17—20.
- AN Wen-xun, DENG Chun-long, DU Min, et al. Study of Ma Low Alloy Steel with Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2009, 6(1): 17—20.
- [13] 姜胜利, 郑玉贵, 骆素珍, 等. 空蚀孕育期前后 316L 不锈钢的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(4): 139—142.
- JIANG Sheng-li, ZHENG Yu-gui, LUO Su-zhen, et al. Corrosion Behavior of Type 316L Stainless Before and after Incubation Period of Cavitation Erosion[J]. Corrosion & Protection, 2004, 25(4): 139—142.
- [14] GABRIELLI C, KEDDAM M. Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion[J]. Corrosion, 1992, 48(10): 794—811.
- [15] LEGAT A, DOLECEK V. Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise[J]. Corrosion, 1995, 51(4): 295—300.