

# 孔蚀阴极保护电位测试方法的研究

许淳淳 刘幼平 张晓波\* 赵旭辉

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

**摘要** 采用模拟闭塞电池法和模拟闭塞区溶液法测定了 0Cr18Ni9 奥氏不锈钢  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl 溶液体系在孔蚀的不同阶段孔内外间电流的换向电位  $E_T$ 。结果表明,在一定的范围内,  $E_T$  值随闭塞区溶液组成的变化而变化。将  $E_T$  与由孔蚀滞后环法于不同扫描速度和不同回扫电流所测得的孔蚀保护电位  $E_P$  值作比较,发现  $E_P$  值范围处于  $E_T$  值范围之内,定义  $E_T$  的下限值 - 440 mV 为孔蚀阴极保护电位。

**关键词** 局部腐蚀,换向电位,闭塞电池,保护电位

关于孔蚀的保护电位,前人做过许多研究<sup>[1]</sup>,较有说服力的是刘幼平等人提出的“孔蚀保护电位( $E_P$ )是孔内外间电流的换向电位  $E_T$ ”<sup>[2]</sup>,即:当外表面电位正于  $E_T$  时,流向闭塞区的电流为阳极电流,缝内溶液 pH 值下降、 $\text{Cl}^-$  浓集,产生自催化加速腐蚀效应;当外表面电位负于  $E_T$  时,阴极电流流向闭塞区,缝内溶液的 pH 值增大到碱性, $\text{Cl}^-$  向外迁移,导致金属处于“完全钝化”的状态,从而使腐蚀受到抑制,此法称为钝化型阴极保护<sup>[3]</sup>。本文在此基础上,对孔蚀阴极保护电位的测试方法作了较深入的研究。

## 1 实验方法

### 1.1 模拟闭塞电池法

1) 材料与试件 采用 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢板材,供货态,化学成分见表 1。试件暴露面用水砂纸打磨至 600 #,蒸馏水冲洗后用丙酮脱脂,其余部分用 704 硅橡胶涂封。内外试件暴露面积之比约 1 : 80。

表 1 0Cr18Ni9 不锈钢试样化学成份

Tab. 1 Chemical composition of test sample of the 0Cr18Ni9 stainless steels(wt %)

	C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Fe
0Cr18Ni9	0.05	19.01	9.02	0.68	1.69	0.006	0.022	bal.

2) 实验溶液 主体溶液为  $0.5 \text{ mol/L}$  NaCl 溶液,用稀 NaOH 溶液将 pH 值调到 7.00。

本文 1998-12-14 收到;国家自然科学基金和金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目

\* 通讯联系人

3) 实验装置 模拟闭塞电池法实验装置如图 1 所示. 闭塞电池有效容积约 1.5 mL. 实验开始时闭塞电池内注入主体溶液, 内试件相当于孔内部, 外试件相当于孔外表面. 直流电源采用 45 V 乙电池, 用 2X-21 型电阻箱控制电流, PZ266 型直流数字电压表测量内试件的开路电位及内、外参比电极间的电位差.

4) 实验步骤 按图 1 装好实验仪器设备, 将体系恒温在  $50 \pm 1$ . 测量未极化时内试件的电位及内、外两参比电极之间的电位差. 闭塞电池内通入约  $2 \text{ mA/cm}^2$  的阳极电流 (模拟闭塞电池内、外间的电偶电流), 测定不同极化时间内试件的开路电位及断电时内、外参比电极之间的电位差.

## 1.2 模拟闭塞区溶液法

1) 试件 试件材质及表面处理与 (1.1 中 1) 相同

2) 实验溶液 0Cr18Ni9 不锈钢在主体溶液中孔蚀不同阶段的模拟闭塞区溶液组成如表 2 所列. 主体溶液为  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液. 由于不锈钢在闭塞区内腐蚀时, 其 Cr、Ni、Fe 基本上按在钢中的成分比例不断溶解<sup>[5]</sup>, 故将模拟闭塞区溶液配制成 Fe、Cr、Ni 组分按该比例递增的 NaCl 溶液. 该溶液采用分析纯试剂 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和主体溶液, 在氮气氛下进行配制, 另加少量铁粉, 以防止溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化.

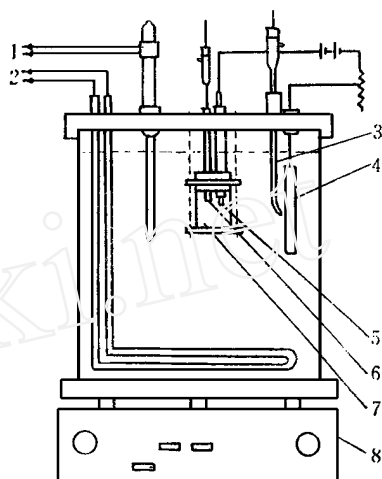


图 1 模拟闭塞电池法实验装置

Fig. 1 Experiment apparatus of the simulated occluded cell test

1) Contacting thermometer; 2) heater; 3) external reference electrode (SEC); 4) external sample (steel); 5) inner sample (steel); 6) inner reference electrode (SCE); 7) occluded cell; 8) stirrer

表 2 不同 Fe、Cr、Ni 含量的模拟闭塞(区)溶液组成

Tab. 2 Compositions of the simulated occluded solution in different Fe, Cr, Ni contents

No.	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$
1	0	0	0
2	1.25	0.492	0.185
3	2.5	0.984	0.369
4	5.0	1.968	0.738
5	10.0	3.936	1.476
6	20.0	7.872	2.951
7	40.0	15.743	5.902
8	80.0	31.486	11.804
9	160.0	62.972	23.608

3) 实验装置 模拟闭塞区溶液法的实验装置如图 2 所示. 溶液的 pH 值由 pH S-3 型酸度

计测定.

4) 实验步骤 ) 按图 2, 将体系恒温在  $50 \pm 1$ , 模拟闭塞区溶液充氮驱氧 10 min 以上. ) 用数字电压表测量内试件的电位及内、外参比电极间的电位差. ) 用吸管吸出少量模拟闭塞区溶液, 冷却至室温后测量其 pH 值. ) 依表 2 所示的不同模拟闭塞区溶液, 重复上述步骤.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $E_T$ 随极化时间的变化规律

闭塞电池内外间电流的换向电位  $E_T$  定义为:

$$E_T = E_{oco} - E_d \quad (1)$$

式中  $E_{oco}$  为闭塞区开路电位, 即内试件的开路电位,  $E_d$  为闭塞区内外溶液的扩散电位差, 即不通电时内、外参比电极之间的电位差.

表 3 列出模拟闭塞电池法所得结果, 图 3 是  $E_T$  与极化时间的关系曲线.

由图 3 可见, 在极化 0~8 h 内,  $E_T$  值波动在 -220~-250 mV 之间,  $E_d$  值很小; 在 8~20 h 内,  $E_T$  值剧烈负移, 这可能是由于闭塞区发生了活态~钝态转变,  $E_{oco}$  随之下落的缘故. 极化至 25 h,  $E_T$  下降至下限值 -438 mV,  $E_T$  突变的范围为 -228~438 mV. 此后  $E_T$  略有回升, 这可能是由于闭塞区完全活化, 随着闭塞区 pH 值的继续下降,  $Cl^-$  及金属离子进一步浓集的缘故.

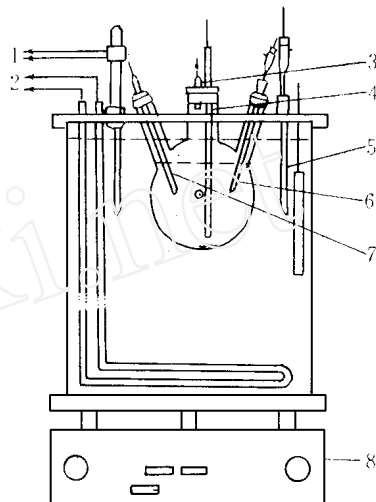


图 2 模拟闭塞区溶液法实验装置

Fig. 2 Experiment apparatus of the simulated occluded solution test  
1) contacting thermometer; 2) heater; 3) external reference electrode (SCE); 4) outlet pipe; 5) intake pipe; 6) inner sample (steel); 7) inner reference electrode; 8) stirrer

表 3 闭塞电池法测定 0Cr18Ni9 不锈钢于不同极化时间下的  $E_d$ 、 $E_{oco}$  和  $E_T$

Tab. 3  $E_d$ ,  $E_{oco}$  and  $E_T$  of the occluded cell with different polarization time for 0Cr18Ni9 SS

Time/ h	0	2	5	8	10	15	20	25	35	50	80	104
$E_{oco}$ / mV	-228	-248	-244	-232	-275	-325	-430	-449	-436	-428	-422	-418
$E_d$ / mV	0	-1	-2	-2	-4	-6	-10	-11	-13	-14	-16	-18
$E_T$ / mV	-228	-247	-242	-230	-271	-319	-420	-438	-423	-414	-406	-400

### 2.2 $E_T$ 与模拟闭塞区溶液的 pH 值的关系

表 4 模拟闭塞区溶液法得到的结果, 图 4 为  $E_T$ ~pH 值的关系曲线.

图 4 曲线的趋势与图 3 相似, 随着 pH 值的下降及  $Cl^-$  和金属离子的浓集,  $E_T$  发生骤降,  $E_T$  值的变化范围为 -221~-428 mV. 可见, 由模拟闭塞电池法和模拟闭塞区溶液法所得到的  $E_T$  值基本一致.

表 4 模拟闭塞区溶液法测定 Fe, Cr, Ni 不同含量的 0Cr18Ni9 不锈钢的  $E_d$ 、 $E_{OCO}$  和  $E_T$

Tab. 4  $E_d$ 、 $E_{OCO}$  and  $E_T$  of the occluded solution at different Fe, Cr, Ni contents for 0Cr18Ni9 SS

No. (as Tab. 2)	$E_{OCO}$	$E_d$	$E_T$	pH
1	- 221	0	- 221	7.00
2	- 235	- 1	- 234	4.06
3	- 251	- 1	- 250	3.29
4	- 290	- 2	- 288	2.90
5	- 331	- 3	- 327	2.56
6	- 436	- 8	- 428	2.22
7	- 429	- 10	- 419	1.92
8	- 415	- 12	- 403	1.30
9	- 400	- 13	- 385	0.56

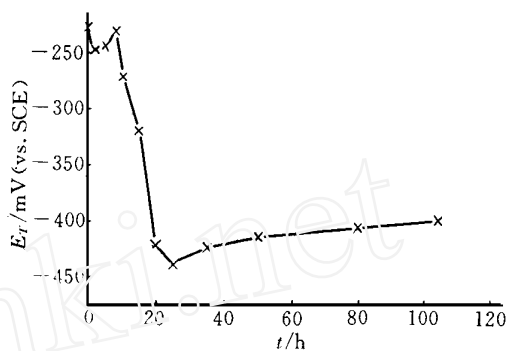


图 3 模拟闭塞电池  $E_T$  极化时间曲线

Fig. 3  $E_T$ -polarization-time curve of the simulated occluded cell

## 2.3 孔蚀阴极保护电位的确定

表 5 是 0Cr18Ni9 不锈钢在 0.5 mol/L NaCl 溶液中 (50 ) 采用“滞后环”法所得到的  $E_p$  值<sup>[4]</sup>, 可以看出,  $E_p$  值处于用上述两种方法测定的  $E_T$  值范围内. 但在“滞后环”法测  $E_p$  时, 扫描速度加快或回扫门槛电流减少都可能会影响到闭塞区溶液的变化程度, 使所测得的  $E_p$  值偏正<sup>[4,5]</sup>. 而要达到最佳阴极保护效果, 应选择阴极保护电位值使不锈钢处于“完全钝化”的状态. 这样, 当外部电位正于阴极保护电位时, 阳极电流流入闭塞区; 当外部电位负于阴极保护电位时, 阴极电流流入闭塞区, 金属得到保护. 因此, 我们将  $E_T$  的下限值定为阴极保护电位, 约为 - 440 mV.

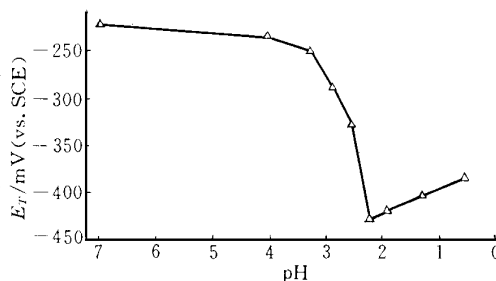


图 4  $E_T$  与闭塞区溶液 pH 值的关标

Fig. 4 Dependence of the reversal potential of the current between the occluded cell and external surface on the pH value of the occluded solution

表 5 滞后环法门槛电流 ( $I_{th}$ ) 对保护电位 ( $E_p$ ) 测定值的影响

Tab. 5 Effect of threshold current ( $I_{th}$ ) on determination of the protection potential ( $E_p$ )

$I_{th}/A \cdot cm^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
$E_p/mV (vs. SCE)$	- 261	- 266	- 393

## 3 结 论

- 1) 模拟闭塞电池法得到的  $E_T$  值范围为 - 228 ~ - 438 mV, 模拟闭塞区溶液法所得到的  $E_T$  值范围为 - 221 ~ - 428 mV, 二者基本一致.

- 2) “滞后环”法所测得的不同回扫速度下的  $E_p$  值均在  $E_T$  值范围之内.
- 3) 将  $E_T$  值的下限定为孔蚀阴极保护电位,可达到最佳保护效果. 本实验测得结果为约 - 440 mV.

## A Study on the Cathode Protection Potential Against Pitting Corrosion

Xu Chunchun Liu Youping Zhang Xiaobo\* Zhao Xuhui

(Dept. of Appl. Chem., Beijing Univ. of Chem. Techn., Beijing 100029)

**Abstract** The methods have been developed to determine the protection potential against pitting corrosion. They are based on the theory that the pitting protection potential ( $E_p$ ) is actually the transition potential of the direction of current between the occluded cell and the external surface ( $E_T$ ).  $E_T$  lasts from - 220 mV to - 440 mV (SCE), the lowest of which can be considered as cathode protection potential. The  $E_p$  values determined with “cyclic” potentiodynamic polarization method is included in the  $E_T$  with above methods.

**Key words** Partial corrosion, Transition potential, Occluded cell, Protection potential.

## References

- 1 左景伊. 应力腐蚀破裂. 西安:西安交通大学出版社, 1985. 1 ~ 82
- 2 刘幼平. 局部腐蚀的保护电位与闭塞电池间的内在关系. 北京化工大学学报, 1996, (23) 2: 66 ~ 72
- 3 杨武, 顾睿祥, 黎樵焱等. 金属的局部腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 1995. 109
- 4 刘幼平, 夏念勇, 赵旭辉. 孔蚀保护电位剖析. 中国腐蚀与防护学报, 1997, (17) 4: 241 ~ 247
- 5 吴荫顺. 金属腐蚀研究方法. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 118