

2020-06-28

## Electrochemical Response of A Single Wire-Electrode AC Probe in 3.5wt.% NaCl

Zhen-wen ZOU

Da-jiang ZHENG

Zi-ming WANG

Guang-ling SONG

1. Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; guangling.song@hotmail.com

---

### Recommended Citation

Zhen-wen ZOU, Da-jiang ZHENG, Zi-ming WANG, Guang-ling SONG, . Electrochemical Response of A Single Wire-Electrode AC Probe in 3.5wt.% NaCl[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(3): 317-327.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190321

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss3/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190321

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(3): 317-327

Article ID:1006-3471(2020)03-0317-11

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 新型单丝电极交流探头在 3.5wt.% NaCl 中的 电化学响应规律研究

邹振文<sup>1</sup>, 郑大江<sup>1</sup>, 王子明<sup>1</sup>, 宋光铃<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 厦门大学材料学院, 海洋材料腐蚀与防护中心, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学固体表面物理化学  
国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. The University of Queensland, Australia Brisbane St. Lucia Qld 4072)

**摘要:** 本文应用新研发的一种无参比无辅助的单丝电极交流探头技术, 研究碳钢和锌金属丝电极在 3.5wt.% NaCl 中的电化学腐蚀规律和牺牲阳极保护行为. 通过与传统的三电极电化学交流阻抗结果的对比和分析, 进一步证明了该新型探头具有简便、快速、准确、稳定的特性, 可实现定量评估. 测量显示, 在 3.5wt.% NaCl 中, 碳钢的瞬时腐蚀速率及累积腐蚀失重大于锌, 它们腐蚀行为的差异与表面膜的性质及变化有关. 在碳钢-锌电偶对中, 锌的保护效率可达到 95% 以上, 且随浸泡时间增加先增加后减小.

**关键词:** 单丝电极; AC 探头技术; 阻抗谱; 电偶对; 腐蚀

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

通常人们在典型的三电极体系(含工作电极、参比电极和对电极)<sup>[1-2]</sup> 中利用极化曲线和交流阻抗谱研究金属在腐蚀性溶液中的电化学特性及其变化规律. 然而, 在高温高压、强酸或强碱的工业环境中参比电极常失稳破坏<sup>[3]</sup>, 导致电化学数据失真, 从而无法准确评估该环境下金属构件的真实腐蚀状况<sup>[4-5]</sup>. 因此, 发展一种能在复杂环境下(参比电极失效)实现腐蚀监测的电化学测试技术具有重要意义.

近期, 作者课题组开发了一种新型单丝电极交流探头技术<sup>[6]</sup>, 相关发明专利也已公开<sup>[7]</sup>. 该探头技术不需参比电极和辅助电极, 可以在苛刻的工业环境中实现电化学腐蚀监测, 较好地解决了三电极体系的弊端, 具有快速、简单和可靠的特点. 此探头技术可以通过现有的交流阻抗测试方法测量获取传统三电极体系测量能得到的极化电阻、界面电容外, 同时还能得到由电阻传感器才能监测到的腐蚀累计变化信息. 此外, 该单丝电极 AC 探头体系时间常数远小于传统的三电极体系, 是一种非常快速的电化学测试方法. 在整个测试过程

中, 单丝电极处于自然状态, 不受由开路电位漂移引起的极化干扰, 测试结果可靠. 综合来看, 该探头技术比传统三电极 EIS 测试方法更适用于监测不稳定的电化学或腐蚀系统, 如强酸、强碱、油水交替以及混凝土等恶劣环境<sup>[6]</sup>.

碳钢是常用的结构钢, 在含 Cl<sup>-</sup> 的溶液中极易发生腐蚀破坏<sup>[8]</sup>, 且腐蚀量大小与 Cl<sup>-</sup> 浓度密切相关<sup>[8-9]</sup>. Cl<sup>-</sup> 的存在会影响碳钢表面锈层的形态和组成, 进而影响其腐蚀速率<sup>[10]</sup>. 在大气干湿循环环境中, 低碳钢锈蚀的演化可分为不同的阶段<sup>[11]</sup>. 锌具有两性化学性质<sup>[12]</sup>, 在含 Cl<sup>-</sup> 的溶液中极易发生快速溶解<sup>[13]</sup>, 导致严重的腐蚀破坏<sup>[14]</sup>. 其合金的腐蚀行为通常与其表面膜化学和电性质有关<sup>[15]</sup>. 所以碳钢和锌在含 Cl<sup>-</sup> 的溶液中的腐蚀规律与其表面膜的性质及变化息息相关. 在实际应用中, 锌还是常用的牺牲阳极材料, 被用来保护碳钢. 当他们构成电偶对后, 他们的表面膜和腐蚀溶解规律都将发生变化.

本文选用碳钢和锌金属作为研究对象, 应用新研发的快速单丝电极探头技术, 探究碳钢丝和锌

收稿日期: 2019-03-11, 修订日期: 2019-04-17 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2186802, E-mail: guangling.song@hotmail.com, glsong@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 51671163, No. 51731008)资助

丝电极在 3.5wt.% NaCl 中的腐蚀规律及两者的电偶腐蚀行为。

## 1 实 验

### 1.1 材料及试剂

45# 碳钢丝 (长 0.75 m, 直径 0.2 mm, 电阻 4.6  $\Omega$ , 主要成分为: C(0.45wt.%), Si(0.3wt.%), Mn(1.9wt.%), Cr(0.25wt.%), Ni(0.3wt.%), Fe 余量), 锌丝 (长 1 m, 直径 0.3 mm, 电阻 0.9  $\Omega$ , 纯度达 99.999%), 氯化钠(西陇科学股份有限公司, 分析纯), 尼龙螺杆(M6\*80), 螺帽(M6)及铜棒(6 cm 长)若干。

### 1.2 细丝电极的制作及测试装置

金属单丝沿尼龙螺杆的螺纹线进行缠绕, 在缠绕过程中, 保证单丝之间不发生任何接触。为减少接触电阻, 将单丝两末端缠绕在长 6 cm 的裸铜棒上并焊接加固, 焊接接头用绝缘胶布密封, 铜棒用 1200# 砂纸打磨光亮。为避免单丝末端的水线腐蚀, 用包裹铜棒的塑料外壳将水线附近的丝电极进行隔离。测试时, 该细丝电极固定在烧杯中, 向烧杯中倒入 3.5wt.% NaCl 测试溶液, 一端连接电化学工作站(GAMRY600+)的工作电极, 另一端连接对电极及参比电极, 进行两电极 EIS 测试。同时作为比较, 同样的单丝电极作为工作电极, 进行三电极的 EIS 测试。

图 1(A)和(B)分别为该单丝电极 AC 探头测试装置和将单丝作为工作电极的三电极测试装置。图 1(C)为电偶对测试装置, 将碳钢丝和锌丝偶接组成锌-碳钢丝电偶对。将两单丝电极固定在烧杯中, 并上下相距 2 cm, 用一根铜导线 L 进行偶接,

组成电偶对。未测量时, 该电偶对始终处于偶接状态。当进行交流阻抗测试时, 将其导线 L 断开, 分别对电偶对中的碳钢丝、锌丝电极进行 EIS 测试。当测试完成, 立即用导线 L 将碳钢丝与锌丝偶接上。由于碳钢丝具有韧性, 在制作细丝电极时, 用双螺帽将金属单丝在螺杆两端紧固, 锌丝不做此处理。

### 1.3 电化学腐蚀性能测试和形貌表征

实验测试之前, 45# 碳钢丝和锌丝先用丙酮清洗 3 ~ 5 min, 以清除表面油污, 然后放入干燥箱中烘干备用。随后, 将单丝电极浸没在装有测试溶液的烧杯中, 对单丝电极 AC 探头进行交流阻抗测试, 施加扰动电位 5 mV, 测试频率范围为  $10^5 \sim 10^1$  Hz, 整个测试时间不到 1 min。使用三电极体系测试时, 施加扰动电位 5 mV, 频率范围为  $10^5 \sim 10^2$  Hz, 测试时间约 30 min。每组实验重复 3 次, 以确保实验的可靠性和准确性。

图 2(A)为单丝电极 AC 探头技术的等效电路, 将测试得到的两电极阻抗谱, 通过 ZView 软件拟合解析并带入公式(5)、(6)和(7)进行计算, 得到电化学参数  $1/R_M$ 、 $1/R_p$  和定量腐蚀结果失重量  $\Delta W$ 、瞬时腐蚀速率  $i_{\text{corr}}$  和平均腐蚀速率  $I_{\text{corr}}$ 。进行腐蚀实验时, 单丝面积一直在变化, 无法精确确定, 故在阻抗谱图中, 暂时不考虑面积, 这毫不影响同一电极变化的讨论和分析。为了对比的一致性, 三电极中阻抗谱图中亦不考虑面积, 但在计算相应的定量腐蚀数据瞬时腐蚀速率  $i_{\text{corr}}$  和平均腐蚀速率  $I_{\text{corr}}$  时均考虑了面积。

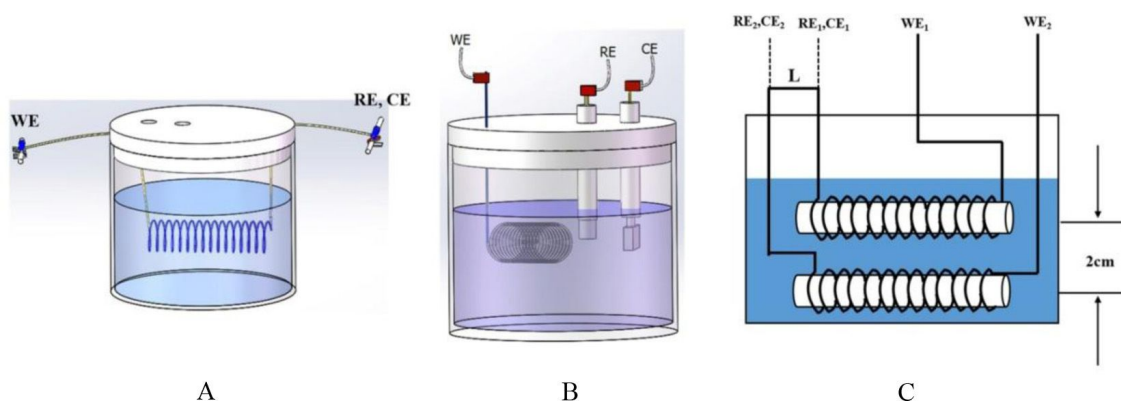


图 1 不同测试装置示意图: (A)单丝电极 AC 探头测试装置, (B)丝电极作为工作电极的传统三电极测试装置和(C)丝电极电偶对测试装置

Fig. 1 Schematic illustrations for (A) a single-wire-electrode AC probe, (B) a conventional 3-electrode electrolyte cell using the same single-wire-electrode as the working electrode and (C) a wire electrode couple

用数码相机(日立 TM3000)和扫描电子显微镜(日立 SU70)分别观察和记录各金属丝电极表面的宏观和微观腐蚀形貌变化。

#### 1.4 单丝电极 AC 探头技术

上述单丝电极 AC 探头的等效电路如图 2(A)所示<sup>[6-7]</sup>,单丝电极电阻远大于常规的电极样电阻。在交流阻抗测试过程中,当对单丝电极施加较小的正弦激励电压  $\Delta E$  时,将产生总电流  $I$ 。除通过单丝电极本身的电流  $I_M$  外,还将产生并联电流  $I_S$ 。电流线  $I_S$  从单丝电极界面一端流出,经溶液及另一端的单丝电极界面,最终回到单丝电极中,形成一个并联等效电路。该电流  $I_S$  取决于单丝电极的电阻大小及单丝界面瞬时腐蚀状况。流经单丝电极本身的电流  $I_M$  用来测试得到单丝电极本身的电阻  $R_M$ ,而电流支路  $I_S$  将反映溶液电阻  $R_S$  及单丝电极界面的瞬时腐蚀信息:包括该探头技术测试得到的极化电阻  $R_p$  和电容  $C$ (用常相位角元件  $Q$  替代)。本研究用丝状电极,丝越细、越长,则横截面越小、表面积越大,于是  $R_M$  越大、 $R_p$  越小。单丝电极电阻  $R_M$  越大,流入溶液的  $I_S$  分电流越大,测试得到的界面腐蚀信息结果越理想。

图 2(A)中的等效电路相应阻抗谱理论表达式<sup>[6]</sup>:

$$Z(\omega) = R_S^* + R_p^* / (1 + j\omega R_p^* C^*) \quad (1)$$

$$\text{式中: } R_S^* = R_S R_M / (R_S + R_M) \quad (2)$$

$$R_p^* = R_p R_M^2 / [(R_S + R_M)(R_p + R_S + R_M)] \quad (3)$$

$$C^* = C[(R_S + R_M)/R_M]^2 = C(R_S/R_M + 1)^2 \quad (4)$$

其阻抗谱呈半圆弧(图 2(B)),与三电极的阻抗谱相似。但实验测试得到的阻抗谱的值为  $R_S^*$ 、 $R_p^*$  和  $C^*$  数值,尤其是  $R_p^*$  在几个欧姆数量级。该单丝电极交流探头的时间常数  $\tau^*$  远小于对应三电极时间常数  $\tau$ ,仅为  $\tau(R_S + R_M)/(R_p + R_M + R_S)$ 。单丝交流探

头技术在 100000 ~ 10 Hz 范围内已经得到了较完整的阻抗半圆弧,当继续在 10 ~ 0.01 Hz 测试时,10 Hz 以下的低频点都集中落在了 Nyquist 图的最右侧圆弧与实轴的交点处,并不影响整个体系的阻抗谱。通过对半圆弧的拟合,除了能获得  $R_p$  和  $C$  外,还能得到反映腐蚀累积破坏程度的  $R_M$  值<sup>[6]</sup>。

瞬时腐蚀速率  $i_{\text{corr}}$  与  $1/R_p$  成正比,根据已有的实验<sup>[6]</sup>:

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \approx 1.2B/R_p \quad (7)$$

$B$  为 25 mV<sup>[6]</sup>。同时单丝的失重量为:

$$\Delta W = \gamma L \pi r^2 (1 - R_t/R_0) \quad (8)$$

$R_0$  为单丝电极原始电阻,  $R_t$  为单丝电极腐蚀  $t$  后电阻,  $\gamma$  为单丝电极的材料密度,  $r$  为单丝电极半径,  $L$  是单丝电极长度,因此平均腐蚀速率  $I_{\text{corr}}$ :

$$I_{\text{corr}} = nF\Delta W / (2Mt\pi rL) \quad (9)$$

$F$  是法拉第常数 ( $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 26.8 \text{ Ah} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $n$  是单丝电极溶解化合价 ( $n = 2$ );  $M$  是原子量 ( $M = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

丝状电极最终得到的瞬时与平均腐蚀速率,反映的是丝状电极材料与溶液的单位面积的电化学反应速率,与电极形状关系不大。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属丝在盐水中的自然电化学腐蚀

图 3(A)和(B)为碳钢丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡一段时间后的单丝电极的交流阻抗谱和表面腐蚀形貌。随浸泡时间的增加,阻抗谱逐渐右移,弧直径也随之变大。碳钢丝表面有黄褐色铁锈附着,且随时间的增加铁锈逐渐变多变厚。当浸泡至 13 天时,碳钢丝基体被一层较厚的铁锈完全覆盖。

图 4(A)和(B)为碳钢丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡一段时间后的电化学参数和计算得到的腐蚀结果。可以看出,  $1/R_p$  与瞬时腐蚀速率  $i_{\text{corr}}$  变化规律

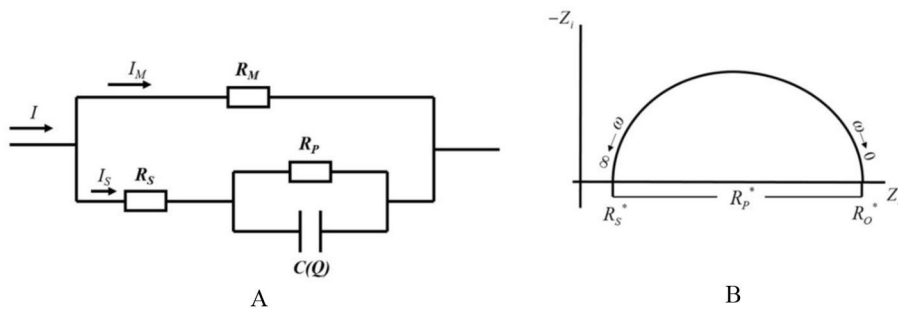


图 2 (A)单丝电极交流探头的简化等效电路图和(B)该探头技术的理论 EIS 谱

Fig. 2 (A) Simplified equivalent circuit of the single-wire-electrode AC probe and (B) theoretical EIS spectrum of the probe

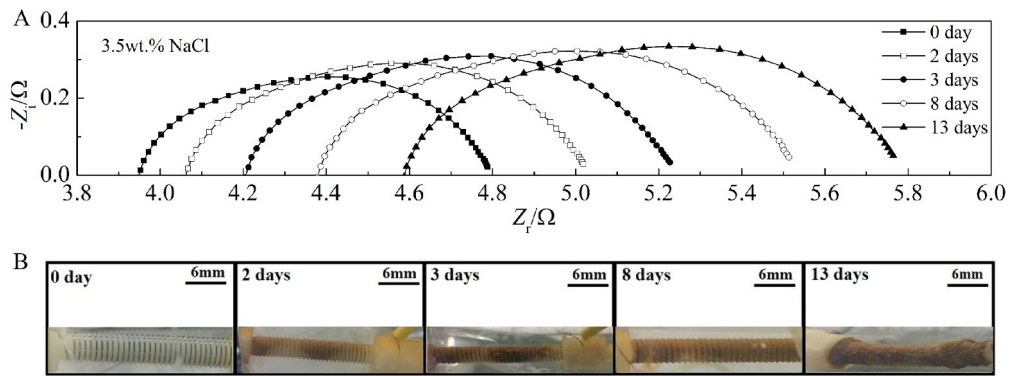


图 3 碳钢丝电极 AC 探头在 3.5wt.% NaCl 中浸泡 0 天、2 天、3 天、8 天和 13 天后：(A) EIS 谱的演变和 (B) 腐蚀形貌的演变。  
 Fig. 3 Carbon steel single wire immersed in 3.5wt.% NaCl for 0 day, 2 days, 3 days, 8 days and 13 days: (A) EIS spectrum evolution of single-wire-electrode AC probe and (B) corrosion morphologies of the wire.

相一致, 随浸泡时间的增加, 定量电化学参数  $1/R_p$  及腐蚀数据  $i_{corr}$  和  $I_{corr}$  先增大后减小,  $\Delta W$  逐渐增大,  $1/R_M$  则逐渐减小. 图 4(C) 为碳钢丝在 3.5wt.%

NaCl 中浸泡一段时间后, 利用传统三电极体系测试得到的 EIS 阻抗谱. EIS 阻抗弧直径随浸泡时间的增加先减小后增大.

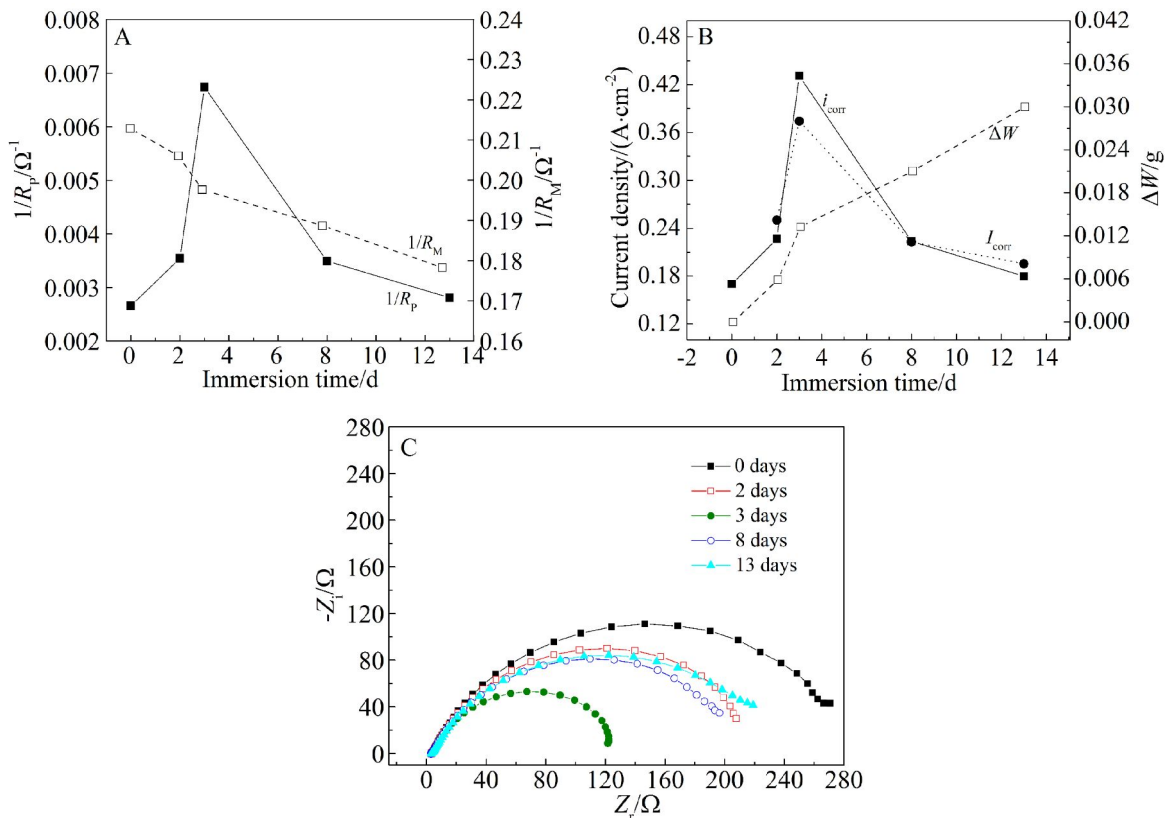


图 4 碳钢丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡 0 天、2 天、3 天、8 天和 13 天后：(A) 估算的电化学参数变化, (B) 定量的腐蚀结果变化和 (C) 三电极测试阻抗谱  
 Fig. 4 Carbon steel single wire immersed in 3.5wt.% NaCl for 0 day, 2 days, 3 days, 8 days and 13 days: (A) the estimated electrochemical parameters, (B) quantitative analysis corrosion results and (C) EIS spectra by conventional 3-electrode measurement

碳钢表面氧化膜疏松且无保护性,其耐腐蚀性能较差<sup>[10]</sup>.在 3.5wt.% NaCl 溶液中,腐蚀较为严重.在该浸泡周期内,碳钢丝发生腐蚀后横截面积逐渐减薄,导致  $1/R_M$  随时间减小,失重量  $\Delta W$  随时间增大.浸泡前期,碳钢丝腐蚀产生的铁锈很少,碳钢丝腐蚀较快;随着浸泡时间增加,腐蚀生成的大量铁锈均匀地堆积在碳钢丝表面,在碳钢丝基体上形成一层有一定保护效应的表面层,于是腐蚀速率有所减慢,故  $i_{corr}$  和  $I_{corr}$  随时间先增大后减小.

图 5 为碳钢丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡一段时间后的 SEM 腐蚀形貌图.浸泡过程中,碳钢丝表面有铁锈附着,且表面铁锈随时间的延长逐渐变

多变厚,碳钢丝截面逐渐减薄.当浸泡至 13 天时,碳钢丝表面被铁锈完全覆盖.对图 5(E)红色框中的局部区域进行放大观察,可以看到铁锈铺满整个碳钢丝表面,且呈现疏松状.

### 2.2 锌丝电极在盐水中的自然电化学腐蚀

图 6 为锌丝浸泡在 3.5wt.% NaCl 溶液中,阻抗谱及腐蚀形貌随浸泡时间的演变.图 6(A)显示锌丝两电极阻抗谱随浸泡时间逐渐向右移动,但幅度不大.图 6(B)中,在浸泡前期,锌丝表面较光亮;当浸泡至 20 天时,锌丝电极表面有少量的白色腐蚀产物生成,并在局部弥散分布.

图 7(A)和(B)为锌丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡

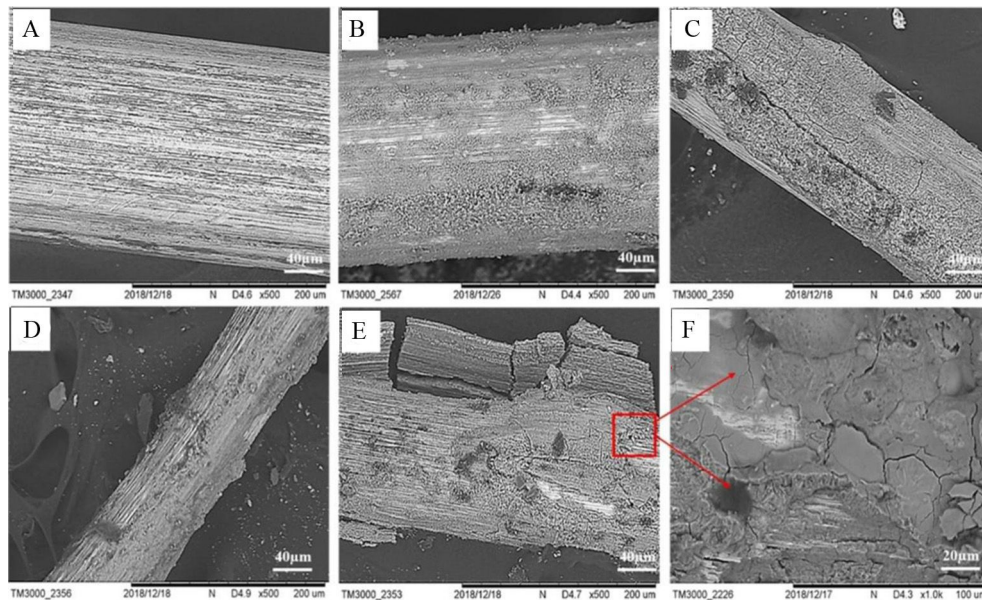


图 5 碳钢丝浸泡在 3.5wt.% NaCl 中的腐蚀形貌 (A) 0 天, (B) 2 天, (C) 3 天, (D) 8 天, (E) 13 天和 (F) 对 (E) 的放大图  
Fig. 5 Corrosion morphologies of carbon steel wire in 3.5wt.% NaCl for (A) 0 day, (B) 2 days, (C) 3 days, (D) 8 days, (E) 13 days and (F) the enlarged image of (E)

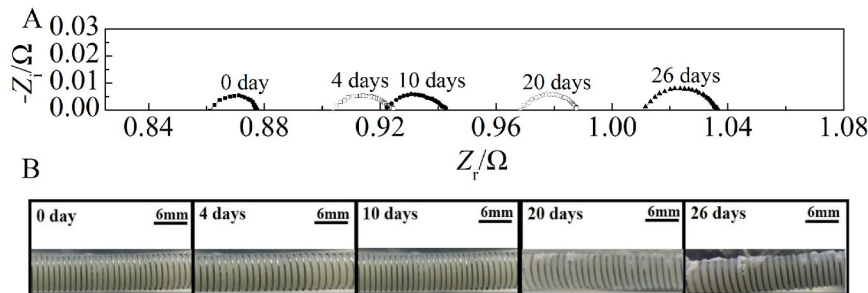


图 6 锌丝电极 AC 探头在 3.5wt.% NaCl 中浸泡 0 天、4 天、10 天、20 天和 26 天后: (A) EIS 谱的演变和 (B) 腐蚀形貌的演变  
Fig. 6 Zinc single wire immersed in 3.5wt.% NaCl for 0 day, 4 days, 10 days, 20 days and 26 days: (A) EIS spectrum evolution of single-wire-electrode AC probes and (B) corrosion morphologies of the wire.

一段时间后的电化学参数和定量的腐蚀结果. 结果显示, 定量数据  $i_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$  及电化学参数  $1/R_p$  随时间先减小再增大,  $\Delta W$  随时间逐渐增大,  $i_{\text{corr}}$  和  $I_{\text{corr}}$  的数量级小于碳钢丝. 图 7(C) 为锌丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡一段时间后, 利用传统三电极体系测试得到的 EIS 阻抗谱. 锌丝三电极 EIS 阻抗谱弧直径随浸泡时间先增大后减小.

3.5wt.% NaCl 中时, 锌表面会被氧化形成一层 ZnO 或 Zn(OH)<sub>2</sub> 氧化膜, 一定程度抑制锌的腐蚀<sup>[18]</sup>. 在浸泡前期, 氧化锌膜对锌的保护较有效, 但随浸泡时间增长, Cl<sup>-</sup> 对该表面膜的破坏加强, 使其保护效应减弱, 于是锌的腐蚀有所加速. 因此  $i_{\text{corr}}$  和  $I_{\text{corr}}$  随时间先减小后增大,  $\Delta W$  随时间逐渐增大.

比较图 4(A)、(C) 和图 7(A)、(C) 可知, 碳钢丝和锌丝三电极的极化电阻  $R_{p3}$  与单丝电极 AC 探头的  $R_p$  值随浸泡时间的变化规律保持一致. 比较图 4(B) 和 7(B) 可知, 碳钢丝的平均腐蚀速率及

腐蚀失重均大于锌丝.

图 8 为锌丝电极的 SEM 腐蚀形貌图. 浸泡至第 10 天时, 锌丝局部出现轻微腐蚀开裂; 20 天时, 锌丝表面腐蚀凹坑扩展, 局部腐蚀较明显; 26 天时, 表面的腐蚀面积扩展, 腐蚀凹坑变得更大、更深. 腐蚀产物弥散分布在腐蚀凹坑内, 呈絮状结构.

### 2.3 碳钢丝-锌丝电偶对

碳钢丝和锌丝组成的电偶对时, 碳钢丝成为阴极, 而锌丝则成为阳极<sup>[17]</sup>. 图 9(A) 和 (B) 为碳钢丝-锌丝电偶对浸泡在 3.5wt.% NaCl 中, 碳钢丝和锌丝的阻抗谱随浸泡时间的变化规律. 锌丝作为阳极, 腐蚀被加速, 阻抗谱右移、弧半径变大. 然而, 碳钢丝作为阴极被保护, 腐蚀速率极低, 不同时间测得的碳钢丝阻抗谱基本不发生变化. 图 9 (C) 和 (D) 分别为锌丝和碳钢丝的光学腐蚀形貌图. 随着浸泡时间的增加, 阳极锌丝电极表面较快被白色腐蚀产物所覆盖, 并逐渐变多、变密; 而碳

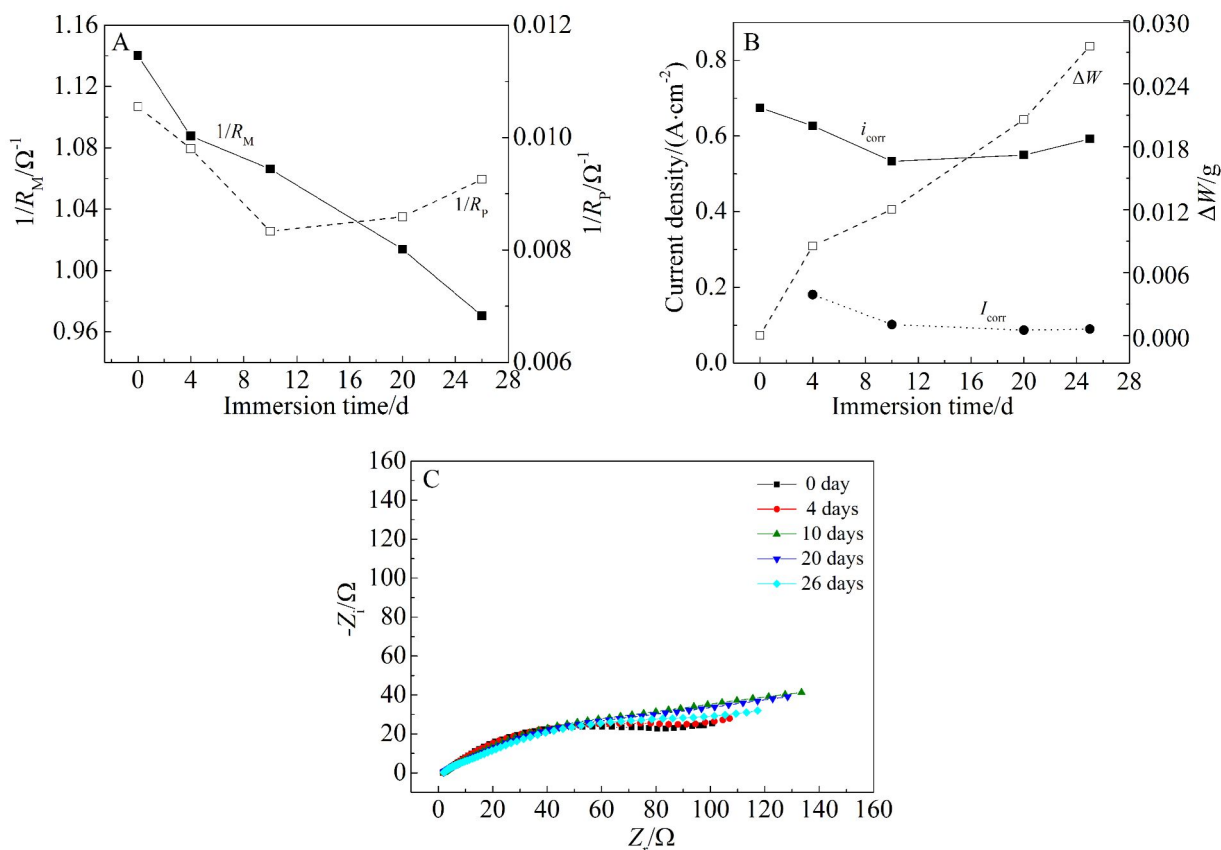


图 7 锌丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡 0 天、4 天、10 天、20 天和 26 天后: (A) 估算的电化学参数的变化 (B) 定量腐蚀结果的变化和 (C) 三电极测试阻抗谱

Fig. 7 Zinc single wire immersed in 3.5wt.% NaCl for 0 day, 4 days, 10 days, 20 days and 26 days: (A) the estimated electrochemical parameters, (B) quantitative analysis corrosion results and (C) EIS spectra by conventional 3-electrode measurement

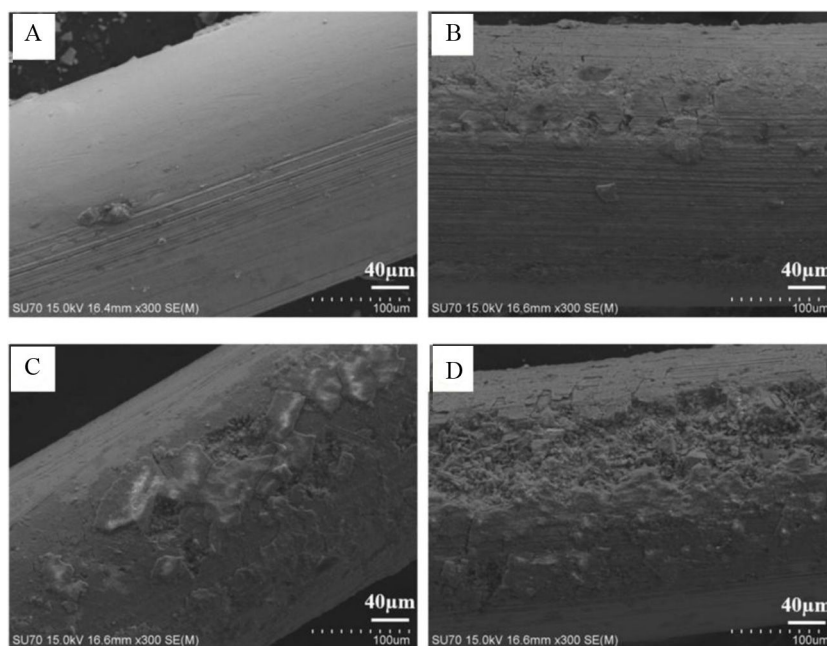


图 8 锌丝在 3.5wt.% NaCl 中的腐蚀形貌(A)0 天,(B)10 天,(C)20 天和(D)26 天

Fig. 8 Corrosion morphologies of zinc wire in 3.5wt.% NaCl for (A) 0 day, (B) 10 days, (C) 20 days and (D) 26 days

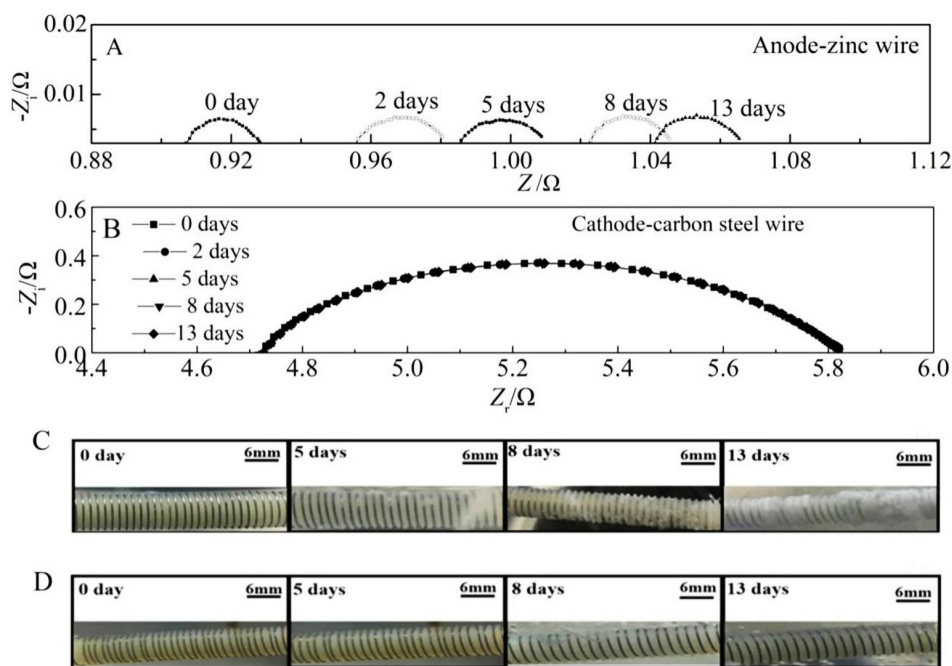


图 9 锌丝-碳钢丝电偶对在 3.5wt.% NaCl 浸泡 0 天、2 天、5 天、8 天和 13 天后:(A)锌丝的阻抗谱演变,(B)碳钢丝的阻抗谱演变,(C)锌丝的腐蚀形貌的演变和(D)碳钢丝的腐蚀形貌的演变.

Fig. 9 Zinc wire-carbon steel wire galvanic couple immersed in 3.5wt.% NaCl for 0 day, 2 days, 5 days, 8 days and 13 days: EIS spectrum evolutions of (A) zinc wire and (B) carbon steel, and corrosion morphologies of (C) zinc wire and (D) carbon steel wire.

钢丝表面非常光滑,随时间无明显腐蚀发生.

图 10 (A) 和 (B) 为电偶对中,阳极锌丝在

3.5wt.% NaCl 中浸泡一段时间后的电化学参数和定量的腐蚀结果. 阳极锌丝的定量腐蚀数据  $I_{corr}$ 、 $i_{corr}$



及电化学参数  $1/R_p$  随时间一直减小,  $\Delta W$  随时间线性增大,  $1/R_M$  随时间减小. 其中,  $i_{corr}$ 、 $1/R_p$  数值小于无电偶连接的锌丝电极,  $I_{corr}$  数值较无电偶连接的锌丝电极大. 图 10(C)和(D)为电偶对中, 阴极碳钢丝在 3.5wt.% NaCl 中浸泡一段时间后的电化学参数和定量的腐蚀结果. 阴极碳钢丝的定量腐蚀数据  $i_{corr}$ 、 $I_{corr}$ 、 $\Delta W$  及电化学参数  $1/R_p$ 、 $1/R_M$  随时间基本不变.

图 11 为阳极锌丝腐蚀形貌的 SEM 图像. 阳极锌丝腐蚀较严重, 随着浸泡时间增加, 腐蚀破坏逐渐扩展至锌丝整个表面上, 产生较明显的均匀腐蚀, 大量腐蚀产物呈絮状弥散分布在腐蚀表面. 图 12 为阴极碳钢丝腐蚀形貌 SEM 图像. 阴极碳钢丝表面光滑、无变化, 无腐蚀发生, 腐蚀变化规律与光学腐蚀形貌图 9(D)的结果一致.

与单独浸泡在 3.5wt.% NaCl 中的锌丝和碳钢丝相比, 组成电偶对的阳极锌丝和阴极碳钢丝的

腐蚀行为完全不同. 图 13 为阴极碳钢丝的瞬时受保护效率  $i_{corr2}/i_{corr1}$  (carbon steel wire) 和阳极锌丝的保护效率  $[1 - |I_{corr2}/I_{corr1}(\text{carbon steel wire})|]$  随浸泡时间的变化. 其中,  $i_{corr2}$  为锌丝-碳钢丝电偶对断开偶接后进行交流阻抗测量时的那个时间段的阴、阳丝电极的瞬时腐蚀速率,  $I_{corr2}$  为从开始浸泡直到测量时累积起来的阴、阳丝电极的平均腐蚀速率,  $i_{corr1}$  为无电偶连接的丝电极的瞬时腐蚀速率,  $I_{corr1}$  为无电偶连接的丝电极的累积平均腐蚀速率. 图 13 中, 阴极碳钢丝的瞬时受保护效率  $i_{corr2}/i_{corr1}$  (carbon steel wire) 先减少后增加, 与未受电偶保护的碳钢丝的瞬时腐蚀速率倒数  $1/i_{corr1}$  的变化趋势相同 (图 4 (B)), 然而  $i_{corr2}$  随时间变化很小 (图 10(D)). 受到电偶保护的碳钢丝与无电偶保护的碳钢丝的表面腐蚀状态完全不同, 阴极碳钢丝明显受到阳极锌丝的良好保护, 腐蚀较慢.

牺牲阳极锌丝的保护效率为  $[1 - |I_{corr2}/I_{corr1}(\text{carbon$

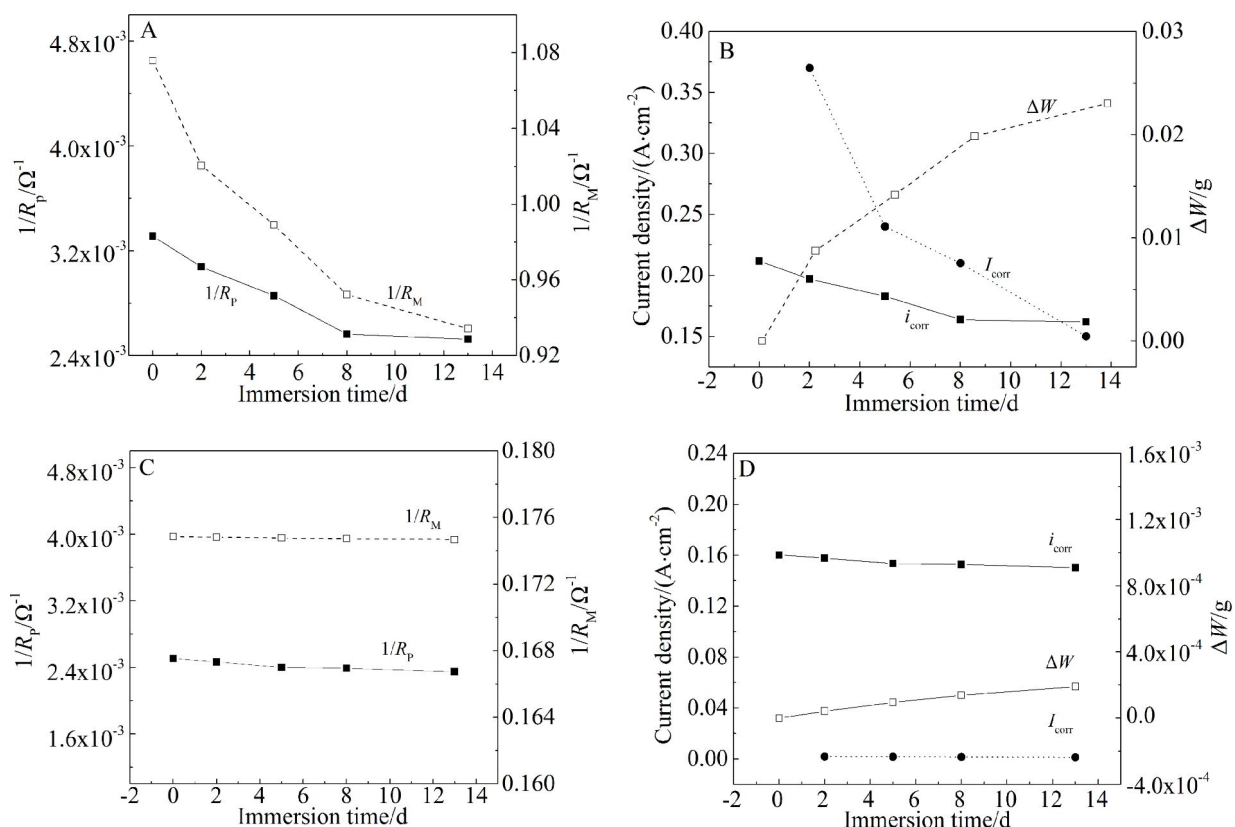


图 10 锌丝-碳钢丝电偶对在 3.5wt.% NaCl 浸泡 0 天、2 天、5 天、8 天和 13 天后: (A) 阳极锌丝的估算电化学参数变化, (B) 阳极锌丝的定量腐蚀结果变化, (C) 阴极碳钢丝的估算电化学参数变化和 (D) 阴极碳钢丝的定量腐蚀结果变化.

Fig. 10 Zinc wire-carbon steel wire galvanic couple immersed in 3.5wt.% NaCl for 0 day, 2 days, 5 days, 8 days and 13 days: (A) the estimated electrochemical parameters and (B) quantitative analysis corrosion results of anode zinc wire, (C) the estimated electrochemical parameters and (D) quantitative analysis corrosion results of cathode carbon steel wire.

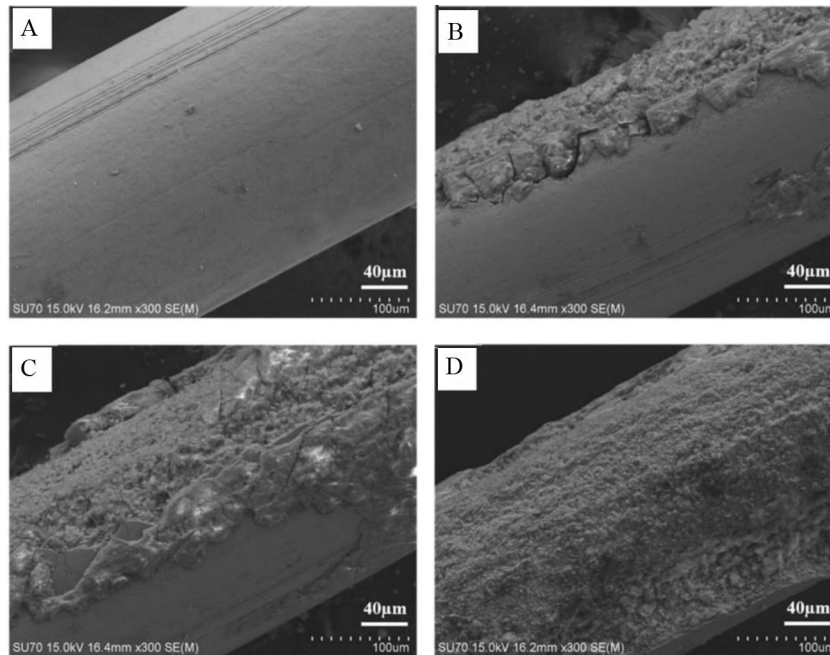


图 11 阳极锌丝的腐蚀形貌变化:当锌丝-碳钢丝电偶对在 3.5wt.% NaCl 中浸泡(A)0 天,(B)2 天,(C)5 天和(D)13 天

Fig. 11 Corrosion morphologies of anode zinc wire and zinc wire-carbon steel wire galvanic couple immersed in 3.5wt.% NaCl: (A) 0 day, (B) 2 days, (C) 5 days and (D) 13 days

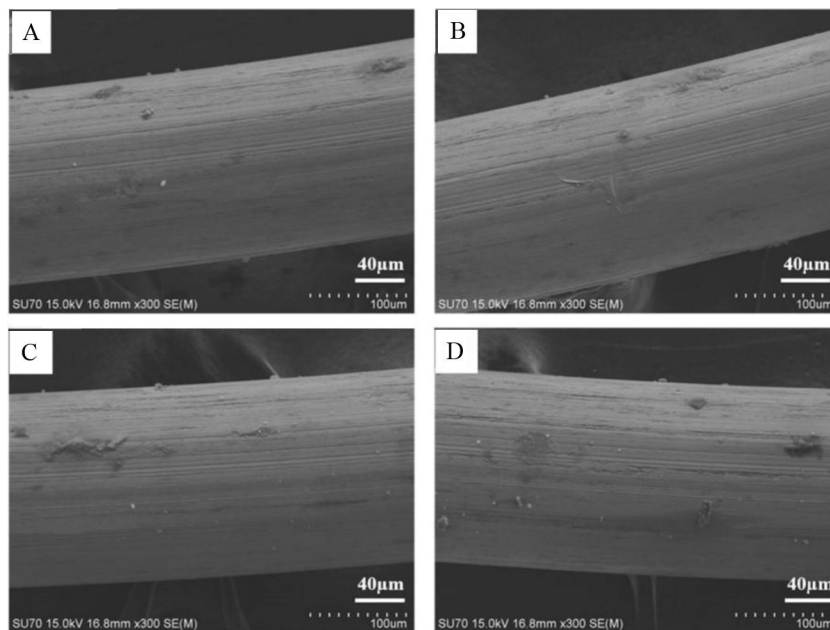


图 12 阴极碳钢丝的腐蚀形貌变化,当锌丝-碳钢丝电偶对浸泡在 3.5wt.% NaCl 中:(A)0 天,(B)2 天,(C)5 天和(D)13 天

Fig. 12 Corrosion morphologies of cathode carbon steel wire and zinc wire-carbon steel wire galvanic couple immersed in 3.5wt.% NaCl: (A) 0 day, (B) 2 days, (C) 5 days and (D) 13 days

steel wire)],其定义为阴极碳钢丝和无电偶保护碳钢丝瞬时腐蚀速率的差值与无电偶保护碳钢丝瞬时腐蚀速率之比.当锌-碳钢丝电偶对浸泡在

3.5wt.% NaCl中,其保护效率达到 95%以上.保护效率随时间先增大后减小.在该较短的周期内(仅 13 天),牺牲阳极锌丝对阴极碳钢丝的保护效果较好.

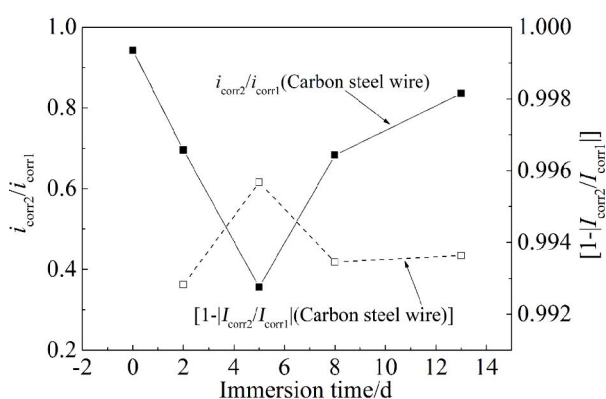


图 13 锌丝-碳钢丝电偶对浸泡在 3.5wt.% NaCl 中, 阴极碳钢丝的瞬时受保护效率  $i_{\text{corr}2}/i_{\text{corr}1}$  (carbon steel wire) 和阳极锌丝的保护效率  $[1 - I_{\text{corr}2}/I_{\text{corr}1}]$  (carbon steel wire) 随浸泡时间的变化. ( $i_{\text{corr}2}$  为锌丝-碳钢丝电偶对断开偶接后进行交流阻抗测量时的那个时间段的阴、阳丝电极的瞬时腐蚀速率,  $I_{\text{corr}2}$  为从开始浸泡直到测量时累积起来的阴、阳丝电极的平均腐蚀速率,  $i_{\text{corr}1}$  为无电偶连接的丝电极的瞬时腐蚀速率,  $I_{\text{corr}1}$  为无电偶连接的丝电极的累积平均腐蚀速率)

Fig. 13 Galvanic couple of zinc wire-carbon steel wire immersed in 3.5wt.% NaCl: the instantaneous protection efficiency of cathode carbon steel wire,  $i_{\text{corr}2}/i_{\text{corr}1}$  (carbon steel wire), and the anode zinc wire protection efficiency,  $[1 - I_{\text{corr}2}/I_{\text{corr}1}]$  (carbon steel wire), as a function of immersion time ( $i_{\text{corr}2}$ -instantaneous corrosion rate of the anode or cathode electrode in the period when the galvanic couple of zinc wire-carbon steel wire was disconnected and the AC impedance was measured.,  $I_{\text{corr}2}$ -accumulated average corrosion rate of the anode or cathode electrode from the being of immersion until the measurement,  $i_{\text{corr}1}$ -instantaneous corrosion rate of wire electrode without galvanic connection,  $I_{\text{corr}1}$ -accumulated average corrosion rate of wire electrode without galvanic connection)

### 3 结 论

无参比无辅助的单丝电极 AC 探头技术比传统三电极交流阻抗技术能更简便、快速和准确地监测金属的电化学腐蚀变化, 可实现定量评估, 用于更多复杂的环境中. 该新型单丝电极 AC 探头技术可在极短 (不足 1 min) 的时间内同时得到单丝电极界面的瞬时腐蚀信息及腐蚀破坏程度. 在 3.5wt.% NaCl 溶液中, 碳钢的瞬时、平均腐蚀速率

和腐蚀失重均大于锌. 而在碳钢丝-锌丝电偶对中, 锌的牺牲阳极保护效率可达到 95% 以上, 随浸泡时间的增加先增加后减小.

### 参考文献(References):

- [1] Frankel G S, Pitting corrosion of metals - A review of the critical factors[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145(6): 2186-2198.
- [2] Burstein G T, Liu C, Souto R M, et al. Origins of pitting corrosion[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2004, 39(1): 25-30.
- [3] Duffo G S, Farina S B, Giordano C M. Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(3): 1010-1020.
- [4] Bouazaze H, Huet F, Nogueira R P. A new approach for monitoring corrosion and flow characteristics in oil/brine mixtures[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(10): 2081-2090.
- [5] Gonzalez J A, Miranda J M, Birbilis N, et al. Electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: Limitations and advantages[J]. Corrosion, 2005, 61(1): 37-50.
- [6] Zou Z W, Song G L, Wang Z M, et al. A single wire-electrode AC probe for monitoring instantaneous electrochemical parameters and accumulated change of the electrode [J]. Electrochimica Acta, 2019, 321: UNSP134664.
- [7] Song G L(宋光铃), Zou Z W(邹振文), Wang Z M(王子明), et al. Electrochemical corrosion testing equipment and electrochemical corrosion testing method[P]. 中国专利, 公开日: 2019.12.31, 公开号: CN108362637B.
- [8] Nishimura T, Katayama H, Noda K, et al. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions[J]. Corrosion, 2000, 56(9): 935-941.
- [9] Corvo F, Minotas J, Delgado J, et al. Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime[J]. Corrosion Science, 2005, 47(4): 883-892.
- [10] Ma Y T, Li Y, Wang F H. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 997-1006.
- [11] Dong J H(董俊华), Ke W(柯伟). The accelerated test of simulated atmospheric corrosion and the rust evolution of low carbon steel[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2009, 15(2): 170-178.
- [12] Liu Y W, Wang Z Y, Cao G W, et al. Study on corrosion behavior of zinc exposed in coastal-industrial atmospheric environment[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 198: 243-249.

- [13] Shi S Y(施善友), Wang B Y(王本义). The potential - pH diagrams and selection on technological condition[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)(合肥工业大学学报(自然科学版)), 1991, 14(3): 99-106.
- [14] Ramanauskas R, Quintana P, Maldonado L, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1997, 92(1/2): 16-21.
- [15] Spathis P, Poulios I. The corrosion and photocorrosion of zinc and zinc oxide coatings[J]. Corrosion Science, 1995, 37(5): 673-680.
- [16] Song G L. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 2000, 22(6): 407-415.
- [17] Jin A J. Cathodic protection effect of reinforced concrete beam specimens with zinc sacrificial anode in marine environment[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1125: 345-349.
- [18] Liu A Q(刘安强), Xiao K(肖葵), Li X G(李晓刚), et al. Comparison of corrosion behavior of pure Zn and Zn-Al alloy coating in serious Xisha marine atmosphere environment[J]. Thermal Spray Technology(热喷涂技术), 2015, 7(4): 46-52.

## Electrochemical Response of A Single Wire-Electrode AC Probe in 3.5wt.% NaCl

ZOU Zhen-wen<sup>1</sup>, ZHENG Da-jiang<sup>1</sup>, WANG Zi-ming<sup>1</sup>, SONG Guang-ling<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 3. School of Mechanical and Mining Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Queensland 4072, Australia)

**Abstract:** In this paper, a recently developed single wire-electrode AC probe technology which does not need a reference or counter electrode was employed to investigate the electrochemical corrosion and sacrificial anode protection behaviors of steel and zinc in 3.5wt.% NaCl. With this simple, fast, reliable and stable probe, the instantaneous corrosion rate and accumulated corrosion loss of carbon steel in 3.5wt.% NaCl were measured, and the results revealed that both were greater than those of zinc. Furthermore, the observed different corrosion behaviors between carbon steel and zinc during the immersion could be caused by their different surface films. With the galvanic couple of carbon steel-zinc, the protection efficiency offered by the anode zinc was found to be above 95%, and it increased initially and then decreased with immersion time.

**Key words:** single-wire electrode; AC probe technology; impedance spectrum; galvanic couple; corrosion