

2002-08-28

Electrochemical Techniques for Measuring Anti-corrosion Behavior of the Thin Corrosion Inhibitor Layer to the 907A Steel

Yong-tao ZHAO

Jian-hua WU

Fan-cai CHEN

Zhong-ping GAO

Jia WANG

Chang-jiu ZHAO

Recommended Citation

Yong-tao ZHAO, Jian-hua WU, Fan-cai CHEN, Zhong-ping GAO, Jia WANG, Chang-jiu ZHAO. Electrochemical Techniques for Measuring Anti-corrosion Behavior of the Thin Corrosion Inhibitor Layer to the 907A Steel[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(3): 295-300.

DOI: 10.61558/2993-074X.1462

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/4>

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.

文章编号:1006-3471(2002)03-0295-06

薄层缓蚀剂液膜对 907A 钢防腐效果的电化学测量技术

赵永韬^{*1}, 吴建华¹, 陈范才², 高中平², 王 佳³, 赵常就²

(1. 七二五研究所青岛分部, 山东 青岛 266071; 2. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 3. 中科院海洋所, 山东 青岛 266071)

摘要: 本文研究饱和海水湿气环境中对 907A 钢施加缓蚀剂的防蚀作用, 利用恒电量技术等电化学方法对同材质的三电极大气腐蚀监测探头 (ACM) 进行腐蚀测量. 结果表明: 利用电化学方法监测薄层缓蚀剂液膜的防蚀效果可以更清楚地获知缓蚀剂成膜的过程, 并对薄层缓蚀剂液膜防蚀效果作出快速评价.

关键词: 907A 钢; 腐蚀; 液膜; 恒电量; 缓蚀剂

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

于实验室内进行加速大气腐蚀试验, 目前广泛采用湿热试验法. 它是在高温、高温条件下使试样表面凝集水分, 以强化腐蚀环境, 加速试样锈蚀^[1]. 此外还有凝露腐蚀试验^[2]. 但是, 上述两种试验都不能形成稳定、均匀的水膜. 文献[3-4]提出了一个加速大气腐蚀试验的新方案, 即在电极上覆盖一层镜头纸, 由于纸质疏松透气造成的毛细作用, 能在电极表面获得厚度相当、分布基本均匀并且易于控制重现的水膜, 覆盖镜头纸的探头电阻一般降低到 200 K 以下, 其值还不及探头内部极间电阻 10 M 之 2%, 这时测得的数据主要反映了探头表面的电化学行为. 试验证明, 这种方法大大缩短了腐蚀试验过程, 对室内加速腐蚀试验的研究有非常好的效果.

由于海洋潮湿环境表现出少量液相与大量气体和固相共存的特点, 在液相腐蚀环境中广泛使用的各种电化学测试技术很难不加改造地直接应用于大气腐蚀的研究与应用, 电化学测试的主要困惑是很难在变化幅度很大的少量腐蚀介质中可靠地设置参比电极和辅助电极. 本文利用恒电量腐蚀测量仪对薄层海水缓蚀剂液膜下 907A 钢 ACM 进行腐蚀监测, 从而能够快速评价缓蚀剂液膜防蚀的效果.

1 实验条件

1.1 监测装置

薄层液膜下的腐蚀电化学测量采用同材质的 ACM 三电极体系. 电极材料为 907A 钢

收稿日期: 2001-12-05, 修订日期: 2002-01-21

* 通讯联系人, Tel: (86-532) 5843201 (o), E-mail: cccats @public. qd. sd. cn

基金项目: 国家重点预研项目 (12. 2. 4. 3)

(wt % : 0.094 C ; 0.886 Mn ; 0.714 Si ; 0.0073 S ; 0.014 P ; 0.60 Ni ; 0.631 Cr ; 0.418 Cu ; 0.012 Ti), 电极面积为 3.0 cm², 其余部分用环氧树脂封嵌. 电极工作面先用水砂纸打磨, 再用金相砂纸打磨, 最后用绒布轮打磨, 使其呈镜面. 处理后用万用表 ×1M 档检查各电极之间的电阻是否无穷大, 以保证各片之间处于绝缘状态.

电化学测量采用恒电量腐蚀速率监测仪或电化学阻抗测量系统, 连接 ACM 探头监测薄层海水液膜下 907A 钢的腐蚀以及薄层缓蚀剂液膜对 907A 钢的缓蚀行为. 恒电量激励信号为 1 ~ 9 μCoul.

缓蚀溶液为含有复配缓蚀剂的海水介质. 海水取自青岛近海海滨, 缓蚀剂由聚磷酸盐、多元醇磷酸酯、多元醇聚磷酸酯、正磷酸盐等按一定比例组成.

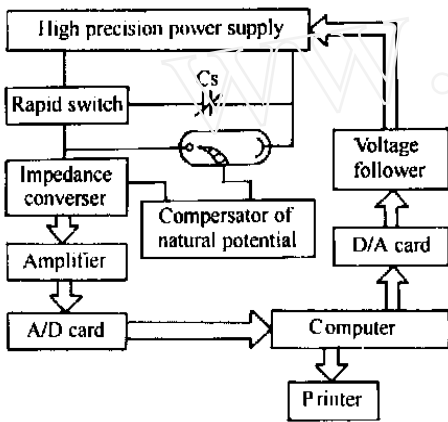


图 1 恒电量微扰测量系统原理框图
Fig. 1 The principal block diagram of measurement system for coulostatic perturbation method

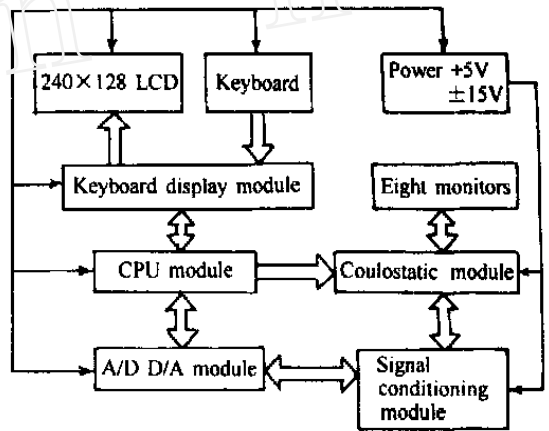


图 2 单片机恒电量腐蚀监测仪各模块连接示意图
Fig. 2 The block diagram of the link among modules

1.2 监测方法及实验原理

1) EIS 测量

EIS 测量系统由 Salotron 公司的 1287 恒电位仪/恒电流仪和 1260 频响分析仪及微机组成. 使用 Zplot 2.1 电化学阻抗测量软件, 解析软件为 Zview 2.1. 频率范围为 10⁺⁵ ~ 10⁻³ Hz, 扰动信号为幅值 5 mV 的正弦波. 对数扫频, 每倍频程 5 步.

2) 恒电量监测

恒电量方法是一种瞬态电荷脉冲弛张法, 因其测量被认为是在没有任何净电流通过的开路条件下进行的, 不受溶液介质的电阻影响, 适合于在高阻介质中的快速测量; 同时, 电位的衰变是由于双电层中所贮存的注入电荷

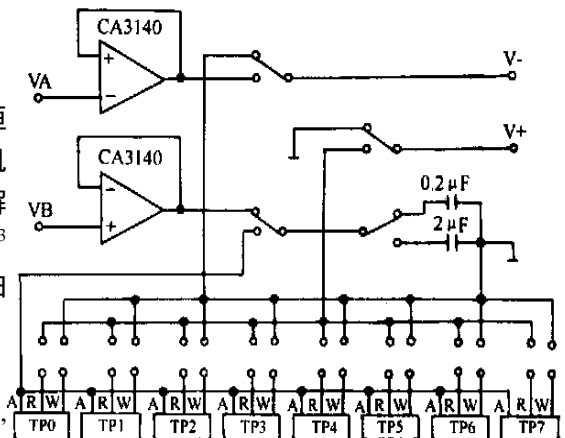


图 3 恒电量电路模块电原理图
Fig. 3 The electronic principle diagram of the coulostatic module

因腐蚀反应的消耗所致,故不存在所谓的法拉第电流和双电层充电电流之竞争,亦即双电层 C_d 不干预测量过程;此外,恒电量对测试系统扰动小,测量的过程很短,对记录电极电位随时间的衰减曲线加以分析,可以求得多个电化学信息参数^[5](原理图见图1)。测得的结果都是瞬时腐蚀速率。如果测量连续进行,则可获知腐蚀金属电极表面腐蚀状况的变化。如为现场测试,则可以用来追踪影响腐蚀的各种因素随时间的变化,以及监测金属腐蚀速率的变化。

实验中采用单片机型恒电量腐蚀监测仪,其硬件部分主要包括CPU模块、键盘显示与打印模块、模数与数模转换模块、信号调理模块、恒电量与探头模块等(图2),各模块的信息交换通过系统总线实现,机械连接采用自层叠式结构,机械结构紧凑,电气性能稳定。恒电量与探头模块是恒定电量信号的产生及完成恒电量微扰的电路控制模块,可连接8路被测体系。模块原理框图见图3。

测试图形和结果选用240×128点阵图形液晶显示器直接显示,也可以连接TPμP-40A微型打印机打印测试结果。软件部分采用汇编语言设计,具有测量过程的控制、完成极化采样、参数拟合计算等功能。为便于使用,开发了在WINDOWS环境下使用的通讯控制图形界面HJC-3 System,通过串行线将WINDOWS主机与恒电量仪连接起来,可由WINDOWS主机完全控制电量腐蚀监测仪,在WINDOWS图形界面下以鼠标操作代替恒电量腐蚀监测仪的面板操作,并支持图形打印功能。仪器的主要参数如下:

基准电压范围:0~4.999 V;恒电量范围:
-10 μC~+10 μC;输入阻抗:10¹² Ω;测量精度:12 Bit;增益范围:1×,10×,100×,200×;响应曲线记录时间:0.02~16 s;外形尺寸:31.5 cm×28.0 cm×15.0 cm。

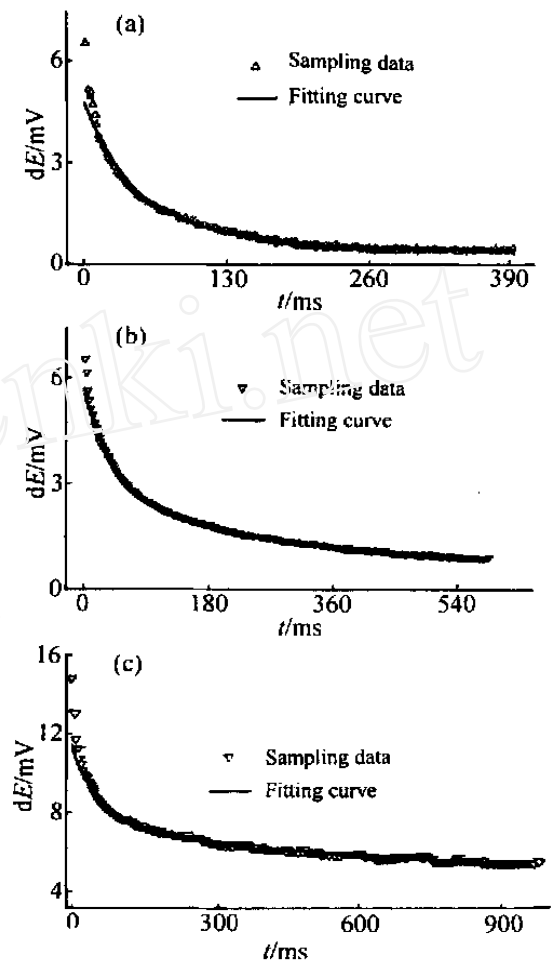


图4 恒电量激励条件下,907A钢在缓蚀剂薄层液膜下的电位衰减曲线

Fig. 4 Potential decay measured on 907A steel, which are covered by the thin seawater layers with corrosion inhibitor, (a) at 0.5 h; $R_p = 596$, $C_d = 57 \mu F$, $R_f = 23$, $C_f = 59 \mu F$; (b) at 26 h, $R_p = 2533$, $C_d = 173 \mu F$, $R_f = 450$, $C_f = 82 \mu F$; (c) at 189 h, $R_p = 5433$, $C_d = 75 \mu F$, $R_f = 1811$, $C_f = 35 \mu F$.

2 结果与讨论

图 4 通过不同时刻的恒电量信号激励,测得缓蚀剂薄层液膜下 907A 钢电极电位响应衰减曲线,对应的恒电量电位衰减曲线由图 5 的等效电路模型进行拟合,解析结果(如图 6 所示)表现了在一段时间内 907A 钢的 R_p 、 C_d 、 R_f 、 C_f 值的变化趋势。

从图 4 的响应电位衰减来看,在缓蚀剂作用初期(0.5 h),电位衰减快,较短时间内电位就已衰减完全,解析得到的电化学参数 R_p 、 R_f

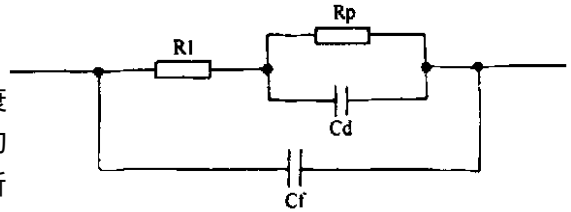


图 5 907A 钢/缓蚀剂体系等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit for 907A steel/inhibitor system

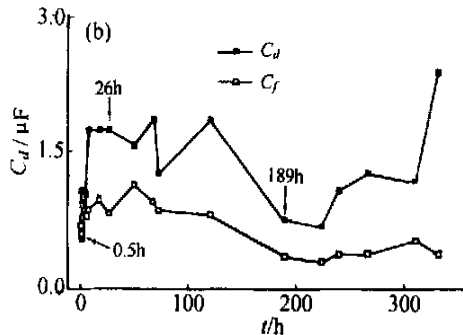
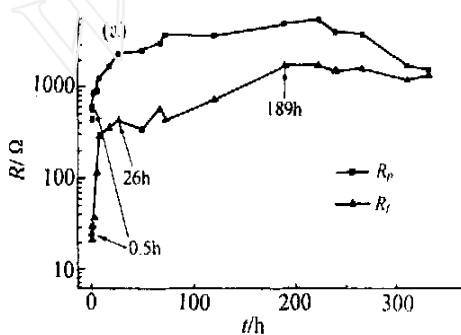


图 6 不同时刻薄层缓蚀剂液膜下 907A 钢电极的变化:(a) R_p 、 R_f 、(b) C_d 、 $C_f \sim t$

Fig. 6 The results of corrosion monitoring by the coulometric method at different time

的数值较小,腐蚀反应阻力主要来自于金属/薄层膜界面的极化,此时金属腐蚀的阻力小;随着缓蚀剂作用时间延长,氧很容易通过薄层缓蚀剂液膜,到达金属表面的速度很快,并得到不断补充,缓蚀剂成膜迅速完整起来,膜层逐渐致密,膜层孔隙率下降,孔隙变小, C_f 值下降,膜阻 R_f 变大,这时腐蚀反应的阻力 R_p 也增大,可认为是来自于膜层/液膜界面阻抗的贡献.而且,由于缓蚀剂沉淀膜和前期少量的腐蚀产物夹杂存在于钢表面,水层减薄,使氧更容易到达金属表面从而强烈地促进阳极钝性的来临^[6],基体金属腐蚀反应机理也因此发生了变化.从图 7 (Nyquist)可明显地看到在缓蚀剂薄层液膜下经历了 188 h 浸润的 ACM 电极,其 EIS 呈现出由扩散和活化混合控制特征;对照图 4(a)与(b)此时的恒电量电位衰减曲线也发生了明显变化,首先是恒电量激励信号在金属/薄层液膜界面和膜层/液膜界面上弛豫时间常数增大,其次为电位衰减不能彻底(图 4(c)中 $dE > 5$ mV),原因即在钝态金属容易极化(高极化率),对电化学的扰动较敏感所致,总之应用恒电量法和电化学阻抗谱已很难准确测定此时的腐蚀速率,但由此解析而得出的数值仍然具有参考意义。

图 8 是在缓蚀剂溶液中、薄层缓蚀剂液膜下、天然海水中、薄层海水液膜下分别对 907A 钢电极进行腐蚀监测的结果,在 300 多小时的监测过程中,薄层缓蚀剂液膜下 907A 钢极化电

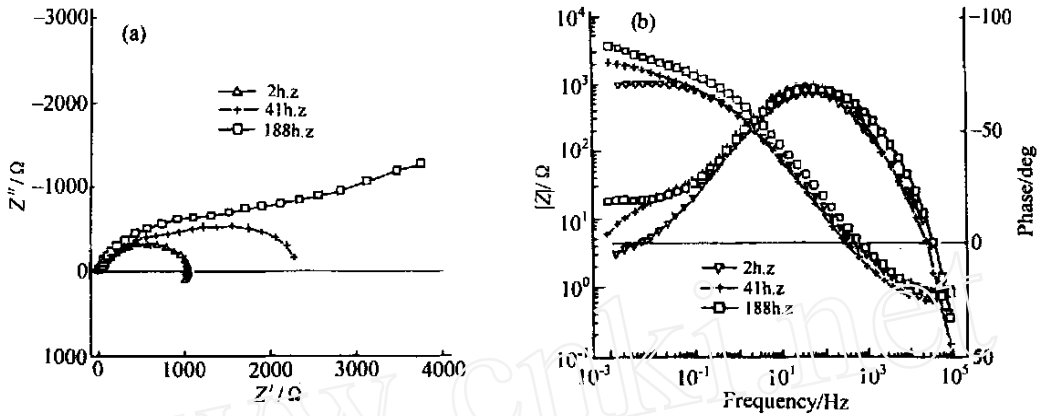


图 7 ACM 电极在缓蚀剂薄层液膜下浸润不同时期的 EIS, (a) Nyquist 图; (b) Bode 图

Fig. 7 EIS plot of the ACM electrode under the thin inhibitor layer, determined at different soaking stage, (a) Nyquist plot; (b) Bode plot

阻保持在 $3\ 000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右的水平,其表面只有轻微的腐蚀痕迹,虽然不及全浸在缓蚀剂溶液中的 907A 钢的平均阻抗(约在 $20\ 000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$),但如果与未受缓蚀剂保护的 907A 钢进行比较,薄层液膜下缓蚀剂的缓蚀效率相对于全浸在海水中的 907A 钢(阻抗平均为 $1\ 500\ \Omega\cdot\text{cm}^2$),仍可达到 50% 以上,而相对于薄层海水液膜下的 907A 钢腐蚀(数小时后其阻抗已在 $200\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下,腐蚀稳定后阻抗平均为 $600\ \Omega\cdot\text{cm}^2$),其缓蚀效率增至 80% 以上,由此可见在薄层液膜下缓蚀剂的缓蚀作用仍然明显。

3 结 论

以同材质 907A 钢三电极作大氧腐蚀探头

ACM,在 ACM 电极上覆一层镜头纸,由此而加速了 907A 钢在海水湿气环境中表面形成薄层液膜下的腐蚀试验,利用恒电量测量技术等电化学方法连续监测其腐蚀速度,可以更清楚获知缓蚀剂成膜的过程,并对薄层缓蚀剂液膜防锈效果作出快速评价。

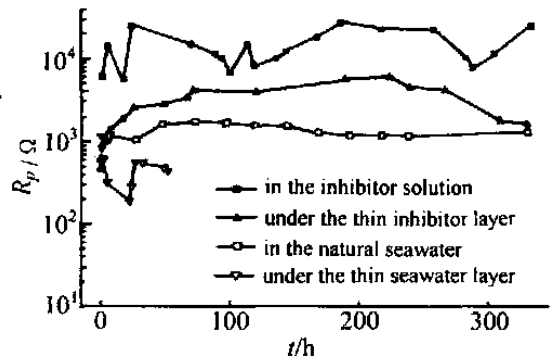


图 8 907A 钢在不同介质条件下的腐蚀监测结果
Fig. 8 The comparison of the monitoring results determined in different corrosion system

Electrochemical Techniques for Measuring Anti-corrosion Behavior of the Thin Corrosion Inhibitor Layer to the 907A Steel

ZHAO Yong-tao^{*1}, WU Jian-hua¹, CHEN Fan-cai²,
GAO Zhong-ping², WANG Jia³, ZHAO Chang-jiu²

- (1. *Qingdao Branch of the Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China;*
2. *Department of Chem. of Hunan University, Changsha 410082, China;*
3. *The Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China*))

Abstract : The corrosion inhibiting behavior of 907A steel, which was covered with thin inhibitor layers in moist seawater atmosphere, was studied. The electrochemical measurements, including EIS method and the coulostatic method, were used to atmospheric corroded monitor (ACM) under thin inhibitor layers to determine its corrosion rate. The results shown that the application of electrochemical methods such as the coulostatic technique and EIS could readily detect the on going process of film formation. Hence, the rapid evaluation of the thin inhibitor layers for 907A steel might be possible.

Key words : 907A steel, Corrosion, Thin layer, Coulostatic, Inhibitor

References :

- [1] ASTM D1748-83, Standard Test Method for Rust Protection by Metal Preservatives in the Humidity Cabinet [S].
- [2] Zhou Jingyu. The techniques of anti-rust[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1998. 126.
- [3] Zhang Chengdian, Xu Naixin, Ding Cuihong. Electrochemical technique for investigating thin film rust preventive oil[J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 1991, 11(3) :263.
- [4] Xu Naixin, Zhang Chengdian, Ding Cuihong. A new approach to accelerate atmospheric corrosion test[J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection. 1990, 10(3) :228.
- [5] Zhao Changjiu. The Coulostatic Technology and its Application in Corrosion Measurement [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1995.
- [6] Zhao Yongtao, Wu Jianhua, Wang Jia. Studies on the anti-corrosion behavior of corrosion inhibitor to the ship building steel in moist air[J]. Electrochemistry (in chinese), 2001, 7(4) :472.