

2000-02-28

An EIS Study on the Synergetic Filming Between Cathodic Protection and the Corrosion Inhibitor

Yong-tao ZHAO

Jian-hua WU

Jian-hua QIAN

Hui YU

Recommended Citation

Yong-tao ZHAO, Jian-hua WU, Jian-hua QIAN, Hui YU. An EIS Study on the Synergetic Filming Between Cathodic Protection and the Corrosion Inhibitor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(1): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3214

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss1/16>

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(2000)01-0089-06

阴极保护和缓蚀剂技术联合保护成膜的 阻抗谱研究

赵永韬*, 吴建华, 钱建华, 于 辉

(七二五研究所青岛分部, 山东青岛 266071)

摘要: 本文应用电化学阻抗谱(EIS)研究了907A钢在海水中受到阴极保护的同时,添加多元醇磷酸酯类缓蚀剂,其表面膜层变化的情况和缓蚀机理,对膜层在海水中浸泡的破损过程也进行了分析.结果表明缓蚀剂和阴极保护相互促进成膜,与成膜过程相对应的EIS变化清楚地显示膜层的变化,这种膜层是多层膜结构,有良好的持久性和耐蚀能力.

关键词: EIS,缓蚀剂,膜层,阴极保护,907A钢,海水

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

阴极保护是我国舰船压水舱等部位的主要防蚀措施之一,近年来,美、英、日等国已尝试在阴极保护的同时,添加高效缓蚀剂,对压水舱常积水部位的腐蚀进行综合性防护,获得了显著的防蚀效果^[1].然而,采用传统的电化学方法如电极电位、极化曲线等测试方法来研究联合保护下的成膜过程与膜层破坏动力学受到了限制,而电化学阻抗谱(EIS)方法则显示出其独特的优点.EIS在80年代末90年代初成为国际腐蚀电化学界的一个热点.由于用EIS可以在很宽的频率范围对成膜体系进行测量,因而可以在不同的频率段分别得到膜层电容、微孔电阻以及基体金属腐蚀反应电阻、双电层电容等与膜层性能及膜层破坏过程有关的信息,EIS的突出优点就是能够从多种角度提供界面状态与过程的信息.同时又由于该方法采用小振幅的正弦波扰动信号,不会使成膜体系在测量过程中发生大的改变,故可以在不同电位状态下进行反复多次的测量,适用于研究膜层破坏的动力学过程.

1 实 验

成膜溶液为 150×10^{-6} 的YKI-5海水介质缓蚀溶液,海水和基础测试液均取自青岛海滨的天然海水,YKI-5缓蚀剂是由聚磷酸盐、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的,成膜液用氨水调pH值至7左右.

电化学测试采用三电极体系,辅助电极为螺旋状环绕的铂丝,参比电极为饱和甘汞电极.

收稿日期: 1999-08-21; 修订日期: 1999-09-26

* 通讯联系人

基金项目: 国防重点预研项目(12.2.4.3)

工作电极材料为 907A 钢 (0.094C; 0.886Mn; 0.714Si; 0.0073S; 0.014P; 0.60Ni; 0.631Cr; 0.418Cu; 0.012Ti; wt %), 工作面积为 1 cm², 其余部分用环氧树脂封嵌. 工作面用水砂纸打磨至 800 目, 再经无水酒精清洗, 冷风吹干, 置于成膜液中成膜, 同时给电极施加 -0.9 V 阴极极化. 经过 720 h 成膜后, 将电极浸入到基础测试液中. 在整个试验过程中, 用交流阻抗技术监测膜层的变化.

交流阻抗测试用 EG&G PARC M273 恒电位/电流仪和 5210 锁相放大器, 测试软件用 PARC M398 系统, 所加正弦波电位幅值 5 mV, 频率扫描范围为 100 kHz~1 MHz, 对数扫频, 每倍频程 5 步.

2 结果与讨论

2.1 膜层的形成过程

图 1(a)、(b) 分别示出 907A 钢在成膜溶液中于 -0.9 V 下不同成膜时间的 Nyquist 图和 Bode 相图, 图 1(a) 中曲线都表现为: 中、高频段呈容抗弧, 低频段则转化为一条斜线, 并且容抗弧的半径在开始成膜阶段随时间延长而增大, 至一定时间 (如 474 h) 后, 则基本上不再变化; 从图 1(b) 可以看到, 成膜初期, EIS 有两个相角峰, 随着时间延长, 高频部的相角峰值逐渐增大; 至成膜 92 h, EIS 高频部还会出现第三个相角峰, 且相角位移逐渐明显; 而原有的相角峰值却又逐渐回落, 至成膜 618 h 后消失, EIS 又重新呈现两个相角峰特征.

按 YKI-5 在 907A 钢表面成膜的电化学机理^[2], 同时考虑 -0.9 V 阴极保护的因素, 可以认为成膜过程分为初期 ($t < 92$ h)、中期 ($92 \text{ h} < t < 618$ h) 和后期 ($t > 618$ h), 其等效电路分别如图 2(a)、(b)、(c) 所示. 其中 R_s 是溶液电阻, R_p 是极化阻力, C_d 是膜层孔隙内金属/溶液的界面电容; R_{a1} 、 C_{f1} 分别是首先在 907A 表面成膜膜层的孔隙内溶液电阻和膜电容; R_{a2} 、 C_{f2} 分别是第二膜层 (在第一层膜之上) 的孔隙内溶液电阻和膜电容, Z_w 为扩散阻抗.

将不同成膜时间的 EIS 拟合、解析, 可以得到成膜系统的各电化学参数如表 1 所列.

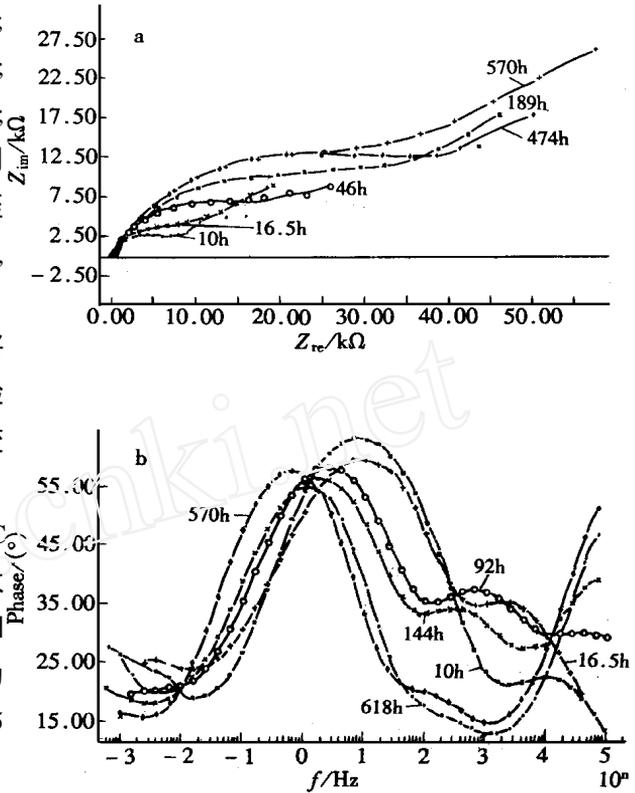


图 1 907A 钢在成膜溶液中于极化电位 -0.9 V 下不同成膜时间测得的 Nyquist 图(a)和 Bode 相图(b)
Fig. 1 The EIS measured at polarizing potential of -0.9 V (SCE) for sample after different filming time (a) Nyquist plots; (b) Bode phase plots

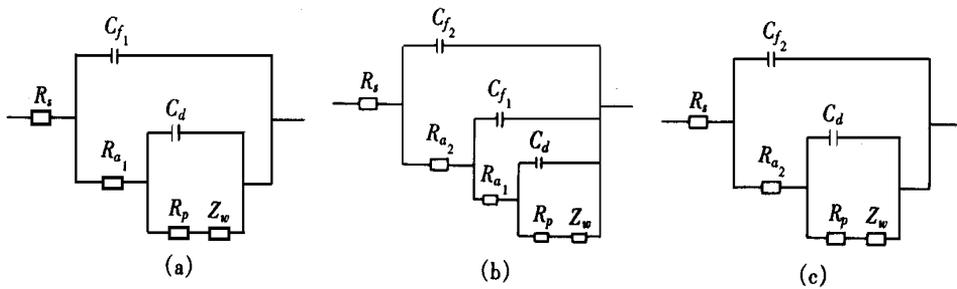


图 2 不同成膜时间的等效电路图

Fig. 2 Equivalent circuit for corrosion system in different filming time

(a) $t < 92$ h; (b) $92 \text{ h} < t < 618 \text{ h}$; (c) $t > 618 \text{ h}$

表 1 不同成膜时间测得的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters for sample after different filming time

T/h	R_{a1}/Ω	$C_{f1}/\mu\text{F}$	R_{a2}/Ω	$C_{f2}/\times 10^{-2} \mu\text{F}$	$R_p/k\Omega$	$C_d/\mu\text{F}$
10	43	1.15			8.4	120
16.5	179	1.84			11.8	85
92	779	2.67			23.7	106
144	1 512	2.32	144	19.9	35.7	112
277	2 195	1.39	240	2.64	34.3	117
474	2 638	3.29	487	2.06	42.2	95
570			573	1.25	39.0	103
714			699	1.44	40.1	126

成膜反应的机理可能如下：成膜初期，由于化学反应或化学吸附，电极表面迅速生成一层缓蚀膜，此时电极表面有蓝色色晕出现，这种缓蚀膜主要是由 YKI-5 型缓蚀剂参与电极反应后的产物吸附在金属表面，它是由氧化物和多种络合物沉淀所组成的复合膜^[3]，不仅稳定性好，而且具有后效， R_{a1} 和 R_p 值随时间的变化有平行关系， R_{a1} 数值大 R_p 值也大。至成膜中期，第一层膜已经比较连续完整，同时由于连续阴极极化的作用，钙质沉积层明显起来，更重要的是，YKI-5 型缓蚀剂成份中的聚合磷酸盐容易和钙镁等两价金属离子络合沉积，更加促进了形成以钙镁沉积为主的第二层膜，从 Bode 相图(图 1b)上可以看到出现第三个相角峰，而且随着第二层膜沉积的不断发展，靠近金属基体的第一层膜的孔隙也逐渐被填充，表现为 R_{a1} 值不断增大。到成膜后期，由于第一层膜非常致密且覆盖了整个表面，其弛豫时间常数很大， R_p 、 C_d 的差距远远小于成膜初、中期，以致于不能分辨出第一层膜的 EIS 特征，成膜后期的 EIS 又呈现为两个时间常数特征，其等效电路见图 2(c)。

需要注意的是,在阴极极化条件下, R_p 表征外加电流而不是腐蚀电流^[4,5],当以恒电位 - 0.9 V 极化时,成膜初期膜孔隙以及孔隙内裸露金属总面积均较大,故膜层的有效保护性就差, R_p 值就小,要达到 - 0.9 V 恒电位阴极保护,所需的极化电流就大;而成膜中后期,成膜反应继续进行,同时由于有阴极极化静电场的作用,加速阳离子迁移,促进钙镁沉积,膜孔隙变小,孔隙内裸露金属总面积变小,则膜层的有效保护性增强, R_p 值明显大于初期,于是达到 - 0.9 V 保护电位所需阴极极化电流就会降低。

综上所述,在进行阴极保护的同时,加入一定量的 YKL5 型缓蚀剂促进金属表面形成致密的膜层,可以降低达到极化电位所需的阴极保护电流,同时增强了对基体金属的保护。

2.2 膜层的破损过程

将成膜 720 h 的电极,立即放入到海水中浸泡以检验膜层的耐蚀能力和持久性.不同浸泡时间测得自腐蚀电位 E_{corr} 下的 EIS 也可以分成 (a) 初期 ($t < 307h$); (b) 中期 ($307 h < t < 498 h$); (c) 后期 ($t > 498 h$) 三个阶段(见图 3),其等效电路如图 4 所示,其中 R_t 是膜层孔隙内金属腐蚀反应电荷传递电阻, R_s 、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 C_{f1} 、 C_{f2} 、 C_d 的含义同前,所得的电化学参数见表 2。

在浸泡初期,腐蚀反应电荷传递电阻 R_t 随膜阻 R_{a2} 的减小而下降,而反映基体信息的容抗弧半径逐渐减小(见图 5),慢慢地电极表面会出现几个麻点锈,此时期的 Bode 相图上只有两个相角峰;到了浸泡中期,EIS 呈现三个时间常数特征,这是由于麻点锈蚀的深

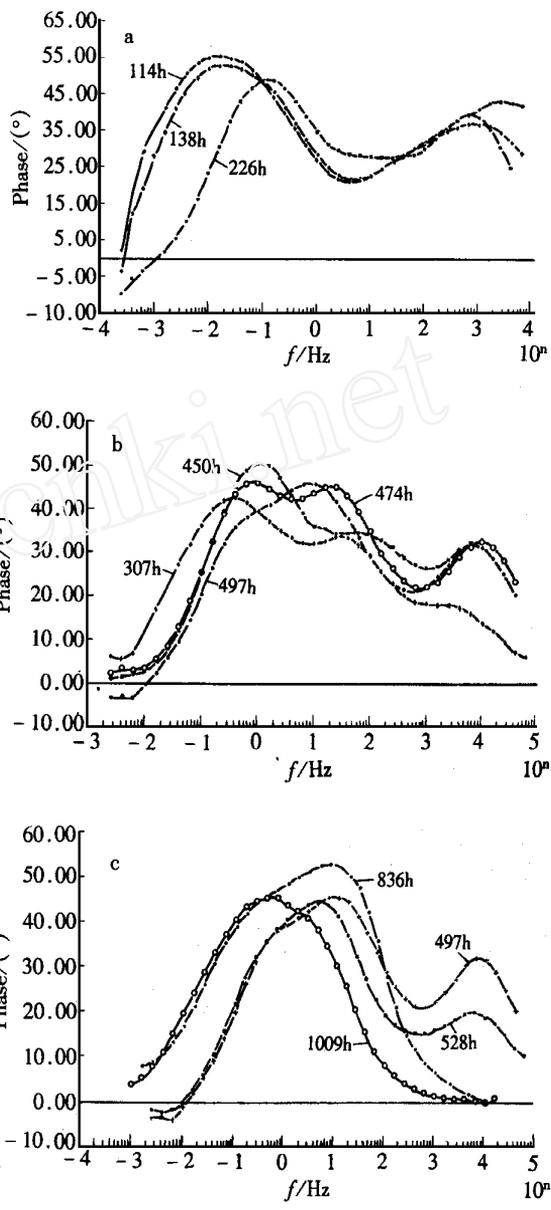


图 3 自腐蚀电位 E_{corr} 下不同浸泡时间测得的 EIS
 Fig. 3 The continuous changes of Bode phase plots for sample in seawater after different immersing time
 (a) initial stage: $t < 307 h$; (b) middle stage: $307 h < t < 498 h$; (c) last stage: $t > 498 h$

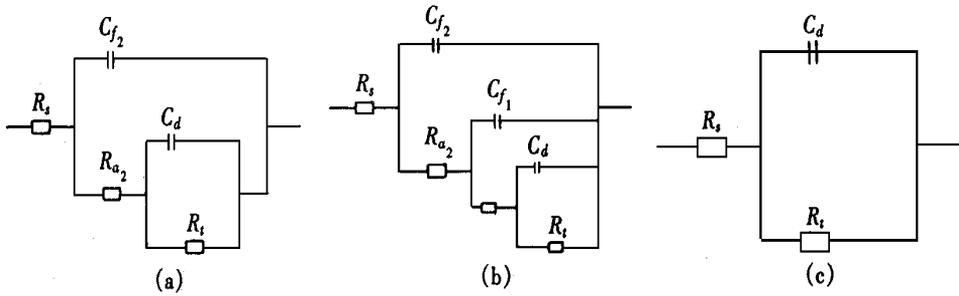


图 4 不同浸泡时间测得的等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit for corrosion system

(a) initial stage: $t < 307$ h; (b) middle stage: $307 \text{ h} < t < 498 \text{ h}$; (c) last stage: $t > 498 \text{ h}$

入发展,使原来成膜时的内膜层受到了腐蚀,不如以前那样致密完整,此膜层的时间常数和基体的时间常数差距加大,故能在 Bode 相图上分辨出三个相角峰,观察此时期的电极表面,点蚀明显,从 Nyquist 图可以看到感抗弧(见图 5);浸泡中期之后,膜层的破损处逐渐增多,且膜破损速度加快,局部腐蚀将占到总面积的三分之一多,膜阻大大减小,最终难以对基体起到有效的保护,直至膜层完全损坏消失(EIS 呈现一个时间常数), R_t 值只有 1.8 k , C_d 值急剧增大,都表明基体金属严重腐蚀。

表 2 不同成膜时间测得的电化学参数

Tab. 2 Electrochemical parameters for sample after different immersing time

T/h	$R_{a_1}/$	$C_{f_1}/\mu\text{F}$	$R_{a_2}/$	$C_{f_2}/\times 10^{-2} \mu\text{F}$	R_t/k	$C_d/\mu\text{F}$	e_{corr}/V
24			2256	0.9	64.5	195	- 0.575
68			1162	1.4	42.5	217	- 0.546
138			914	2.0	26.0	255	- 0.605
307	1776	9.4	251	1.6	14.7	232	- 0.640
354			392	1.8	5.5	229	- 0.614
426			111	1.1	3.8	231	- 0.627
450	835	17.0	76	1.1	3.6	250	- 0.639
474	698	37.2	57	1.2	3.3	290	- 0.654
498			82	1.5	2.3	260	- 0.652
528			68	1.9	2.2	340	- 0.661
834					2.1	1 260	- 0.697
912					1.9	1 470	- 0.695
1 009					1.8	3 470	- 0.692

3 结 论

(1) 在海水中对 907A 钢进行阴极保护的同时,加入一定量的 YKI-5 型缓蚀剂促进金属表面形成致密的膜层,这种膜层有良好持久性和耐蚀能力,可以降低达到极化电位所需的阴极保护电流,同时增强了对基体金属的保护;

(2) 在膜层形成和破损过程中,对应的 EIS 都曾出现过三个时间常数特征,表明膜层是一种多层膜。

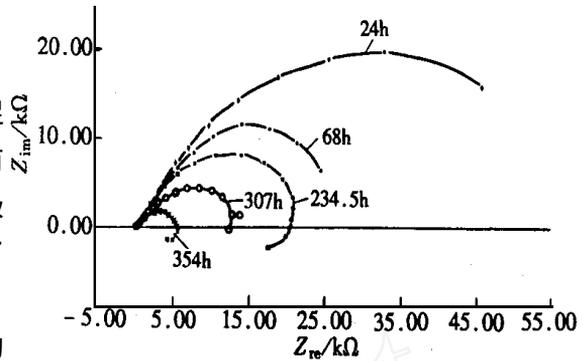


图 5 膜层在海水浸泡时不同时间测得的 Nyquist 图
Fig. 5 Impedance spectra for sample in seawater at corrosion potential

An EIS Study on the Synergetic Filming Between Cathodic Protection and the Corrosion Inhibitor

ZHAO Yong-tao^{*}, WU Jian-hua, QIAN Jian-hua, YU Hui

(Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of 907A steel in seawater was investigated to study the film formation and destruction. The corrosion protection mechanism of the synergy interaction between cathodic protection and YKI-5 corrosion inhibitor (a mixture of polyhydric alcohol phosphate ester, phosphate and polyphosphate) is discussed. Typical EIS spectral changes were clearly observed during the film formation and destruction processes. EIS results indicated that the film seemed to form a multi-layered structure which consists of an inner layer (this may be an inhibitor-metal complex layer) and many outer layers of calcareous deposits. The film possesses good persistency under the testing conditions.

Key words: EIS, Corrosion inhibitor, Film, Cathodic protection, 907A steel, Seawater

References:

- [1] Herring Jr L C, Titcomb A N. Investigation of Internal Corrosion and Corrosion Control Alternatives in Commercial Tankship, AD-A 120600, 1981.
- [2] ZHAO Yongtao, WU Jianhua. Inhibition behavior of YKI-5 in 907A steel/ seawater system[J]. Corrosion and Protection, 1999, 20(11): 490.
- [3] WAGN Jing, HUANG Qingtao, YANG Wenzhi. A study of inhibition mechanism of PC-602 inhibitor for cooling water[J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 1988, 8(1): 59
- [4] Thompson N G, Lawson K M, Beavers J A. Corrosion, 1988, 44(8): 581.
- [5] XU Naixin, ZHANG Chengdian. Application of electrochemical impedance spectroscopy to cathodic protection study[J]. Corrosion and Protection, 1997, 18(2): 55.