

# 阴极保护时碳钢的交流阻抗特性和最佳防蚀电位\*

侯保荣

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

西方 篤 水流 徹 春山志郎

(东京工业大学, 日本)

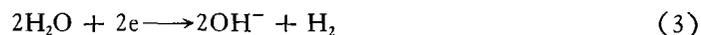
**提要** 测定了在 3.5% 食盐水中碳钢的法拉第交流阻抗, 其结果与理论解析结果一致。阴极保护的效率(保护效率  $p$  和保护电流利用率  $q$  的乘积即  $r = p \times q$ ) 在腐蚀电位  $E'_{cor}$  附近表现出最大值, 这个电位可以认为是阴极保护的最好保护电位。由于法拉第交流阻抗值容易被测得, 为此提出了一种对阴极保护系统进行监测管理的一种新方法。

**关键词** 阴极保护 碳钢 交流阻抗 防蚀电位

在当前实际工程的阴极保护中, 一般认为, 与钢铁材料的自然腐蚀电位相比较, 能够负移 200—300mV, 即可以认为腐蚀行为的发生将被抑制(大西正次, 1976; 筑建彦, 1972)。但是这种在实际应用中所采取的保护电位仅是根据经验值所设定的, 理论根据比较薄弱。本文以腐蚀溶液中的法拉第交流阻抗特性为基础, 通过在中性水溶液中用外加电流法对普通碳钢进行阴极保护时的交流阻抗特性的分析, 根据交流阻抗值与阴极保护的关系, 探讨了最佳防腐蚀电位及其控制腐蚀的可能性。在实验室对阴极保护中碳钢的交流阻抗特性进行了实际测定。

## 1 交流阻抗与阴极防护的关系

**1.1 法拉第交流阻抗特性及保护效率** 受到阴极保护作用时的金属材料在腐蚀环境中的反应是: 阳极反应是金属的溶解反应, 阴极反应为溶解氧的还原和由于水的阴极还原而有氢气产生的反应, 其反应方程式如下(大西正次, 1976; 水流 徹, 1985, 1986);



在电位为  $E$  时, 如果从外部加一个振幅为  $\Delta\eta$  的交流变动电压, 则交流电流  $\Delta i$  可以用下式来表示:

$$\Delta i = \alpha_M Z F i_a \Delta\eta / RT + (1 - \alpha_H) h_H F i_H \Delta\eta / RT \quad (4)$$

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2182 号。赴日合作研究项目。

收稿日期: 1992 年 10 月 12 日; 接受日期: 1992 年 12 月 28 日。

式中  $\alpha_M, \alpha_H$  为通过系数,  $i_a, i_h$  分别为式 (1), (2), (3) 的反应电流,  $Z$  为反应电子数。根据式 (4), 法拉第交流阻抗  $R_F$  和电导  $K_F$  可用下式表示:

$$\frac{1}{R_F} = \frac{\Delta i}{\Delta \eta} = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_H} \quad (5)$$

$$K_p = K_a + K_H \quad (6)$$

式中,

$$R_a = \frac{1}{K_a} = \frac{RT}{\alpha_M Z F} \times \frac{1}{i_a} \quad (7)$$

$$R_H = \frac{1}{K_H} = \frac{RT}{(1 - \alpha_H) h_H F} \times \frac{1}{i_H} \quad (8)$$

法拉第交流阻抗  $R_F$  可以用 (1) 及 (3) 式的反应电阻  $R_a, R_H$  的等效回路来表示 (水流 徽, 1986)。

**1.2 等效回路** 在电极和溶液的界面上通常有双电层电容  $C_d$  形成, 在电容器中有电流流过时, 便有电极反应发生, 它可以用  $C_d$  和  $R_{cor}$  的并联等效回路来表示。另一方面, 在溶液内部存在着溶液电阻, 它是与电极界面成串列关系。这就可以知道, 最单纯腐蚀体系中的等效回路, 可以用图 1 来表示。

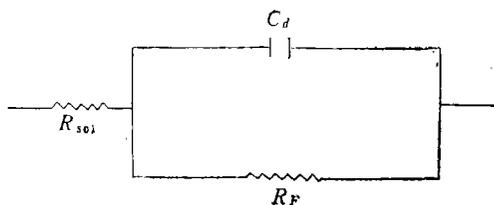


图 1 等效电路图

Fig. 1 Equivalent circuit

**1.3 极化曲线和交流阻抗的关系** 在 (1) 式和 (2) 式的电化学反应成立的条件下, 根据计算所得到的部分极化曲线可以用图 (2) 来表示,  $R_F$  对电位的关系用法拉第电流  $i_{**}$  对电位的微分来求得。从图 (2) 可以看出, 与  $E'_{cor}$  的电位相比, 在阴极电位区  $R_F$  表示出极大值,  $R_F$  最大值时的电位与 (1) 和 (3) 式反应所形成的腐蚀电位  $E'_{cor}$  相接近。

**1.4 防腐蚀电位和保护效率** 在阴极保护中, 保护电位  $E_p$  越低越利于控制阳极反应的发生, 但是  $E_p$  过低, 氢的发生反应增强, 就有可能引起涂膜劣化及产生氢脆现象。同时也希望防腐蚀电流的利用效率越高越好。

根据以上的条件, 保护效率  $p$  可以用下式来表示 (水流 徽等, 1986):

$$p = \frac{\text{自然腐蚀速度} - \text{被保护时的溶解速度}}{\text{自然腐蚀速度}}$$

在外加电流阴极保护中, 被有效利用的电流的比例, 即保护电流利用率  $q$  可以用下式来表示:

$$q = \frac{\text{自然腐蚀速度} - \text{被保护时的溶解速度}}{\text{外加保护电流}}$$

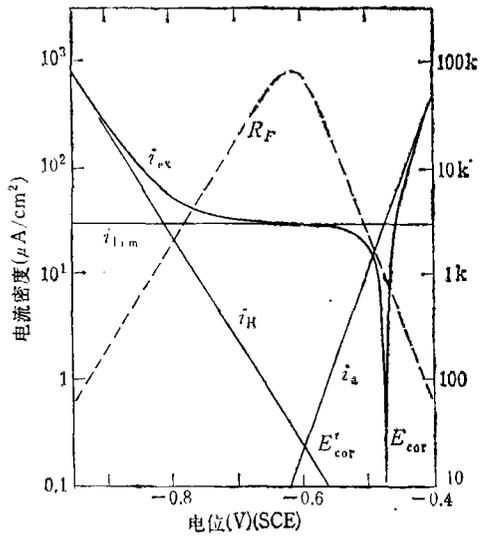


图2 碳钢的极化曲线和法拉第交流阻抗  
Fig. 2 Polarization curves and faradaic impedance  $R_F$  calculated of carbon steel

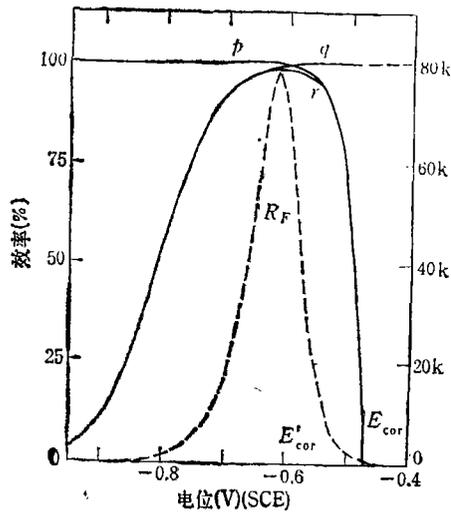


图3 阴极保护效率  $p$ 、电流利用率  $q$  和实际保护效率  $r$  与电位的关系  
Fig. 3 Potential dependence of the efficiencies  $p, q$  and  $r$  from Fig. 2

这里腐蚀速度和溶解速度用电流来表示。本文中，我们把保护效率和保护电流利用率作为综合考虑指标，则保护的效率  $r$  为

$$r = p \times q$$

从此可以看出， $r$  为最大值时的电位是实际保护效率最高时的电位，也就是说，当阴极保护时把  $r$  为最大值的电位作为阴极保护的佳电位是比较合适的。从图 3 中可以看出， $r$  与  $R_F$  极大值的电位是非常接近的， $R_F$  在极大值时的电位， $r$  值也是最大的。由此把  $R_F$  为极大值的电位作为阴极保护佳电位是合理的。

## 2 试验方法

**2.1 仪器与电解液** 试验用电极是，将直径 13mm 碳钢的圆棒切为长 10mm，用环氧树脂密封后，其一端用 400—1 000 号砂纸将表面逐渐磨光，另一端连结导线。最后在装有甲醇溶液的超声波发生器中洗净，试样的面积约  $1.3\text{cm}^2$ 。交流阻抗测定用的电极面积为  $100\text{cm}^2$  的平板电极，试样表面的处理方法与上述圆棒电极相同。

电解液采用 3.5% 食盐溶液，在自然通气状态下进行试验，以此来模拟海洋条件下的腐蚀状况。

采用  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  的白金板为辅助电极，使之与试验用电极相对并保持平行。辅助电极也自然浸泡在电解液中。

参比电极使用饱和 KCl 溶液银/氯化银参比电极。本文中所有电位均以此参比电极的电位为基准。

**2.2 测定方法** 阳极极化曲线的测定是，将待测试样浸泡于电解液中，电位稳定后，采用  $1\text{mV/s}$  的扫描速度从自然腐蚀电位开始到  $-0.2\text{V}$  为止进行阳极极化曲线的测定。

阴极极化曲线的测定采用与上述同样的试样，同样采用  $1\text{mV/s}$  的扫描速度从自然腐

蚀电位开始到  $-1.3\text{V}$  为止对试样进行阴极极化,测定其阴极极化曲线。在极化曲线测定中,溶液电阻用自制溶液电阻测定补助装置进行自动补偿。

交流阻抗的测定,采用与上述同样的试验电解装置,在自然腐蚀及阴极保护状态下,在  $10^{-3}$ — $10^5\text{Hz}$  的频率范围内,使用频率应答解折装置 FRA,采用从高频到低频进行交流阻抗的测定。本试验分别在自然腐蚀电位状态下和  $-600\text{mV}$ ,  $-700\text{mV}$ ,  $-800\text{mV}$ ,  $-1000\text{mV}$  的各种不同阴极保护电位的条件下测定其相应的交流阻抗值。

失重的测定试样材料与上述相同,试样尺寸为  $40\text{mm} \times 125\text{mm} \times 0.2\text{mm}$  的碳钢板,利用外加电流法将阴极极化电位分别控制在  $-500\text{mV}$ ,  $-600\text{mV}$ ,  $-700\text{mV}$ ,  $-800\text{mV}$  和  $-1000\text{mV}$ ,试验溶液为 3.5% 的食盐水溶液,72h 后将试样取出,采用 5% HCl+0.5% 朝日化学(株)工业的缓蚀剂溶液的水溶液除去表面铁锈,水洗、超声波清洗干净后测定其腐蚀失重量。

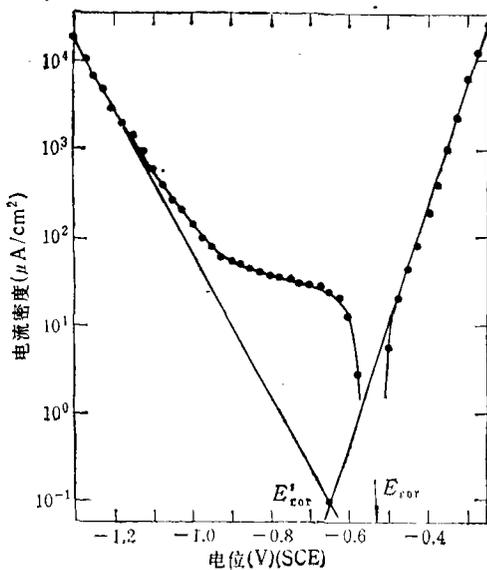


图 4 碳钢在 3.5% 食盐水中的极化曲线  
Fig. 4 Polarization curve of carbon steel in 3.5% NaCl solution

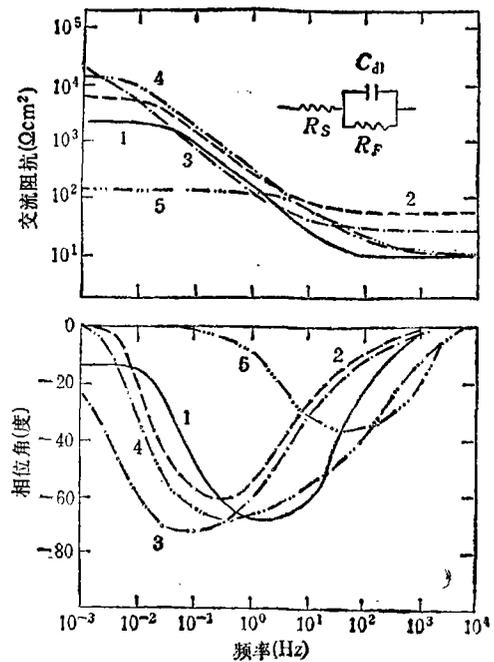


图 5 不同电位下碳钢的 Bode  
Fig. 5 Bode Diagram of carbon steel in 3.5% NaCl solution  
1. rest potential; 2.  $-600\text{mV}$ ; 3.  $-700\text{mV}$ ;  
4.  $-800\text{mV}$ ; 5.  $-1000\text{mV}$ .

### 3 结果和讨论

**3.1 碳钢的极化曲线测定结果** 当碳钢浸泡在溶液之后自然腐蚀电位  $E_{cor}$  向负方向移动,大约 1h 达到  $-0.53\text{V}$ ,约 1 天后达到  $-0.55\text{V}$  并基本上保持稳定。一般说来,在中性水溶液中的阳极反应是铁的溶解,即  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$ ,本试验结果中所测得的塔菲尔斜率值为  $75\text{mV/decade}$ 。同时,阴极反应是  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ,即溶解氧的还原反应,以及  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ ,即水的还原反应(析氢反应)。本试验所

测得的阴极极化曲线的塔菲尔斜率为  $138\text{mV/decade}$ ，极化曲线的测定结果如图 4 所示。

**3.2 交流阻抗测定结果及讨论** 在图 1 所示的等效回路中如果加上一个随时间变化的电压（通常是正弦交流波），根据频率不同，所流过的电流大小以及相位差也不相同，双电层电容  $C_d$  的交流阻抗值是随交流频率而变化。交流阻抗的测定是在测定系统中给以各种不同频率的交流信号，同时测定相应的电流、电压以及相位差。图 5 是表示在自然电位条件下，以及分别在各种不同的阴极保护电位下（ $-600\text{mV}$ ， $-700\text{mV}$ ， $-800\text{mV}$ ，以及 $-1000\text{mV}$ ）所测定的交流阻抗  $|Z|$  以及相位差  $\theta$  与频率关系的 Bode 图。正如图 5 所表示的那样，该电极体系可以用法拉第交流阻抗、双电层电容  $C_d$  以及溶液电阻  $R_{s,ol}$  所组成的单纯的等效回路来表示。图中所表示的等效回路所测定的交流阻抗值  $Z$  与测定频率有关，例如当频率  $f \rightarrow \infty$  时  $Z = R_{s,ol}$ ，当频率  $f \rightarrow 0$  时  $Z = R_F + R_{s,ol}$  因为溶液的电阻可以忽略不计，而  $R_F \gg R_{s,ol}$  我们可以通过测定低频时的交流阻抗值就可以求得法拉第交流阻抗  $R_F$ 。本试验中，在各种不同阴极保护电位下交流阻抗值是在  $10\text{mHz}$  的条件下测定的。在这个频率条件下相位差  $\theta$  并不等于零，我们根据  $R_F = |Z| / \cos\theta$ ，用外插法求得当  $\theta = 0$  时所得到的值作为交流阻抗值。图 6 表示用这种方法所测得的法拉第交流阻抗值  $R_F$  与阴极保护电位的关系。交流阻抗  $R_F$  在  $-700\text{mV}$  附近有一个极大值。在 3d 的测定时间内，尽管测定的时间不同， $R_F$  的极大值基本不发生变化。另外，在图 2 中所表示的极化曲线中，由铁的溶解而发生的阳极反应(1)和水的还原而产生的阴极反应(3)所形成的腐蚀电位  $E'_{cor} = -0.65\text{V}$ ，这与用交流阻抗法所测得的结果，即交流阻抗值最大时的电位在  $0.7\text{V}$  是比较接近的。这说明本试验的结果与理论计算比较一致（西方 篤，1987）。

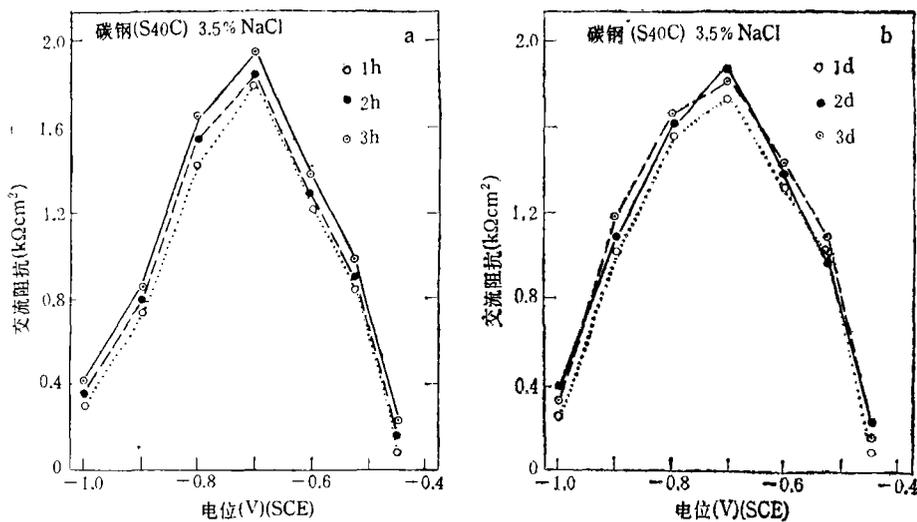


图 6 不同浸泡时间的碳钢交流阻抗值与电位的关系

Fig. 6 Potential dependence of the faradaic impedance of carbon steel at different times in 3.5% NaCl solution

**3.3 阴极保护电位和保护效率** 为了决定阴极保护的**最佳保护电位**,我们定义了**保护效率  $p$** 、**保护电流利用率  $q$** 以及**阴极保护的**实际效率  $r$**** ,它们分别用前面所列出的式子来表示。也就是说,我们可以认为在进行阴极保护时**保护实际效率  $r$** 为最大时的**电位**即为**阴极保护时的最佳电位**。用重量法求得的碳钢的自然腐蚀速度以及在不同阴极保护电位下的腐蚀速度如图 7 所示。根据这一测定结果,利用本文所列举的公式进行计算,将  $p$ 、 $q$  和  $r$  值对电位作图的结果如图 8 所示。像图中结果所表明的那样,在低电位时**阴极保护效率**接近 100%,相反,当在高电位时由于产生氢的反应难以发生,所以**阴极保护电流利用率  $q$** 接近 100%。另外,用  $q$  和  $p$  的积所定义的实际保护效率  $r$  的极大值时的电位是效率最高的保护电位,实验中  $r$  在  $-0.7\text{V}$  附近时表现为最大值。所以可以认为,当对碳钢材料进行阴极保护时,其**最佳保护电位**为  $-0.70\text{V}$ — $-0.75\text{V}$  附近。用重量法求得的最佳保护电位与图 6a,b 所表示的交流阻抗最大值时的电位值相一致(西方 篤,1987)、具体的试验结果使这一想法得到了确认。

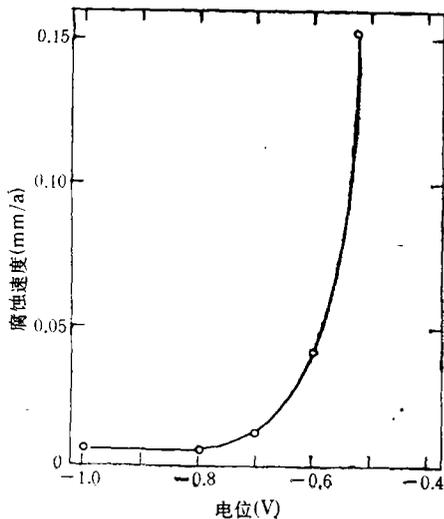


图 7 碳钢在不同电位下的腐蚀速度  
Fig. 7 Corrosion rate of carbon steel at different potential

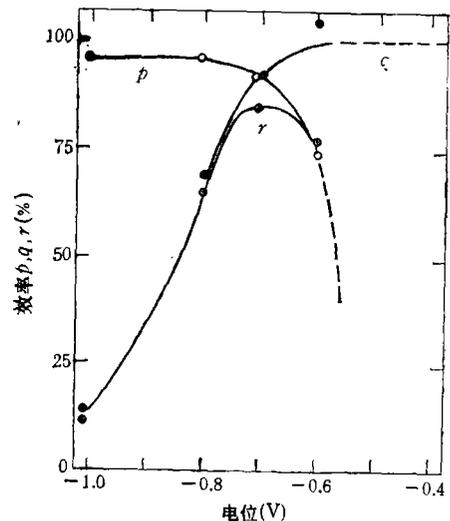


图 8 实测阴极保护效率  $p$ 、电流利用率  $q$  和实际保护效率  $r$  与电位的  
关系  
Fig. 8 Potential dependence of the efficiencies  $p$ ,  $q$  and  $r$  from experiment

#### 4 关于阴极保护的监测系统

目前利用外加电流方法所进行的阴极保护中,需对被保护体的电位进行定期的观测。本文所提出的方法就不必停留在电位的**管理**上。

采用**定电位**或者**定电流**的方法进行阴极保护时,分别在各种不同阴极保护电位(或者**电流**)上加一个变动的矩形波,从所对应的**电流(或者电压)**的变化可以求出相应的**法拉第交流阻抗  $R_F$** 。考虑到装置的简单化,一般采用控制电压的时候比较多,在这种体系当中,测定所给定的不同电压变动所引起的相应的**电位和电流**的变化,就可以求出  $R_F$ 。具体应用时在溶液的电阻过大或者由于参比电极的位置过远而引起欧姆降变大时,需要进行校正。正如从本试验的结果所表明的那样,采用如上的方法,将阴极保护所需要的外加电压

(或者电流)逐渐增大或减小,求得当  $R_F$  最大时的电压就可以了,这样,从本研究的结果就可以提供一种简单的对阴极保护效果进行监测的新方法。

## 5 结语

通过本试验表明,当在中性水溶液中对碳钢进行阴极保护时,在对氧的影响可以忽视时的腐蚀电位  $E'_{cor}$  附近,法拉第交流阻抗显示出最大值。阴极保护的效率(保护效率  $p$  和保护电流利用率  $q$  的乘积即  $r = p \times q$ ) 在腐蚀电位  $E'_{cor}$  附近表现出最大值,这个电位可以认为是阴极保护的最好保护电位。本试验实际测得的碳钢在 3.5% 食盐水溶液中的交流阻抗特性和理论解析的结果基本一致。由于法拉第交流阻抗值容易被测得,为此提出了一种对阴极保护系统进行监测管理的一种新方法。

## 参 考 文 献

- 大西正次,1976,海洋構造物の腐食と防食,防錆管理 20: 24—34。  
 水流 徹等,1985,陰極防食された金属のインピーダンス特性と防食電位,防食技術 34: 36—41。  
 水流 徹,1986,交流インピーダンス法とその腐食。防食への応用,防錆管理 30: 1—7。  
 西方 篤,侯保榮等,1987,陰極防食きおた炭素鋼の交流インピーダンス特性と最適防食電位,防食技術 36: 23—26。  
 寛 建彦,大内一憲,1972,國內各地港湾における鋼材の腐食および陰極防食の効果について,防食技術 21: 124—128。

# THE IMPEDANCE AND OPTIMUM PROTECTION WHEN CARBON STEEL PROTECTED CATHODICALLY\*

Hou Baorong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071)

Atsushi Nishikata Tooru Tsuru Shiro Haruyama

(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

## ABSTRACT

The measured Faraday impedance of carbon steel in 3.5% NaCl solution, agreed with the theoretical. Maximum cathodic protection efficiency ( $r$ ) (protection efficiency  $p$  and utilization ratio of protection current  $q$ ,  $r = p \times q$ ) is realized at around the corrosion potential  $E'_{cor}$ , which can be regarded as the optimum protection potential. As the Faraday impedance can be easily measured, a new method for assessing and setting up cathodic protection is possible.

**Key words** Cathodic protection Carbon steel Impedance Corrosion potential

\* Contribution No. 2182 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.