

# 钢在海洋沉积物中的腐蚀 电化学测量技术\*

黄彦良 侯保荣

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

**提要** 1998年3月在中国科学院海洋研究所设计了一个新型电解池,以满足试样在海洋沉积物中极化曲线测量的需要。该电解池装有二个参比电极,它们距工作电极之间的距离可以精确调节。介质电阻对极化曲线的影响可以通过计算不同电位下的介质电阻予以消除。模拟电路和实际体系的测量结果表明,该实验技术可以用于海洋沉积物腐蚀电化学的研究中。

**关键词** 海洋沉积物 腐蚀电化学 测量技术

**学科分类号** TG172.5

极化曲线测量是最常用的一种腐蚀电化学测量技术,因此也是研究钢在海洋沉积物中的腐蚀行为的必要手段。但是,海洋沉积物的电阻相对较大,为真实地反映腐蚀电化学过程必须对介质电阻进行修正。有多种方法可以实现对介质电阻的修正(曹楚南等,1995)。这些测量方法操作较复杂,而且沉积物的电阻往往随流经电解池的电流的变化而发生变化。本文介绍一种简便实用的钢在海洋沉积物中的极化曲线测量方法,以实现介质电阻的修正。

## 1 方法

### 1.1 装置

图1是实验装置示意图。在未装入海洋沉积物前,将样品和两只参比电极的位置固定,并保持其中一只参比电极距试样表面的距离是另一只参比电极距试样表面距离的2倍。用TD3690型恒电位仪配计算机进行极化曲线测量。

### 1.2 原理

假定第二支参比电极至工作电极之间的距离调节为第一支至工作电极之间距离的2倍。设参比电极至工作电极之间的溶液电阻分别为 $R_{sol1}$ 和 $R_{sol2}$ ,流经电解池的电流为 $I$ ,工作电极真实的电极电位为 $E_{Re}$ ,工作电极相对于两支参比电极的实测电位分别为 $E_1$ 和 $E_2$ ,参比电极到工作电极之间的距离分别为 $d_1$ 和 $d_2$ ,如参比电极至工作电极之间的距离较近且工作电极的面积不很小:

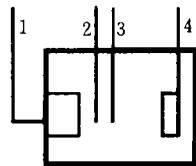


图1 电解池简图

Fig.1 Schematic diagram of the cell

1. 工作电极; 2. 参比电极(1); 3. 参比电极(2); 4. 辅助电极

\* 山东省自然科学基金资助项目,97-99号。黄彦良,男,出生于1966年3月,博士,副研究员, E-mail:hyl@ms.qdio.ac.cn

收稿日期:1998-06-18,收修改稿日期:1998-09-10

若

$$d_2 = 2d_1 \tag{1}$$

则

$$R_{sol2} = 2R_{sol1} \tag{2}$$

$$E_2 = E_1 + I \times R_{sol1} \tag{3}$$

于是

$$I \times R_{sol1} = E_2 - E_1 \tag{4}$$

$$E_{Re} = 2E_1 - E_2 \tag{5}$$

由此可消除介质电阻  $R_{sol}$ , 获得真实的极化曲线  $E_{Re}-I$ 。测量时通过两个通道采样, 记录工作电极相对于两支参比电极之间的电位和极化电流的关系曲线, 然后取对应于同一电流的两个电极电位值, 通过数值计算由计算机直接输出真实的极化曲线。

## 2 结果

### 2.1 模拟电路测试结果

图 2 为一模拟电路, 以  $R_1$  和  $R_2$  模拟参比电极至工作电极之间的溶液电阻。由两支参比电极的电位  $E_1$  和  $E_2$  根据式 (5) 求得  $E_{Re}$ , 由  $E_{Re}$  和电流  $I$  的直线关系得到  $R_p = 100\Omega$ , 与已知值相符。

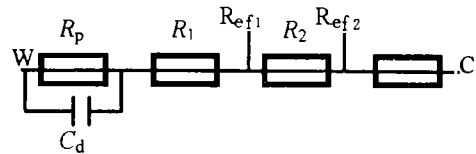


图 2 模拟电路图

Fig.2 Simulating circuit

$R_p = 100\Omega$ ,  $R_1 = R_2 = 10\Omega$ ,  $C_d = 0.015\mu F$   
W: 工作电极;  $R_{ef1}$ : 参比电极 (1);  $R_{ef2}$ : 参比电极 (2); C: 辅助电极

### 2.2 A3钢在海洋沉积物中的测试结果

取胶州湾海泥, 将 A3 钢试样埋在海泥中用海水饱和 24h 后测极化曲线, 图 3 是测量结果。海洋沉积物的介质电阻比溶液的大, 对测量结果的影响也大。由  $2E_1-E_2$  得到真实的极化曲线  $E_{Re}$ , 在强极化区 ( $\Delta E > 70mV$ ) 是很好的直线, Tafel 斜率为  $45mV / Dec$ , 由直线外推得腐蚀电流密度为  $0.005mA / cm^2$ 。曲线  $E_2$  和  $E_1$  由于介质电阻的影响, 在强极化区并非直线, 如不经修正, 不仅求得的腐蚀电流密度和 Tafel 斜率偏高, 而且随绘制 Tafel 直线所选数据范围而变化, 任意性大, 难以得到合理的结果。从曲线上亦可求得介质电阻, 由式 (4) 可求得介质电阻为  $30\Omega \cdot cm^2$ 。用同一个电解池, 用交流阻抗法测得介质电阻亦为  $30\Omega \cdot cm^2$ , 说明用此方法可实现对沉积物电阻的修正。

## 3 讨论

本文提出的方法是研究海洋沉积物腐蚀的实用方法, 在用计算机进行测量时, 能够实现对极化曲线的自动修正, 可靠性高, 基本不需对原有设备进行改造, 只要在  $D_2 = 2D_1$  的情况下,  $R_{sol2} = 2R_{sol1}$  即可, 不必考虑介质电阻随外加电位变化的情况。一般来说, 只要满足如下条件即可满足这个要求: (1) 沉积物介质电阻均匀; (2) 参比电极到工作电极间的距离需精确控制; (3) 参比电极尖端应是一个平面, 且与工作电极平行; (4) 工作电极

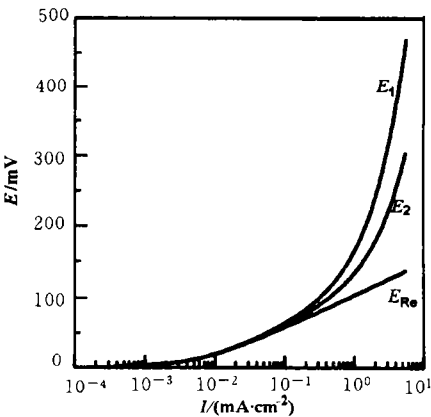


图 3 A3 钢在胶州湾海泥中的阳极极化曲线

Fig.3 Polarization curves of A3 steel in sea-bottom mud of Jiaozhou Bay  
 $E_1$ : 相对参比电极 (1) 测得;  $E_2$ : 相对参比电极 (2) 测得;  $E_{Re}$ : 经修正得到的极化曲线

是一个平板电极;(5)参比电极至工作电极的距离和工作电极的尺寸相比小得多。

第(2)条至第(4)条在电解池和样品加工以及实验过程中采取一些必要的技术措施是容易满足的。对于第(1)条,由于海洋沉积物是饱和了海水的土壤,一般地说在小尺度范围内它的均匀性也是很好的,能满足这个要求。因此,本技术可用于钢在海洋沉积物中腐蚀电化学行为的研究。

#### 4 结论

本文提出了一个海洋沉积物中钢铁极化曲线测量的实用方法。由于海洋沉积物是海水饱和的土壤,介质电阻均匀,只要对电解池进行合理设计,可实现对沉积物电阻的修正。

#### 参 考 文 献

曹楚南,林海潮,杜天保,1995.溶液电阻对稳态极化曲线测量的影响及一种消除此影响的数据处理方法.腐蚀科学与防护技术,7(4):279—284

## POLARIZATION CURVE MEASUREMENT OF STEEL IN SEA-BOTTOM SEDIMENT

HUANG Yan-liang, HOU Bao-rong

(*Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

**Abstract** A new electrochemical cell with two reference electrodes was designed to meet the requirement of sea-bottom sediment resistance correction in the measurement of polarization curves. The distance between the reference and working electrodes can be adjusted accurately. The effects of resistance can be eliminated by an analysis of resistance for different potentials, using the measured data of reference electrodes. The results of the simulation circuit and real systems show that this method is valuable in the study of corrosion electrochemistry of steel in seabottom sediment.

**Key words** Sea-bottom sediment Corrosion electrochemistry Measurement technique

**Subject classification number** TG172.5