

金属腐蚀闭塞区内电位和 pH 参数的探索

顾锦城 林嘉信 施维新

(中国科学院福建物质结构研究所二部, 厦门)

提要 模拟闭塞腐蚀电池的发生过程, 研究了 0Cr 18Ni 9Ti 奥氏体不锈钢在 $\text{pH} = 6.86$ 的 3% NaCl 溶液中, 在承受一定拉应力的情况下, 闭区内试样段电位和介质 pH 值随闭区外试样段极化电位变化的规律。结果表明: 不论闭区外试样段阳极极化电位值的高还是低, 闭区内试样段的电位均落在试样自腐蚀电位范围内, 闭区内介质 $\text{pH} = 2.5-3.0$ 。当闭区外试样段阴极极化时, 闭区内试样段电位接近外部试样的极化电位值, 但一般要正十几毫伏到几十毫伏, 闭区内介质的 pH 值都随着闭区外试样段极化电位的负移而上升。

金属在周围腐蚀环境作用下, 产生多种腐蚀形式, 其中局部腐蚀尤为突出, 对此所作的研究也较多。前人指出^{[1-7], 1)}, 应力腐蚀裂纹尖端与蚀孔、蚀缝的底部类似, 在这里溶液扩散和对流比较困难, 故形成闭塞电池的腐蚀区。在闭区内 pH 值下降, 氯化物浓度升高, 但对金属腐蚀闭区内 pH 值和电位随闭区外试样极化电位变化的规律缺少深入研究。关于试样承受拉应力时的上述变化关系, 尚未见报道。本文模拟闭塞电池的作用过程, 对 0Cr 18Ni 9Ti 奥氏体不锈钢在 $\text{pH} = 6.86$ 的 3% NaCl 溶液中, 施加 $0.8\sigma_s$ 拉应力(按缺口截面积计算), 且在闭区外试样段进行极化时, 测定了闭区内试样的电位和介质 pH 值。

一、实 验

试样为 0Cr 18Ni 9Ti 奥氏体不锈钢, 其化学组分百分含量和部分力学性能如下: C: 0.04, Mn: 0.89—1.04, Si: 0.62—0.68, S: 0.008—0.009, P: 0.0028, Ni: 9.10—9.14, Cr: 17.40—17.56, Ti: 0.40—0.43, 余量为 Fe; $\sigma_s = 42\text{kgf/mm}^2$, $\sigma_b = 72\text{kgf/mm}^2$; 试样的几何尺寸和电解池如图 1。试样直径为 8.4—8.8mm, 缺口处直径 4.4—4.6mm, 闭区电解池体积 $20 \times 20 \times 10\text{mm}$, 闭区外电解池体积为 $75 \times 90 \times 110\text{mm}$ (包括闭区电解池体积)。用 HDV-7 晶体管恒电位仪对闭区外试样段进行恒电位极化, 用 PZ-8 直流数字电压表测量电位。用 GE 和 RE 与 PHS-3 型酸度计测量介质的 pH 值。试样在闭区 a 段制成约 2mm 深的等腰三角形沟槽, 并用 120# 砂纸磨光, 再用无水酒精除油。试验介质用 C. P. 级 NaCl 和一次蒸馏水配成 3% NaCl 溶液, $\text{pH} = 6.86$, 试验温度为 26—30.5°C。闭区外介质为敞开系统。闭区小电解池两侧各有一个直径为 1mm 的小孔, 用滤纸塞紧借以导通闭区内外电解液。闭区内外电解液用量分别为 3.4 和 890ml。用加蒸馏水方法保持闭区外介质液面不变。所测电位均相对于饱和甘汞参比电极。

收稿日期: 1986 年 3 月 25 日。

1) 左景伊, 1980。应力腐蚀破裂。中国腐蚀与防护学会“腐蚀理论学习班”教材, 2—12, 2—13页。

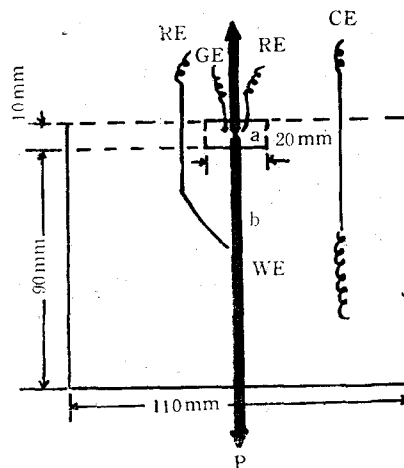


图 1 电解池示意图

Fig. 1 Schematic illustration of test apparatus

a. 闭区内试样段; b. 闭区外试样段; P. 拉应力, 等于 $0.8\sigma_s$; WE. 研究电极; RE. 饱和甘汞参比电极; GE. 玻璃电极; CE. 铂丝辅助电极。

二、结果和讨论

1. 闭区内腐蚀电位和 pH 值与时间关系

如图 2 所示, 在 40 天试验期内, 闭区内试样电位随时间而变化的幅度为 -20 — -200 mV。其中大部分电位测量值落在 -100 mV 左右。闭区外电位与闭区内试样电位变化基本是同步的, 彼此对应测点电位值仅差 $\pm(1-2)$ mV (图上未示出闭区外试样电位变化值, 因两条曲线基本重合)。这表明试样表面的腐蚀作用不是连续的, 而是具有自钝

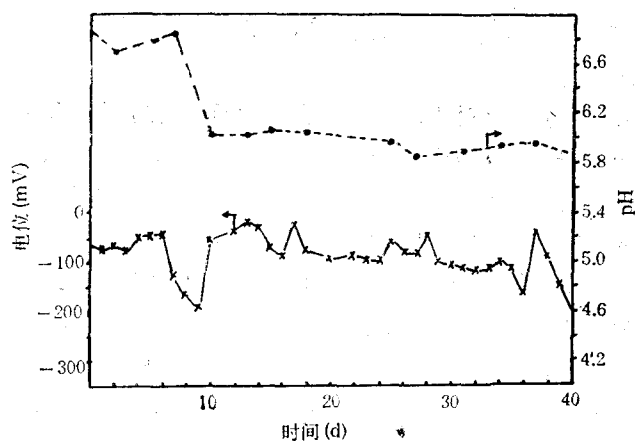


图 2 闭区内试样电位和介质 pH 随时间的变化

Fig. 2 Changes of the medium pH and specimen potential in internal occluded corrosion cell with time

----- 闭区内 pH 的变化; —×—×—× 闭区内电位的变化。

化和自活化交替进行的倾向。闭区内介质的 pH 始终往降低方向移动, 10 天内 pH 从 6.86 降到 6.0, 随后变化幅度很小, 在 6.0 到 5.9 范围内波动。

总之, 实验结果表明: 在自腐蚀条件下, 闭区内外试样电位变化十分接近。闭区外 pH 无明显变化, 闭区内介质因 pH 下降, 腐蚀性略有增强, 溶液显浅黄色。

2. 闭区外试样段阳极极化对闭区内试样电位和介质 pH 的影响

闭区外试样段极化电流值和闭区内试样电位随时间的变化示于图 3a, b。由图 3a 可见, 闭区外试样段极化电流值很快上升, 9 小时达到峰值; 随后电流值下降较快; 24 小时后电流下降较缓慢, 逐渐趋于平衡。闭区内试样段电位立即由开路电位 -110mV 上升到 $+175\text{mV}$, 随后很快负移。4 小时后, 电位负移减缓; 24 小时后, 电位在 $-120\text{—}-160\text{mV}$ 范围内波动; 56 小时电位值为 -150mV 。闭区内介质 $\text{pH} = 2.5\text{—}3.0$; 闭区外介质 $\text{pH} = 12.9$ 。试验达 77.5 小时后, 闭区外试样断裂, 试样表面呈蜂窝状; 闭区内试样无明显腐蚀。由图 3b 可见, 在 $\pm 0\text{mV}$ 极化时, 闭区外试样段极化电流随时间上升, 14 天后达到峰值; 随后电流下降。闭区内试样段电位由开路电位 -127mV 上升到 -5mV , 然后随时间变化波动地负移, 但大部分测点电位值约为 $-100\text{—}-150\text{mV}$ 。试验 368.5 小时后, 闭区外试样段断裂, 蚀坑较多, 大小不等。闭区内介质 $\text{pH} = 2.5\text{—}3.0$, 试样无明显腐蚀; 闭区外介质 $\text{pH} = 11.83$ 。上述试验结果表明: 随着闭区外试样段阳极极化电位的正移, 极化电流达峰值所需时间缩短, 试样断裂速度加快。闭区内试样段电位接近自腐蚀电位的时间延长, 闭区内介质 $\text{pH} = 2.5\text{—}3.0$; 闭区外介质 pH 增高。由于闭区内介质酸性增加, 腐蚀性增强, 按理试样的断裂应在闭区内试样段应力集中的缺口处发生, 但实际上, 由于闭区外试样段阳极极化电位远正于试样的自腐蚀电位, 使闭区外试样段阳极溶解速度远大于闭区内介质酸化引起的腐蚀速度, 从而最终导致闭区外试样段的腐蚀断裂。因此, 在闭区内介质贫氧情况下, 酸化能否导致试样断裂尚待深入研究。试样断裂与否, 关键在于闭区外试样的极化电位值。如其极化电位比试样自腐蚀电位正, 使试样处于活化溶解而不是钝态时, 则试样的断裂将发生在闭区外试样段, 闭区内介质的酸化作用退居次要地位, 一般难以导致闭区内试样的断裂。闭区外介质 pH 较高的原因在于 Pt 丝辅助电极上进行强烈的阴极去极化反应。

3. 闭区外试样段阴极极化对闭区内试样段电位和介质 pH 的影响

闭区外试样段极化电流值和闭区内试样段电位随时间的变化示于图 3c, d。由图 3c 可见, 闭区外试样段的极化电流只有几个微安, 而且在 15 天内变化甚小; 15—20 天内, 电流值有波动增加的趋势; 20—24 天内, 电流上升到峰值; 24—28 天内, 电流明显降低; 28 天后电流变化不明显。闭区内试样段的电位 15 天内变化不明显, 比闭区外试样段的极化电位约正 20mV ; 15 天后, 闭区内试样段电位逐渐负移; 15—28 天内, 最大约负 40mV ; 28 天后, 约正 20mV 。这表明: 闭区内试样段电位比闭区外试样段极化电位负时, 极化电流值为正, 表示闭区外试样处于阳极极化状态, 出现阳极溶解; 反之亦然。试验 31 天, 闭区外试样表面附有一层黄色腐蚀产物, 闭区邻近处腐蚀较明显, 但未断裂。闭区内试样刷洗后虽无明显腐蚀象征, 但溶液呈浅绿色。闭区内介质 $\text{pH} = 3.6$, 闭区外介质 pH 无明显变化, 这同样说明闭区外试样段极化电位值是影响试样断裂的关键因素。上述极化电位落在自腐蚀电位区, 即在应力腐蚀开裂临界电位附近, 闭区内试样段电位有时可能比临

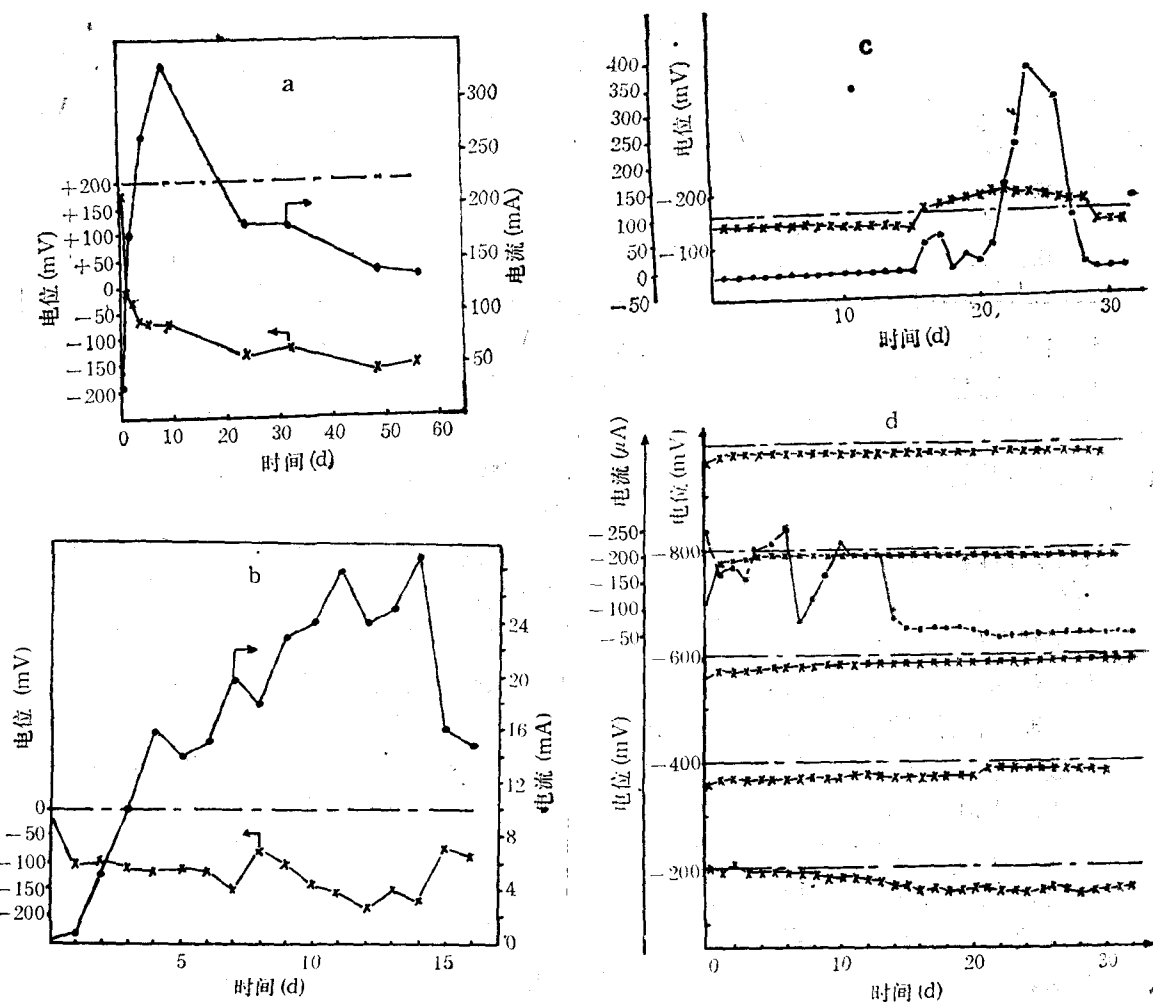


图3 闭区外试样段极化电流值和闭区内试样电位随时间的变化

Fig. 3 Changes of potential in the occluded corrosion cell and polarization current in the external occluded corrosion cell with time.

a. +200mV 极化电位; b. ± 0 mV 极化电位; c. -160mV 极化电位; d. 极化电位不同。

—— 闭区外试样极化电位值; ——— 闭区外试样极化电流变化;
——×——×—— 闭区内试样电位变化。

界电位正或负一些,故出现了不太明显的腐蚀作用。

由图 3d 可见,随着闭区外试样段阴极极化电位负移,闭区内试样电位则接近闭区外试样段阳极极化电位值,其差值一般约正十几到几十毫伏。闭区外试样段的极化电流值见表 1。各阴极极化电位所对应的极化电流波动趋势和图 3d 中 -800mV 的极化电流变化相似。总之,随着闭区外试样阴极极化电位的负移,阳极极化电流增加且有波动,十几天后变小,趋于稳定。试验 31 天时,闭区内介质 pH 值随着闭区外试样极化电位负移而逐渐升高,即碱性增加,见表 1。

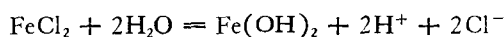
试验结果表明,在试样自腐蚀电位附近进行弱阳极极化时,如果闭区内试样表面处于

表 1 闭区外试样极化电位与电流和闭区内介质 pH 的关系

Tab. 1 Relationship of the polarization potential and currents in the external occluded corrosion cell region vs medium pH in the occluded corrosion cell

极化电位 (mV)	+200	±0.00	-160	-200	-400	-600	-800	-1000
极化电流 (μ A)	374-130 (mA)	29-12.5 (mA)	-5-+380	+2--2.5	-20- -1.5	-4--7.4	-34- -240	-130- -560
闭区内 pH	2.5-3.0	2.5-3.0	3.6	6.4	6.54	7.35	7.38	10.31

钝态,则闭区内试样的电位也随着外部试样极化电位而上升,很快接近外部试样的极化电位。随着膜的破坏,电位急剧下降到自腐蚀电位范围内,极化电流增加明显,闭区内同时进行金属溶解的阳极反应和氧去极化的阴极反应。氧很快耗尽,金属离子累积,闭区外氯离子向闭区内迁移,金属氯化物进行水解使介质变酸^{[1-7]D};



如果闭区内试样开始就处于活态,则随着外部试样阳极极化其电位略有上升,但很快降到自腐蚀电位区。当闭区外试样阳极极化电位正移至远正于试样自腐蚀电位区时,试样的断裂则发生在闭区外试样段,而不是在闭区内试样段,其断裂速度随闭区外试样阳极极化电位的正移而加快。闭区内试样电位比闭区外试样电位负,并落在试样自腐蚀电位区。这表明当试样有外加电位阳极极化时,极化电位对试样的断裂所起的作用超过闭区内介质酸化的作用。闭区外试样极化电流值上升到峰值的速度及所需的时间随其阳极极化电位正移分别加快和缩短,随后电流降低。其原因可能是阳极极化后,闭区外试样表面的腐蚀作用分散,当极化电流达峰值后,试样表面可能出现了严重的蚀坑、蚀孔等,使腐蚀集中进行,电流迅速减小,很快发生断裂。当闭区外试样阴极极化时,闭区内试样的电位,不论外部试样阴极极化电位高还是低,总是接近外部试样极化电位值,一般要稍正十几到几十毫伏,介质 pH 值却随着外部试样极化电位负移而增大。当闭区外试样极化电位接近试样自腐蚀电位时,闭区内试样电位有时会出现比闭区外试样极化电位负或正的现象。自腐蚀时,闭区内外电位差异小,但闭区内介质 pH 下降,加速了金属的腐蚀作用。因此,通过模拟试验,只要对闭区外试样进行阴极极化或阳极极化,测量闭区内试样的电位、pH 变化范围,一方面可初步获取该腐蚀系统中试样发生应力腐蚀开裂的临界电位范围以及小孔、隙缝、裂纹内的电位和 pH 值等有关资料,为抑制和控制应力腐蚀开裂提供依据;另一方面,对于已发生小孔和隙缝腐蚀的试样在进行阴极保护时,为能有效地保护大面积试样不受腐蚀,同时抑制蚀孔、蚀缝的继续腐蚀而选择适宜的阴极临界保护电位提供依据。

三、结 论

1. 通过自腐蚀试样闭区段腐蚀电位的测量,可以预示该腐蚀系统应力腐蚀开裂发生的临界电位范围。
2. 闭区内试样电位基本落在自腐蚀试样闭区段的腐蚀电位区内,与闭区外试样阳极

1) 同本文 272 页脚注。

极化电位关系不大, 闭区内介质 $\text{pH} = 2.5-3.0$ 。闭区外试样阴极极化时, 闭区内试样电位总是接近闭区外试样极化电位值, 一般要正十几到几十毫伏。它具有抑制或减缓应力腐蚀开裂的作用。闭区内介质 pH 值随闭区外试样阴极极化电位负移而升高。

3. 闭区外试样阳极极化对试样应力腐蚀开裂的影响超过闭区内介质酸化的作用, 此时电位的影响是应力腐蚀开裂的主要因素。

4. 为了既能有效地保护大面积试样不受腐蚀, 又能同时抑制正在腐蚀着的蚀孔、蚀缝, 选用常规的光滑试样阴极临界保护电位值作为保护参数是不适宜的, 故阴极保护的临界电位参数应补偿其彼此间的电位差异。

参 考 文 献

- [1] Evans, U. R., 1976. The corrosion and oxidation of metals. Second supplementary. Edward Arnold, Frome and London, pp. 321—358.
- [2] Mankowski, J. and Z. Szklarska-Smialowska, 1975. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization. *Corr. Sci.* 15(8): 493—501.
- [3] Rosenfeld, I. L. and I. K. Marshakov, 1964. Mechanism of crevice corrosion. *Corrosion* 20 (4): 115t—125t.
- [4] Sandoz, G., C. T. Fujii and B. F. Brown, 1970. Solution chemistry within stress corrosion cracks in alloy steels. *Corr. Sci.* 10(12): 839—845.
- [5] Scully, J. C., 1971. The theory of stress corrosion in alloys. NATO. Brussels, pp. 17—85.
- [6] Suzuki, T., M. Yamabe and Y. Kitamura, 1973. Composition of anolyte within pit anode of austenitic stainless steel in chloride solution. *Corrosion* 29 (1): 18—22.
- [7] Wilde, B. E. and E. Williams, 1971. The use of current-voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown on stainless steels in chloride media. *Electrochimica Acta* 16 (11): 1971—1985.

THE POTENTIAL AND pH FOR THE OCCLUDED CORROSION REGION IN METAL

Gu Jincheng, Lin Jiaxin and Shi Weixin

(Xiamen Branch, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter Academia Sinica)

ABSTRACT

The characteristic feature of the test specimen potential of 0Cr 18Ni 9Ti austenitic stainless steel in 3% NaCl solution in the internal occluded corrosion cell changed with the external occluded corrosion cell polarization was studied under simulation condition for occluded corrosion cell in constant load. The result obtained shows that the potential of the internal occluded corrosion cell of the specimen does not change with the anodic polarization potential of the external occluded corrosion cell. They fell into the range over the free corrosion potential, medium $\text{pH} = 2.5-3.0$ when the cathodic polarization of the external occluded corrosion cell was applied, the specimen potential of the internal occluded corrosion cell closed to the polarization potential of the external occluded corrosion cell, while being generally positive 10s mV than the external specimen tested. The pH of the medium under the internal occluded corrosion cell rose with the decrease of polarization potential of external specimen. The important aspects such as the occurrence of the S.C.C. are also discussed.