

中文摘要

本文研制了实海金属试片腐蚀电化学检测系统，对舟山海水腐蚀试验站全浸区四种低碳钢试片进行了电化学检测试验。研制了服役黄铜管腐蚀电化学检测系统，在模拟循环冷却系统中对黄铜管进行电化学测试。主要研究成果有：

用制作的电极系统在实验室中进行了模拟测试，表明用此系统进行腐蚀检测是可行的。在天津大学敬业湖对商用碳钢和工业纯铝试片进行了长期检测试验，表明制作的电极系统能够对现场暴露试片进行电化学检测。对舟山海水腐蚀试验站全浸区四种低碳钢试片进行了电化学检测试验，检测结果很好地反映了试片早期腐蚀行为的变化，为深入研究金属材料在海水中的腐蚀行为和变化规律，奠定了基础。研究表明电化学阻抗谱可以用于实海金属试片腐蚀的检测。

设计制作了对服役黄铜管的腐蚀进行检测的电极系统，电极系统具有特殊的结构，测试时不会妨碍管内介质的流动，并能够根据需要改变它的长度，以便于深入黄铜管的内部进行测试。电极系统在黄铜管中不同位置测得的极化阻力变化很小，说明电极系统在黄铜管中位置的变化对有效测试面积影响不大。电极系统能够检测出不同材料的耐蚀性差别以及同种材料的不同腐蚀状态，并且能够在一定程度上检测出局部腐蚀特征。

研制的服役黄铜管腐蚀检测电极系统能够在模拟循环冷却系统中对黄铜管进行电化学测试。恒电位方波、恒电流阶跃和动电位扫描极化阻力测试结果与电化学阻抗谱测试结果一致。电化学噪声可以用于模拟循环冷却系统中黄铜管局部腐蚀敏感性变化的监测。

研究了黄铜在中性氯化钠溶液腐蚀的特征，Cl⁻离子的存在促进了黄铜腐蚀的阳极过程，加速了黄铜的腐蚀。循环伏安研究表明，H_{Sn}70-1电极和HA177-2电极在3.5% NaCl溶液中的反应为准可逆反应。

电化学噪声研究表明，表面腐蚀且有孔电极的电流功率密度谱明显不同，表面腐蚀但无孔电极的电流功率密度谱斜率小于未腐蚀电极。随着腐蚀程度的增加，电极的电位功率密度谱斜率有逐渐减小的趋势。

关键词：腐蚀检测，海水，实海试片，黄铜管，电化学阻抗谱，电化学噪声，极化阻力

ABSTRACT

The corrosion electrochemistry detecting system is made for seawater metal samples in this paper. It is used in Zhoushan seawater corrosion station to detect the corrosion of four mild steel samples. An electrode system for detecting the corrosion of brass tubes in service is made. Brass tubes in simulated circle cooling system are studied with the electrode system. The main conclusions are as follows:

Simulating tests are carried out with the electrode system for seawater samples. The results indicate that the system is feasible to detect the corrosion of the samples. Testing on mild steel and Aluminium samples last about five months in the Jingye lake of Tianjin University. The result shows that the system can be used to detect the corrosion of the samples in field for a long time. The system is used in Zhoushan seawater corrosion station to detect the corrosion of four mild steel samples. The results show the early change of corrosion behavior of the samples. This makes it possible to study the corrosion rules of metal materials in seawater. The electrochemical impedance spectrum can be used to detect the information of corrosion on the samples.

An electrode system for detecting the corrosion of brass tubes in service is made. The system has special configuration so it can be put into long tube without disturbing flow of the liquid. It has no effect to the valid testing area when the position of the electrode system changes. It can detect the different corrosion state of same material and local corrosion character at some degree.

The electrode system can be used in simulated circle cooling system to detect the corrosion of brass tubes in service. The result of polarization resistance of square wave, galvanic step and potential scan are according to the result of the electrochemical impedance spectrum. The electrochemical noise technique is good for detecting the change susceptibility of local corrosion in simulated circle cooling system.

The corrosion character of brass is studied in neutral sodium chloride solution. The Cl^- ion hastens the anode process of brass corrosion. The

cyclic voltammetric behaviour shows that the reaction of brass is quasi-reversible in neutral sodium chloride solution

Electrochemical noise study shows that the current PSD plot of corroded electrode with pinhole is different from that without pore or not corroded. The current PSD plot slope of the electrode without pore is smaller than that not corroded. The slope of the potential PSD plot gets small with the degree of corrosion increasing.

Keywords:corrosion detecting, seawater, metal samples, brass tube, electrochemical impedance spectrum, electrochemical noise, polarization resistance

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得天津大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：尹立辉 签字日期：2003年12月19日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：尹立辉

签字日期：2003年12月19日

导师签名：李海英

签字日期：2003年12月20日

第一章 绪论

1.1 引言

国家的建设、社会的发展和人民的生活都离不开材料，而材料的使用离不开环境。材料在环境作用下发生性能下降、状态改变直至损坏变质，这就是腐蚀。腐蚀会造成巨大的损失，最新的统计资料表明，我国每年的腐蚀损失是5~6千亿元，约占GNP的5%^[1]。除了材料、能源的消耗和设备的失效等直接损失外，腐蚀还可能进一步引起物料的污染和产品质量的下降、工艺流程的中断、装置的泄漏、爆炸和人员伤亡以及大规模的环境污染等间接损失。这类间接的损失往往会比直接损失更大，甚至难以估算。导致材料发生腐蚀的环境有两类，一类是自然环境，如大气、海水、土壤等；另一类是工业环境，如酸、碱、盐溶液。

我国地域辽阔，海岸线长，土壤类型多，特别是地处温带、亚热带，气候潮湿，自然环境腐蚀性强。随着经济建设与社会发展，环境污染日益严重，进一步加剧了材料的自然环境腐蚀，使设备、构件、建筑物等的使用寿命明显缩短。因此，了解自然环境的腐蚀性，掌握材料在不同自然环境中的耐蚀特性及腐蚀规律，对于合理选用材料，控制腐蚀，延长设备、构件的使用寿命，减少腐蚀造成的损失是十分重要的。海洋占地球表面积的70.9%，是一个极为丰富的自然资源宝库。由于陆地上资源日渐匮乏，人们开始把注意力转向海洋资源开发。海水是自然界中最丰富的天然电解质，有很强的腐蚀性，许多材料在海洋环境中使用时都会遭受不同程度的腐蚀破坏。我国幅员辽阔，大陆海岸线长达1.8万多公里，6500多个岛屿的海岸线长1.4万多公里，拥有近300万平方公里的海域。开发海洋资源，发展海洋经济，对我国经济建设和社会发展具有重大战略意义。船舶、海洋平台、港口设施及跨海大桥等海洋工程结构使用大量的金属材料，而且投入量在逐年增加。为了积累材料在我国各海域的腐蚀数据，研究材料在海水中的腐蚀行为和规律，为海洋工程的设计、选材、防护及新材料开发提供依据，我国从1958年开始建立海水腐蚀试验站，开展材料海水腐蚀

试验研究工作。目前有 4 个海水腐蚀试验站，分别位于青岛、舟山、厦门和榆林，分布在我国的海、东海和南海，代表不同的海洋环境特征，获得了大量宝贵的腐蚀数据，为国民经济的发展作出了巨大贡献。

在工厂企业中，工业用水被用作冷却水、锅炉水、洗涤水等，经调查统计，工业冷却水是工业用水的最大户，特别是在电力工业中，冷却水的用量占其总用水量的 99%。冷却水中的金属设备，尤其是换热器，经常遭到腐蚀。一个 100 万千瓦电站的凝汽器中共有 5 万~6 万根凝汽管，这样多的管子大大增加了凝汽器发生泄漏的可能性。铜管具有优异的导热性能，良好的耐蚀性能，又有足够的强度、弹性和耐磨性，广泛用于换热器和凝汽器等用淡水或海水作冷却水的条件下，每年世界生产的铜管约为 50 万吨，相当于 12.5 亿米长^[2]。以锌为主要合金元素的铜基合金，因呈黄色而称为黄铜。铜锌二元合金称为简单黄铜，复杂黄铜是为提高简单黄铜的性能而适当添加第三、第四组元，其名称是在“黄铜”之前冠以所加的元素，如锡黄铜、铝黄铜、铅黄铜、锰黄铜等等。铝黄铜凝气管的使用寿命低于 10 年，在机组的有效期（40 年）内，由于腐蚀的原因，凝汽器铜管至少需要更换 3 次，每次换管需停机一个月。电费收入的减少，加上新铜管的费用以及工程费用，总计一次换管的费用及损失就相当大。因此，研究冷却水系统中铜管的腐蚀、防护及监测问题具有重要意义。

1.2 金属腐蚀的监测方法

1.2.1 腐蚀监测的目的及意义

腐蚀监测的目的，第一是为了获得生产装置操作状态的有关信息，以便制定合理的维护保养制度，减轻停车期间的检查负担。当然，也是为了避免由于生产装置意外损坏引起的计划外停车。第二是为了获得腐蚀过程和操作参数之间相互联系的数据，以便对问题进行判断，改善腐蚀控制，是装置更有效地运行。

采用腐蚀监测技术的动机曾经是并且事实上仍然是经济上的原因。随着生产装置一体化趋势的发展，一个有关的简单单元设备意外损坏，会招致巨大的经济损失。而且，当前人们对于生产中人身安全的关注日益增强，对环境问题的认识也普遍提高。通过谨慎地实施腐

蚀监测，可以使上述两个方面的可靠性增加，提高可靠性所得的好处尽管不易度量，但是相当可观^[3]。

1.2.2 机械方法

1.2.2.1 外观检查

外观检查是最基本的腐蚀检查方法。外观检查一般是指用肉眼或低倍放大镜（2—20倍）观察设备的受腐蚀表面。虽然这种方法是极其定性的，但对于许多大型设备（如压力容器等）仍是法定的定期例行检查项目。这种方法虽然简单，然而要求操作人员具有足够的经验，并需停车和打开设备，才能作外观检查。对设备作表面观察时，应注意裂纹、蚀孔、鼓泡和锈斑等腐蚀现象，着重检查焊缝、接口、弯头等特殊部位。这种方法仅是定性的监测，但在工厂设备的腐蚀检测中仍经常使用。

1.2.2.2 挂片法

挂片法是将装有试片的支架固定在设备内，在生产过程中经过一定时间的腐蚀后，取出支架和试片，进行外观检查和测定失重。挂片法是工厂设备腐蚀检测中用得最多的一种方法。挂片法只能给出两次停车之间的总腐蚀量，反映不出有重要意义的的介质条件变化所引起的腐蚀变化，也检测不出短期内的腐蚀量或偶发的局部严重腐蚀，不能用于在线监测。

1.2.2.3 警戒孔监视法

警戒孔监视法（即腐蚀裕量监视法，又称哨孔监视法）是通过监测腐蚀裕量而监视设备或管道腐蚀的一种方法。警戒孔是在设备或管道的腐蚀敏感部位的外壁上钻出一些精确深度的小孔，其深度使得剩余壁厚就等于腐蚀裕量，或为腐蚀裕量的一部分。由于腐蚀或冲蚀的作用，使剩余壁厚逐渐减少，直至警戒孔处产生小的泄漏。一旦产生泄漏（由丝缕青烟或液态锈斑识别），应及时把金属销钉（堵头）打入警戒孔，以封闭泄漏。接着应当用超声测厚法检查设备的其余部分，以确定其他部位的安全性。还可用“分级”警戒孔测量实际腐蚀速度。在管壁或设备壁上钻出一系列不同深度的警戒孔，只要渗漏从一个小孔发展到另一个小孔时，根据各警戒孔渗漏的时间便可以很容易的计

算出实际腐蚀速度。警戒孔法不需要用复杂的实验装置和仪器，也不需要作周期性的测量。当设备损伤到不能再用的程度时，警戒孔就会发出报警指示，这是该方法的一大优点。但它只是维持设备装置安全性的一个附加措施，往往与其它腐蚀监控技术（如超声测厚）联合使用。

1.2.3 物理方法

无损检测技术是从设备的无损探伤技术发展而来的，主要是通过声、光、磁、电等方法检测材料或设备的壁厚、裂缝和蚀孔等缺陷。这一类方法主要有超声波检测、涡流检测、磁粉检测、渗透检测、射线检测、红外检测、声发射技术等^[4-11]。关于无损检测技术的文献按不同检测方法分类，大致比例如下（%）：超声检测 43-46；射线检测 12-14；涡流检测 9-10；磁粉检测 3-4；渗透检测 1-2；其他方法 6-7；其他内容 20-23。其中有关超声检测的文献最多，这也说明作为无损检测手段，超声检测技术研究得最多。

1.2.3.1 超声波检测

超声波检测是利用超声波在金属内部反射的响应关系而发展的一种检测厚度或裂纹缺陷的方法，基本上可分为脉冲反射法和穿透法两类。穿透法是在被检工件相对两侧各放一个探头，其中一个探头向工件内发射超声波，另一个探头接收超声波。当工件完好时，可接受到较强信号；当工件中有小缺陷时，部分声能被反射，只能接收到较弱信号；当工件内有面积大于声束截面的缺陷时，声能被缺陷全部反射，另一个探头完全收不到超声信号。穿透法的优点是几乎不存在盲区，声程衰减少。缺点是现场操作不方便，应用比较少。脉冲反射法一般只需采用一个又发又收的探头进行检测。当工件完好时，荧光屏上只有始脉冲和底波显示。当工件中有小缺陷时，在始波和底波之间有缺陷波显示，缺陷波在时基轴上的位置可以确定缺陷在工件中的位置，缺陷波的高度取决于缺陷对超声波的反射面积，当有缺陷波出现时，底波高度下降。当工件中有大于声束截面的大缺陷时，全部声能被缺陷所反射，只有始波和缺陷波，底波消失。脉冲反射法的优点是检测灵敏度高，缺陷可以定位操作灵活方便，适用范围广。其缺点是存在盲区，对近表面的检测能力差。超声波检测已广泛用于探测混凝土结

构腐蚀^[12]，管道壁厚的测量^[13]，飞机铝结构隐藏腐蚀探测^[14]，管道污垢探测^[15]及焊缝缺陷探测^[16]。

1.2.3.2 涡流检测

涡流检测是建立在电磁感应基础上的一种无损检测方法，它适用于导电材料。其原理是如果把一块导体置于交变磁场中，在导体中就有感应电流存在，即产生涡流。由于导体自身各种因素（如电导率、磁导率、形状、尺寸和缺陷等）的变化，会导致感应电流的变化，利用这种现象判知导体性质、状态等。涡流检测的方法是把导体接近通有交流电的线圈，由线圈建立交变磁场，该交变磁场通过导体，并与之发生电磁感应作用，在导体内建立涡流。导体内的涡流也会产生自己的磁场，涡流磁场的作用改变了原磁场的强弱，进而导致线圈电压和阻抗的改变。当导体表面或近表面出现缺陷时，将影响到涡流的强度和分布，涡流的变化又引起了检测线圈电压和阻抗的变化，根据这一变化，就可以间接地知道导体内缺陷的存在。涡流检测可用于测厚和检测腐蚀损伤，探测全面腐蚀和局部腐蚀，也可用于工业设备的在线测量^[17]。

1.2.3.3 磁粉检测

磁粉检测是利用磁现象来检测铁磁材料工件表面及近表面缺陷的一种无损检测方法。其基本原理是，当工件被磁化时，若工件表面及近表面存在裂纹等缺陷，就会在缺陷部位形成泄露磁场（也称漏磁场），泄露磁场将吸附、聚集检测过程中施加的磁粉，形成磁痕，从而提供缺陷显示^[18]。

1.2.3.4 渗透检测

渗透检测的基本原理就是在被检材料或工件表面上浸涂某些渗透力比较强的液体，利用液体对微细孔隙的渗透作用，将液体渗入孔隙中，然后用水和清洗液清洗材料或工件表面的剩余渗透液，最后再用显示材料喷涂在被检工件表面，经毛细管作用，将孔隙中的渗透液吸出来并加以显示。渗透检测对各种材料的开口式缺陷（如裂纹等）都能进行检查^[19,20]，但对工件和材料的表面粗糙度有一定要求，因为表面过于粗糙及多孔的材料和工件上的剩余渗透液很难完全清除，以致使真假缺陷难以判断。

1.2.3.5 射线检测

射线检测是工程检测尤其是焊接检验中应用最广泛，历史最悠久的一种无损检测方法。射线检测是利用各种高能射线对物质的穿透能力，以及射线在穿透材料过程中发生的衰减规律来发现工程材料及其构件内部存在的各种缺陷。射线在贯穿材料后，由于材料内部存在缺陷引起强度变化，构成辐射图像。辐射图像不能直接观察，因此需要采用不同的方法转换成检测图像后进行检测和评定，目前应用最广泛的是射线照相法。射线照相法应用对射线敏感的感光材料-射线胶片来记录透过有缺陷工件后辐射图像中射线强度分布的差异，通过曝光在射线胶片上获得辐射图像产生的潜影。射线照相法具有显示效果好，图象直观，灵敏度高（可达1%-2%），底片可存档保存等优点，因而是目前应用最广泛的射线检测方法。

1.2.3.6 红外检测

红外检测是利用红外辐射原理对工件表面进行检测，其实质是扫描记录或观察被检测工件表面上的由于缺陷与材料不同的热性能所引起的温度变化。红外检测按其检测方式可分为两大类：主动式和被动式。主动式检测是在人工加热工件的同时或在加热后，经过一段时间延迟后扫描或观察工件表面的温度分布。被动式检测则是利用工件自身的温度不同于周围环境的温度，在待测工件和周围环境的热交换过程中，可显示出工件内部的缺陷。与腐蚀有关的现象如设备泄漏，传热设备结垢等都可以提供红外测量讯号。但红外检测方法易受环境温度、局部空气扰动等条件的影响，一般只适用于检测蚀斑的分布，不适用于腐蚀发展速度的检测。

1.2.3.7 声发射技术

材料或工件受力作用时产生变形或断裂而以弹性波形式释放出应变能的现象，称为声发射。一些腐蚀历程如应力腐蚀开裂、空泡腐蚀和微振磨蚀等也都伴有声能的释放。通过监听和记录这种声波就可以得知材料或结构中缺陷和腐蚀损伤的发生和发展，并能确定它们的部位。声发射技术能够比较精确地确定裂纹开始产生的时间，通常用于大型设备运行中的定期检查和监测，如原子能工业中常用来对设备的应力腐蚀开裂进行监测^[21]，而且往往比其它方法具有快速准确的特点。

但它对无应力存在的其它腐蚀形态的监测无能为力。

1.2.3.8 电阻探针

在正在运转的设备中插入一个装有金属试片的探针（电阻探针），金属试片的横截面积将因腐蚀而减小，从而使其电阻增大。周期性地精确测量探针电阻的增加，就可以计算出金属的腐蚀速率。减小试片的横截面积，可以提高测量的灵敏度，因此常采用薄片状试片，也可以采用丝状或管状试样。电阻探针具有制作简单，成本低廉，适用性强等优点，成功地应用在混凝土结构、微生物腐蚀、高温腐蚀和海水净化装置研究中^[22-27]。但电阻探针测量的是某个时间间隔内的累积腐蚀量，只有当腐蚀量积累到一定程度时，金属试片的电阻变化增大到了仪器测量的灵敏度，仪表或记录系统才会作出响应，因而反应时间长，测试速度相对较慢。一般说来，这种方法不适用于监测局部腐蚀的情况。

1.2.4 电化学方法

1.2.4.1 电位探针

这种监测技术是基于金属或合金的腐蚀电位与它们的腐蚀状态之间存在着某种对应的特殊关系。由极化曲线或电位-pH 图可以得到电位监测所对应的材料的腐蚀状态。腐蚀电位监测用一个高阻直流电压表测量设备金属材料相对于某参比电极的电位。为有效地进行电位监测，要求体系的不同腐蚀状态之间互相分开一个相当大的电位区间，一般要求 100mV 或更大一些的范围。这样，即使在工作状态下由于条件变化使电位振荡，仍能比较清楚地识别由于腐蚀状态的变化所引起的电位变化。作为一种腐蚀监测技术，电位监测有其明显优点：可以在不改变金属表面状态、不扰乱生产体系的条件下从生产装置本身得到快速响应。有人用于铝合金点蚀及涂层研究^[28,29]，但是，这种方法仅能给出定性的指标，而不能得到定量的腐蚀速度。对电位测量值的解释需要深入了解所研究的体系，并需具备一些专门的电化学知识。

1.2.4.2 线性极化探针

线性极化探针是一种基于线性极化技术原理发展起来的监控技术，具有响应迅速的优点可以快速灵敏的实时测定金属的瞬时全面腐

蚀速度，也可以及时连续地跟踪设备腐蚀速度及变化。此外，还可以根据阴阳极相同电位下响应电流的不对称性提供设备发生孔蚀或其他局部腐蚀的信息。线性极化技术以其快速方便的特点已在大气腐蚀、混凝土、工厂、管道系统、冷却水塔等许多领域得到成功应用^[30-39]。实际应用的线性极化探针多是一种插入生产装置内部的探头，有同种材料双电极型和同种材料或不同材料三电极型。目前，在腐蚀电化学监测技术中，线性极化技术已成为应用最广泛、最成熟的方法。

1.2.4.3 电化学阻抗谱技术

电化学阻抗谱技术可看作是线性极化技术的继续和发展，在理论上它适合于多种体系。电化学阻抗技术在实验室中已是一种完善、有效的测试方法，在腐蚀监测中也日益引起人们的重视^[40-48]。为了适应在工业设备上作在线的和实时的测量，发展了一种基于电化学阻抗技术测量原理且又能自动测量记录金属瞬时腐蚀速度的腐蚀测量装置，即电化学阻抗探针。电化学阻抗探针克服了在较宽频率范围内测量交流阻抗需要很长时间，很难作到实时监测腐蚀速度的缺点。选择合适的高频端和低频端各一点进行测量，使高频端的阻抗近似为介质电阻，低频端的阻抗近似为介质电阻与极化阻力之和，两者之差即为极化阻力。由于测量结果中不包含介质电阻的误差，故可以测量导电性较差体系的腐蚀速度如蒸馏水和土壤。

1.2.4.4 电偶探针

电偶探针是利用电化学方法，用零阻电流表测量浸于同一环境的偶接金属之间流过的电偶电流。根据具体腐蚀的特性可以确定电偶电流与阳极性金属的溶解电流（腐蚀电流）之间的简单数学关系，从而可以得出电位较负的阳极性金属的腐蚀速度。电偶腐蚀探针一般由两支不同金属电极制成，结构简单。它可以灵敏的显示阳极金属的腐蚀速度、介质组成、流速或温度等环境因素的变化。电偶探针测量不需外加电流，设备简单，可以测得瞬时腐蚀速度的变化。利用薄片状金属作为探头的电偶探针已用于混凝土腐蚀的监测^[49-51]。电偶探针除了测量双金属腐蚀外，还有其他更为广泛的应用。为了检测高速湍动液体引起的冲刷腐蚀和监测流速增加造成钝化膜破坏，可以在敏感部位和不敏感部位设置相同的试片，利用零阻电流表测量其电偶电流。这是因为，在活化和钝化状态下，同种合金试片之间也具有类似的电偶

作用。类似的方法还可以用来定性指示氧含量、缓蚀剂浓度或水质方面的变化，这些因数可以影响生产装置特定部位的腐蚀状态。电偶探针监测通常是在插入介质中的试片上进行的，因此，所得信息和其他探针进行的测量一样，未必能准确地显示生产装置本身的行为。然而，在一定条件下，也可以利用设备装置的部件作为探头的组成部分来进行测量，如同电位探针那样，更显示出这种腐蚀监控技术的优点。

1.2.4.5 电化学噪声技术

电化学噪声 (Electrochemical noise, 简称 EN) 是指电化学动力系统演化过程中, 其电学状态参量 (如电极电位、外测电流密度等) 的随机非平衡波动现象^[52,53]。自从二十世纪六十年代发现这个现象以来, 电化学噪声技术作为一门新兴的技术在腐蚀与防护科学领域得到了长足的发展^[54-60]。尤其是近几年来, 中外学者对电化学噪声技术在理论上和实际应用上进行了广泛的研究^[61-70]。根据检测到的电学信号的不同, 可将电化学噪声分为电流噪声或电压噪声^[71-74]; 根据噪声的来源不同又可将其分为热噪声、散粒效应噪声和闪烁噪声^[75-77]。电化学噪声的测定可以在恒电位极化或在电极开路电位的情况下进行。当在开路电下测定电化学噪声时, 检测系统一般采用同种或异种电极系统; 当在恒电位极化的情况下测定电化学噪声时, 一般采用三电极测试系统。电化学噪声的分析最初主要采用频谱变换的方法处理噪声数据, 即将电流或电位随时间变化的规律 (时域谱) 通过某种技术转变为功率密度谱 (SPD) 曲线 (频域谱), 然后根据 SPD 曲线的水平部分的高度 (白噪声水平)、曲线转折点的频率 (转折频率)、曲线倾斜部分的斜率和曲线没入基底水平部分的频率 (截止频率) 等 SPD 曲线的特征参数来表征噪声的特征, 探寻电极过程的规律。常见的时频转换技术有快速傅立叶变换 (FFT)^[78,79]、最大商值法 (MEM)^[80]、小波分析 (FWT)^[81-86]。由于仪器的缺陷和时频转换技术本身的不足 (转换过程中某些有用信息的丢失、难于得到确切的电极反应速率) 等原因, 是人们将注意力部分转移到时域谱的分析上, 从最原始的数据中归纳出电极过程的一级信息。在电化学噪声时域分析中, 标准偏差 S 、噪声电阻 R_n 和孔蚀指标 PI 等是最常用的几个基本概念, 也是评价腐蚀类型和腐蚀速率大小的依据。一般认为随着腐蚀速率的增加, 电流噪声的标准偏差 S_i 随之增加, 而电位噪声的标准偏差 S_v 随之减少。孔蚀指标 PI 被定义为电流噪声的标准偏差 S_i 与电流的均方根 (Root Mean

Square) I_{RMS} 的比值:

$$PI = S_i / I_{RMS} \quad (1-1)$$

一般认为, PI 取值接近 1.0 时, 表明孔蚀的产生; 当 PI 值处于 0.1—1.0 之间时, 预示着局部腐蚀的发生; PI 值接近于零则意味着电极表面出现均匀腐蚀或保持钝化状态。但也有不少作者对 PI 的作用提出了质疑。噪声电阻 R_n ^[87-89] 被定义为电位噪声与电流噪声的标准偏差的比值, 即:

$$R_n = S_v / S_i \quad (1-2)$$

现在已经证明了噪声电阻与线性极化电阻 R_p 的一致性, 证明的前提条件为: (1) 阴阳极反应均为活化控制, (2) 研究电极电位远离阴阳极反应的平衡电位, (3) 阴阳极反应处于稳态。此外, Hurst 指数(H)^[90,91] 与闪烁噪声 $1/f^\alpha$ 的噪声指数 α 之间存在着 $\alpha = 2H + 1$ 的函数关系, 并且分形理论中时间序列的局部分维 D_n 与 Hurst 指数 H 之间存在着下列关系: $D_n = 2 - H$ ($0 < H < 1$)。 D_n 的值越大, 则系统的非规则性越强, 说明电极过程进行得越剧烈。

电化学噪声技术不需要向被测体系施加额外的极化, 已广泛应用于腐蚀检测领域, 近几年的发展尤其迅速。NACE2002、NACE2003 论文集都将电化学噪声监测技术的应用作为重要研究内容而单独列出, 可见其重要性。Dan Townley 和 Steven J. Duranceau^[92] 设计了配水系统旁路装置, 用来监测配水系统中金属腐蚀情况, 图 1-1 是旁路装置的示意图。采用标准三电极探头来监测铜、铅和低碳钢的腐蚀情况, 探头材料见表 1-1, 所有电极也用来进行腐蚀失重试验。由电流噪声的均方根 (RMS) 可以得到关于腐蚀率的信息, 较高的 RMS 值对应较高的腐蚀率。电流的峰度值 (kurtosis) 可以提供局部腐蚀的信息, 峰度值持续大于 5~10 表明发生局部腐蚀。电化学噪声监测技术已在各个领域得到了广泛的应用, 如核废料储存、饮用水系统、发电厂、管道细菌腐蚀、造纸工业^[93-97] 等等。

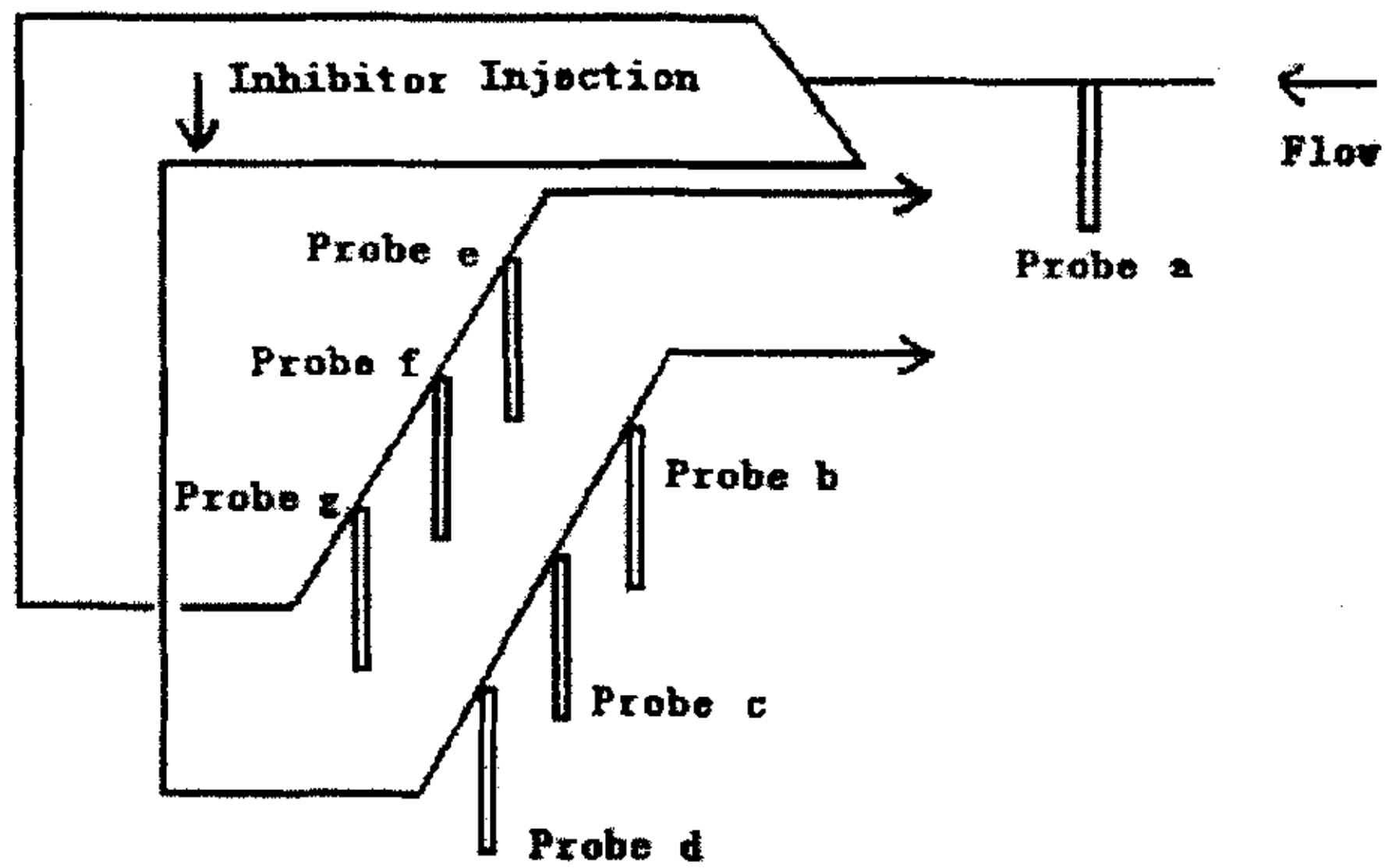


图 1-1 Side Stream Test Loop Schematic

表 1-1 Probe Electrode Material

	Probe	Material
Inlet	a	Steel
	b	Copper
Inhibited	c	Lead
	d	Steel
Uninhibited	e	Copper
	f	Lead
	g	Steel

1.2.5 其他方法

1.2.5.1 氢探针

氢气是许多腐蚀反应的产物，当阴极反应为析氢反应时，可以用这个现象来测量腐蚀速度。吸氢产生的损伤包括氢脆、氢致开裂和氢鼓泡，这些都可能生产设备的破坏。氢探针有基于力学原理的压力型和基于电化学原理的真空型两种。压力型氢探针由一根细长的薄壁钢管和内部环形叠片构成。通过测量很小体积环形空间内氢气的压力来进行腐蚀监测，它在监测为防止钢发生氢鼓泡和开裂而采取措施的效能时，是很有用的，并且在低温和溶液中应用相当方便。真空型

氢探针也是由一根钢管组成，其原理是，在外壁由析氢反应放出的氢原子，经扩散通过钢管壳后，在真空中离子化 ($H \rightarrow H^+ + e$)，直接测定其离子化的反应电流，即可计算出析氢腐蚀速度。氢探针反映的是渗氢速率，实际上测定的是表征全面腐蚀的总腐蚀量，但不反映孔蚀型局部腐蚀。氢探针不能定量测定氢损伤，但它是确定氢损伤的相对严重程度以及评价生产过程变化可能引起氢损伤影响的一种有效方法，广泛用于石油工业中酸腐蚀的监测^[98,99]。

1.2.5.2 离子选择探针

离子选择电极是常规化学分析技术的现代发展，它可用于工业设备的腐蚀诊断、连续监测和及时报警。其基本原理是，将溶液中某一离子的含量转换成相应的电位，实现化学量到电化学量的转换，就可以直接测读电位而获得离子含量。化学分析法在腐蚀监控中早已获得应用，它包括工艺物料中腐蚀性组分的分析，由于腐蚀进入溶液的金属离子浓度的分析和缓蚀剂的浓度分析等。尽管其中许多应用并不直接监测腐蚀速度或腐蚀状态，但在该系统中，一个确定的测量参数总是与腐蚀过程有着密切的内在联系，各种化学物质、氧含量、离子含量都被视作重要参数^[100-109]。此外，监测冷却水的化学成分是动力厂和加工厂的例行操作，通过水分析可以自动控制水处理过程和排污周期，控制注水系统的含氧量和 pH 值。但是，化学分析方法有许多局限性。例如，由于不能设立足够的取样点，很难辨别生产装置中正在腐蚀的构件的确切位置；除非已有现成的经验，否则，也不能肯定的解释金属含量的增加，是由于整个大面积上均匀腐蚀在缓慢发展，还是非常局部的孔蚀或缝隙腐蚀在迅速发展；不能指出造成腐蚀量增加或腐蚀速度变化的原因。尽管如此，经过长期分析，还是能找出这些分析结果与生产装置腐蚀行为之间的关系，而且能判明这些分析结果当用于监测生产操作条件是否符合要求。

1.2.5.3 磁阻探头

磁阻法的基本原理与电阻探针相似，也是以测量金属损失为基础。美国 Cortest 公司 Microcor 腐蚀速率快速测试系统以其专利技术^[110]为基础，将 10 密尔左右厚度的腐蚀敏感材料制作的探头表面分为不连续的 25600 份，称为探头寿命单位 (PLU)。通过探头内置线圈的电感在探头表面遭受腐蚀损失时发生的变化来检测探头试样的腐蚀^[111]。与电

阻探针相比，磁阻法的响应时间大大缩短了，可用于在线实时快速检测。但它不能有效检测各种局部腐蚀，多用于均匀腐蚀速度不太高的场合下。

1.2.5.4 光纤腐蚀传感技术

光纤具有径细、质轻、抗强电磁干扰、抗腐蚀、耐高温、集信息传输与传感于一体等一系列优点，在腐蚀监测领域的应用已引起人们的重视。根据光波导理论，当光在光纤内传输时，光波将在所有纤芯与包层界面处发生全反射而沿光纤全长传输。但如果光纤某段的包层由于某种外部原因破坏波导条件时，光束将不满足全反射条件，从而出现部分光泄漏或双折射现象，因而光纤的输出光能量或偏振态与该点外部原因有依赖关系。若将其置入腐蚀环境中，腐蚀状况对光纤包层的波导条件产生影响，那么检测光纤的输出光能量或偏振态变化可实现对腐蚀的监测。

用被监测金属或合金取代光纤原有石英包层而形成一种新的金属包层，并让其与被监测金属同步道受腐蚀，因此光纤的金属包层在腐蚀物质作用下会改变光纤的波导条件，从而导致传播模式出现泄漏或使传播常数相等的两个简并模分离或衰变，因而能够产生光能量或偏振态的变化，探测其变化即可实现对腐蚀信号的监测。图1.2是基于腐蚀敏感膜的光纤腐蚀传感器示意图。光纤腐蚀传感器现在已经应用于电厂冷却塔换热器的腐蚀监测^[112]、工业水循环系统^[113]、混凝土结构腐蚀^[114]、飞机结构材料^[115,116]等方面。

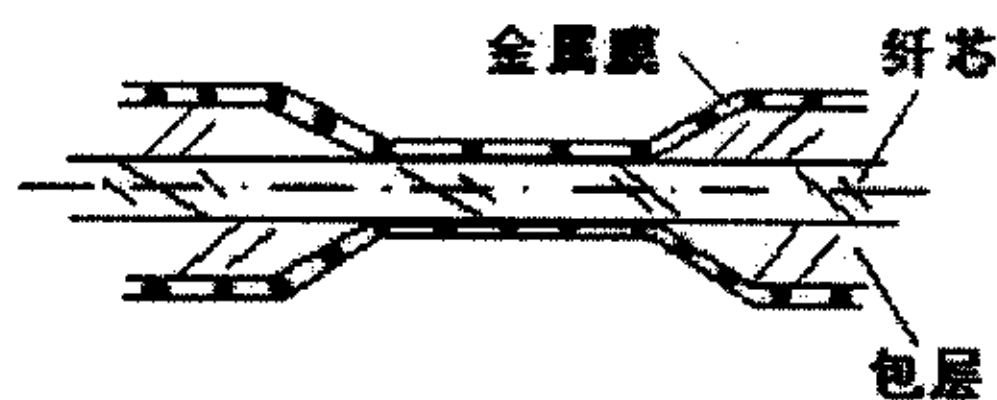


图1.2 基于腐蚀敏感膜的光纤腐蚀传感器示意图

1.3 水环境中黄铜的腐蚀及主要影响因素

1.3.1 水环境中黄铜的腐蚀

黄铜在海水、含氧中性盐的水溶液以及氧化性酸溶液中常见的腐蚀现象是脱锌腐蚀，腐蚀后的黄铜表面变成海绵状的紫铜，机械强度明显下降。黄铜脱锌的类型一般有两种：层状脱锌和栓状脱锌。层状脱锌又称为均匀脱锌，黄铜表面上的锌象一条条被剥走了似的。栓状脱锌又称作局部脱锌，在黄铜表面上由于锌的溶解，局部形成蚀孔，蚀孔有时被疏松的腐蚀产物所覆盖，严重时会导致管壁穿孔。黄铜脱锌的腐蚀发现较早，对它的机理的研究也比较深入，目前普遍被接受的机理有两种：锌选择性优先溶解理论和共溶解-再沉积理论。

1.3.1.1 锌选择性优先溶解理论

该理论认为，在黄铜腐蚀过程中，黄铜表面层中的锌优先溶解，锌原子进入溶液，在垂直于电极/溶液界面的合金表层中出现锌的浓度梯度，合金内部本体中的锌原子向合金表面扩散，进而继续溶解。而铜原子由于电位较正而不被溶解，合金表面呈疏松状的铜层。黄铜发生腐蚀或阳极溶解初期存在锌的选择性溶解阶段，已为声发射、正电子湮灭、同位素示踪原子分析等方法所证实^[117-119]。尽管黄铜中铜和锌的活泼性与单质铜、锌的活泼性有一定的差别，在一定的条件下，伴随锌的溶解，铜也可能发生溶解，但是黄铜脱锌初始阶段存在锌的选择性溶解则是被普遍认同的。

1.3.1.2 共溶解-再沉积理论

该理论认为，在黄铜腐蚀过程中，黄铜表面层中的铜和锌同时进入溶液。由于铜离子的析出电位比合金的腐蚀电位高，锌离子的析出电位比合金的腐蚀电位底，所以铜离子很快地在靠近溶解处的黄铜表面上析出，以纯铜的形式重新沉积，而锌离子则留在溶液中。

也有人认为两种机制共同作用，即锌比铜先溶解，随后铜和锌共同溶解，然后溶液中的铜重新沉积在被腐蚀了的黄铜表面。在黄铜的腐蚀过程中，根据具体情况的不同，两种机理常常可能同时起作用，哪一个处于主要地位，取决于具体条件。如在稀盐酸中，锌的选择性溶解占优势，而在较浓的盐酸中，则铜锌同时溶解、铜重新析出占优

势。

1.3.1.3 锌选择性优先溶解的进一步研究

1967年 Pickering 和 Wagner 提出, 锌优先溶解是通过双空位的体扩散实现的。表面的锌在腐蚀过程中阳极溶解产生双空位, 由于出现锌的浓度梯度, 合金体内部的锌原子合金表面扩散, 双空位则向合金内部扩散。并且用衍射的方法证实了脱合金层是一个由体内的原始合金组成到表面纯铜的过渡层, 认为这一过渡层可作为双空位体扩散的证据。室温时双空位的扩散系数比单空位高 7 个数量级, 说明双空位比单空位容易进行扩散。邹津耘和汪的华^[120]研究以及黄铜在硫酸钠-硫酸以及氯化钠稀溶液中的阳极溶解过程的实验结果, 邱万川、姚录安、汪的华等的正电子寿命研究的实验结果^[121-124], 均为黄铜脱锌的双空位机制提供了实验证据。王吉会等^[125]测量了加硼、加砷、加硼加砷铝黄铜腐蚀前后的正电子寿命谱, 同样证实了锌选择性溶解的双空位机制的正确性。并通过理论计算发现, 热平衡状态下的双空位浓度比腐蚀后铝黄铜中双空位的总浓度底约 4 个数量级^[126], 即腐蚀后的铝黄铜中的双空位主要是在腐蚀过程中产生的。

八十年代提出了锌优先溶解的渗流机制。认为在二元合金中, 当溶质原子所占百分数超过某一临界值 P_c 后, 就会在合金内部出现由此种溶质原子组成的无限长的连通通道, P_c 称为渗流阈值。并进一步通过理论计算得出了具有面心立方结构黄铜的 P_c 值为 19.6%Zn(原子百分数)^[127]。认为黄铜的脱锌, 就是沿着这条由锌原子组成的通道发生锌的优先溶解, 因而出现坑道或栓状的脱锌腐蚀特征。王吉会等^[128]在此基础上提出了晶体学模型来表示渗流通道上锌原子及附近铜原子的排列位置, 并计算出锌原子的含量为 18.75%, 与计算机模拟的渗流阈值 P_c 十分接近, 将黄铜脱锌的双空位机制和渗流机制有机地结合在一起^[129]。

1.3.2 黄铜腐蚀的主要影响因素

1.3.2.1 环境因素

影响黄铜脱锌的环境因素主要有温度、二氧化碳浓度、pH 值、氧浓度、硫化物浓度、硫酸根离子浓度、氯化物浓度等。

铜及铜合金在不同温度和二氧化碳浓度的水中的腐蚀程度随着温

度的升高、二氧化碳浓度的增加而加重，在温度达到 50℃ 时腐蚀最重。Millette 和 Louise^[130]的研究结果表明，pH 值升高，腐蚀率下降。Syrett^[131]研究了氧和硫化物的影响，认为在一定的硫化物浓度（48-1940ppb）加上低氧浓度（29-60ppb）或者不含硫化物时的氧浓度（865-6950ppb）的条件下，腐蚀率较底。然而，当硫化物和氧都达到一定的浓度范围时，腐蚀率会大大增加。水中硫化物浓度很底（56ppb）再加上 870ppb 的氧浓度会导致腐蚀率极大地增加。谢学军^[132]及曹顺安^[133]等人也认为硫化物会加剧黄铜的脱锌腐蚀。研究环境因素对铜腐蚀的影响可以更进一步了解铜及铜合金的腐蚀过程，以便选择合适的溶液环境，减轻腐蚀造成的损失。在溶液中添加缓蚀剂是一种简便有效的防腐措施。黄魁元^[134,135]总结了铜及铜合金在酸性和中性介质中的腐蚀情况及所用缓蚀剂的国内外进展情况，为在一定的介质中选择合适的缓蚀剂提供了依据。

1.3.2.2 合金因素

改变溶液环境和添加缓蚀剂虽然能较好地防止黄铜脱锌，但并不能完全抑制黄铜的脱锌腐蚀。只有通过合金化的方法提高黄铜自身的抗脱锌腐蚀能力，才能更好解决黄铜脱锌腐蚀的问题。一般地，含锌量较底的红黄铜（Zn < 15%）几乎不发生脱锌腐蚀，但红黄铜不耐冲蚀腐蚀。如果在黄铜中加入少量的锑、磷、铝、锡、砷、硼等合金元素，这些合金元素随着腐蚀过程的进行，逐渐向合金表层扩散，形成了新的表面膜层，改变了氧化亚铜膜的缺陷结构，可以在一定程度上提高黄铜耐脱锌腐蚀的能力。

王晓华^[136]、刘增才^[137]等认为黄铜中添加的锡元素能够向晶界富集，强化晶界，以在一定程度上抑制脱锌，使腐蚀过程大大减缓。王湘中等^[138]认为微量元素锡、磷可细化晶粒，使杂质均匀分布，降低沿晶腐蚀倾向，有利于提高合金的耐蚀性能。磷元素（≥ 0.02%）有引起晶间腐蚀的倾向而很少用于工业生产中。目前多采用加砷和加硼来提高黄铜抗脱锌腐蚀的能力。研究表明，0.02%-0.06%的砷就能有效抑制黄铜脱锌，过量的砷会增加黄铜应力腐蚀破裂的敏感性。

对砷抑制黄铜脱锌的作用存在不同的解释。支持锌优先溶解机制的解释，一种观点认为砷能在晶界富集形成 Cu-As-Zn 保护层，阻碍了锌的优先溶解；另一种观点认为加入砷能形成“双空位-杂质原子（As）对”，减慢双空位的迁移速度，降低锌固相扩散的能力，抑制了锌的优

先溶解。支持共溶解-再沉积机制的解释，一种观点认为砷抑制了 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{CuCl}_2$ 的反应，阻碍了铜的再沉积；另一种观点认为砷起缓蚀作用，在合金表面形成保护膜，抑制铜的再沉积。对硼在黄铜腐蚀中作用的研究认为，硼能占据脱锌后产生的空位，阻止锌原子的迁移，从而减少脱锌速度及脱锌层厚度的起伏。周业蓉^[139]、张建中^[140]、孙理^[141]等对微量硼改善黄铜抗脱锌性能进行了研究，取得了许多有益的结果。王吉会还研究了硼和砷的协同作用效果，认为硼和砷协同作用，能够减缓双空位的扩散能力，抑制铜的再沉积，从而能够有效抑制黄铜发生脱锌腐蚀。

黄铜管被广泛用于冷却水系统中，不可避免地要发生腐蚀，由此造成的危害与损失不容忽视。对黄铜腐蚀机理进行深入研究的同时，如果能够对冷却水系统中的黄铜管进行监测，掌握黄铜管的腐蚀状况，则可以大大降低腐蚀造成的损失。

1.4 课题研究目标及思路

国家自然科学基金重大项目“我国自然环境材料腐蚀数据积累及基础研究”(No. 59899140), 已获得大量宝贵的基础腐蚀数据, 为国民经济的发展作出了巨大贡献。但这些数据都是长时间内的平均结果, 无法反映腐蚀状况的变化。研制适用于海水腐蚀试验站全浸区实海试片上的电极系统, 对暴露试片进行动态和连续检测, 则可以获得更丰富、更详尽的现场金属试片腐蚀数据和信息。

研制金属腐蚀电化学检测系统, 在基础腐蚀数据积累和工业生产实践中都具有重要意义。尤其是工业冷却水系统中黄铜管的腐蚀检测问题, 相关的研究报告及测试系统较少。因此, 研制换热器和凝汽器中黄铜管腐蚀检测系统, 可以及时了解黄铜管的腐蚀状况, 减少腐蚀造成的损失。根据以上的要求和思路, 本文主要研究内容有:

- 研制全浸区实海试片腐蚀电化学检测系统, 确定此系统进行长期腐蚀检测的可行性。
- 设计制作对服役黄铜管的腐蚀进行检测的电极系统, 电极系统具有特殊的结构, 测试时不会妨碍管内介质的流动, 并能够根据需要改变它的长度, 以便于深入黄铜管的内部进行测试。确定电极系统的测试结果随它在铜管内位置不同时变化关系。
- 在模拟循环冷却系统中考察所研制的电极系统, 及动态条件下水流方向和流速的影响。
- 对黄铜在中性氯化钠溶液中的腐蚀特征进行电化学研究。

第二章 金属试片海水腐蚀现场电化学检测

2.1 前言

在海洋环境中工程结构材料腐蚀的损失严重，材料海水腐蚀试验对合理选用海洋工程的材料、减少腐蚀损失，保证安全，具有重大意义。我国目前有 4 个海水腐蚀试验站，分别位于青岛、舟山、厦门和榆林，可进行海水飞溅区、潮差区、全浸区、海泥区等常规试验。试片暴露时间分为 1 年、2 年、4 年、8 年和 16 年，到目前为止已经获得了大量宝贵的腐蚀数据。这些数据是一定时间范围内的平均值，而在浸泡期间原位、动态、连续的腐蚀数据更重要，但目前还无法获得。针对上述情况，课题组制作了对全浸区暴露试片进行检测的电极系统。此电极系统与试片一同长期浸泡于海水中，可以在浸泡期间对试片进行电化学测试，从而获得更丰富、更详尽的现场金属试片连续、动态的腐蚀数据和信息。电极系统制作完成后，首先在实验室中进行了模拟试验，然后在天津大学敬业湖中进行长期连续浸泡试验，最后应用于舟山海水腐蚀试验站全浸区低碳钢试片的现场电化学检测。

2.2 电极系统的研制

2.2.1 电极系统

现场测试以全浸区暴露试片为工作电极，最长暴露时间为 16 年。由于纯锌在海水中腐蚀速度很小，电位稳定，又易于加工，所以采用纯锌作为参比电极。图 2-1 是在 3.5% NaCl 溶液中以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极测得的锌的电位，3 小时后电位趋于稳定，电位波动不超过 2mV，满足作为参比电极的要求。辅助电极选用直径为 0.46mm 的铂丝，铂丝与导线的连接采用电弧焊。

为了检验研制的电极系统能否用于实海试片检测，首先在实验室中进行了模拟试验。为使模拟试验更接近实际情况，采用已在青岛海域暴露 16 年的试片，以 3.5% NaCl 溶液作为模拟海水进行测试。试片编号、钢种及化学成分见表 2-1 和表 2-2。试片面对面排列，间隔 2

厘米，电极系统固定在两块相邻试片中间。

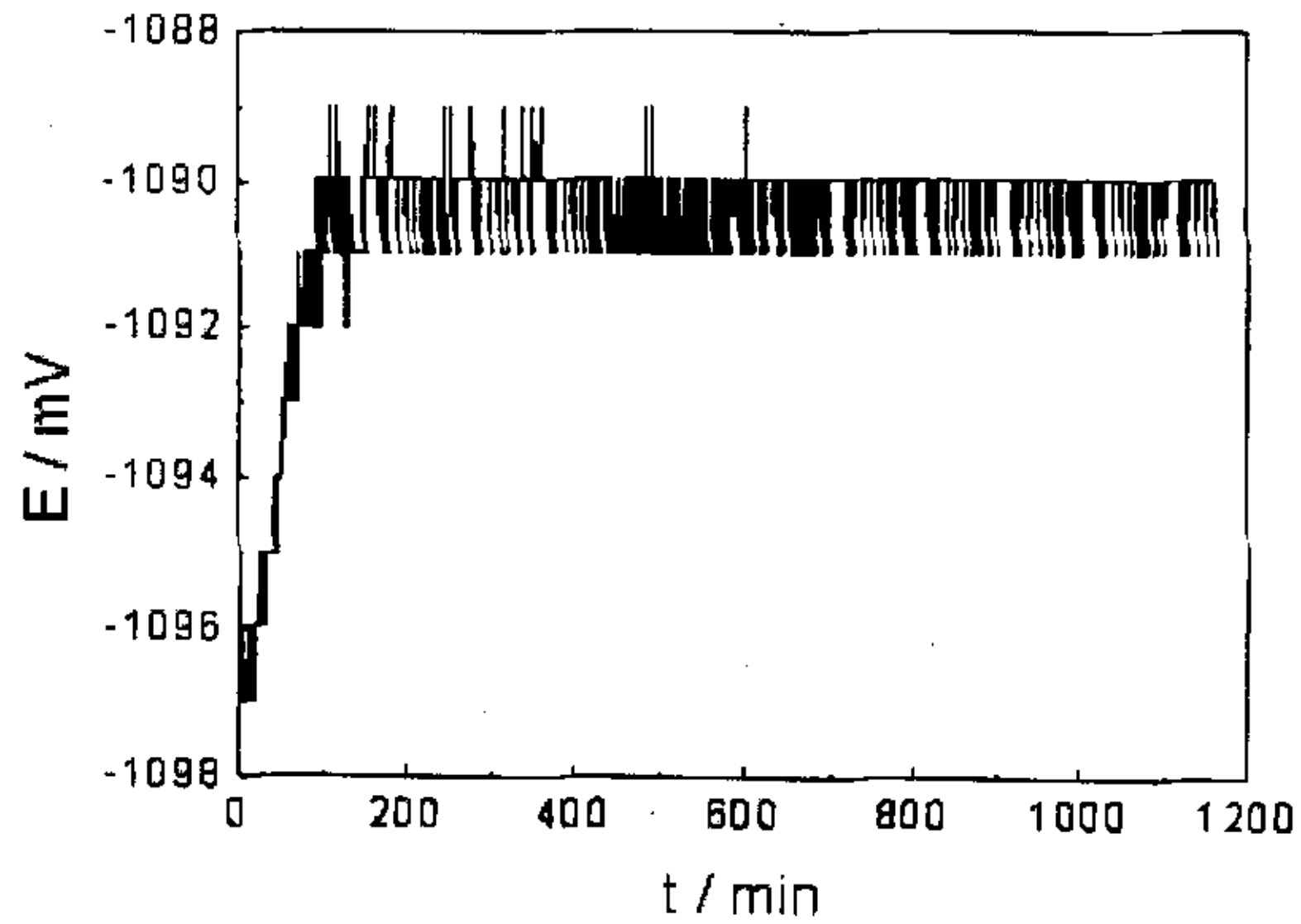


图 2-1 3.5% NaCl 溶液中锌相对于 SCE 的电位

表 2-1 试片编号及钢种

实验编号	1#	2#	3#
钢种	10CrMoAl	20#	09CuPTiRE
面积/cm ²	400	380	370

表 2-2 试片的化学成分 (%)

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Cu	Mo	其它
1#	0.094	0.45	0.012	0.002	0.35	0.98		0.26	Al:0.57
2#	0.25	0.49	0.013	0.027	0.26				
3#	0.08	0.40	0.089	0.019	0.28		0.29		Ti:0.18 RE:0.024

2.2.2 实海试片在 3.5%NaCl 溶液中的极化阻力

采用恒电位方波法测试极化阻力，恒电位方波测试电路如图 2-2 所示，测试系统由 ZF-3 恒电位仪、ZF-4B 快波形发生器和 ZF-10 数据采集器组成，施加方波的周期为 8 秒，幅值为 10mV。计算腐蚀率时 B 取碳钢在海水中的值 25mV^[142]。电化学测试计算的腐蚀率和海水网站试片失重腐蚀率列于表 2-3 中。实验测试所得到的腐蚀率与试片失重腐蚀率非常接近，表明测试数据与试片腐蚀失重数据之间具有一定的相关性，用电极系统进行电化学测试能够得到比较可靠的结果。

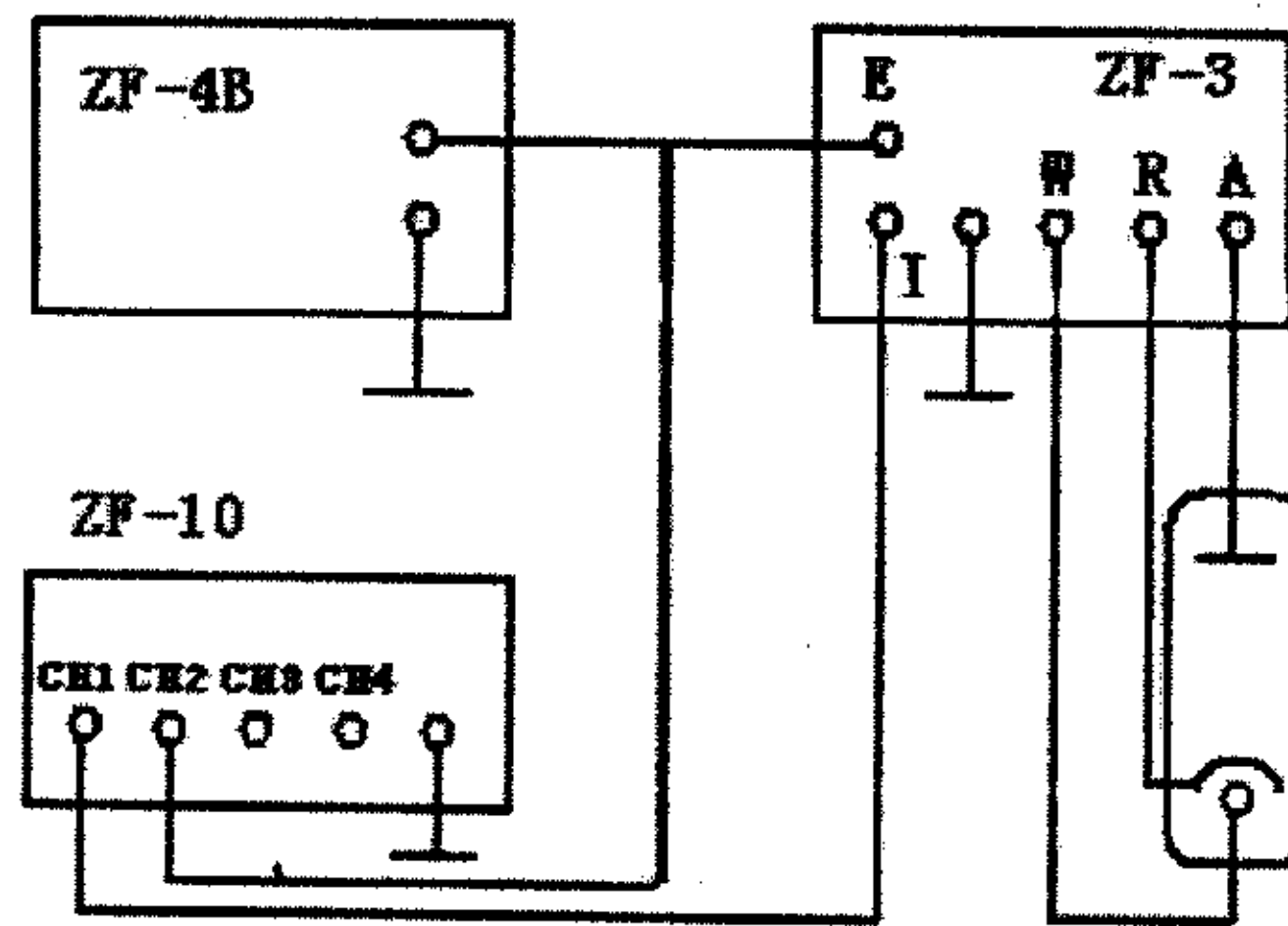


图 2-2 恒电位方波测试电路图

表 2-3 实海试片在 3.5%NaCl 溶液中的测试结果

试片	S /cm ²	E _{corr} /mV	R _p / Ω · cm ²	腐蚀率 /mm · a ⁻¹	
				电化学法	失重法
1#	400	383	2376	0.122	0.11
2#	380	332	1558	0.186	0.18
3#	370	341	1924	0.151	0.15

注：失重法腐蚀率数据来自青岛站试片暴露 1 年的腐蚀结果

2.2.3 实海试片在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱特征

图 2-3 是试片在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱，具有一个时间常数且呈 Warburg 阻抗特征。电化学等效电路可由图 2-4 表示， R_s 是溶液电阻， Q 是常相位角元件， R_t 是电化学反应电阻， W 是 Warburg 阻抗。

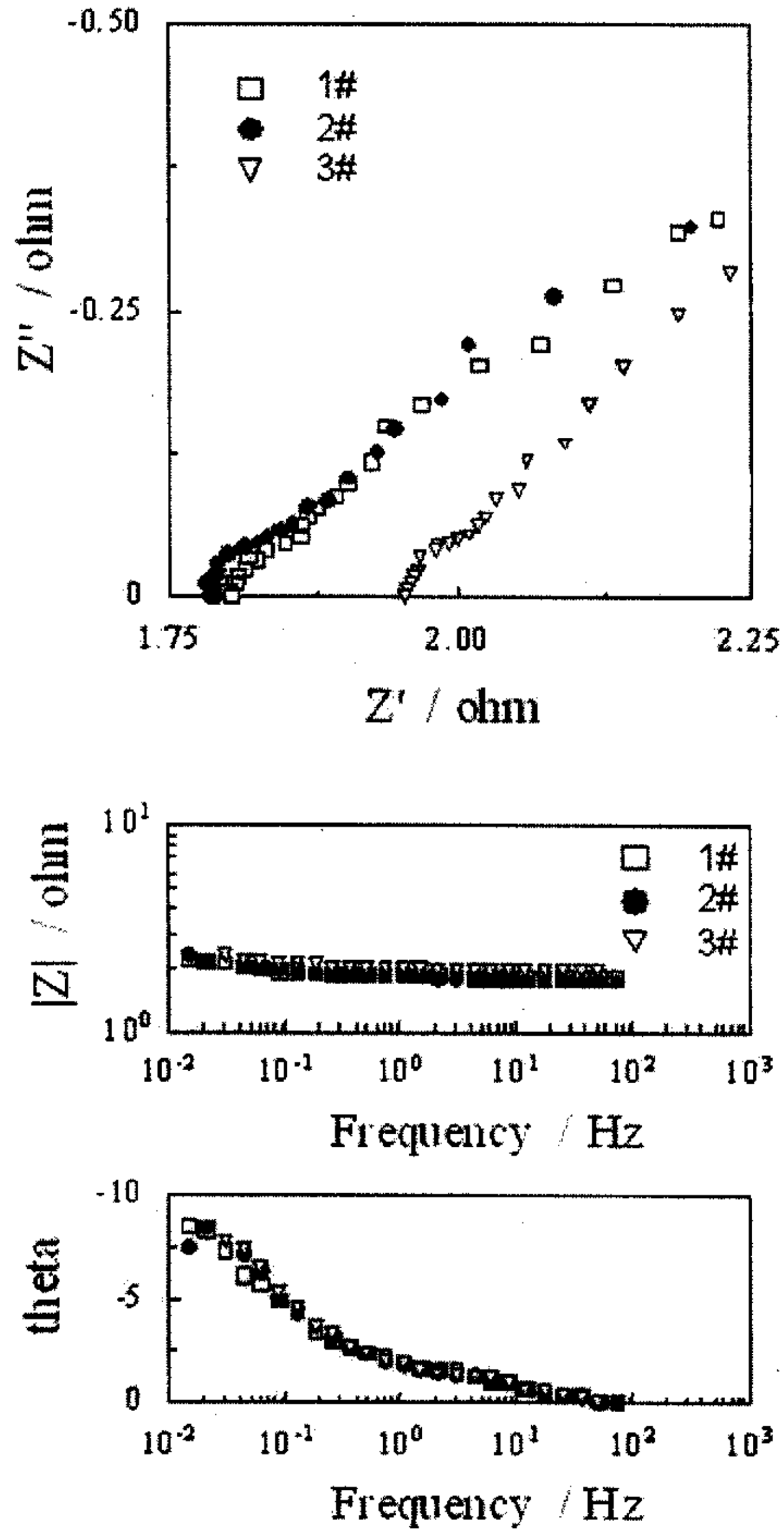


图 2-3 实海试片在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

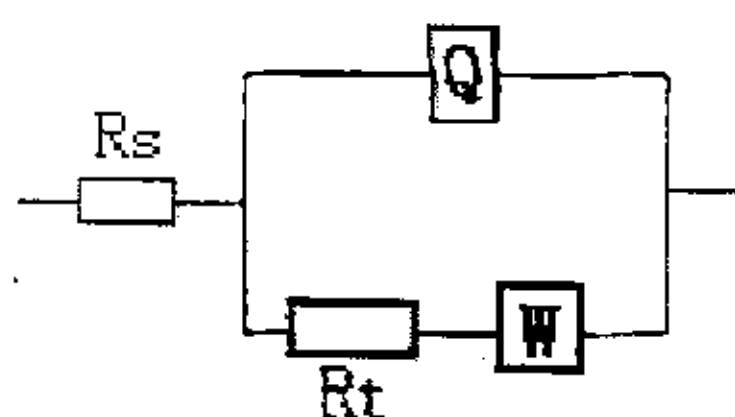


图 2-4 电化学等效电路

表 2-4 电化学阻抗谱解析结果

电 极	R_s/Ω	CPE $/S \cdot s^{-n}$	n	R_t/Ω	$R_p//\Omega \cdot cm^2$	ChiSq
1#	1.79	4.93	0.47	5.74	2295	7.45E-5
2#	1.77	4.50	0.47	4.03	1532	3.84E-5
3#	1.94	4.48	0.50	5.07	1875	5.83E-5

依据图 2-4 所示的等效电路对图 2-3 中的电化学阻抗谱进行解析，结果列于表 2-4 中，解析结果与恒电位方波法测试所得的极化阻力值相近。从实验室模拟测试结果来看，设计的电极系统能够完成在模拟海水中对试片的测试并获得可靠的结果。为了进一步检验电极系统能否对试片进行长期检测，必须在实际情况下进行试验。由于实验条件所限，选择在天津大学敬业湖中进行长期连续浸泡试验。

2.3 金属试片在天津大学敬业湖中长期腐蚀检测

2.3.1 现场暴露试片的制备

与海水不同，湖水中氯离子含量低，为了真实体现试片在湖水中的腐蚀状况，试验不采用已经腐蚀过的实海试片，而是按照实海试片的规格重新制作试片。同时为了检验电极系统能否检测出不同金属材料

料的腐蚀状况，分别制作了商用钢试片 C1、C2（成分未知）和工业纯铝试片 AL1、AL2，其编号、尺寸及浸泡前的重量如表 2-5 所示。在浸泡前，分别将每片试片进行表面除锈处理，用水砂纸将试片表面打磨至露出基底金属。试片面对面排列，将参比电极与辅助电极固定在两块试片之间，采用网线作为连接导线。由于网线较细，网线的电阻不容忽视。在本试验中，试验现场水平面与试验平台距离较小，每根网线长约 2 米，电阻为 0.2 欧姆左右，比试片在湖水中的极化阻力低一个数量级还多，所以在本试验中，可以不考虑网线电阻的影响。每一条网线有八条芯线，可以同时联接四个挂片和两组电极系统，不但大大减少了接线的数目，而且便于测试时与实验仪器的连接。试验共进行 157 天，试验结束后将试片除锈、洗净、烘干、称重，计算腐蚀速度，结果列于表 2-5 中。

表 2-5 试片尺寸及重量

编号	尺寸 /cm	表面积/cm ²	腐蚀前重量 G ₁ /g	腐蚀后重量 G ₂ /g	失重 (G ₁ -G ₂)/g	腐蚀率 v/(mm/a)
C1	19.4×9.6 ×0.6	405	840.1	829.0	11.1	0.082
C2	20.0×9.6 ×0.6	415	828.9	818.9	10.0	0.071
AL1	19.6×9.3 ×0.6	395	299.4	298.8	0.6	0.013
AL2	19.5×9.2 ×0.6	390	297.5	296.9	0.6	0.013

2.3.2 试片极化阻力的变化

测试现场为天津大学敬业湖，金属的腐蚀受环境介质的影响很大，因此进行现场测试时，需对现场水质条件进行分析，分析结果如表 2-6 所示。从水质分析结果可以看出，敬业湖湖水偏弱碱性，电导率较低，氯离子浓度低。

表 2-6 天津大学敬业湖水水质分析报告单

项目	单位	数值
pH		8.08
电导率	$\mu\text{s}/\text{cm}$	810
浊度	mg/L	3
总硬度	mg/L(以 CaCO_3 计)	228
钙硬度	mg/L(以 CaCO_3 计)	95
镁硬度	mg/L(以 CaCO_3 计)	143
总碱度	mg/L(以 CaCO_3 计)	178
Cl^-	mg/L	93
总铁	mg/L	0.07
总溶解固体	mg/L	585

注：电导率仪：MYRONL 公司的 ULTRAMETER 4P 型，

pH 测试仪：(GE Betz)公司的 L6610 BetzDearborn

由于湖水电导率低，溶液欧姆压降较大，所以采用恒电流阶跃法进行测试，恒电流阶跃测试电路图如图 2-5 所示，测试系统由 ZF-3 恒电位仪和 ZF-10 数据采集器组成，电流阶跃幅值为 0.1mA。图 2-6 是浸泡 10 天后商用碳钢试片恒电流阶跃电位响应曲线，图 2-7 是浸泡 10 天后工业纯铝试片恒电流阶跃电位响应曲线。在湖水中，工业纯铝试片的耐蚀性优于商用碳钢试片，两者的恒电流阶跃电位响应曲线也有明显的差别。从图 2-6 和图 2-7 可以看出，商用碳钢试片的突跃电位点 E_0 相对较大，阶跃后电位变化相对较小；工业纯铝试片的突跃电位点 E_0 相对较小，阶跃后电位变化相对较大。根据恒电流充电曲线方程

式的极限情况： $t=0$ 时， $E_0 = IR_t$ ； $t \rightarrow \infty$ 时， $E_\infty = IR_t + IR_p$ ，相当于稳态值。

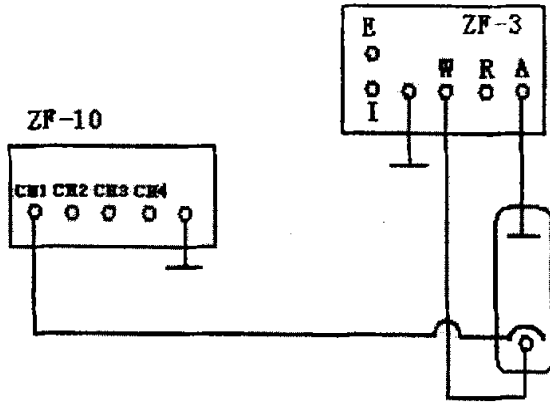


图 2-5 恒电流阶跃测试电路图

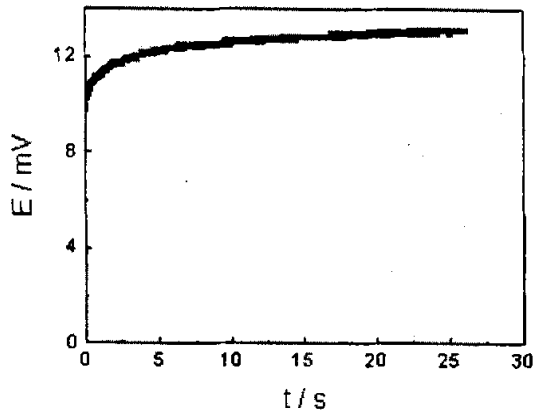


图 2-6 浸泡 10 天后商用碳钢试片
恒电流阶跃电位响应曲线

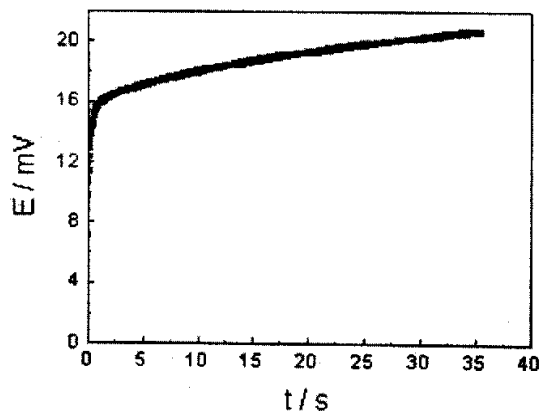


图 2-7 浸泡 10 天后工业纯铝试片恒电流阶跃电位响应曲线

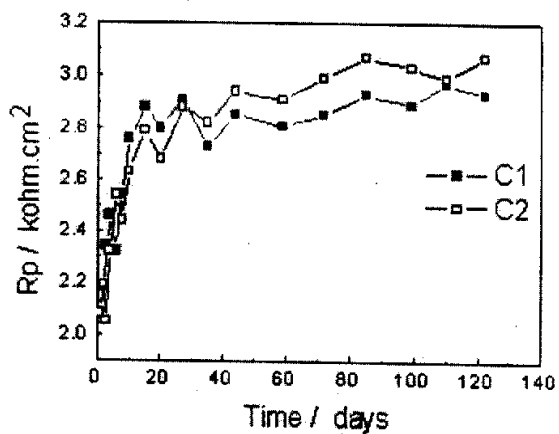


图 2-8 商用碳钢试片在敬业湖水中极化阻力变化

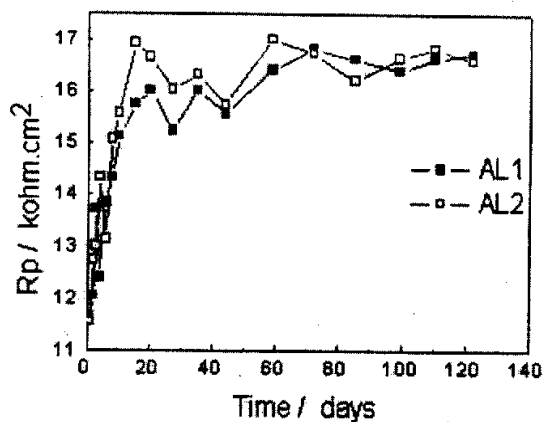


图 2-9 工业纯铝试片在敬业湖水中极化阻力变化

采用实验室自行编制的程序对恒电流阶跃曲线拟合,可以得到极化阻力 R_p 。图 2-8 和图 2-9 是商用碳钢试片和工业纯铝试片在敬业湖水中极化阻力随时间的变化,极化阻力开始时较低,随时间的延长而逐渐增大。湖水中氯离子含量较低,金属表面锈层形成较慢,随着锈层的逐渐形成,阻碍了水中溶解氧向金属表面扩散,所以极化阻力逐渐增大。但锈层不能完全阻隔金属与水溶液的接触,仍有一定量的溶解氧扩散至金属表面,故金属仍以一定的速度在腐蚀着。图 2-10 是在敬业湖中浸泡四个月后的试片,除锈层外,试片上还附着有绿色的水藻。观察试片的形貌可知,商用碳钢和工业纯铝在湖水中发生均匀腐蚀。

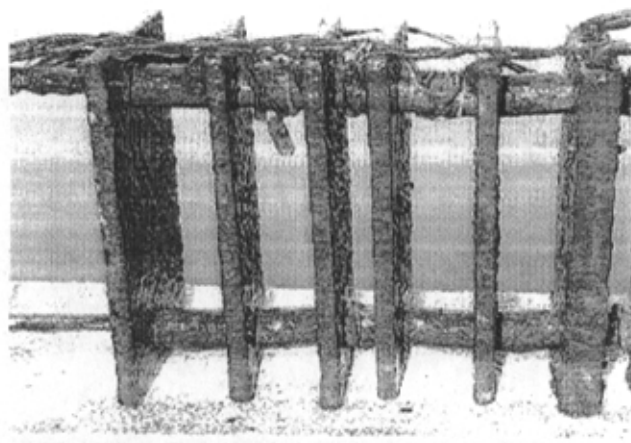


图 2-10 敬业湖中浸泡四个月后的试片

表 2-7 商用碳钢试片和工业纯铝试片的腐蚀速度

试片	R_p 积分平均值 / $k\Omega \cdot \text{cm}^2$	腐蚀率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	
		电化学法	失重法
C1	2.81	0.083	0.082
C2	2.87	0.081	0.071
AL1	15.91	0.014	0.013
AL2	16.17	0.013	0.013

分别对图 2-8 和图 2-9 的 R_p - T 曲线积分并求平均值, 然后计算出商用碳钢试片 C1、C2 和工业纯铝试片 AL1、AL2 的腐蚀率, 计算时 B 值取 $20\text{mV}^{[142]}$ 。计算结果与失重法计算的腐蚀率列于表 2-7 中。除了 C2 电化学测试的腐蚀率比失重法计算的腐蚀率大之外, 电化学方法计算的 C1、AL1、AL2 的腐蚀率与失重法计算的腐蚀率接近, 表明电极系统可以用于现场进行长期连续检测试验。

2.4 舟山海水腐蚀试验站低碳钢试片的现场电化学检测

经过在天津大学敬业湖中长达 5 个月的连续试验, 证明了制作的电极系统能够对现场暴露试片进行检测, 因此将电极系统应用于舟山海水腐蚀试验站全浸区低碳钢试片的现场电化学检测。舟山海水腐蚀试验站位于东海北部舟山群岛主岛的西南侧, 其海水具有低盐、浑浊、海生物附着少等自然特点。建有实海腐蚀试验平台, 可进行海水飞溅区、潮差区、全浸区、海泥区等常规试验。用制作的电极系统对全浸区四种低碳钢试片进行了电化学检测试验。

2.4.1 现场检测的主要问题

现场检测在试验平台全浸区进行, 试验平台如图 2-11 所示。平台距离水面较高, 再加上放置试片的吊笼在水面以下几米处, 为保证在低潮位时试片仍能浸没于海水中, 致使连接导线至少需要 10 米长。若采用网线作为连接导线, 则网线的电阻不能忽视。测量发现十米长的网线电阻达到 1 欧姆左右, 与试片在海水中的极化电阻在同一个数量级, 必将对测试结果造成影响。因此改用规格为 $\Phi 4.0\text{mm}$ 的铜线代替网线, 十米长的铜线电阻仅为 0.1 欧姆, 比试片在海水中的极化电阻低一个数量级, 对测试结果影响较小。

解决了导线电阻的问题, 现场检测还应注意铜线与试片的电接触与密封问题。电接触不好, 会导致电化学测试无法进行; 密封不好, 铜线将与试片形成电偶对, 试片作为阳极而遭受腐蚀。采用大功率电烙铁将铜线牢牢焊接在试片上, 焊点的面积不要太大, 以减小对试片表面积的影响。用砂纸将焊锡的尖刺打磨平整, 避免密封不严而突出出来。用环氧树脂进行密封, 固化时间尽量长一些, 以获得好的密封效果。实海试片面对面排列, 电极系统固定于相临的两个试片之间, 如图 2-12 所示, 能同时对这两个试片进行测量。铜线的另一端与一小

段网线相连，这样即减小了导线电阻，又便于实验操作。共制作了两套电极系统 A 和 B，电极系统 A 连接四块预计浸泡一年的试片，电极系统 B 连接四块预计浸泡四年的试片，试片编号及钢种列于表 2-8 中，试片的化学成分列于表 2-9 中。图 2-13 是电极系统 A 及试样架，图 2-14 是电极系统 B 及试样架。



图 2-11 舟山海水腐蚀试验站实海腐蚀试验平台

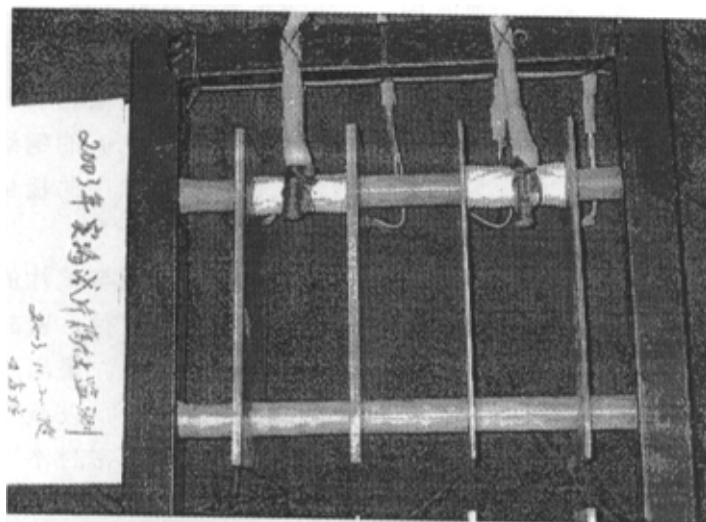


图 2-12 电极系统与实海试片的相对位置

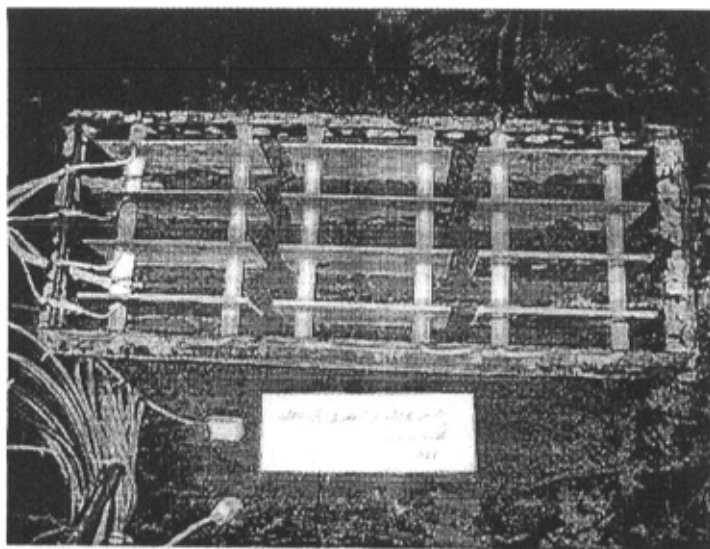


图 2-13 电极系统 A 及试样架

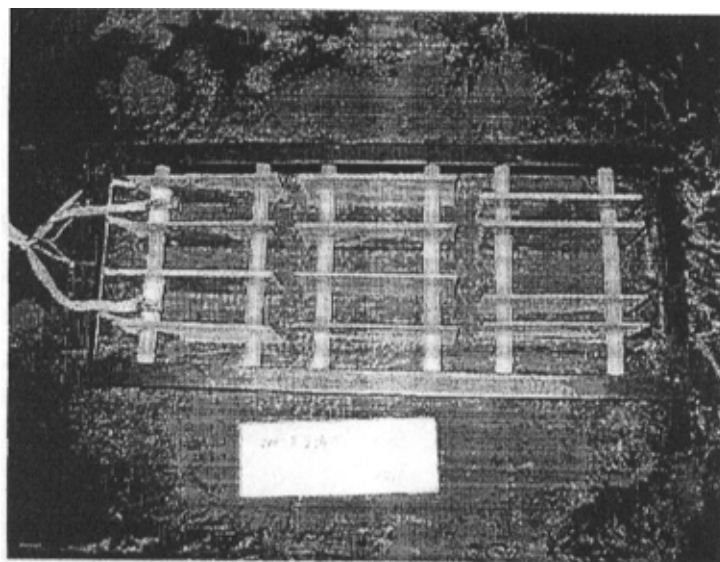


图 2-14 电极系统 B 及试样架

表 2-8 试片编号及钢种

编号	牌号	钢种	提供厂家	厚度/mm
3#	Q235		太钢	4.5
7#	Q235	超细晶钢	攀钢	3.0
6#	09CuPTiRE	耐候钢	武钢	2.5
8#	09CuPTiRE	超高强度 超细晶钢	本钢	5.7

表 2-9 试片的化学成分 (%)

编 号	C	S	P	Mn	Si	Cu	Al	RE
3#	0.23	0.032	0.020	0.460	0.107			
7#	0.130	0.007	0.014	0.470	0.290			
6#	0.070	0.0047	0.089	0.360	0.380	0.300	0.026	0.016
8#	0.075	0.009	0.081	0.350	0.270	0.270	0.010	Nb0.03

注：6# 含 Cr 0.360, Ni 0.230

2.4.2 实验仪器和实验方法

浸泡初始实验采用 PRINCETON 应用研究公司的 PARSTAT2263 电化学系统, 进行了极化阻力和电化学阻抗谱测试, 由于现场测试干扰因素多, 要求测试时间尽量短, 以减小误差, 所以采用动电位扫描法和恒电位方波法测试极化阻力。长期测试采用 ZF-3 恒电位仪, 分别测试施加 $\pm 5\text{mV}$ 和 $\pm 10\text{mV}$ 极化时的响应电流, 极化时间为 15 秒。图 2-16 是在试验平台进行现场测试。

2.4.2.1 动电位扫描法

电位扫描速度 1.0mV/s , 扫描范围为腐蚀电位 $\pm 15\text{mV}$ 。图 2-15 是浸泡第 1 天电极系统 A 测试 6# 试片的 $i-E$ 曲线。

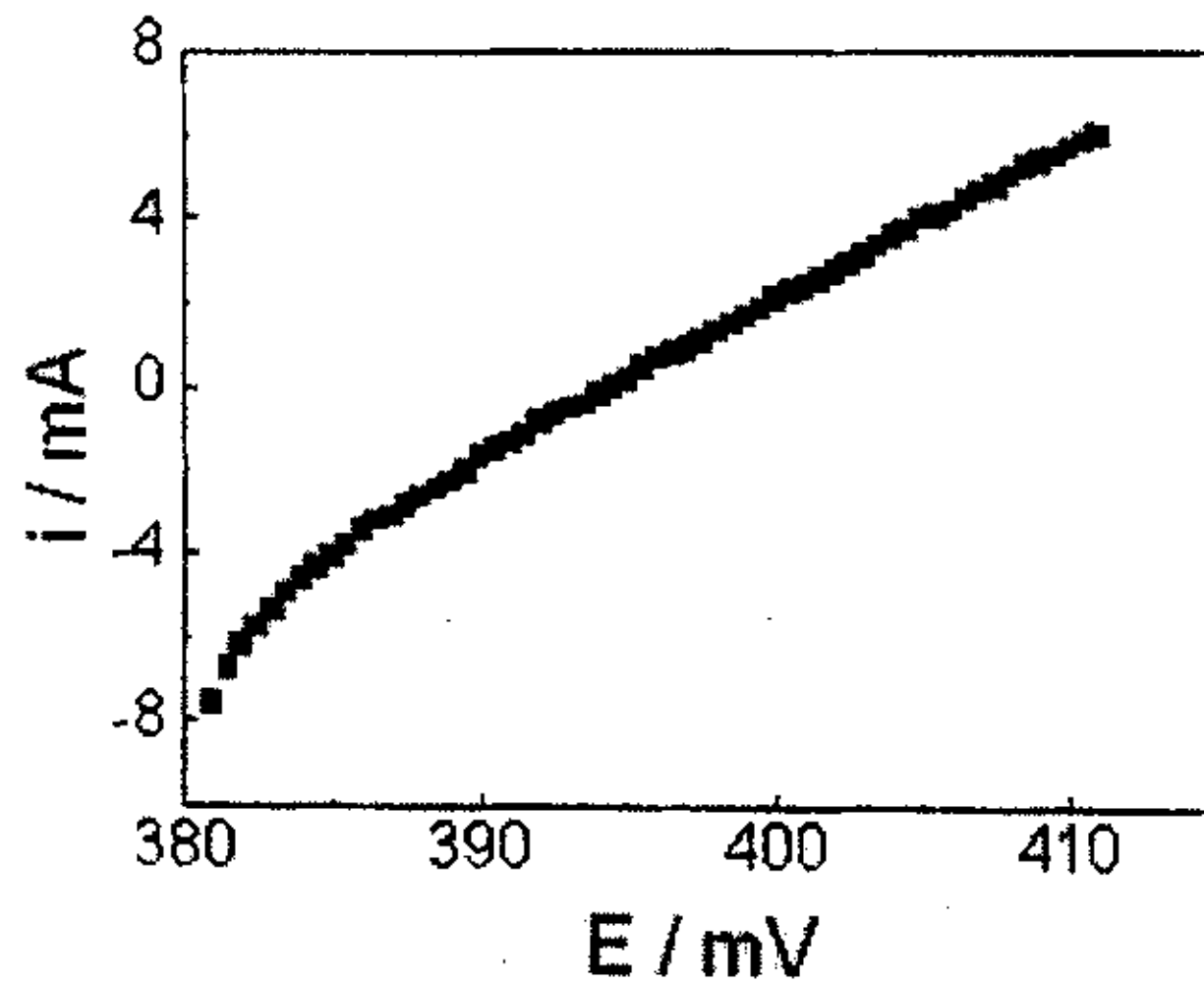


图 2-15 浸泡第 1 天电极系统 A 测试 6# 试片的动电位扫描曲线

2.4.2.2 恒电位方波法

施加的恒电位方波周期为 10s，电位幅值 10mV。图 2-16 是浸泡第 1 天电极系统 A 测试 6# 试片的恒电位方波图。

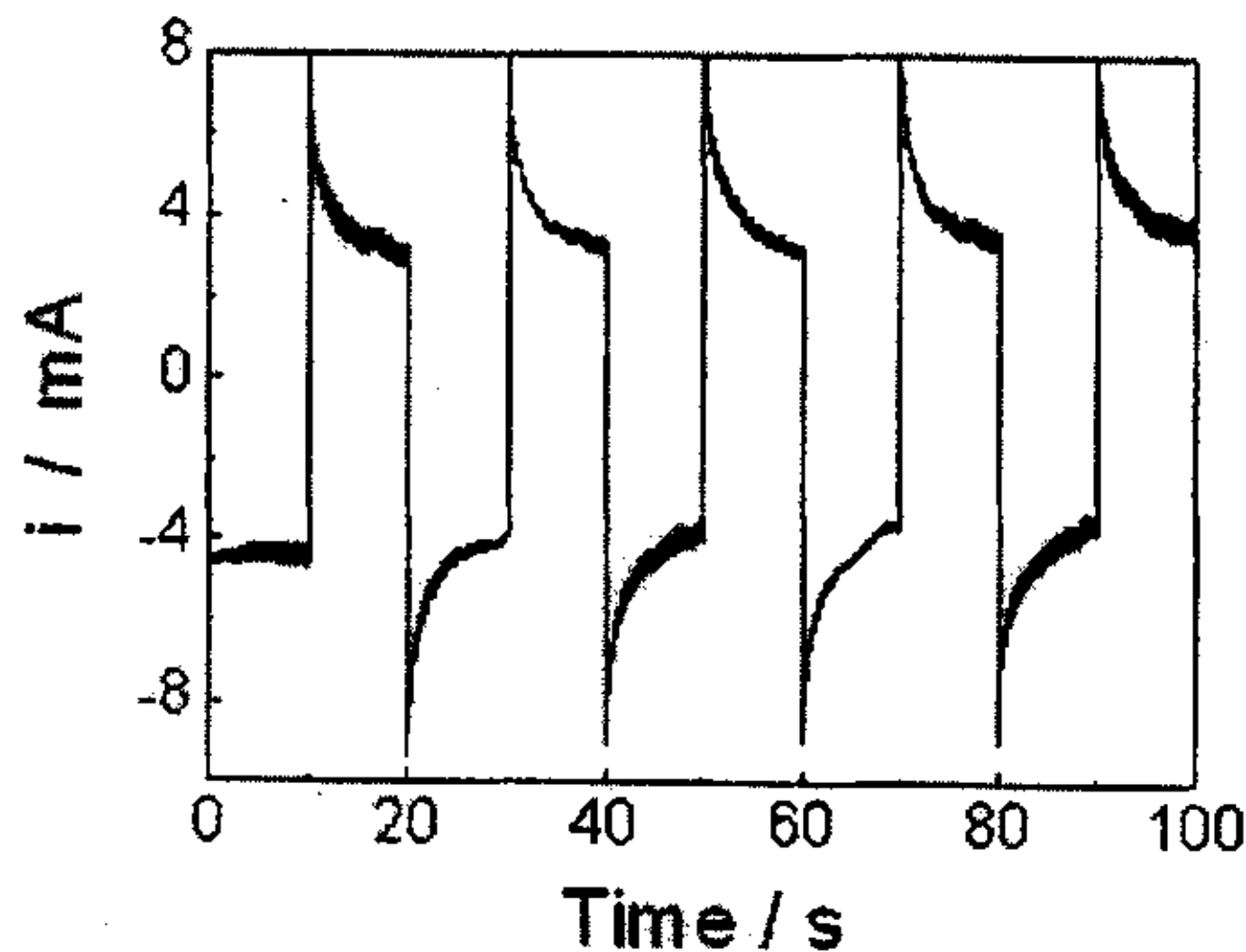


图 2-16 浸泡第 1 天电极系统 A 测试 6# 试片的恒电位方波图

2.4.3 试片腐蚀电位变化

试片刚浸入海水中时，腐蚀电位较正，随后腐蚀电位迅速由正向负方向变化，高低相差可达 300mV。图 2-17 是系统 A 测得试片腐蚀电位的变化，图 2-18 是电极系统 B 测得试片腐蚀电位的变化，从图中可以明显看出试片腐蚀电位由正向负的变化趋势。试片表面有氧化膜，

所以初始电位很正，随着试片表面氧化膜不断破坏，活化面积增大，试片的电位不断下降，逐渐趋于稳定。

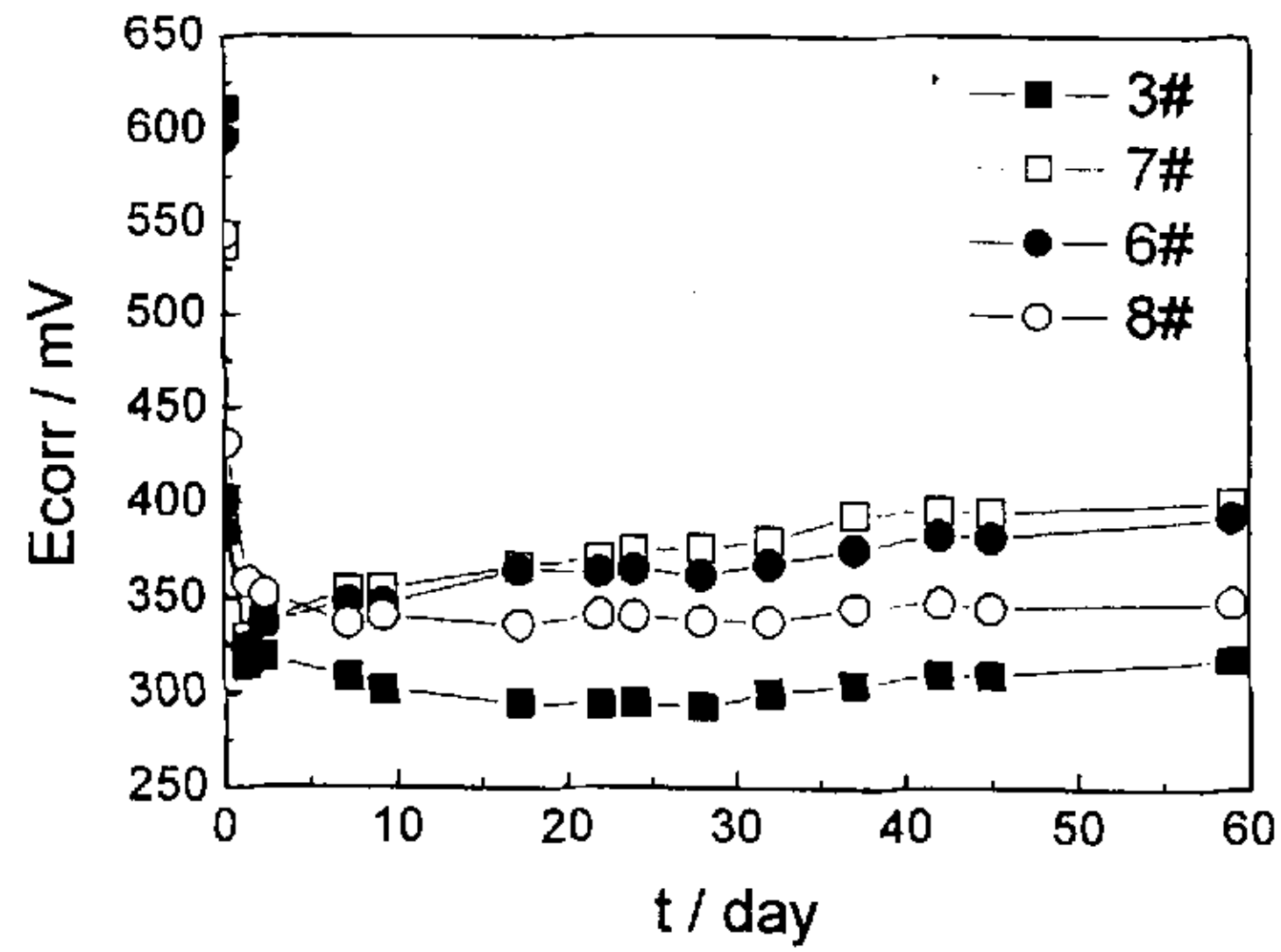


图 2-17 电极系统 A 所测试片腐蚀电位的变化

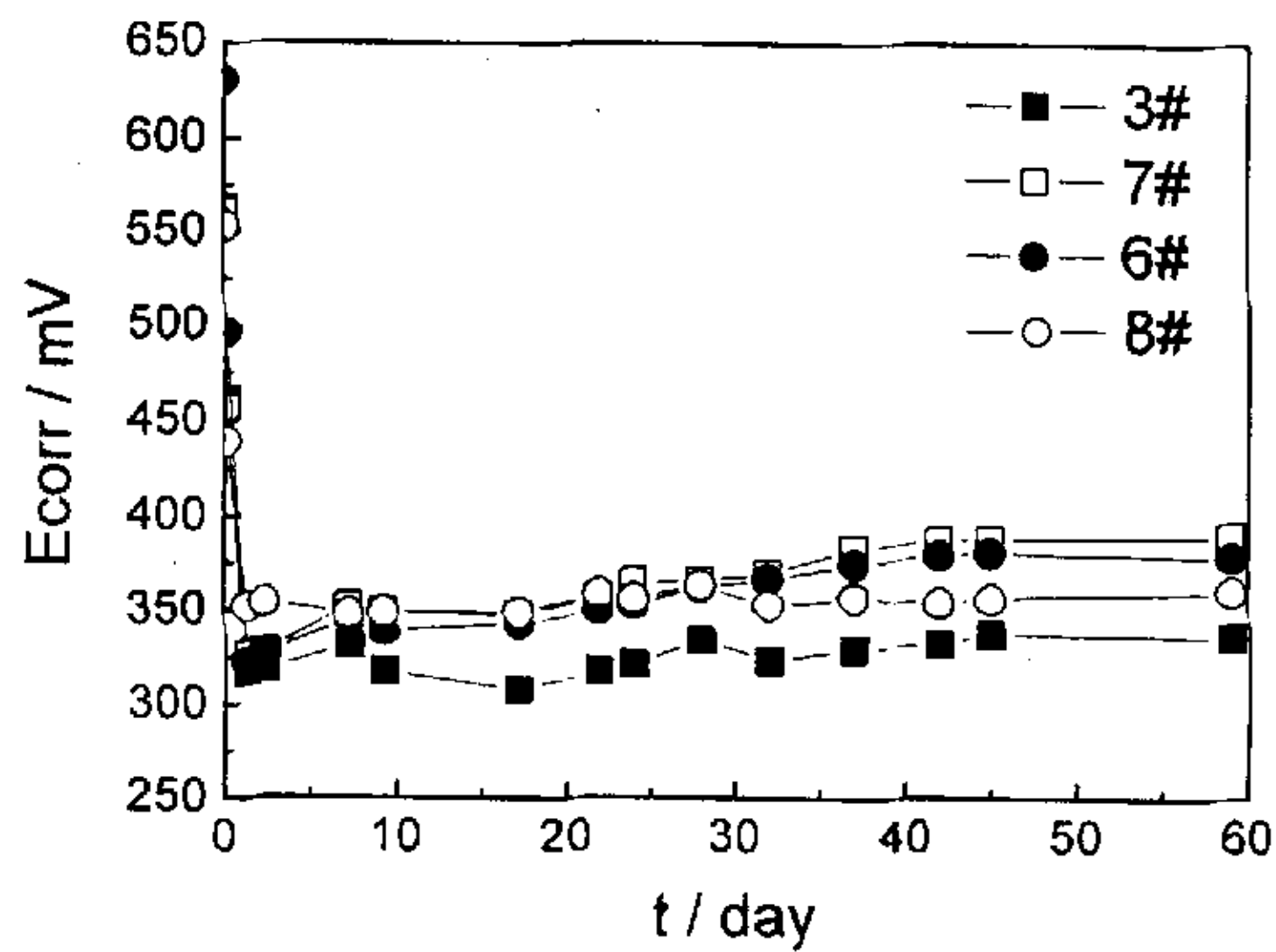


图 2-18 电极系统 B 所测试片腐蚀电位的变化

2.4.4 试片耐蚀性变化的长期检测

2.4.4.1 极化阻力的变化

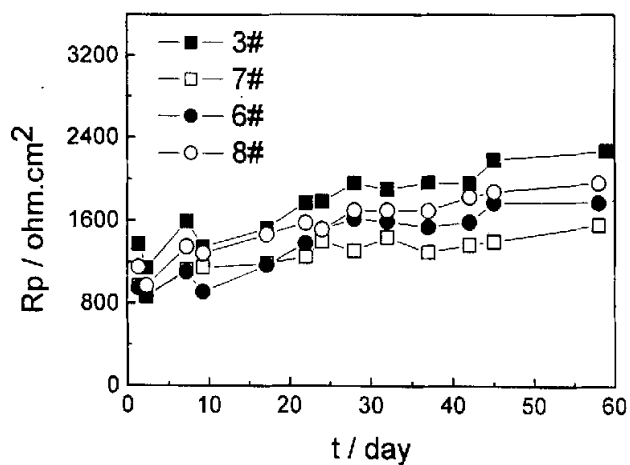


图 2-19 电极系统 A 测得试片极化阻力随时间的变化

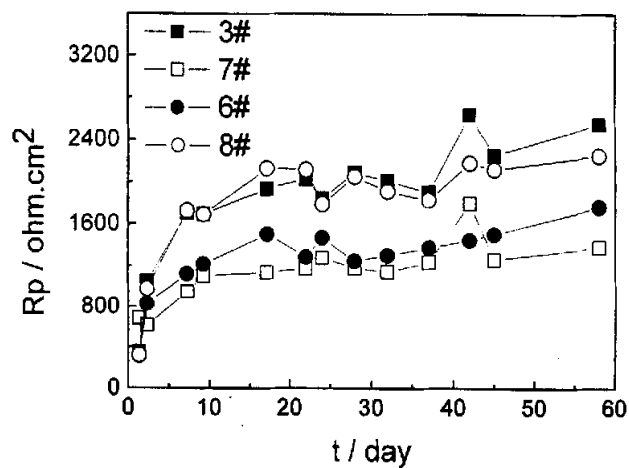


图 2-20 电极系统 B 测得试片极化阻力随时间的变化

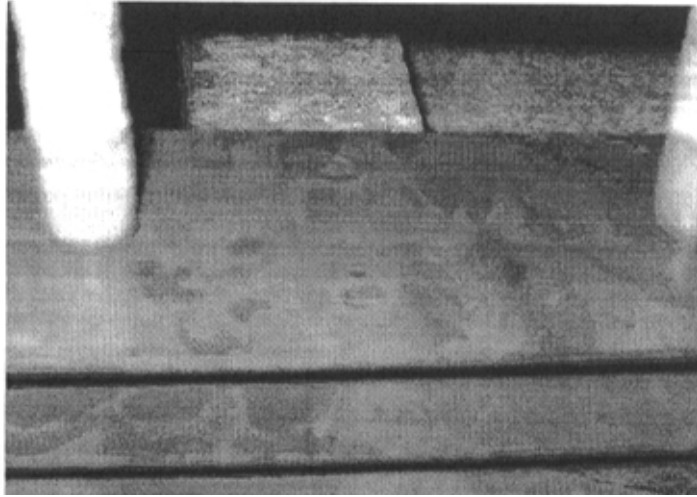


图 2-21 在海水中浸泡 3 天的试片



图 2-22 在海水中浸泡 10 天的试片

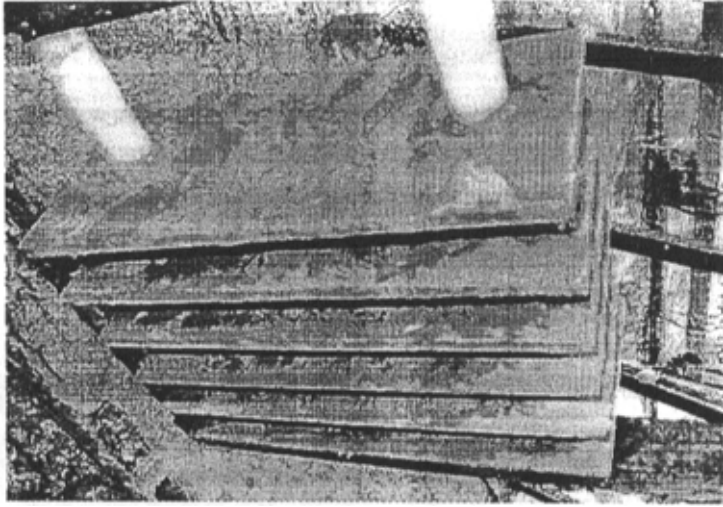


图 2-23 在海水中浸泡 23 天的试片

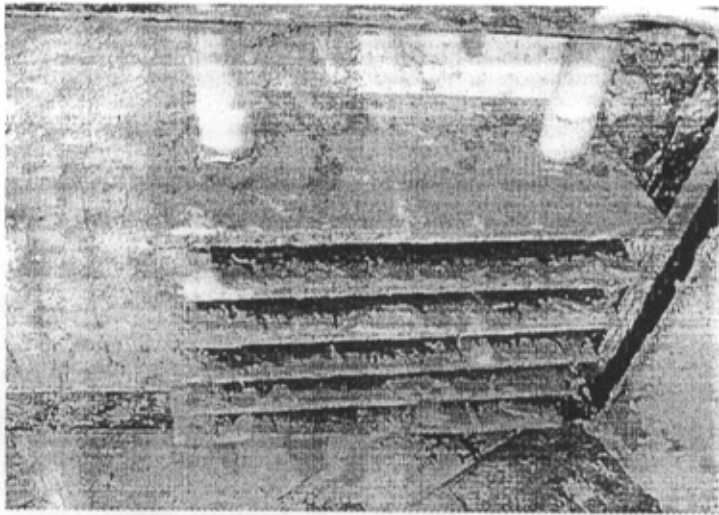


图 2-24 在海水中浸泡 59 天的试片

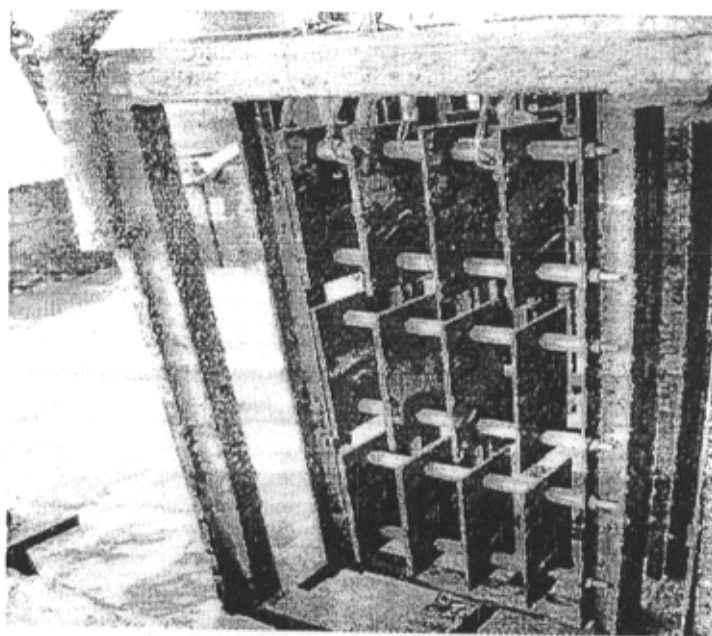


图 2-25 在海水中浸泡 59 天的电极系统 A 及试片

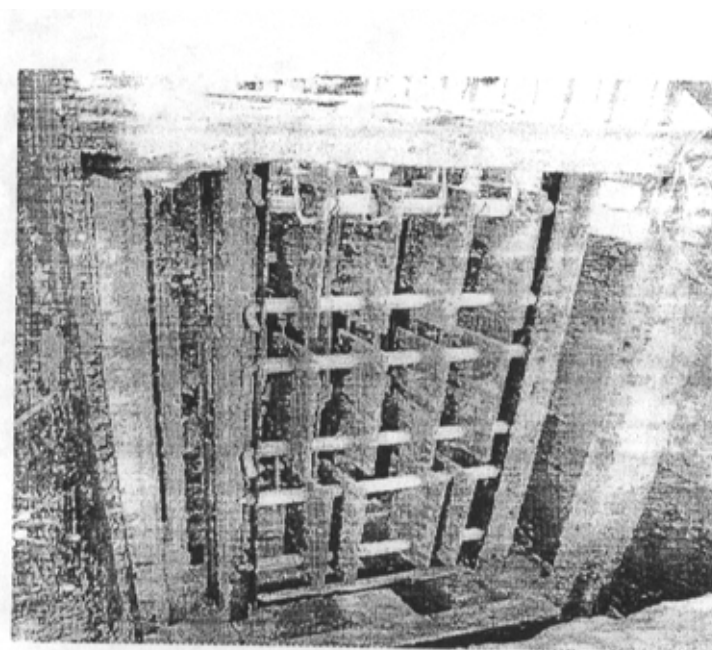


图 2-26 在海水中浸泡 59 天的电极系统 B 及试片

试片极化阻力随时间的变化见图 2-19 和图 2-20。从图上曲线的变化趋势可以看出，在浸泡初期极化阻力增加较快，随着浸泡时间的延长，极化阻力增大的速度变慢，但仍呈逐渐上升的趋势。图 2-21 是在海水中浸泡 3 天的试片，试片少部分表面有浮锈层。图 2-22 是在海水中浸泡 10 天的试片，锈层只是附着在试片的局部位置。图 2-23 是在海水中浸泡 23 天的试片，锈层较多。图 2-24 是在海水中浸泡 59 天的试片，锈层尚未布满试片表面。试片表面锈层的逐渐生成与沉积阻碍了海水中氧向试片表面的扩散，极化阻力随着锈层的缓慢生成而逐渐增大。检测结果很好地反映了试片早期腐蚀行为的变化。图 2-25 是在海水中浸泡 59 天的电极系统 A 及试片，图 2-26 在海水中浸泡 59 天的电极系统 B 及试片，试片局部位置仍可见基体金属。

2.4.4.2 试片的瞬时腐蚀速度

对试片的长期检测采用 ZF-3 恒电位仪，记录施加 $\pm 5\text{mV}$ 和 $\pm 10\text{mV}$ 极化时的响应电流值，极化时间为 15 秒。在此实验的基础上，可以通过 Barnartt 三点法计算腐蚀速度，其要点是测定极化曲线弱极化区上 ΔE 、 $2\Delta E$ 、 $-2\Delta E$ 三点以及对应的极化电流 $I_{\Delta E}$ 、 $I_{2\Delta E}$ 、 $I_{-2\Delta E}$ ，通过数学变换，可以计算出 i_{corr} 的数值。方法的原理是^[143]：

在腐蚀速度方程式 (2-1) 中，

$$I_{\Delta E} = i_{\text{corr}} \left[\exp \frac{2.303\Delta E}{ba} - \exp \frac{-2.303\Delta E}{bc} \right] \quad (2-1)$$

$$\text{令 } u = \exp \frac{2.303\Delta E}{ba} \quad (2-2)$$

$$v = \exp \frac{-2.303\Delta E}{bc} \quad (2-3)$$

$$\text{则 } ba = \frac{\Delta E}{\log u} \quad (2-4)$$

$$bc = \frac{\Delta E}{\log v} \quad (2-5)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{I_{\Delta E}}{u - v} \quad (2-6)$$

因此只要求出 u 和 v 的值, 就能计算出 ba 、 bc 和 i_{corr} 的数值。为了求得 u 和 v , 利用下述方法:

$$\text{令 } r_1 = -\frac{I_{2\Delta E}}{I_{-2\Delta E}}, \quad r_2 = \frac{I_{2\Delta E}}{I_{\Delta E}} \quad (2-7)$$

可以推导出 r_1 和 r_2 符合下列一元二次方程:

$$x^2 - r_2x + \sqrt{r_1} = 0 \quad (2-8)$$

此一元二次方程的两个根即为 u 和 v 。

$$x_1 = \frac{1}{2}(r_2 + \sqrt{r_2^2 - 4\sqrt{r_1}}) = u \quad (2-9)$$

$$x_2 = \frac{1}{2}(r_2 - \sqrt{r_2^2 - 4\sqrt{r_1}}) = v \quad (2-10)$$

所以只要测得极化电位为 5mV、10mV 和 -10mV 时相应的极化电流 I_5 、 I_{10} 和 I_{-10} , 计算 r_1 和 r_2 , 求出 u 和 v , 即可按(2-6)式计算出 i_{corr} 的数值, 结果见表 2-10。

表 2-10 Barnartt 三点法计算结果

试片	时间/天	E_c/mV	$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	流向与流速
3#	22	318	3.68	大风, 中小
3#	24	322	2.79	垂直, 大
6#	22	351	3.00	大风, 中小
6#	24	365	2.35	垂直, 大
7#	22	371	4.07	大风, 中小
7#	28	376	4.31	平行, 中小

注: 表中流向与流速列中, “垂直”指水流方向与试片表面垂直, “平行”指水流方向与试片表面平行, “大风”指风太大水流方向难以辨认。

2.4.5 试片的电化学阻抗谱特征

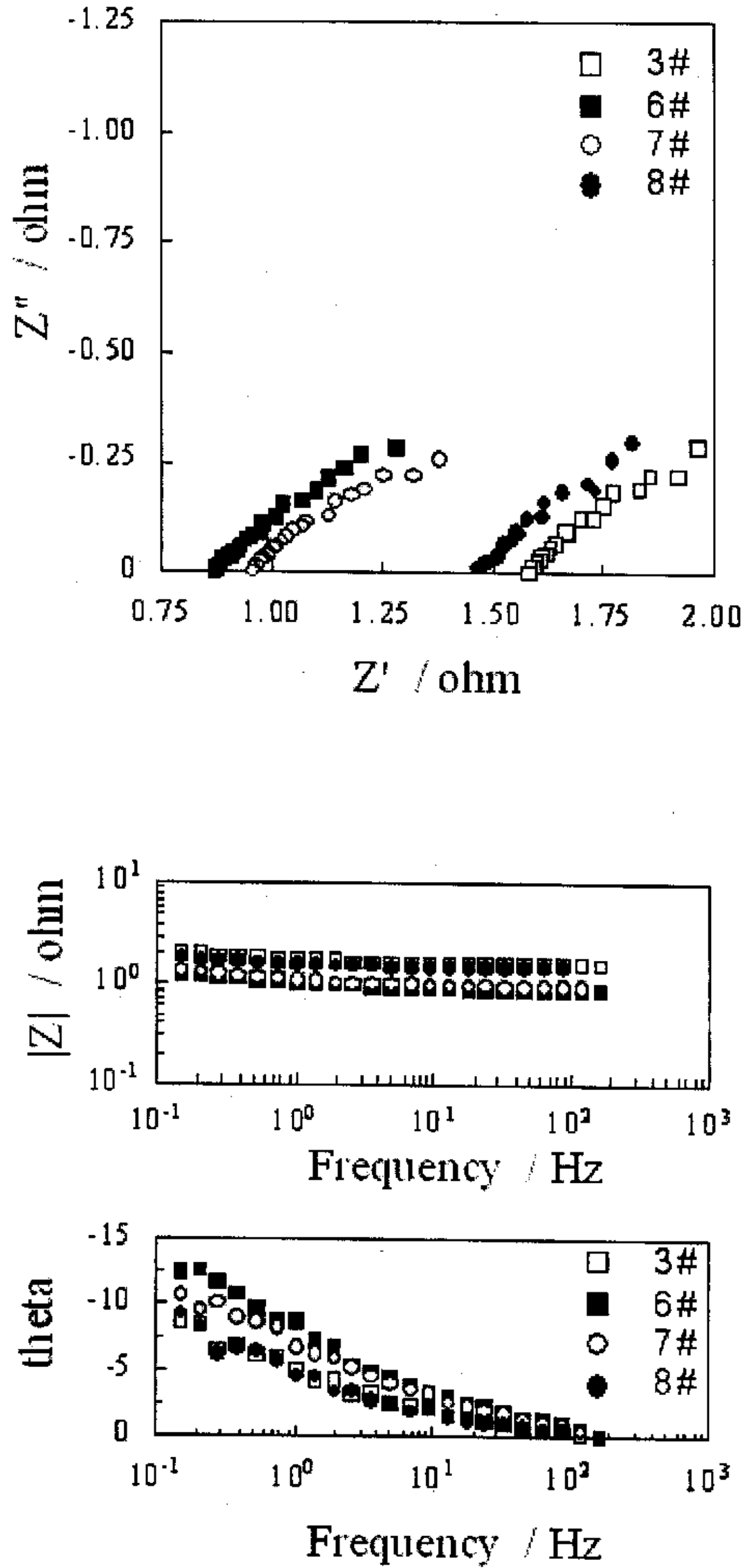


图 2-27 浸泡 2 小时后电极系统 A 所测试片的电化学阻抗谱

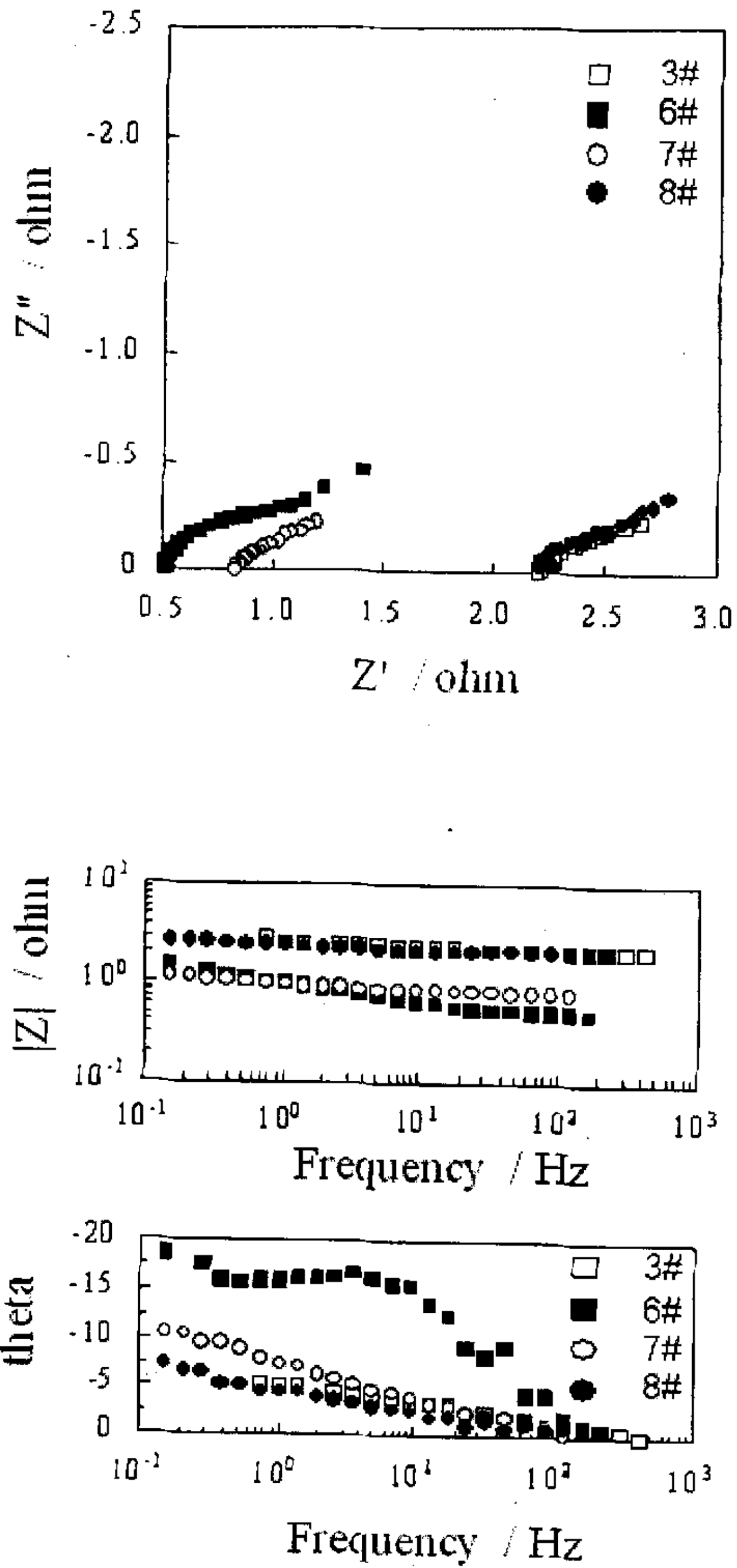


图 2-28 浸泡 32 小时后电极系统 B 所测试片的电化学阻抗谱

图 2-27 是浸泡 2 小时后电极系统 A 所测试片的电化学阻抗谱, 图 2-28 是浸泡 32 小时后电极系统 B 所测试片的电化学阻抗谱, 具有一个

时间常数且呈 Warburg 阻抗特征，电化学等效电路可由图 2-4 表示。依据图 2-4 所示的等效电路对图 2-27 和图 2-28 中的电化学阻抗谱进行解析，结果列于表 2-11 中。测试结果表明电化学阻抗谱可以用于实海金属试片腐蚀的检测。

表 2-11 电化学阻抗谱解析结果

电极系统	试片	时间/h	R_s/Ω	CPE $/S \cdot s^{-n}$	n	R_t/Ω	ChiSq
A	3#	2	1.57	1.43	0.52	1.73	3.47E-4
	6#	2	0.86	1.70	0.48	2.42	2.35E-4
	7#	2	0.94	1.48	0.53	1.28	4.26E-4
	8#	2	1.45	2.02	0.46	2.48	3.73E-4
B	3#	32	2.19	0.38	0.53	1.26	5.18E-4
	6#	32	0.45	0.50	0.49	1.77	4.61E-4
	7#	32	0.79	1.69	0.43	1.67	3.27E-4
	8#	32	2.15	1.02	0.43	2.28	4.13E-4

2.5 小结

1. 研制了全浸区金属试片现场腐蚀电化学检测系统，对青岛海域腐蚀 16 年后的试片在 3.5%NaCl 溶液中进行了模拟测试，电化学测试结果与青岛站试片暴露 1 年的腐蚀结果非常接近，表明测试数据与试片腐蚀失重数据之间具有一定的相关性，用此电极系统进行腐蚀检测是可行的。
2. 在天津大学敬业湖对商用碳钢和工业纯铝试片进行了长期检测试验，电化学测试计算的腐蚀速度与失重法计算的腐蚀速度接近，表明制作的电极系统能够对现场暴露试片进行电化学检测。
3. 在舟山海水腐蚀试验站，用制作的电极系统对全浸区四种低碳钢试片进行了电化学检测试验。检测结果很好地反映了试片早期腐蚀行为的变化。研究表明电化学阻抗谱可以用于实海金属试片腐蚀的检测。

第三章 服役黄铜管腐蚀检测系统的研制

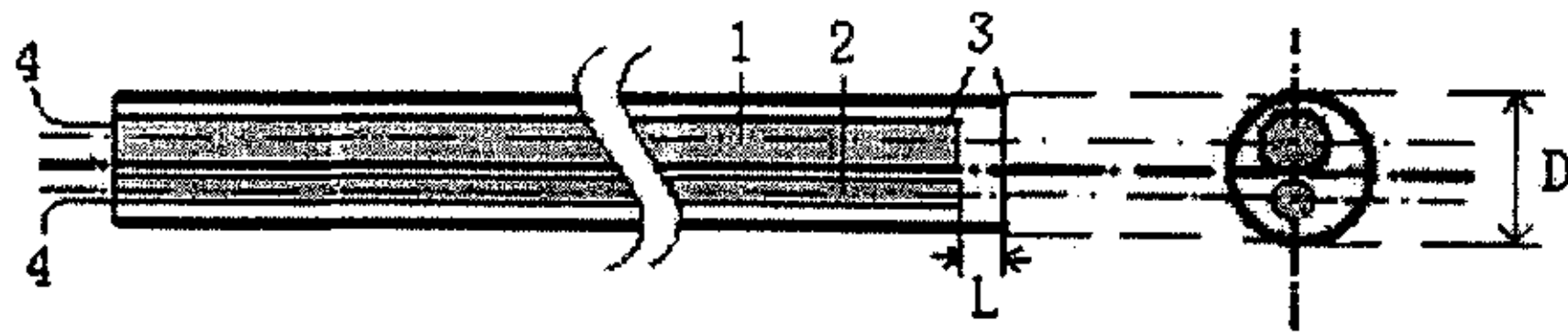
3.1 前言

在工厂企业中，黄铜管广泛用于换热器和凝汽器中，冷却水多采用江、河、湖水等淡水或海水。海水由于氯离子含量高而具有很强的腐蚀性，江、河、湖水等由于受到工业和生活污水的污染，也具有较强的腐蚀性。黄铜管的在淡水和海水中的耐蚀性虽然较强，但由于使用环境条件苛刻，如温度高，冷却水流速大，水中有时夹杂泥沙等，使黄铜管在使用过程中不可避免地要发生腐蚀。腐蚀严重时会导致铜管穿孔，大量冷却水进入锅炉和机组中，造成危害，甚至可造成炉管爆裂等重大事故，由此造成巨大的直接和间接经济损失。因此，有必要对换热器和凝汽器中的黄铜管进行原位连续检测，以便及时了解黄铜管的腐蚀状况，减少腐蚀造成的损失。工业上对冷却水系统中金属腐蚀的监测方法有：试片法、试验管法、线性极化法、电阻法、监测换热器法等。这些方法各有优缺点：试片法在工业冷却水系统的腐蚀监测中应用最广；线性极化法则是监测冷却水系统中腐蚀发生迅速变化的有效方法；而监测换热器法是冷却水系统特有的监测方法。这些方法都可以在一定程度上实现对冷却水系统金属腐蚀的监测，但它们都是间接地反映被监测金属的腐蚀状况。随着生产的发展，越来越需要一种能直接反映被监测金属腐蚀状况的方法。本文研制了可以对黄铜管进行原位检测的电极系统。电极系统具有特殊的结构，直径很小，测试时不会妨碍管内介质的流动，并能够根据需要改变它的长度，以便于深入黄铜管的内部进行测试。

3.2 电极系统的结构

要对黄铜管内表面的腐蚀进行检测，就需要能够深入黄铜管内并且不会妨碍凝汽器正常工作的传感系统，这就要求传感系统具有特殊的结构。第一，传感系统要有一定的长度，能够深入黄铜管内部进行测试；第二，传感系统的直径应该足够小，不妨碍管内介质的流动，也不妨碍对黄铜管内壁清洗时橡胶球的通过。按照上述要求设计的电

极系统结构如图 3-1 所示。用直径为 0.30mm 的银丝制得的 Ag/AgCl 丝做参比电极，直径为 0.18mm 的铂铱合金丝作辅助电极，铂铱合金丝外套以很细的特制 EVA（乙烯与醋酸乙烯共聚物）管使之与 Ag/AgCl 参比电极绝缘，再共同套入一根 EVA 管中。Ag/AgCl 参比电极和铂铱合金丝分别焊接细的铜导线，导线裸露处用环氧树脂封涂，根据实际测量需要，可以通过改变焊接导线的长度来改变传感系统的长度，完全满足测试黄铜管传感系统结构上的特殊要求。



1—Ag/AgCl 参比电极，2—Pt/Ir 合金辅助电极，3—EVA 管，4—导线，
D—外层 EVA 管直径（1mm），L—辅助电极与 EVA 管顶端距离

图 3-1 黄铜管腐蚀检测电极系统结构图

工业冷却水一般直接采用江、河、湖水等淡水或海水，大多数条件下都或多或少含有一定量的氯离子，使 Ag/AgCl 电极在溶液中的电位比较稳定。并且 Ag/AgCl 直接浸入介质中作为参比电极，一方面可避免液接电势，另一方面可以不使用盐桥，减小了电极内阻，降低了对测试仪器输入阻抗的要求。因此电极系统采用 Ag/AgCl 电极作为参比电极，Ag/AgCl 电极在实验室中可以通过电解法来制作。将直径为 0.2mm 的银丝除油除脂，用蒸馏水冲洗干净，在 0.1mol/LHCl 溶液中通以 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 的阳极电流，电解 30 分钟，将得到的 Ag/AgCl 丝浸入 0.05mol/LHCl 溶液中进行老化，一天后取出并用蒸馏水冲洗干净，即可用作参比电极。为检验制得 Ag/AgCl 电极电位是否稳定，在 3.5%NaCl 溶液中，用 ZF-10 型数据采集存贮器采集两支 Ag/AgCl 电极的电位差，ZF-10 型数据采集存贮器的电位分辨率为 1mV，采样间隔设置为 1 分钟。图 3-2 是两支 Ag/AgCl 电极的电位—时间关系图，制得的 Ag/AgCl 电极在浸入介质中经一段时间后电位非常稳定，两支 Ag/AgCl 电极的电位差不超过 1mV，满足作为参比电极的要求。

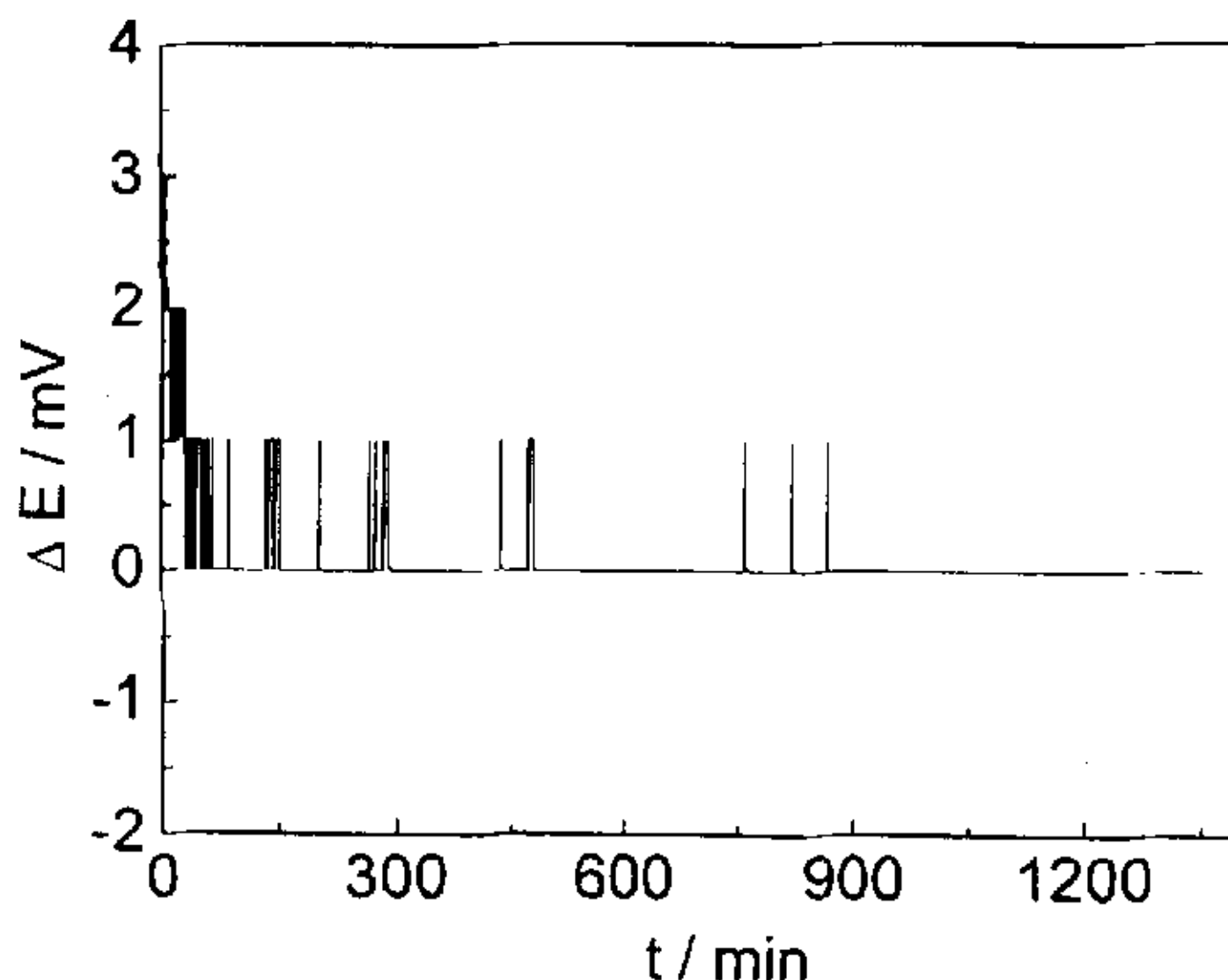


图 3-2 两支 Ag/AgCl 电极的电位—时间关系图

3.3 电极系统有效测试面积的确定

电极系统以整根黄铜管为测试对象,工作电极面积与辅助电极面积相比,几乎为无穷大。进行电化学测试时电流只能分布在电极系统附近铜管表面一定面积范围内,超过这一范围,电流将变得十分微弱,我们将这个面积范围称为有效测试面积。为了确定有效测试面积,采用逐次加液法进行实验,铜管由国家电力公司热工研究院化学工程技术中心提供。取 80cm 长的 HSn70-1 铜管,逐次向铜管中加入海水,每次加入 5ml,以铜管内表面浸入溶液的部分为工作电极。采用恒电位方波法测量不同加液量时的极化电阻,测试系统由 ZF-3 恒电位仪、ZF-4B 快波形发生器和 ZF-10 数据采集器组成,施加方波的周期为 8 秒,幅值为 10mV。图 3-3 是 HSn70-1 铜管极化电阻随工作电极面积的变化,随着工作电极面积的增大,极化电阻迅速减小,当工作电极面积大于 200cm^2 时,极化电阻变化很小,此面积即为电极系统的有效测试面积。

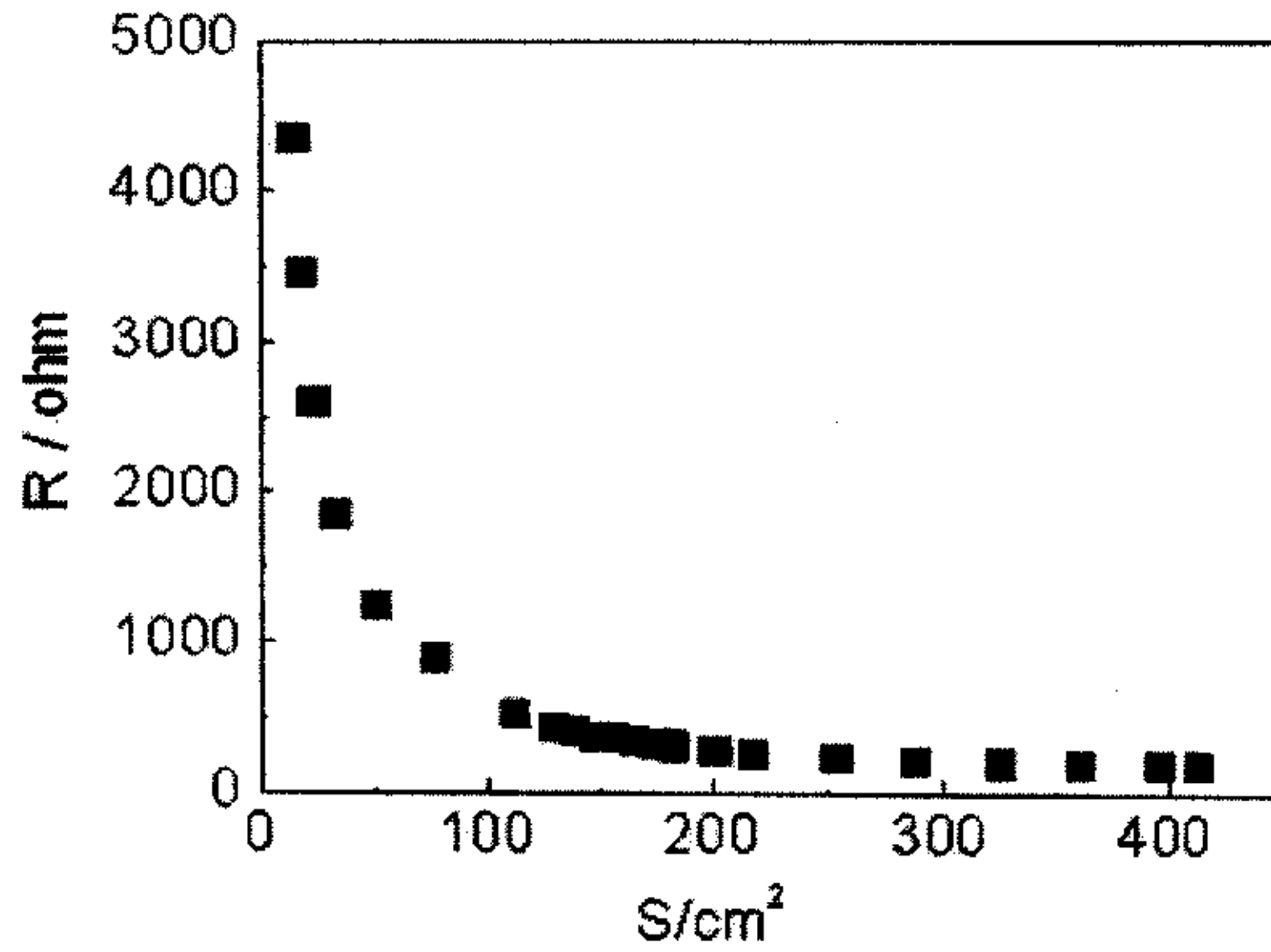
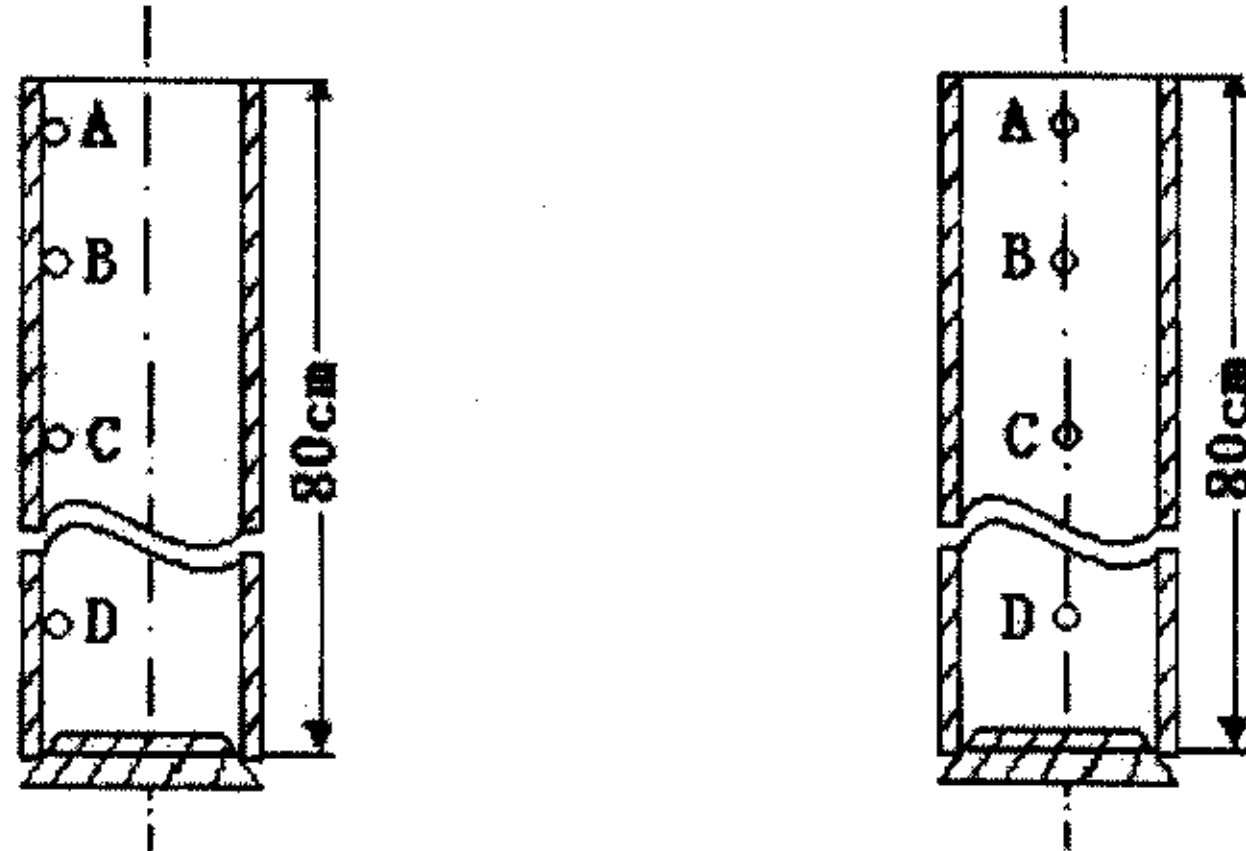


图 3-3 HSn70-1 铜管极化电阻随工作电极面积的变化

3.4 电极系统在铜管中不同位置对有效测试面积的影响

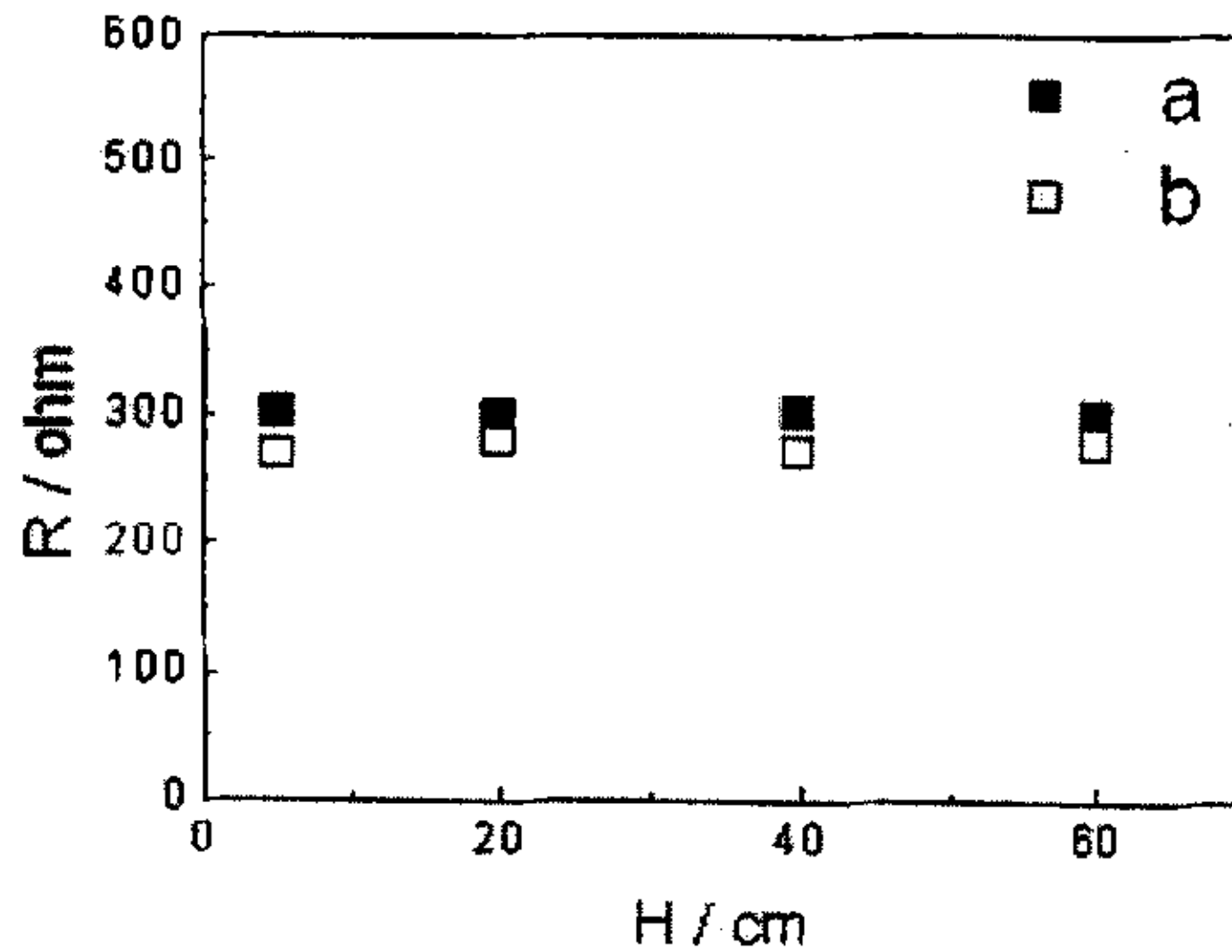


(a) 紧贴管壁, (b) 位于管中心

图 3-4 电极系统位于不同深度时的位置示意图

在进行现场测试时，电极系统在水流的作用下不会固定在一个位置不动。电极系统在铜管中位置的改变是否会造成有效测试面积的变化，对现场测试十分重要。因此，为了确定电极系统在铜管中位置的改变对有效测试面积的影响，测试了电极系统位于铜管中不同位置时的极化阻力。如图 3-4 所示，电极系统在铜管中从上向下依次位于

A(5cm)、B(20cm)、C(40cm)、D(60cm)处。极化阻力随电极系统位置的变化如图 3-5 所示, 电极系统在铜管中不同位置测得的极化阻力变化很小, 说明电极系统在铜管中的位置变化对有效测试面积影响不大。



a-电极系统紧贴管壁,b-电极系统位于管中心

图 3-5 传感系统在铜管中不同位置对极化阻力的影响

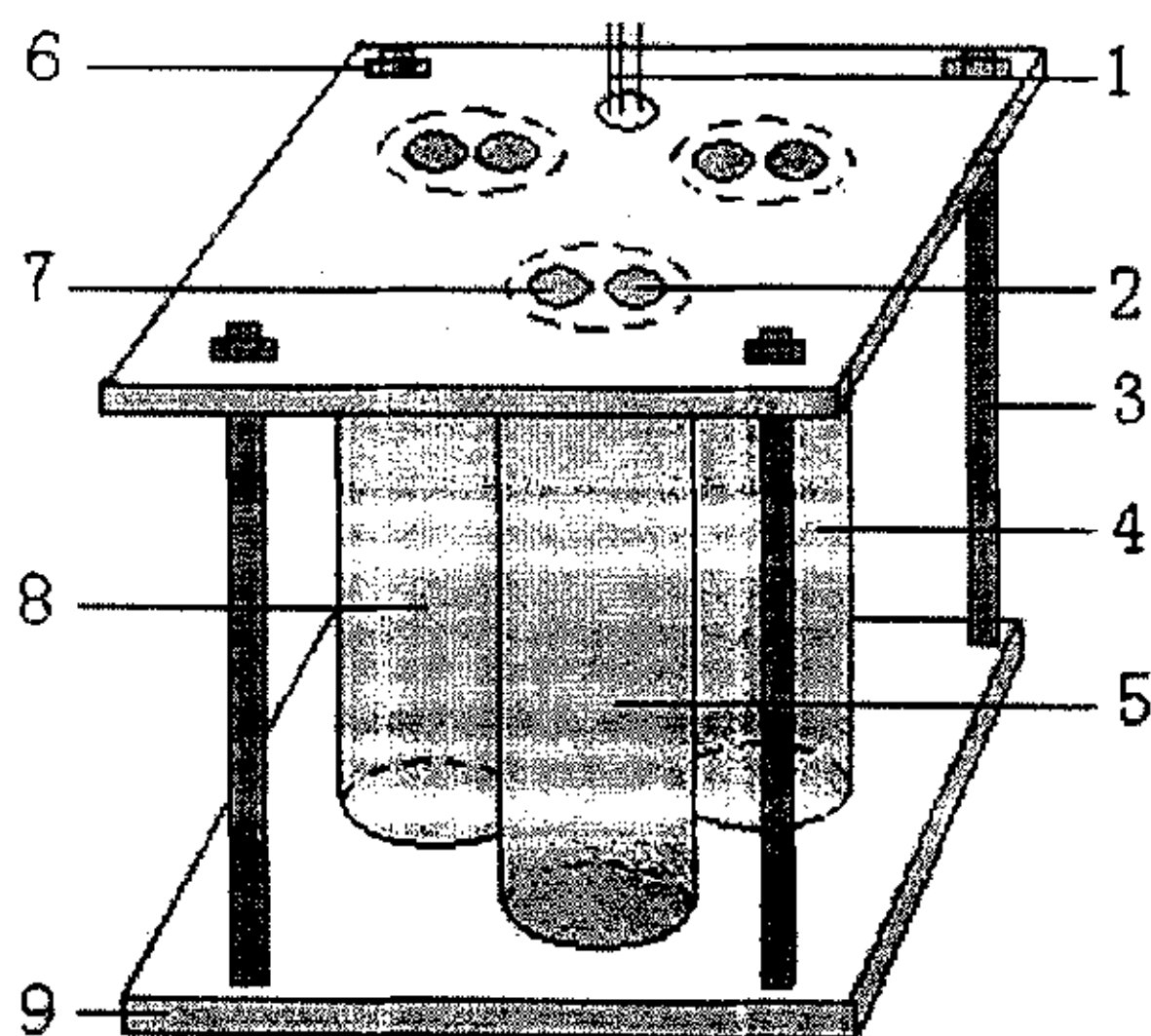
3.5 黄铜管耐蚀性及腐蚀状态检测

为了检验电极系统能否检测出不同材料耐蚀性的差别以及同种材料的不同腐蚀状态, 选用不同材料及同种材料已在凝汽器上使用过和未在凝汽器上使用过的黄铜管制作电解池, 使实验室中的测试更接近黄铜管的实际使用情况。

3.5.1 电解池的制作

采用电厂凝汽器上使用过的 HSn70-1 铜管、未使用过的 HSn70-1 铜管和未使用过的 HAl77-2 铜管来制作电解池, 铜管的主要成分见表 3-1。以电解池内表面作为工作电极进行测试, 铜管编号及表面状态见表 3-2。铜管内径 2.30cm, 高 7.25cm, 工作电极面积 53.0cm², 1#为已在凝汽器上使用过的 HSn70-1 铜管, 2#为未使用过的 HSn70-1 铜管, 3#为未使用过的 HAl77-2 铜管。电解池结构如图 3-6 所示, 铜管由四根螺栓固定于两片硬质塑料板之间, 上部的塑料板上留有加液孔和电

极系统插孔，黄铜管和塑料板之间由垫圈密封，防止漏液。电解池底部采用透明塑料板，以便于观察黄铜管内表面的腐蚀情况。



1—导线，2—加液孔，3—螺栓，4—1#铜管，5—2#铜管，
6—螺母，7—电极系统插孔，8—3#铜管，9—塑料板

图 3-6 模拟电解池结构示意图

表 3-1 铜管的主要成分及质量百分含量，杂质 0.3，Zn 余量

牌号	Cu	Sn	Al	As	Fe	Pb	Sb	Bi	P
HSn70-1	70.0	1.0		0.05	0.10	0.05	0.005	0.002	0.01
HAl77-2	77.0		2.0	0.05	0.06	0.05	0.05	0.002	0.02

表 3-2 铜管编号及表面状态

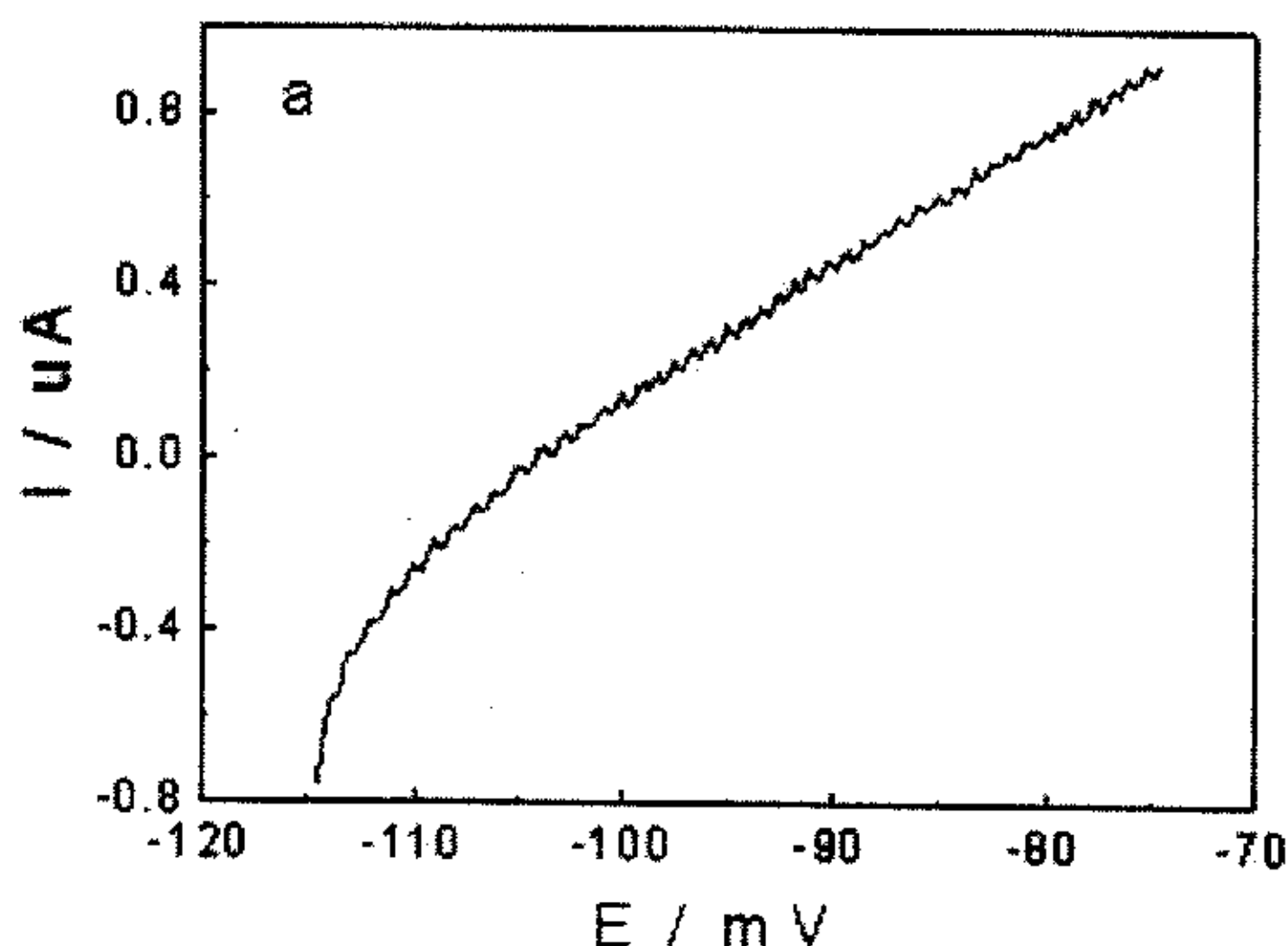
铜管 编号	铜管 材料	表面状态	工作电极 面积/cm ²
1#	HSn70-1	在电厂凝汽器上使用过	53.0
2#	HSn70-1	未使用过	53.0
3#	HAl77-2	未使用过	53.0

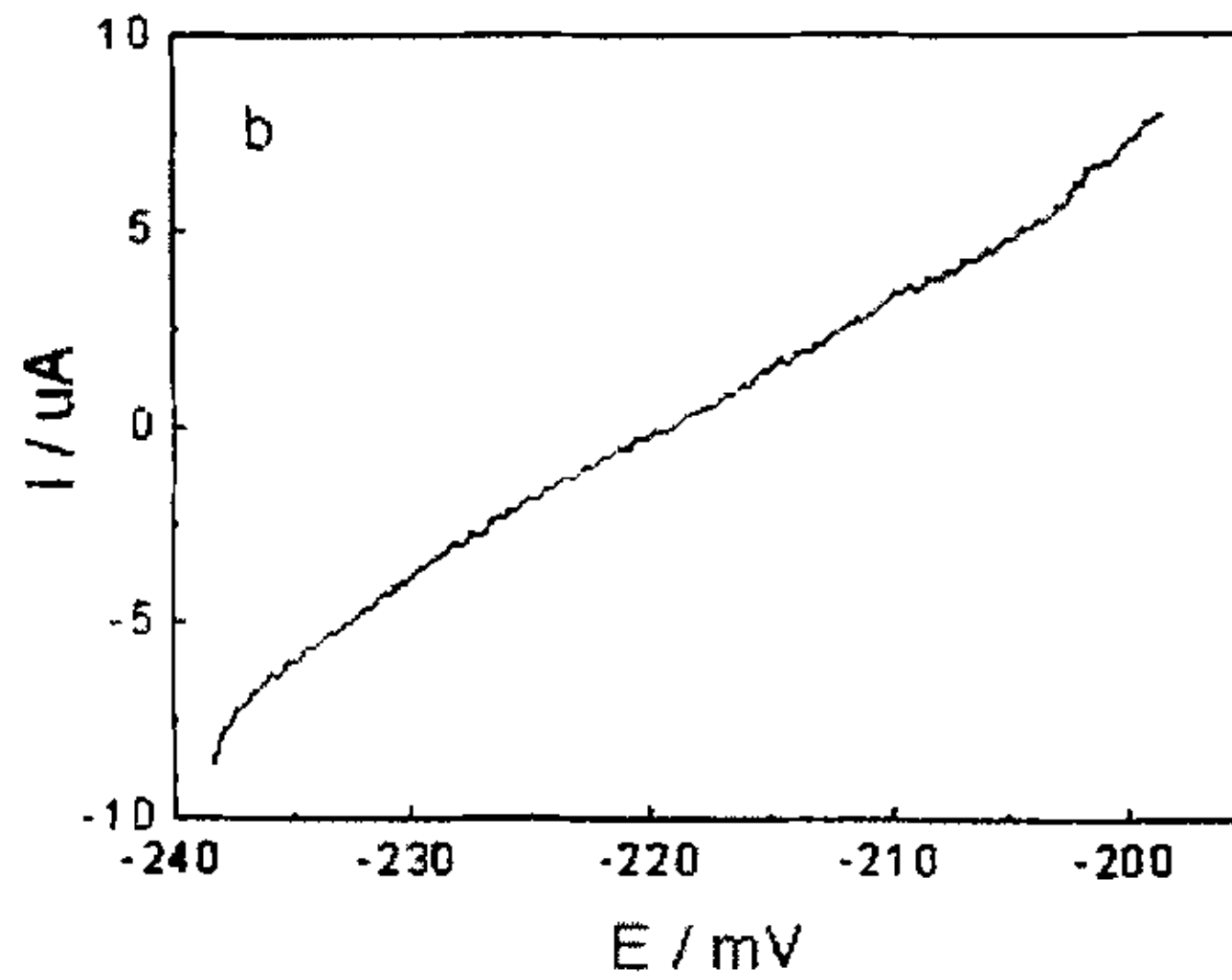
3.5.2 不同表面状态的极化阻力

采用恒电位方波 (SW) 和动电位扫描法测试了 1#、2# 和 3# 铜管在自来水和 3.5% NaCl 溶液中的极化阻力, 动电位扫描范围 $-20\text{mV} \sim 20\text{mV}$, 扫描速度 $10\text{mV}/\text{min}$ 。图 3-7 是 HA177-2 铜管的动电位扫描响应曲线, 对动电位扫描响应曲线进行拟合, 可以得到塔菲尔常数 b_a 、 b_c 、腐蚀电流密度 i_{corr} 等参数, 并通过 Stern-Geary 方程式 (3-1) 计算极化阻力 R_p , 结果见表 3-3。

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 \times (b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{\text{corr}}} \quad (3-1)$$

动电位扫描与恒电位方波 (SW) 测试结果比较接近。在自来水和 3.5% NaCl 溶液中, HA177-2 铜管的极化阻力都比 HSn70-1 铜管大, 表明 HA177-2 铜管耐蚀性优于 HSn70-1 铜管。1#铜管的极化阻力比 2#铜管大, 是由于 1#铜管在凝汽器上使用过, 表面被腐蚀产物所覆盖, 在一定程度上起到了保护作用, 2#铜管未在凝汽器上使用过, 表面光洁, 直接与溶液接触, 所以极化阻力比 1#铜管低。测试结果表明研制的传感系统能够检测出不同材料的耐蚀性差别以及同种材料的不同腐蚀状况。





a 自来水中 b 3.5%NaCl 溶液中

图 3-7 HAl77-2 铜管动电位扫描响应曲线

表 3-3 动电位扫描测试拟合及恒电位方波 (SW) 测试结果

铜管	介质	ba/ mV	bc/ mV	$i_{corr}/$ μA	$R_p/$ $k\Omega \cdot cm^2$	R_p (SW) $/k\Omega \cdot cm^2$
1#	自来水	40.7	30.5	0.55	731.4	620.1
2#	自来水	35.5	24.8	0.53	636.0	577.7
3#	自来水	61.4	24.9	0.31	1314.4	1452.2
1#	3.5%NaCl	31.0	18.9	11.5	23.32	24.91
2#	3.5%NaCl	29.9	18.1	13.9	18.55	15.37
3#	3.5%NaCl	44.8	39.3	3.0	164.3	185.5

3.5.3 电化学阻抗谱特征

采用 PRINCETON 应用研究公司的 PARSTAT2263 电化学系统和 Powersuite 控制软件测定黄铜管在腐蚀电位 E_{corr} 下的电化学阻抗谱。施加的正弦电位幅值为 5mV，频率扫描范围 20kHz-20mHz，对数扫频，共测定 40 个频率。

图 3-8 是铜管在自来水中电化学阻抗谱，图-9 是铜管在 3.5%NaCl 溶液中电化学阻抗谱，只有一个时间常数，等效电路可由图 3-10 描述。 R_s 是溶液电阻， Q 是常相位角元件， R_t 是电化学反应电阻。依据图 3-10

所示的等效电路对图 3-8 和图 3-9 的电化学阻抗谱解析, 结果列于表 3-4 中。HA177-2 铜管的阻抗模值明显高于 HSn70-1 铜管, 并且已腐蚀的 1#HSn70-1 铜管的阻抗模值要比未腐蚀的 2#HSn70-1 铜管的阻抗模值大, 这与动电位扫描和恒电位方波测试的结果一致。

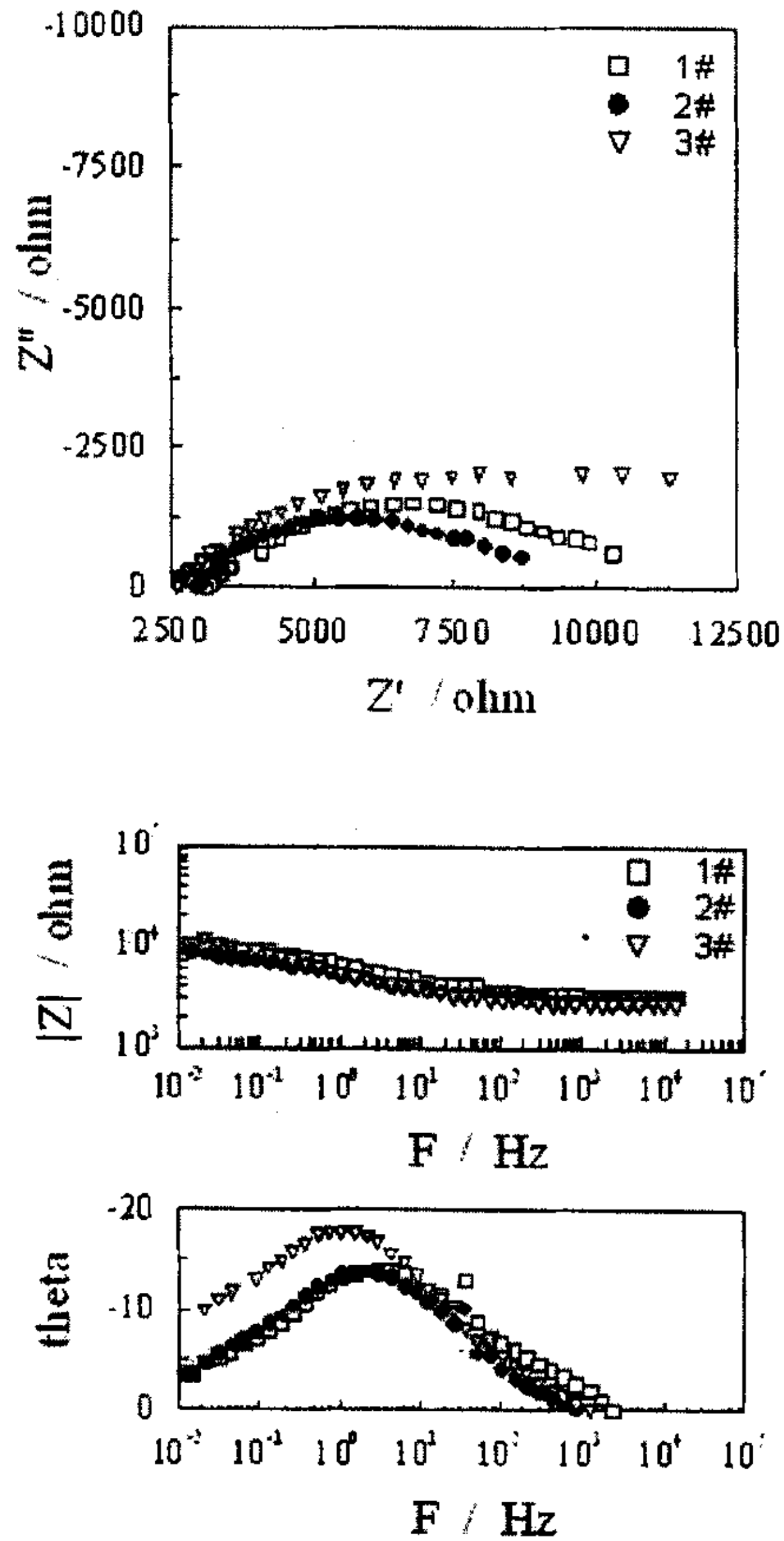


图 3-8 铜管在自来水中电化学阻抗谱

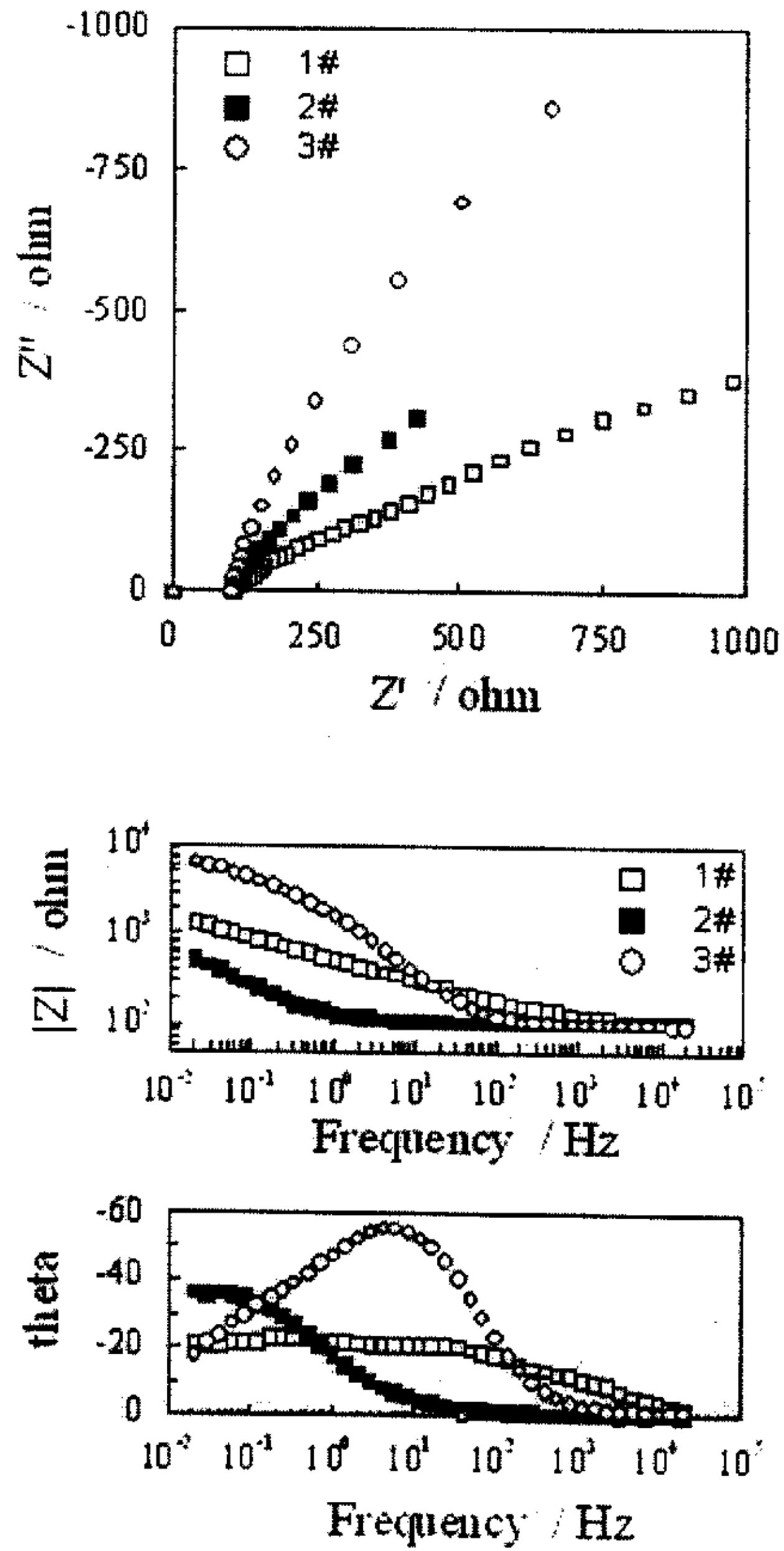


图 3-9 铜管在 3.5%NaCl 溶液中电化学阻抗谱

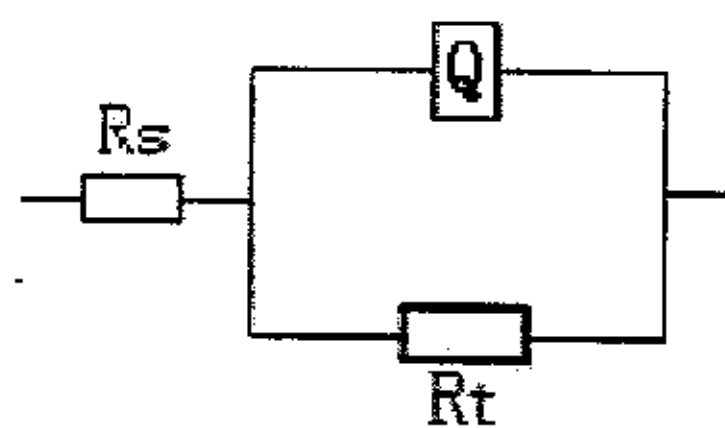


图 3-10 电化学等效电路

表 3-4 电化学阻抗谱解析结果

溶液	铜管	R_s/Ω	$CPE/S \cdot s^{-n}$	n	R_t/Ω	$R_p/k\Omega \cdot cm^2$
自来水	1#	3009	$6.76E-5$	0.46	11056	585.9
	2#	2813	$9.68E-5$	0.50	9352	495.6
	3#	2495	$1.02E-4$	0.48	23440	1242.3
3.5% NaCl 溶液	1#	97	$1.27E-3$	0.37	1267	67.1
	2#	101	$6.62E-3$	0.65	767	40.7
	3#	97	$1.58E-4$	0.73	3779	200.3

3.6 不同溶液中黄铜电极长期浸泡的检测

为了检验电极系统能否进行长期检测,用制作的电极系统对浸泡在不同溶液中的黄铜电极进行了长期连续测试。分别取面积为 $1cm^2$ 的 HSn70-1 电极和 HA177-2 电极,用环氧树脂封涂,水砂纸逐级打磨致 600#,分别浸泡在 3.5%NaCl 溶液、7.0%NaCl 溶液和取自模拟循环冷却系统中的浓缩海水(浓缩比为 2.0-2.2,添加缓蚀剂)中,测试电极的电化学阻抗谱随时间的变化。

图 3-11 是 3.5%NaCl 溶液中 HSn70-1 电极的电化学阻抗谱,只有一个时间常数,电化学等效电路可由图 3-10 描述。图 3-12 是 3.5%NaCl 溶液中 HA177-2 电极的电化学阻抗谱,具有一个时间常数,第 8 天后的阻抗谱呈 Warburg 阻抗特征,电化学等效电路可由图 3-13 描述。对图 3-11 和图 3-12 的电化学阻抗谱解析,结果列于表 3-5 中。随着浸泡时间的延长,阻抗模值逐渐变大,表明电极表面形成的腐蚀产物能够阻碍溶液中氧向电极表面扩散。HA177-2 电极的阻抗模值远大于 HSn70-1 电极,表明在 3.5%NaCl 溶液中 HA177-2 黄铜的耐蚀性明显优于 HSn70-1 黄铜。

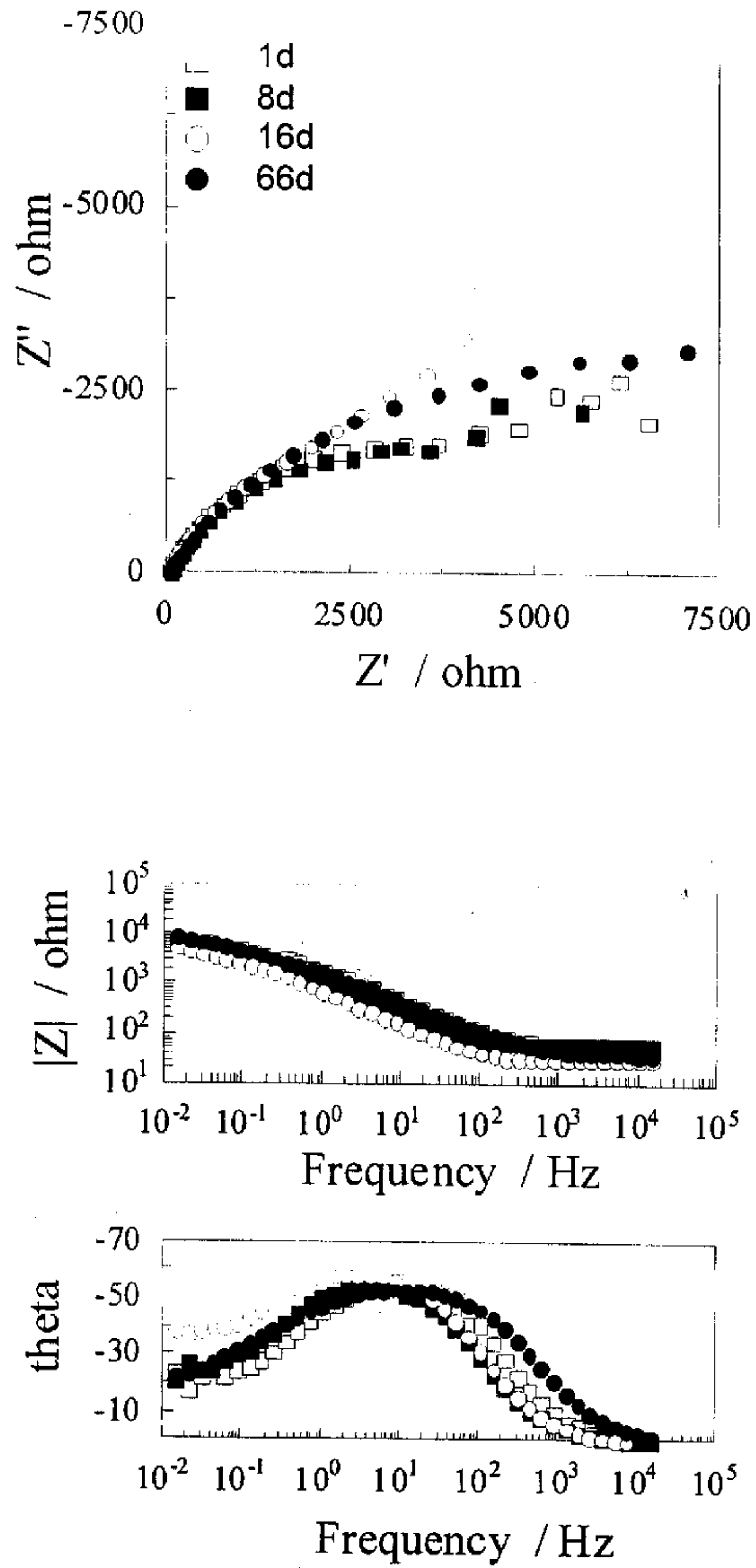


图 3-11 3.5%NaCl 溶液中 HSn70-1 电极的电化学阻抗谱

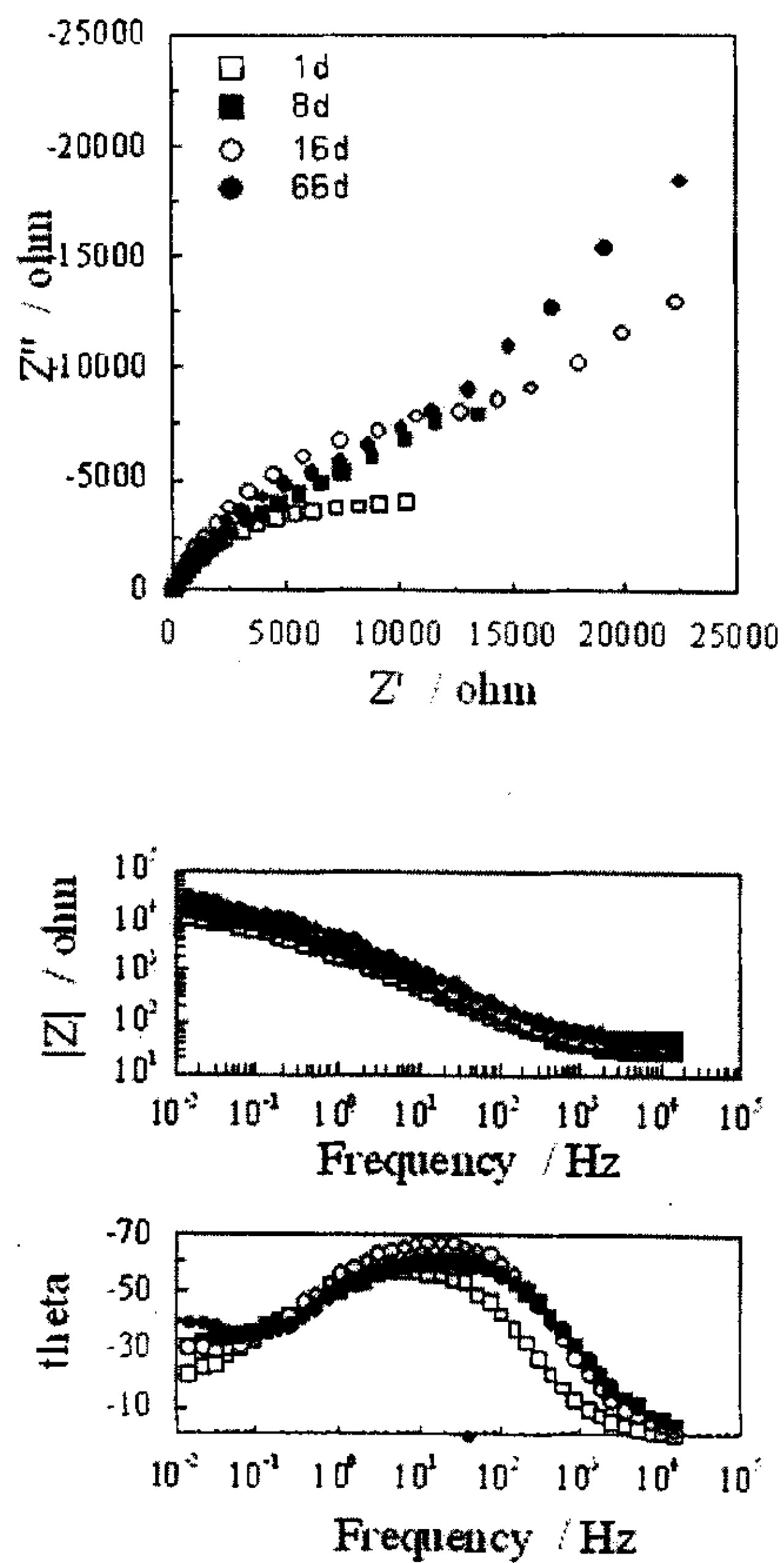


图 3-12 3.5% NaCl 溶液中 HA177-2 电极的电化学阻抗谱

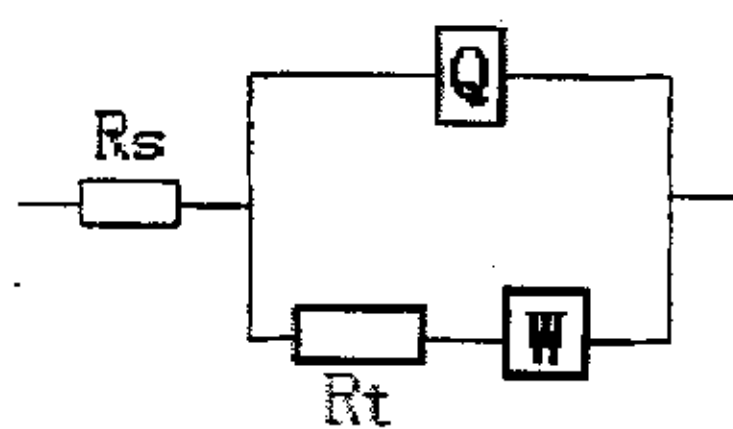


图 3-13 电化学等效电路

表 3-5 3.5%NaCl 中黄铜电极的电化学阻抗谱解析结果

电极	时间/天	R_s/Ω	$CPE/S \cdot s^{-n}$	n	R_t/Ω	ChiSq
HSn70-1	1	56.12	1.16E-4	0.73	5561	7.32E-4
	8	54.78	2.37E-4	0.70	6043	6.43E-4
	16	27.30	4.12E-4	0.71	7161	4.26E-4
	66	34.50	1.65E-4	0.65	9756	5.17E-4
HA177-2	1	48.27	1.35E-4	0.70	12110	8.56E-4
	8	22.86	1.06E-4	0.68	18550	3.41E-4
	16	35.02	5.14E-5	0.76	26310	6.25E-4
	66	39.60	5.81E-5	0.68	33690	5.67E-4

图 3-14 是 7.0%NaCl 溶液中 HSn70-1 电极的电化学阻抗谱,图 3-15 是 7.0%NaCl 溶液中 HA177-2 电极的电化学阻抗谱, 只有一个时间常数。电化学等效电路可由图 3-10 描述, 依据图 3-10 所示的等效电路对图 3-14 和图 3-15 的电化学阻抗谱解析, 结果列于表 3-6 中。随着浸泡时间的延长, HSn70-1 电极的阻抗模值增大速度较快, 由于 Cl^- 离子浓度增大, 腐蚀产物很快在电极表面堆积, 阻碍了溶液中氧向电极表面扩散, 从而降低了腐蚀速度。

表 3-6 7.0%NaCl 中黄铜电极的电化学阻抗谱解析结果

电极	时间/天	R_s/Ω	$CPE/S \cdot s^{-n}$	n	R_t/Ω	ChiSq
HSn70-1	1	23.1	7.20 E-5	0.75	4326	5.31E-4
	8	16.56	4.56 E-5	0.82	9004	4.56E-4
	16	15.28	6.53 E-5	0.77	34710	5.48E-4
	66	22.23	4.59 E-5	0.90	63260	6.32E-4
HA177-2	1	23.36	6.16 E-5	0.76	44290	4.81E-4
	8	11.39	9.02 E-5	0.73	47890	7.64E-4
	16	16.53	9.44 E-5	0.73	49460	6.32E-4
	66	21.63	3.97	0.74	55150	4.17E-4

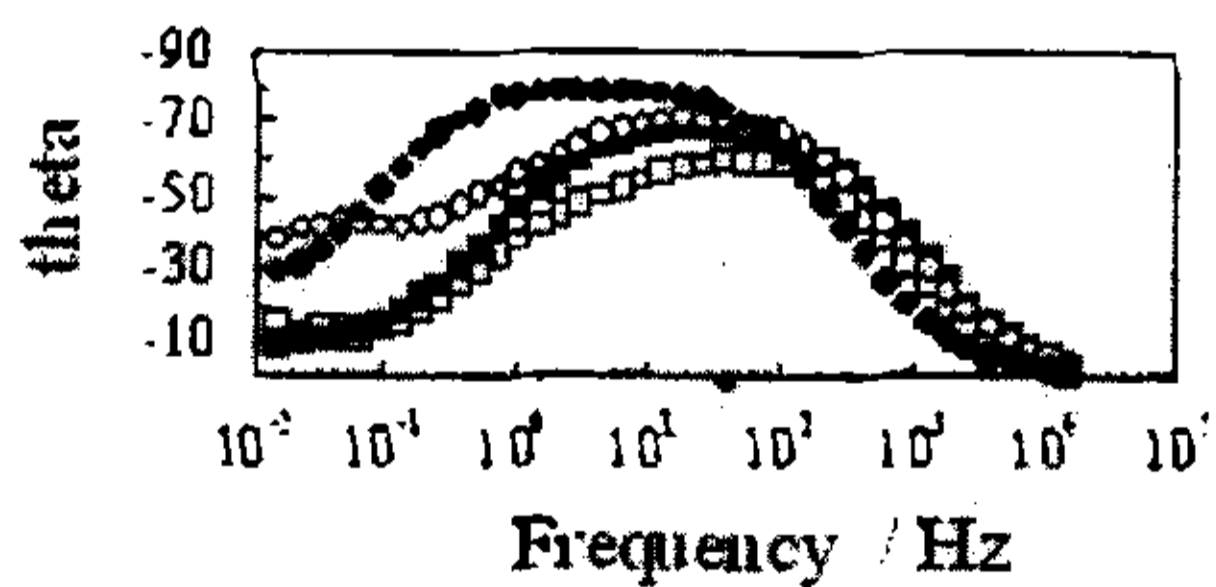
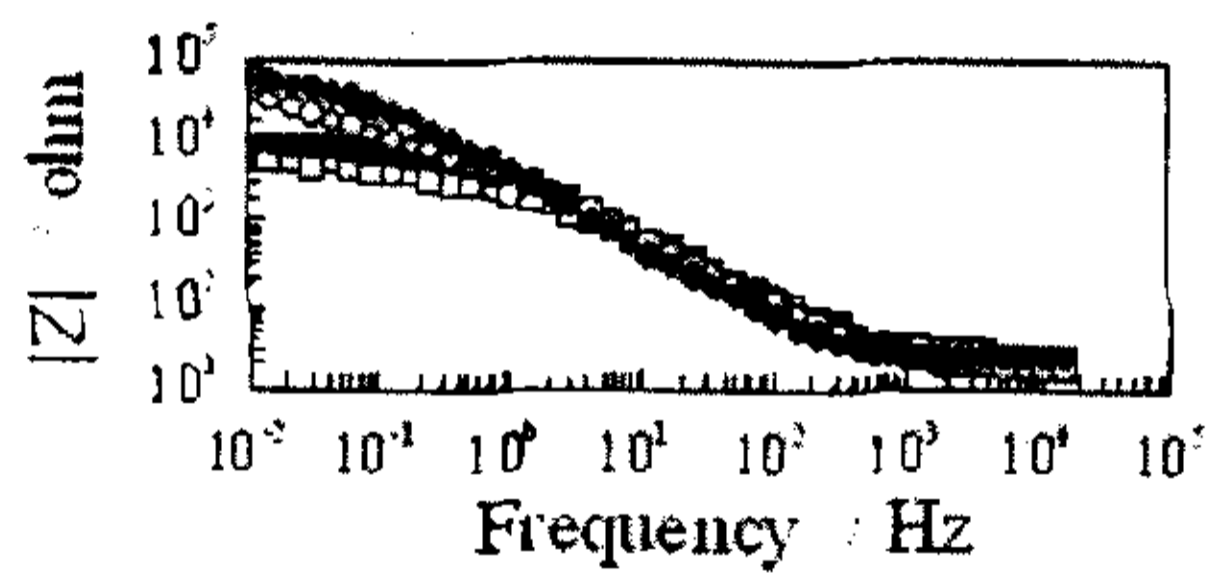
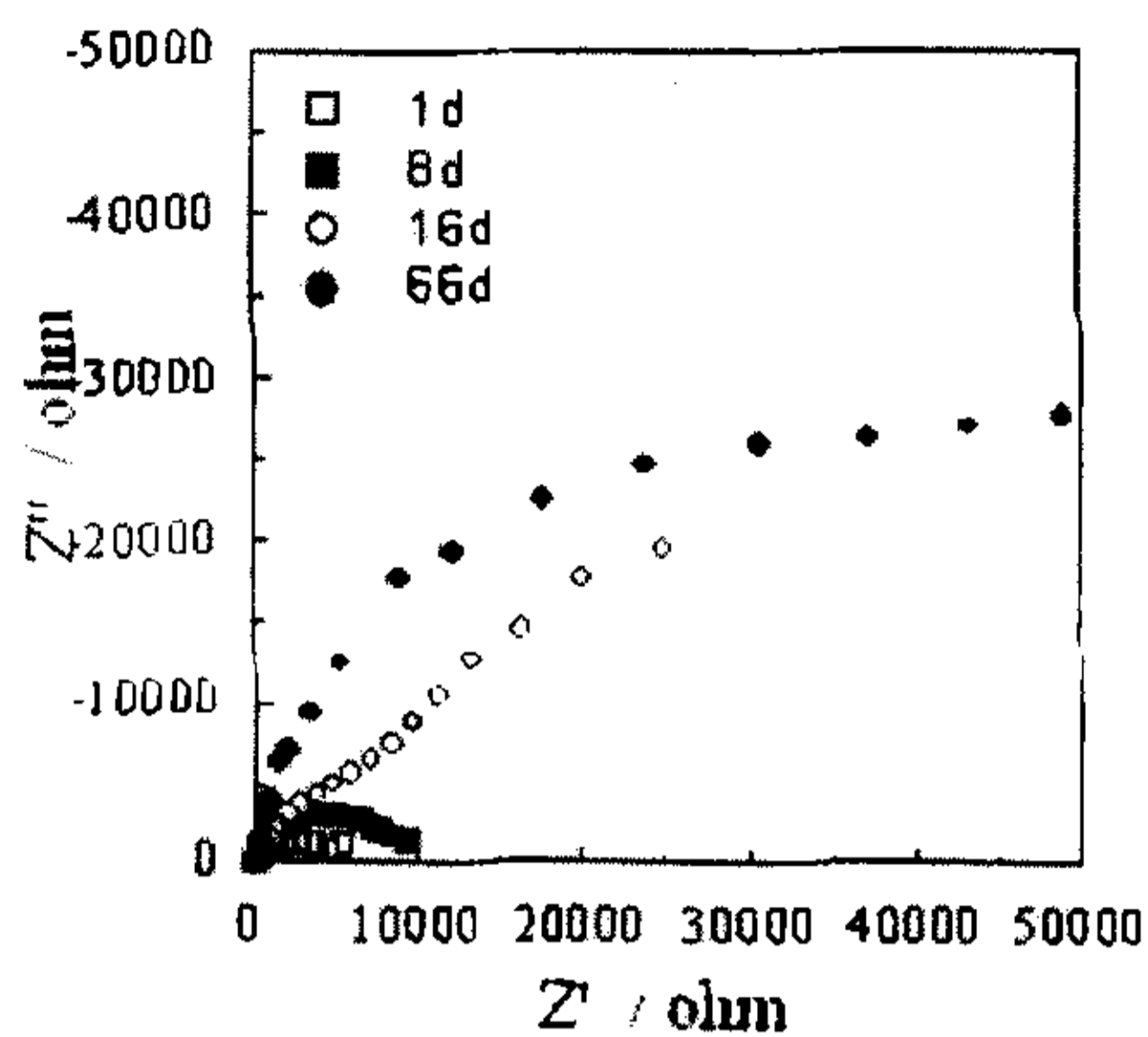


图 3-14 7.0% NaCl 溶液中 HSn70-1 电极的电化学阻抗谱

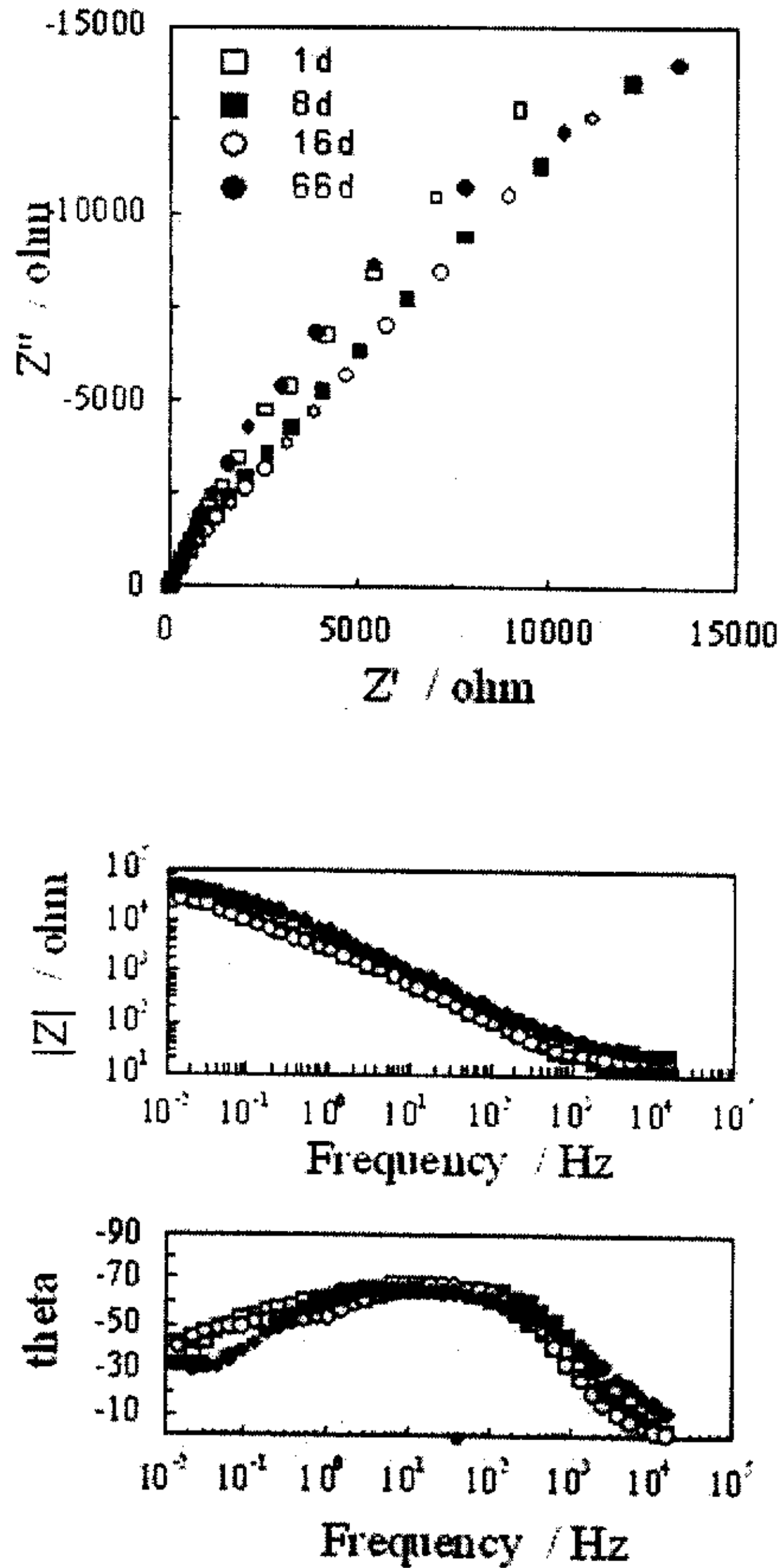


图 3-15 7.0%NaCl 溶液中 HA177-2 电极的电化学阻抗谱

图 3-16 是浓缩海水中 HSn70-1 电极的电化学阻抗谱，第一天的阻抗模值较小，呈现一个时间常数，电化学等效电路可由图 3-10 描述。第 8 天以后的阻抗模值明显增大并呈现两个时间常数，表明缓蚀剂在电极表面形成了保护膜，电化学等效电路可由图 3-17 描述。依据等效电路对图 3-16 的电化学阻抗谱解析，结果列于表 3-7 中。

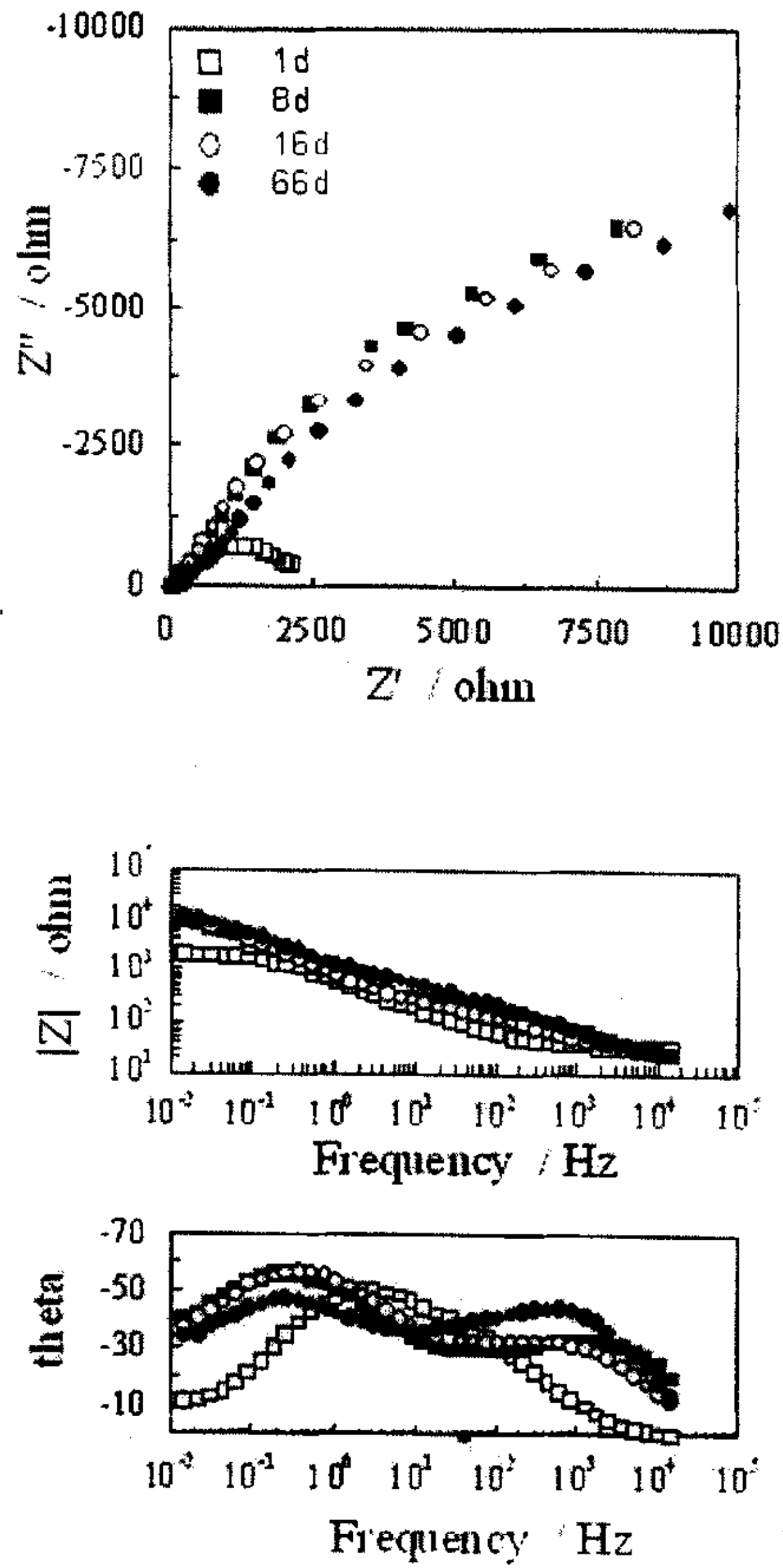


图 3-16 浓缩海水中 HSn70-1 电极的电化学阻抗谱

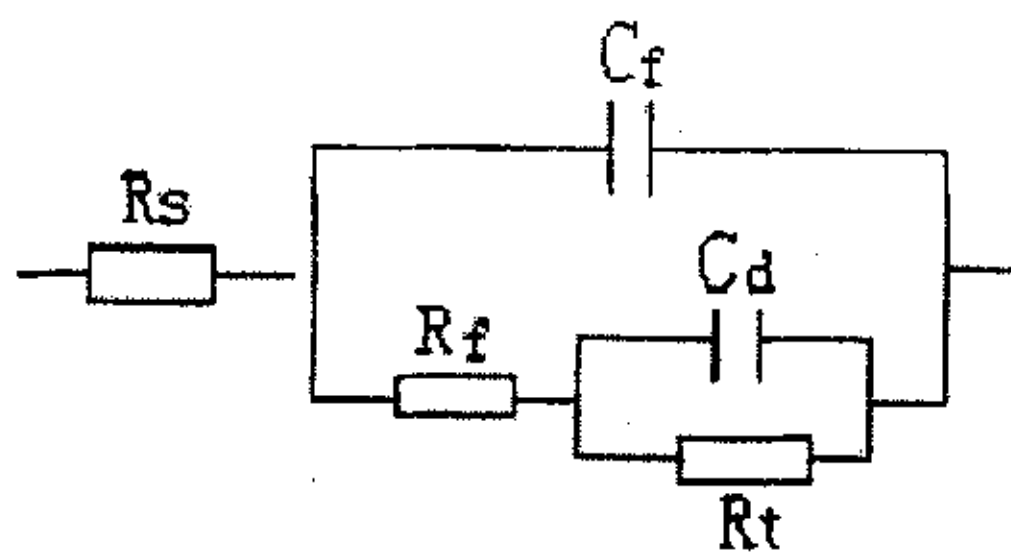


图 3-17 电化学等效电路

表 3-7 浓缩海水中 HSn70-1 电极的电化学阻抗谱解析结果

时间 /天	R_s/Ω	CPE / $S \cdot s^{-n}$	n	R/Ω	CPE / $S \cdot s^{-n}$	n	R_t/Ω
1	31.11				$4.05E-4$	0.65	2551
8	14.55	$1.21E-4$	0.57	282	$2.29 E-4$	0.75	22260
16	18.62	$1.49E-4$	0.60	281	$1.87 E-4$	0.76	24010
66	20.27	$4.41E-5$	0.68	588	$2.03 E-4$	0.61	26610

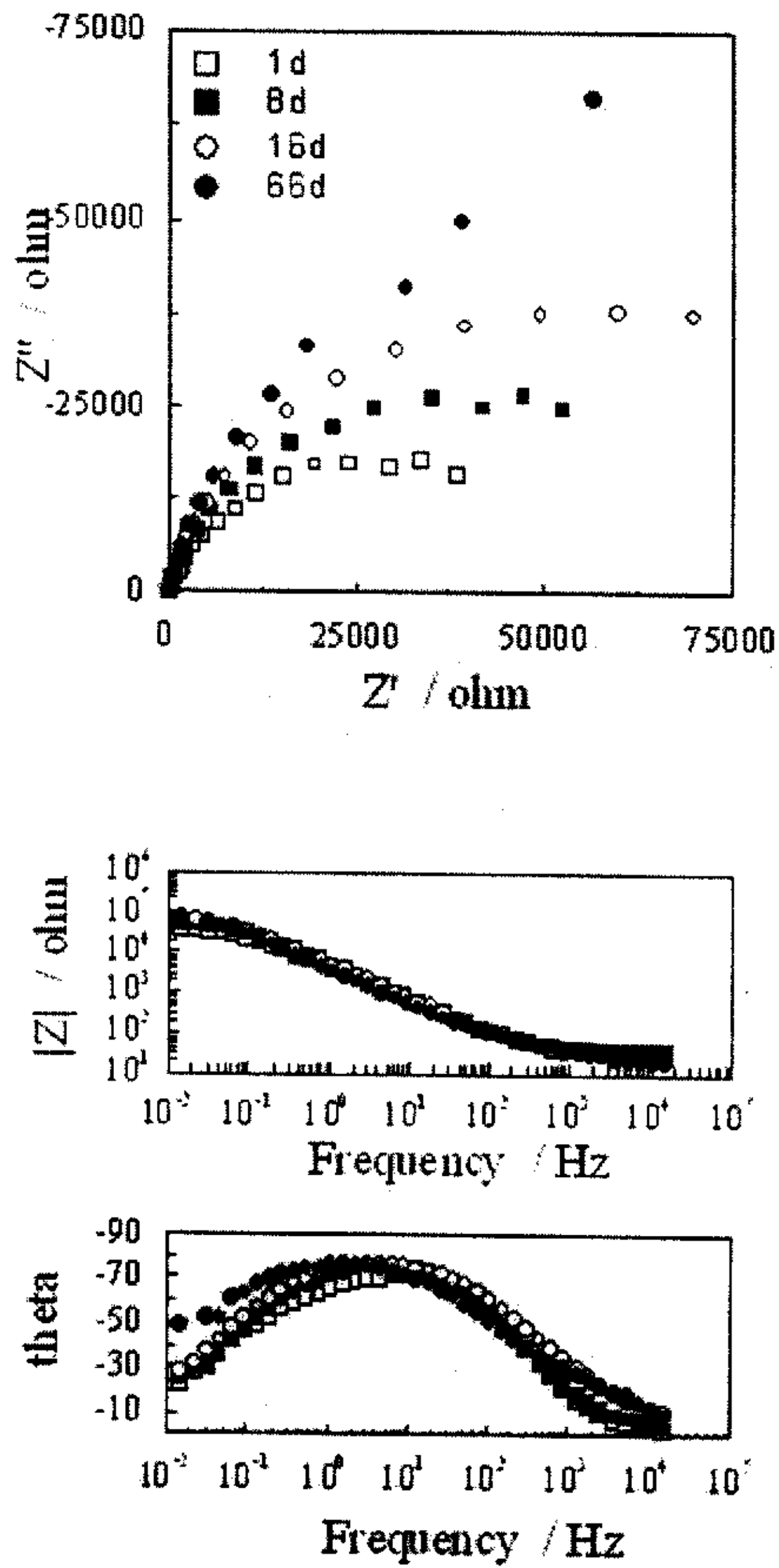


图 3-18 浓缩海水中 HA177-2 电极的电化学阻抗谱

图 3-18 是浓缩海水中 HA177-2 电极的电化学阻抗谱，阻抗模值随时间的延长而逐渐增大，相位角在很宽的范围内接近 -80° 。电化学等效电路可由图 3-10 描述，依据图 3-10 所示的等效电路对图 3-18 的电化学阻抗谱解析，结果列于表 3-8 中。对比表 3-8 和表 3-6 可以明显看出，在添加缓蚀剂的浓缩海水中，HA177-2 电极的电化学反应电阻明显高于在 7.0%NaCl 溶液中的电化学反应电阻。随着浸泡时间的延长，电化学反应电阻增大的幅度也明显高于在 7.0%NaCl 溶液中电化学反应电阻增大的幅度。

表 3-8 浓缩海水中 HA177-2 电极的电化学阻抗谱解析结果

时间/天	R_s/Ω	$CPE/S \cdot s^{-n}$	n	R_t/Ω	$ChiS_q$
1	33.77	5.17E-5	0.81	46320	5.43E-4
8	37.41	3.95 E-5	0.85	66590	4.71E-4
16	22.42	3.82 E-5	0.83	99690	5.12E-4
66	27.15	5.59 E-5	0.81	202600	4.58E-4

以上研究结果表明，制作的电极系统能够对浸泡在不同溶液中的黄铜电极进行长期连续检测。在不含缓蚀剂的氯化钠溶液中，随着浸泡时间的延长，腐蚀产物在电极表面沉积，阻碍了溶液中氧向电极表面扩散，从而在一定程度上降低了腐蚀速度。在含有缓蚀剂的海水中，电化学反应电阻增大，腐蚀过程受到抑制。

3.7 局部腐蚀特征的检测

孔蚀等局部腐蚀是黄铜管腐蚀破坏的主要原因，尤其在含有氯离子的介质中，孔蚀更容易发生。为了检验电极系统是否能够检测出局部腐蚀，采用恒电位方波法研究了表面有蚀孔和无蚀孔 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀特征，施加方波的周期为 8 秒，幅值为 10mV。

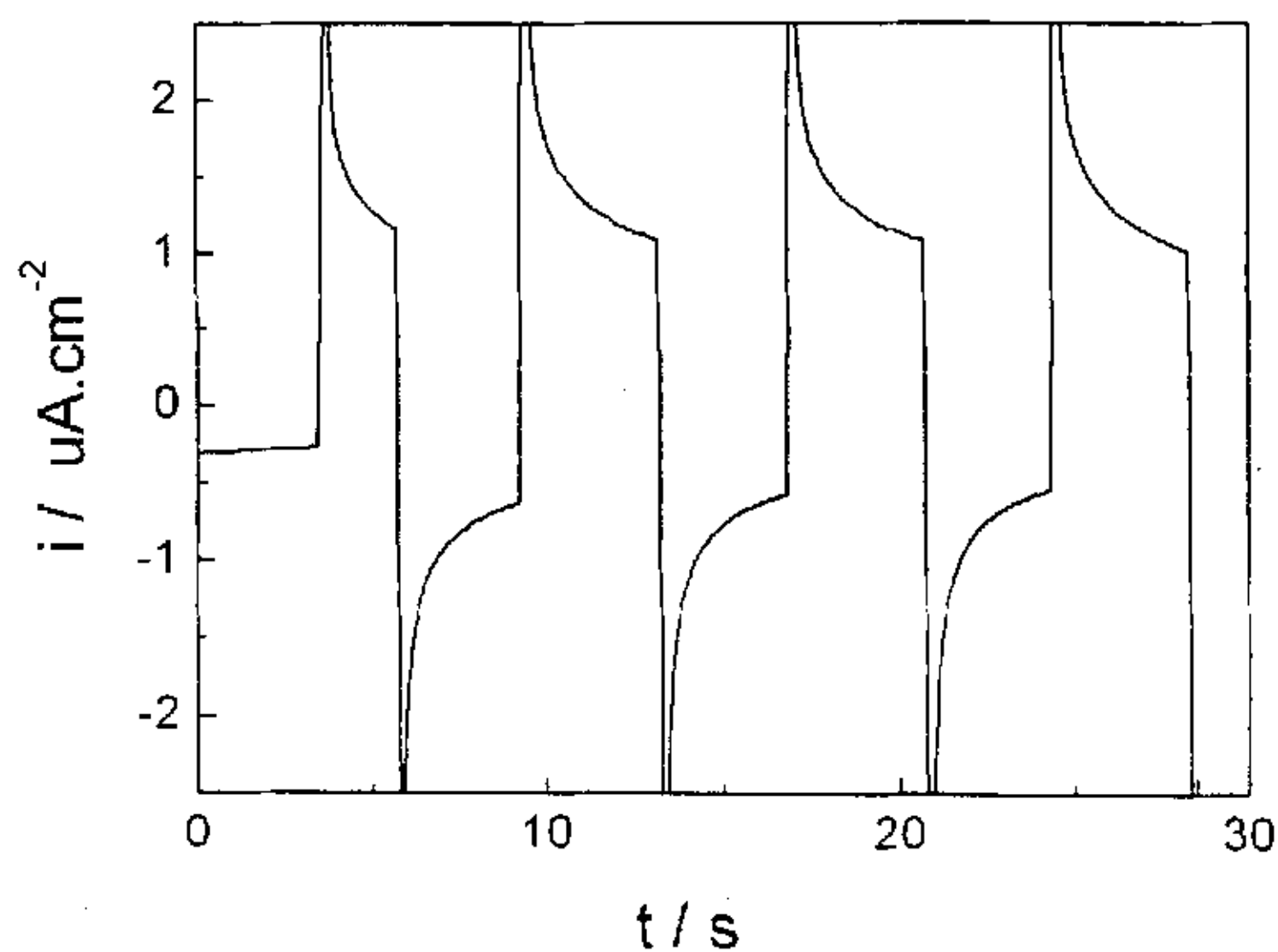


图 3-19 表面有孔 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中的恒电位方波曲线

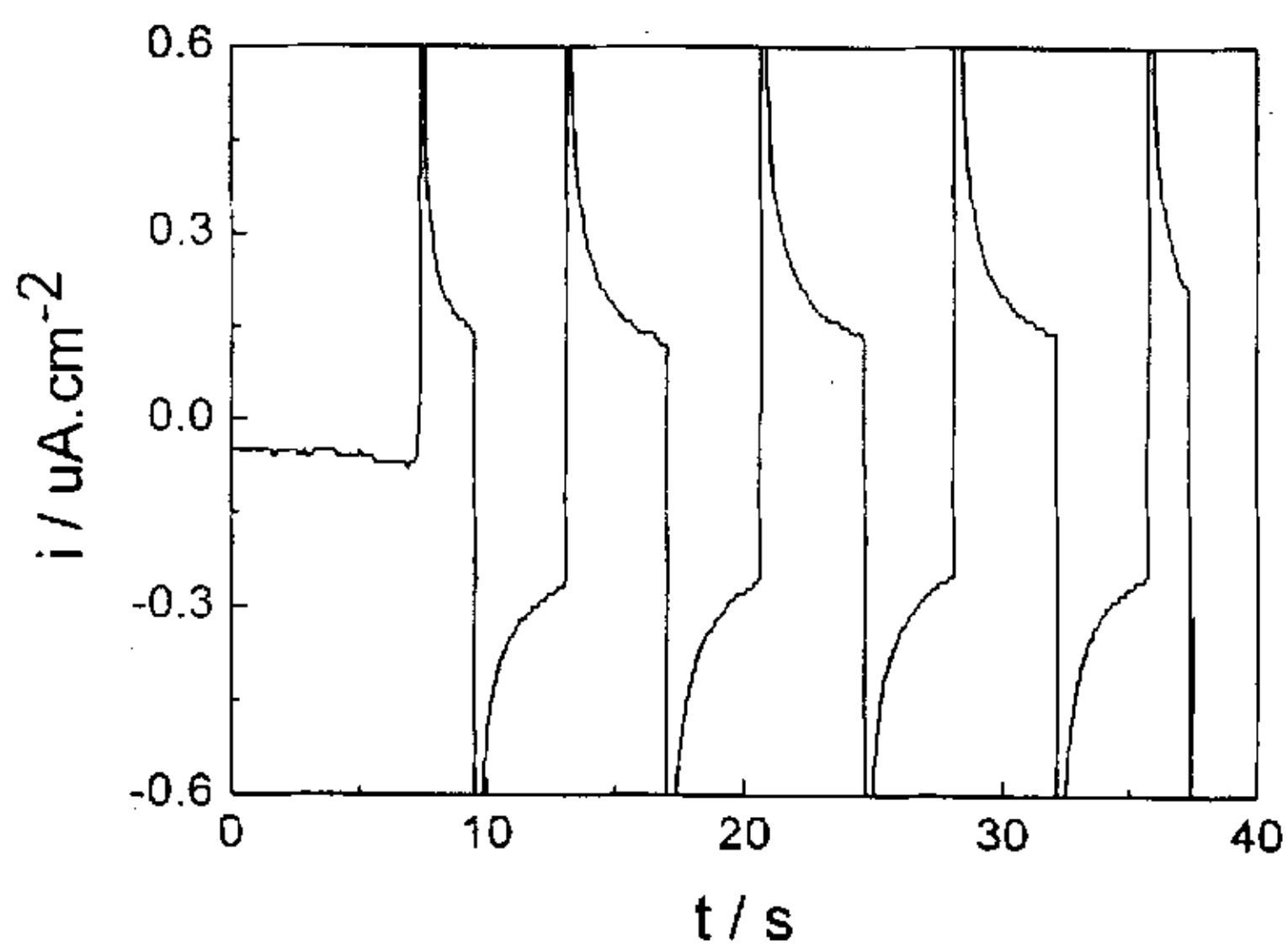


图 3-20 表面无孔 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中的恒电位方波曲线

图 3-19 是表面有孔 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中的恒电位方波曲线，图 3-20 是表面无孔 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中的恒电位方波曲线，测试结果见表 3-9。表面有孔电极的阳极电流密度是阴极

电流密度的 5 倍，表面无孔电极的阳极电流密度和阴极电流密度相近。发生这种情况的原因可以从局部腐蚀的基本特征进行分析^[143]。当发生局部腐蚀（如孔蚀）的时候，电极表面出现了已产生局部腐蚀的阳极区和其他大面积的阴极区，在处于自然腐蚀状态的情况下，根据混合电位理论，阳极反应总电流必然等于阴极反应总电流， $I_a=I_c$ ，但由于形成了局部腐蚀造成 $S_a \ll S_c$ ，所以阴阳极反应的电流密度 $i_a \gg i_c$ ，这表明局部阳极反应速度大，反应阻力小容易进行。当施加恒电位方波极化时，施加的极化电位 $\Delta E_a = \Delta E_c$ ，由于局部阳极反应阻力小，电流大，故 $i_a \gg i_c$ ，则 $R_{pa} \ll R_{pc}$ 。对于均匀腐蚀，在自然腐蚀状态 $I_a=I_c$ ，由于 $S_a = S_c$ ，所以 $i_a = i_c$ ，因此施加恒电位方波极化，测出的阳极极化电阻和阴极极化电阻是相等的，即 $R_{pa} = R_{pc}$ 。

测试结果表明，表面有孔电极的阳极电流密度是阴极电流密度的 5 倍，虽然不满足 $i_a \gg i_c$ 的条件，但表明电极系统在一定程度上能够检测出局部腐蚀特征。

表 3-9 恒电位方波测试结果

电极表面状态	$i_a /$ uA. cm ²	$i_c /$ uA. cm ²	$R_{pa} /$ kΩ . cm ²	$R_{pc} /$ kΩ . cm ²	$\bar{R} /$ kΩ . cm ²
已腐蚀， 有孔	1.38	-0.26	7.25	38.46	22.86
已腐蚀， 无孔	0.20	-0.19	50.00	52.63	51.32

3.8 小结

- 1 设计制作了对服役黄铜管的腐蚀进行检测的电极系统，电极系统具有特殊的结构，测试时不会妨碍管内介质的流动，并能够根据需要改变它的长度，以便于深入黄铜管的内部进行测试。
- 2 电极系统在黄铜管中不同位置测得的极化阻力变化很小，说明电极系统在黄铜管中位置的变化对有效测试面积影响不大。
- 3 动电位扫描和恒电位方波测试结果表明研制的电极系统能够检测出不同材料的耐蚀性差别以及同种材料的不同腐蚀状态，电化学阻抗谱的测试结果与动电位扫描和恒电位方波的测试结果一致。
- 4 对浸泡在不同溶液中 HSn70-1 电极和 HA177-2 电极进行了长期连续检测，电化学阻抗谱测试结果很好地反映了电极表面状态及耐蚀性随时间的变化。
- 5 采用恒电位方波法对表面有蚀孔和无蚀孔电极进行了研究，结果表明，电极系统能够在一定程度上检测出局部腐蚀特征。

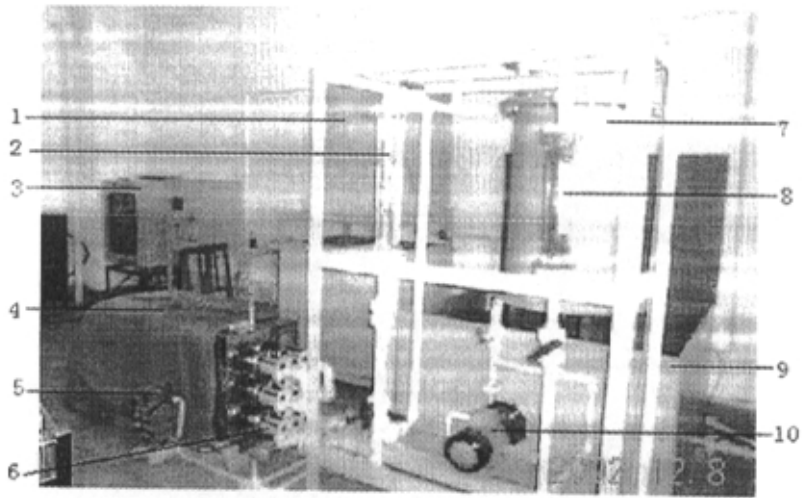
第四章 模拟循环冷却系统黄铜管的腐蚀电化学研究

4.1 前言

换热器正常工作时，黄铜管内的冷却水保持一定的流速，电极系统必须在动态条件下对黄铜管进行测试。这种条件明显与实验室中的静态测试不同，会遇到意想不到的问题。因此，要检验电极系统能否对服役黄铜管进行检测，必须首先在动态条件下对其进行检验。为此，在国家海洋局天津海水淡化研究所，用研制的电极系统对模拟循环冷却系统中的黄铜管进行了电化学测试。

4.2 模拟循环冷却系统

模拟循环冷却系统由国家电力公司热工研究院化学工程技术中心设计制作，由控制箱、加热水箱、冷却塔、储水槽和水泵组成，如图 4-1 所示。循环系统共有六根铜管，每根铜管长 1.30m，分上、中、下三层排列，置于加热水箱中，由于实验及现场条件所限，传感器只能放置在下层的 HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管（图 4-1 中 6 所示的位置）中，铜管的主要成分及质量百分含量见表 4.1。冷却水为取自天津塘沽海域的天然海水，添加缓蚀剂并对铜管进行预膜处理。稳定运行时管内水流速为 $0.6\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，海水浓缩比为 2.0-2.2，水质分析结果见表 4.2。管外由循环蒸馏水加热，水温控制在 60°C 。HSn70-1 铜管中的传感器顺水流方向放置，距管口约 20cm，水温接近 35°C ，HA177-2 铜管中的传感器逆水流方向放置，距管口约 20cm，水温接近 45°C 。实验共进行 17 天。实验结束后冷却系统余下置有传感器的两根黄铜管，分别提高流速至 $1.2\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.8\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，系统稳定后进行测试。



1-缓蚀剂箱, 2-黄铜电极, 3-控制箱, 4-加热水箱, 5- 热水泵,
6-黄铜管, 7-冷却塔 8-流量计, 9-储水箱, 10-海水泵

图 4-1 模拟循环冷却系统

表 4-1 HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管的成分及百分含量 (杂质: 0.3)

铜管	Cu	Sn	Al	As	Fe	Pb	Sb	Bi	P
HSn70-1	70.0	1.0	--	0.05	0.10	0.05	0.005	0.002	0.01
HA177-2	77.0	--	2.0	0.05	0.06	0.05	0.05	0.002	0.02

4.3 动态条件下黄铜管的电化学阻抗谱研究

采用 Gamry 公司的 PC4/300 电化学系统测试黄铜试片和黄铜管在腐蚀电位下的电化学阻抗谱, 施加的正弦电位幅值为 10mV, 频率扫描范围 20kHz-20mHz, 每倍频程 8 步。图 4-2 是采用 PC4/300 电化学系统进行现场测试。

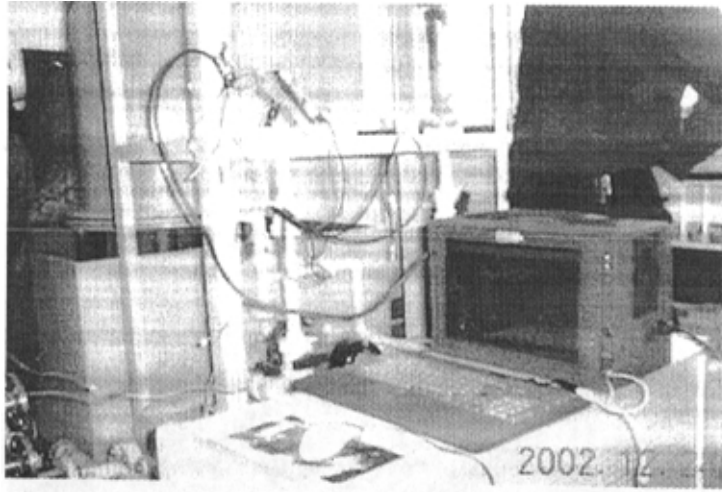
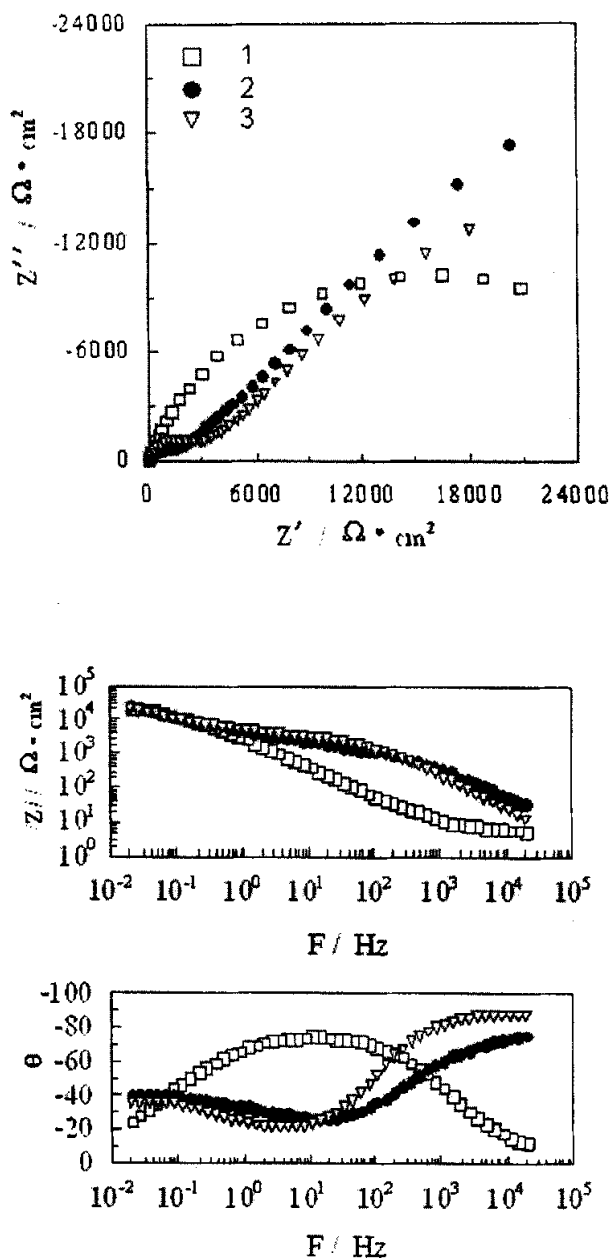


图 4-2 采用 PC4/300 电化学系统进行现场测试

4.3.1 HA177-2 电极的电化学阻抗谱特征

图 4-3 是黄铜试片在天然海水和浓缩海水中的电化学阻抗谱, 未预膜的试片在天然海水中的 Nyquist 图呈现单容抗弧, 具有一个时间常数, 电化学等效电路可由图 4-4a 表示。未预膜和已预膜的试片在浓缩海水中的 Nyquist 图由双容抗弧组成, 具有两个时间常数。未预膜的试片在浓缩海水中的 Nyquist 图高频侧的容抗弧表明缓蚀剂能够在金属表面上形成保护性膜层, 从而抑制腐蚀过程。已预膜的试片在循环海水中的 Nyquist 图高频容抗弧更明显, 表明预膜后金属的耐腐蚀性明显增强, 电化学等效电路可由图 4-4b 表示, R_s 是溶液电阻, C_d 是双电层电容, R_r 是电化学反应电阻, C_f 、 R_f 是膜层电容、电阻。



1-未预膜试片在天然海水中, 2-未预膜试片在浓缩海水中,
3-已预膜试片在浓缩海水中

图 4-3 HA177-2 电极的电化学阻抗谱

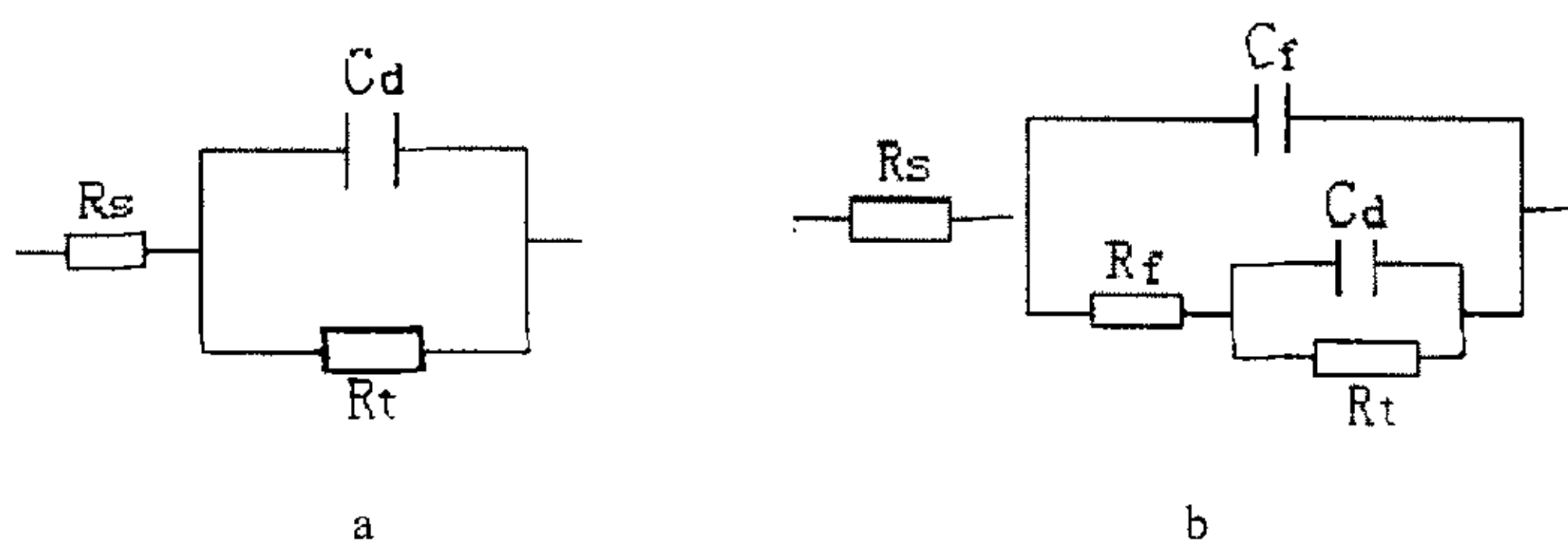
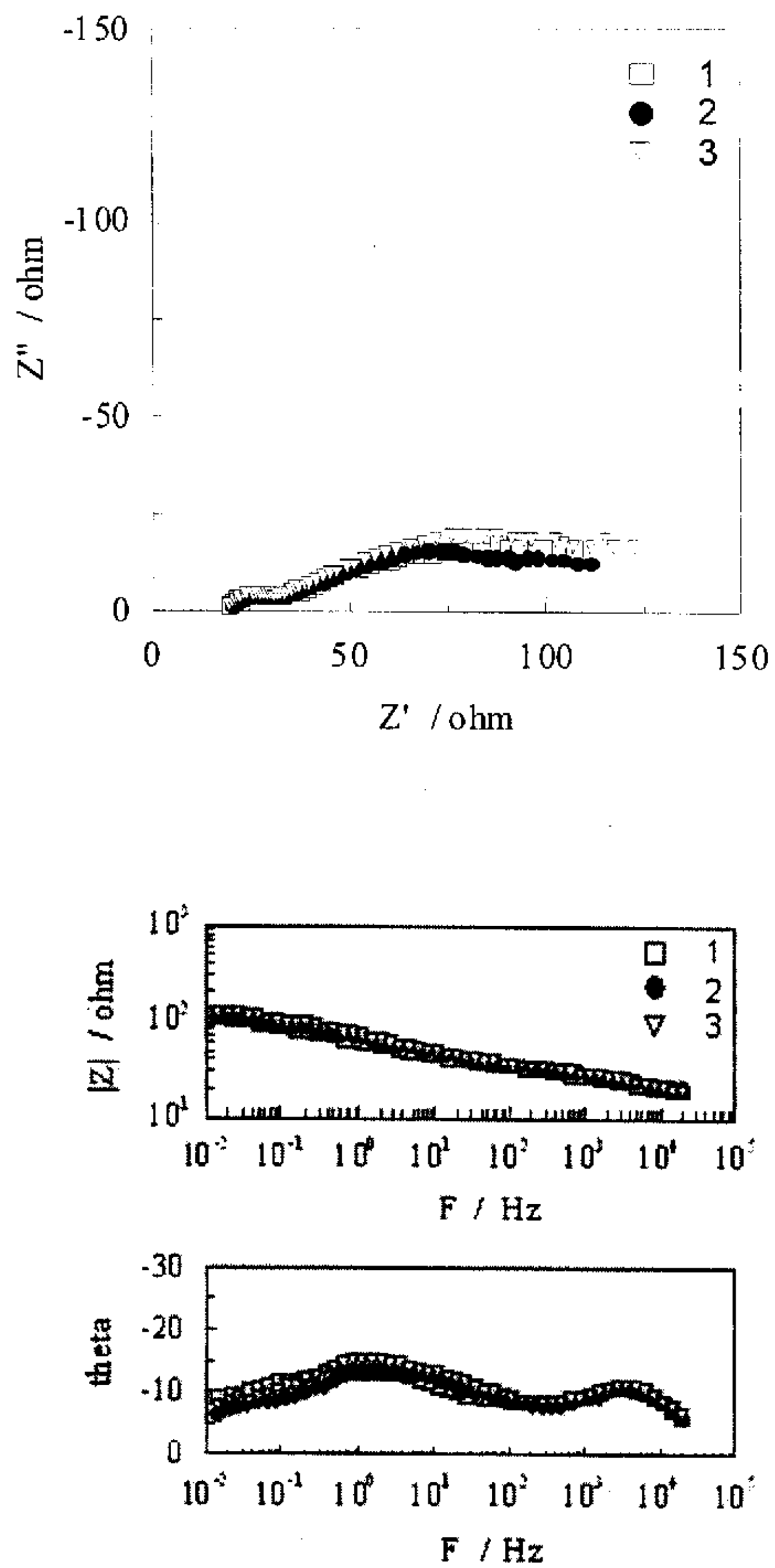


图 4-4 电化学等效电路

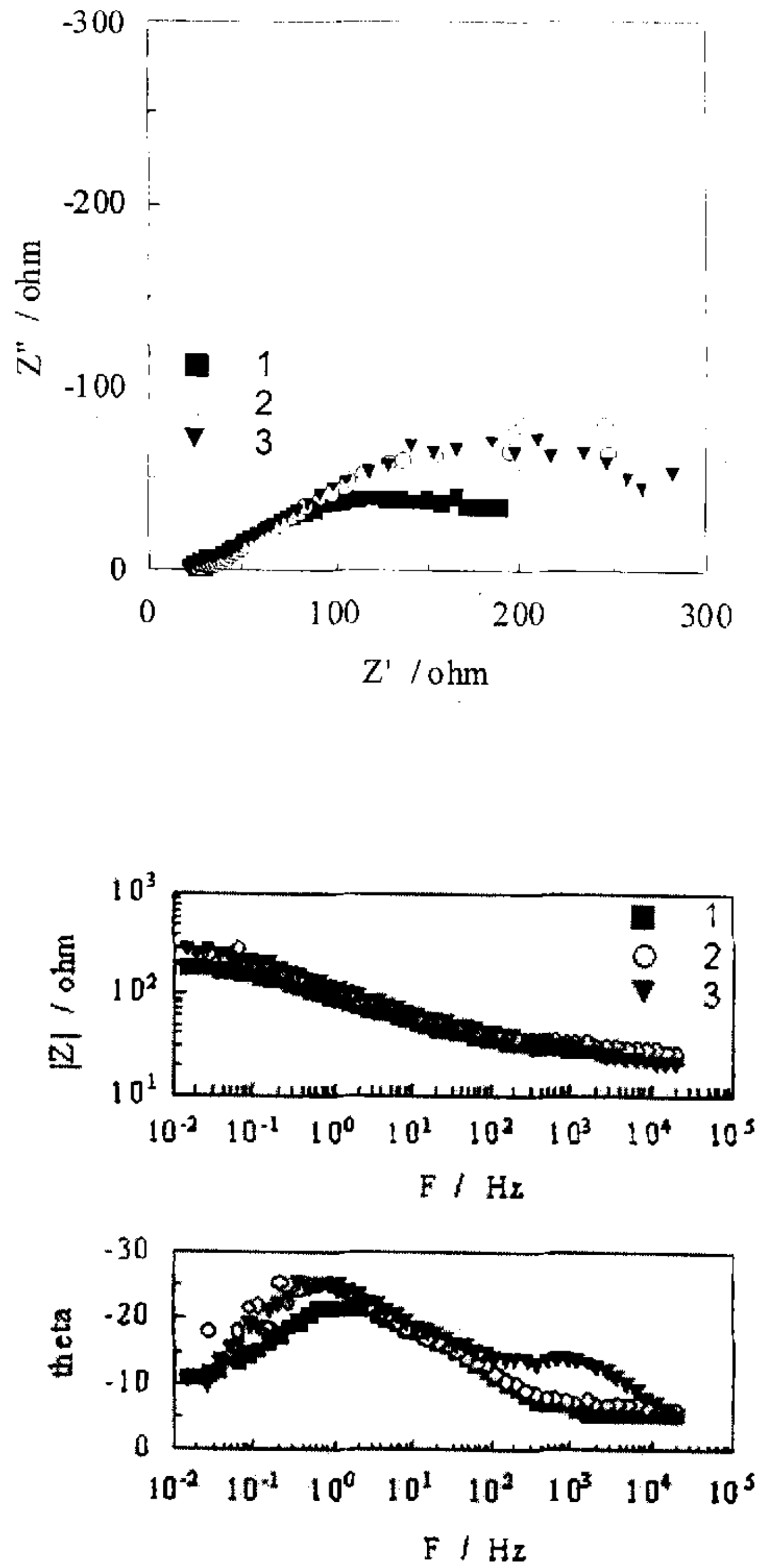
4.3.2 HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管电化学阻抗谱特征

图 4-5 是 HSn70-1 铜管在不同流速下的电化学阻抗谱，图 4-6 是 HA177-2 铜管在不同流速下的电化学阻抗谱，图 4-7 是 HSn70-1 铜管在流速一定但不同时间的电化学阻抗谱，图 4-8 是 HA177-2 铜管在流速一定但不同时间的电化学阻抗谱，具有两个时间常数，电化学等效电路可由图 4-4b 表示。流速一定时，随着时间的延长，HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管阻抗模值都略有增大。提高流速后，HSn70-1 铜管的阻抗模值略有增大但不明显，HA177-2 铜管的阻抗模值增大，表明在较高流速下腐蚀过程受到抑制，腐蚀速度下降。分析认为，流速提高后溶液中氧的扩散速度提高，加强了缓蚀剂与 HA177-2 铜管的成膜作用，从而降低了腐蚀速度。缓蚀剂与 HSn70-1 铜管的成膜作用随流速的变化不明显，故 HSn70-1 铜管的阻抗模值变化不大。HA177-2 铜管的阻抗模值高于 HSn70-1 铜管的阻抗模值，表明 HA177-2 铜管在海水中的耐蚀性较好。HA177-2 铜管中逆水流放置的电极系统在流速提高到 $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 后，所测得的电化学阻抗谱低频段数据点较散乱，而 HSn70-1 铜管中顺水流放置的电极系统则没有发生此现象，表明流速对逆水流放置的电极系统影响较大，对顺水流放置的电极系统影响较小。电极的结构决定了电流只能分布在有限的工作电极面积上，这一有限的工作电极面积即为传感器的有效测试面积。



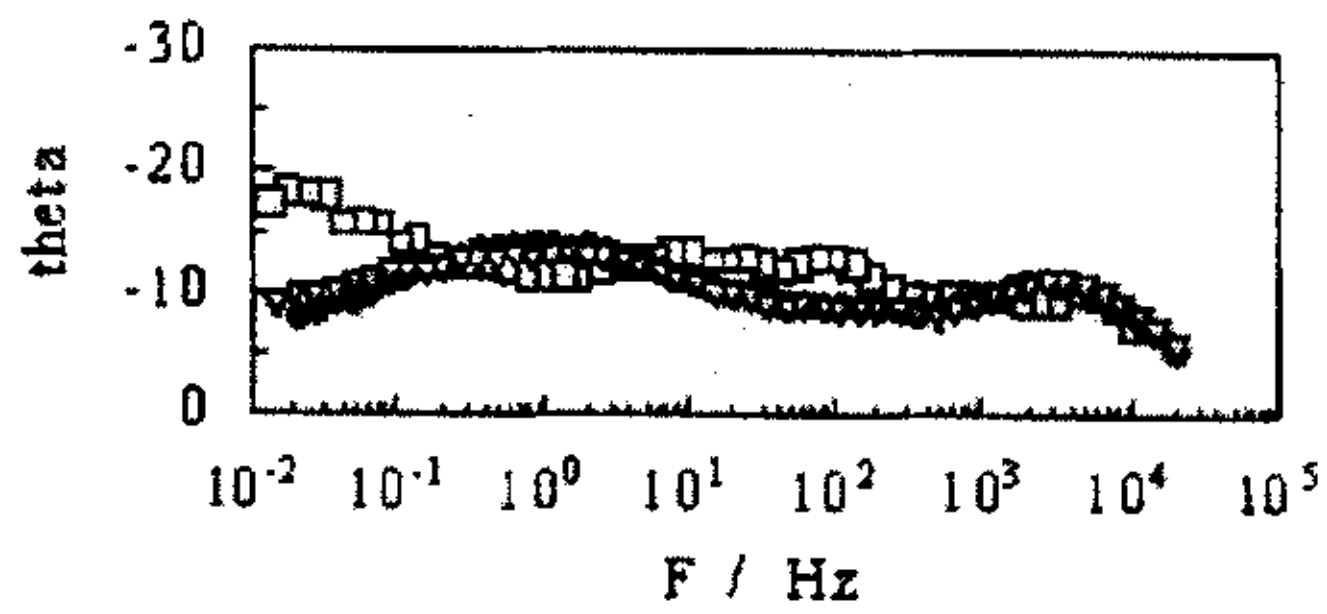
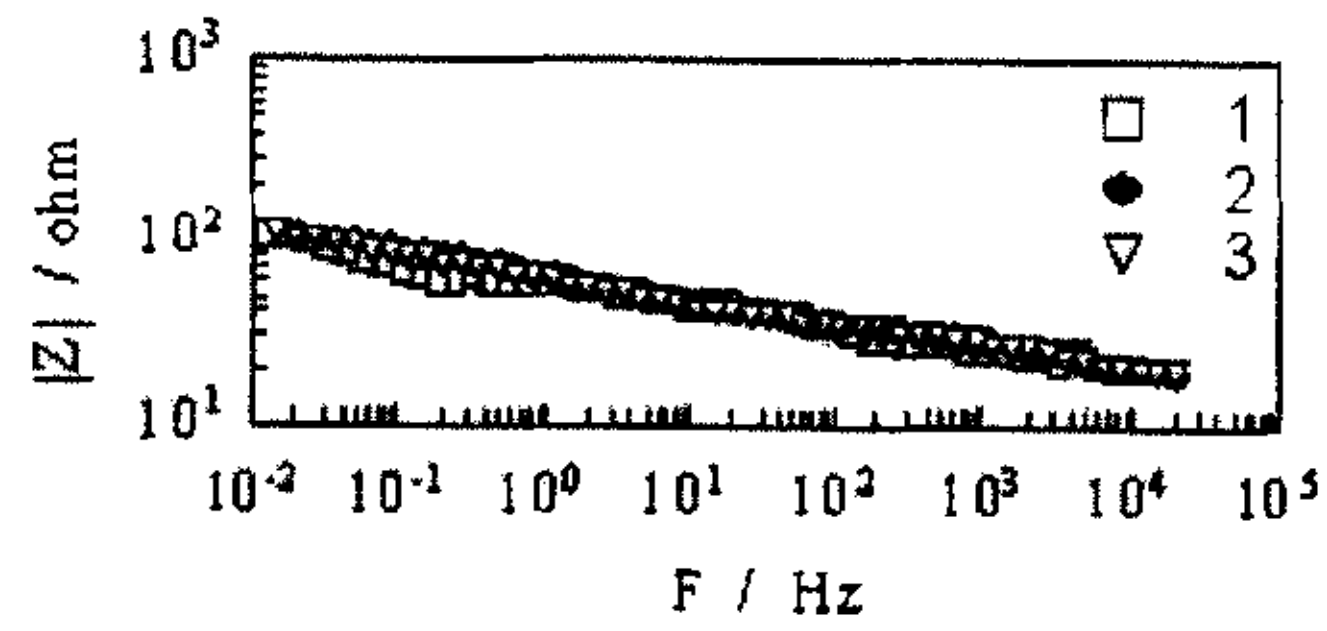
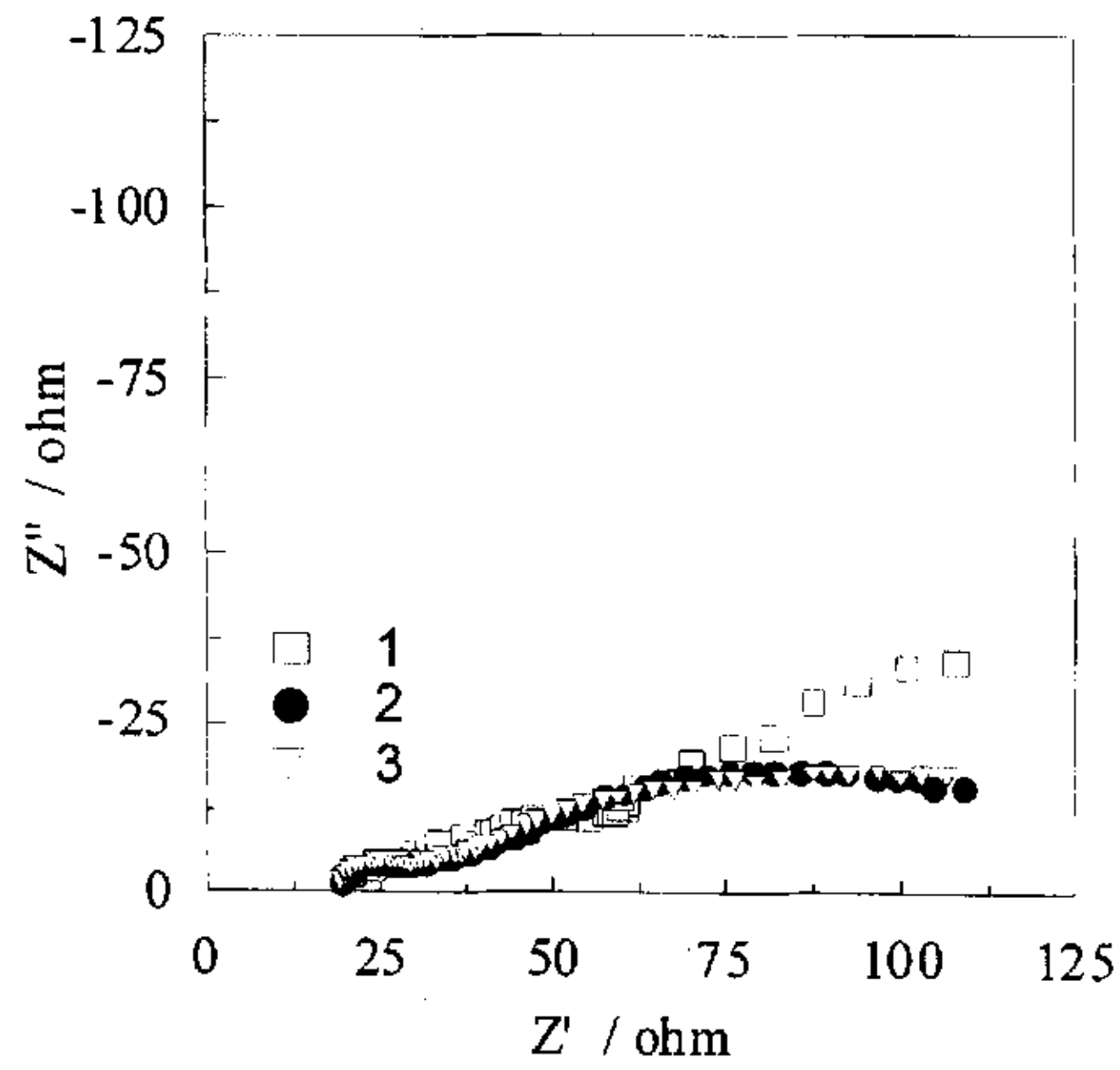
1-0.6m/s, 2-1.2m/s, 3-1.8m/s

图 4-5 HSn70-1 铜管在不同流速下的电化学阻抗谱



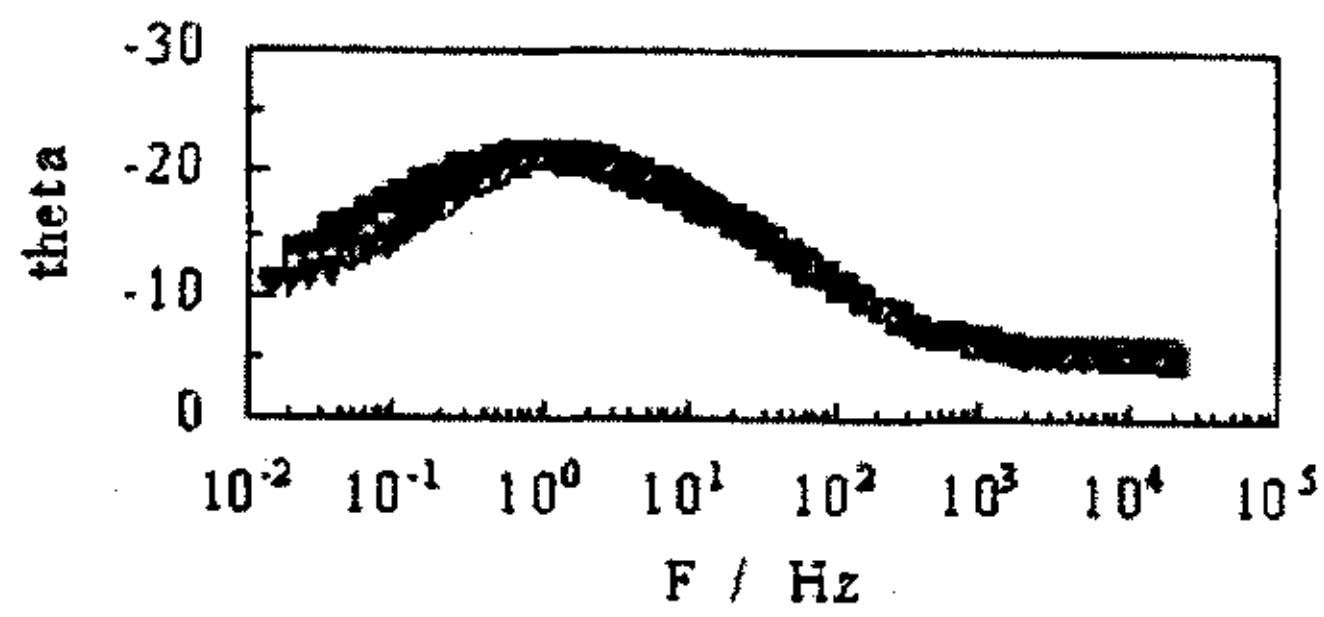
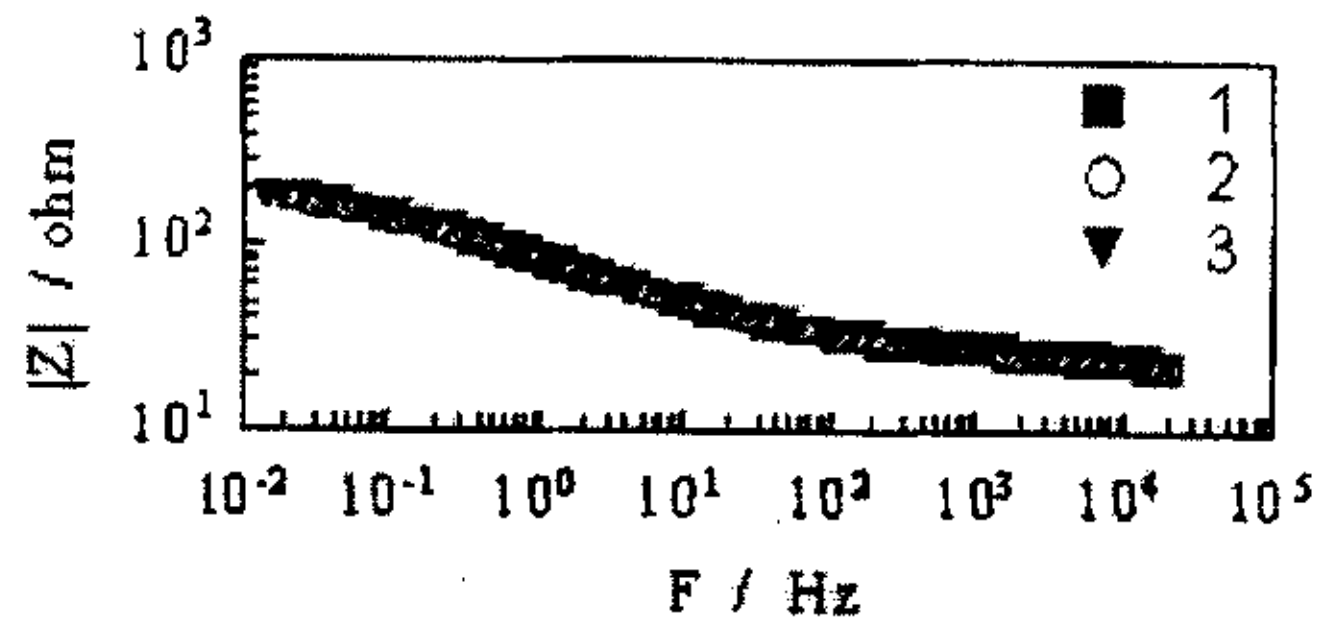
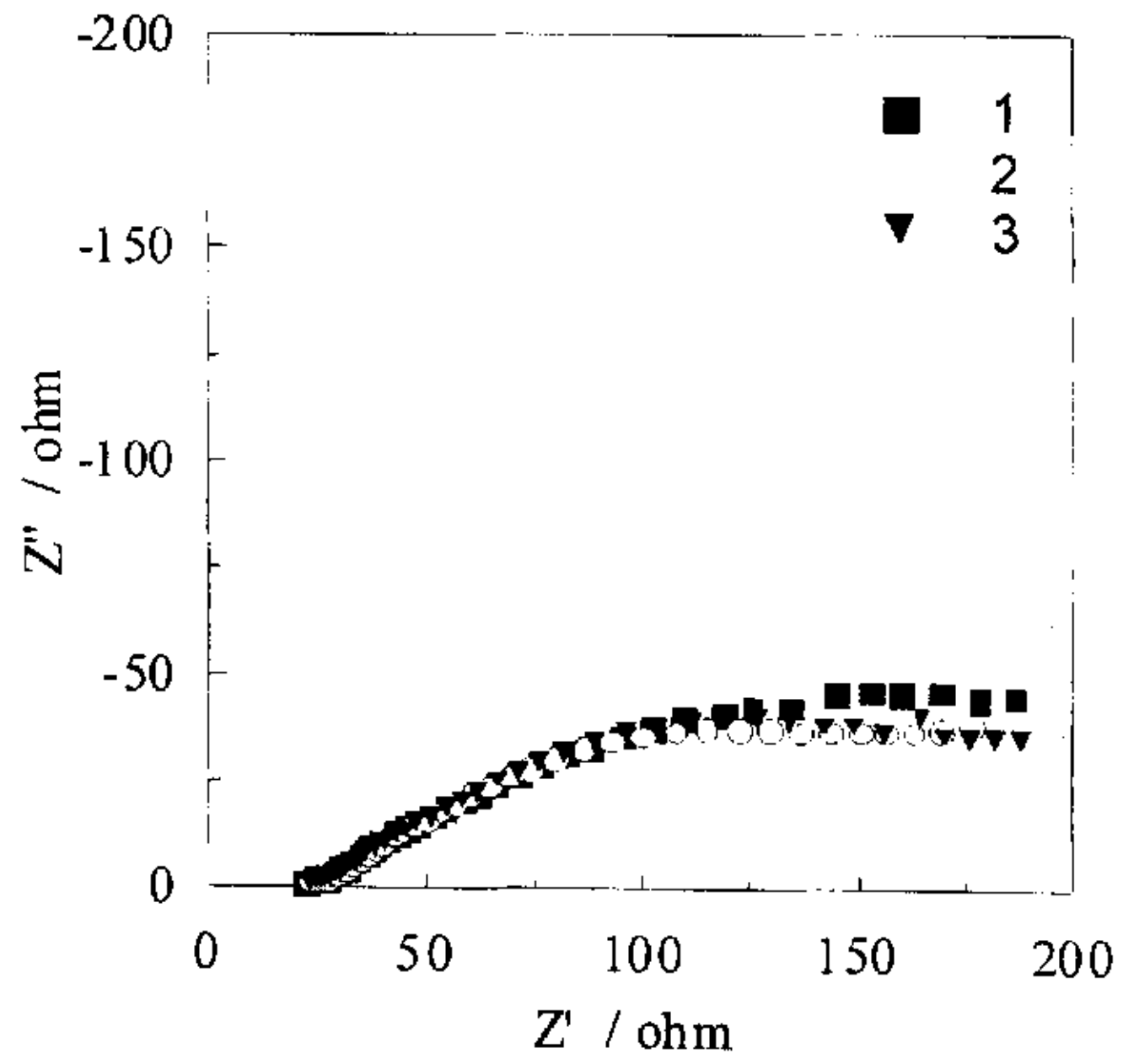
1-0.6m/s, 2-1.2m/s, 3-1.8m/s

图 4-6 HA177-2 铜管在不同流速下的电化学阻抗谱



1-4day, 2-11day, 3-16day

图 4-7 HSn70-1 铜管在不同时间的电化学阻抗谱



1-4day, 2-11day, 3-16day

图 4-8 HA177-2 铜管在不同时间的电化学阻抗谱

表 4-2 电化学阻抗谱解析结果

铜管	时间/ 天	流速 /m.s ⁻¹	R/ Ω	Rp/ k Ω .cm ²
HSn70-1	4	0.6	93.8	18.8
HSn70-1	11	0.6	104.7	20.9
HSn70-1	16	0.6	127.7	20.5
HSn70-1	17	1.2	102.7	24.5
HSn70-1	17	1.8	121.2	25.2
HAl77-2	4	0.6	273.8	54.8
HAl77-2	11	0.6	271.3	54.3
HAl77-2	16	0.6	275.2	55.1
HAl77-2	17	1.2	308.5	61.7
HAl77-2	17	1.8	327.9	65.6

依据图 4-4b 所示的等效电路, 由 ZSIMPWIN_3.00 阻抗解析软件解析循环海水中的 1cm² HAl77-2 试片和 HAl77-2 铜管的电化学阻抗谱, 可以计算出传感器的有效测试面积为 200cm²。对 HSn70-1 铜管和 HAl77-2 铜管的电化学阻抗谱进行解析, 结果见表 4-2。HAl77-2 铜管的极化阻力是 HSn70-1 铜管的 2~3 倍, HAl77-2 铜管在海水中的耐蚀性优于 HSn70-1 铜管。

4.4 极化阻力随时间及流速的变化

4.4.1 极化阻力随时间的变化

分别采用恒电位方波法和恒电流阶跃法测试黄铜管的极化阻力。恒电位方波测试系统由 ZF-3 恒电位仪、ZF-4B 快波形发生器和 ZF-10 数据采集器组成, 施加方波的周期为 8 秒, 幅值为 10mV。恒电流阶跃测试系统由 ZF-3 恒电位仪和 ZF-10 数据采集器组成, 施加的阶跃电流为 0.1mA。

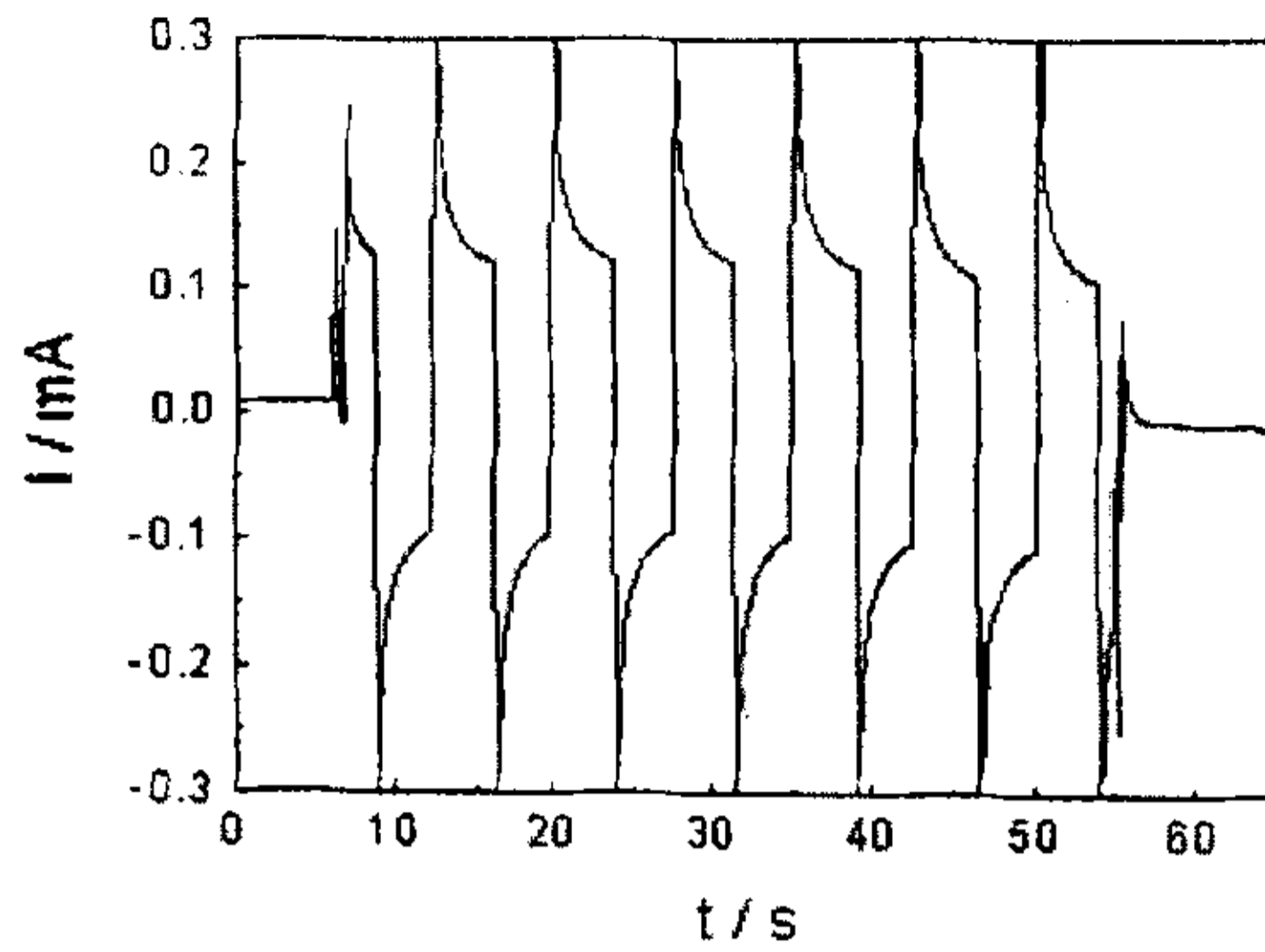


图 4-9 运行第二天恒电位方波测试 HA177-2 铜管的响应曲线

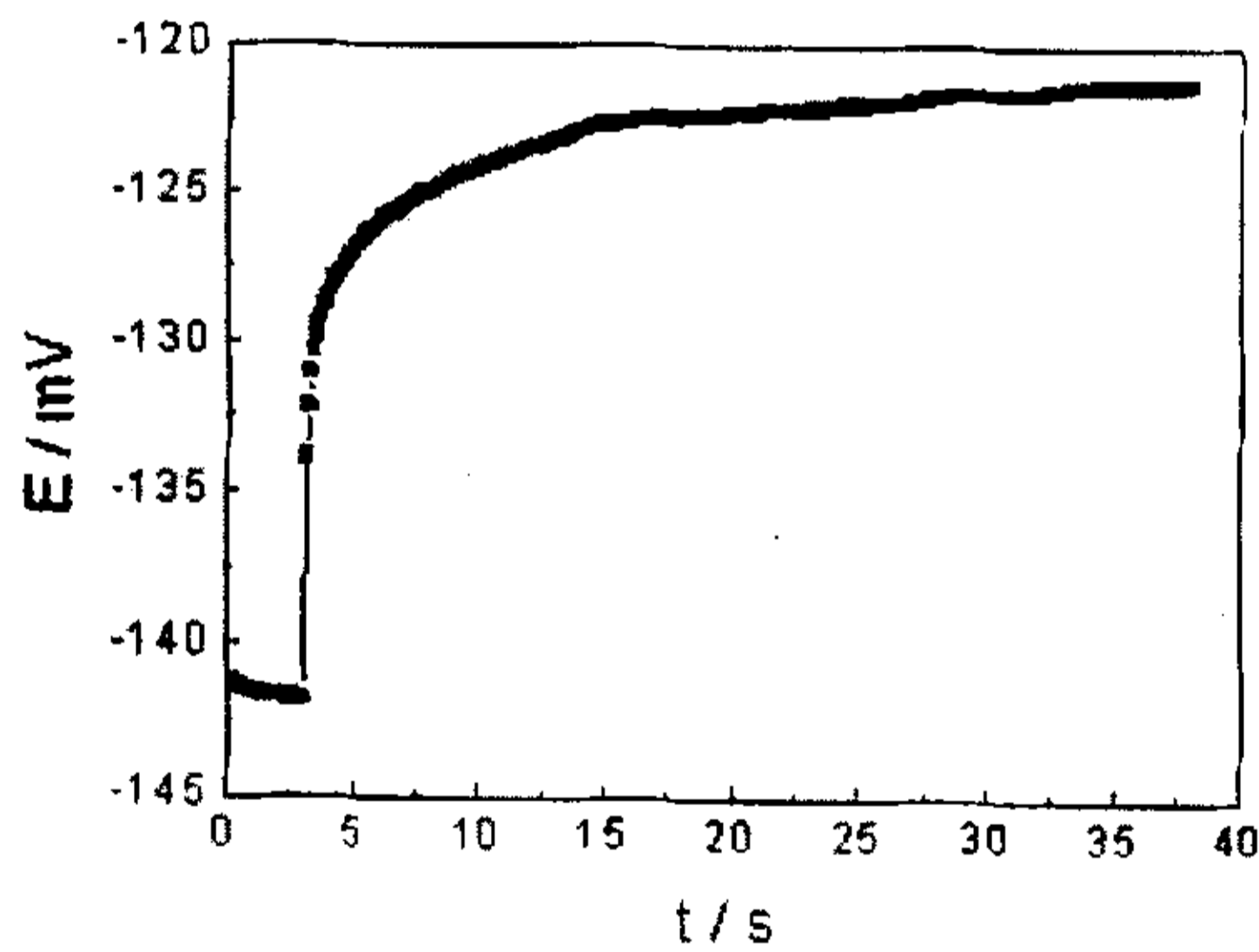


图 4-10 运行第二天恒电流阶跃测试 HA177-2 铜管的响应曲线

图 4-9 是恒电位方波测试第二天 HA177-2 铜管的响应曲线,图 4-10 是恒电流阶跃测试第二天 HA177-2 铜管的响应曲线,表 4-3 是恒电位方波(SW)和恒电流阶跃(GS)在流速为 0.6m/s 时的测试结果,流速一定时,随着时间的延长,HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管极化阻力变化不大。HA177-2 铜管极化阻力大于 HSn70-1 铜管,与电化学阻抗谱解析结果一致。

表 4-3 恒电位方波 (SW) 和恒电流阶跃 (GS) 测试结果

	时间/ 天	流速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$R_p(\text{SW}) /$ $\text{k} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_p(\text{GS}) /$ $\text{k} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
HSn70-1	2	0.6	23.6	21.7
HSn70-1	10	0.6	21.9	22.5
HSn70-1	13	0.6	23.1	20.3
HA177-2	2	0.6	54.2	53.7
HA177-2	10	0.6	55.8	52.1
HA177-2	13	0.6	57.1	55.4

4.4.2 极化阻力随流速的变化

采用 Gamry 公司的 PC4/300 电化学系统进行动电位扫描测试, 电位扫描范围 $E_{\text{corr}} \pm 30\text{mV}$, 电位扫描速度 $0.2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。图 4-11 是动电位扫描的典型响应曲线, 用实验室自行编制的程序对动电位扫描响应曲线拟合可以得到塔菲尔常数 b_a 、 b_c 、腐蚀电流密度 i_{corr} 和极化阻力 R_p 等参数, 结果列于表 4-4 中。在相同流速下, HA177-2 铜管的极化阻力明显高于 HSn70-1 铜管; 流速提高后, 极化阻力增大, 与电化学阻抗谱的结果一致。

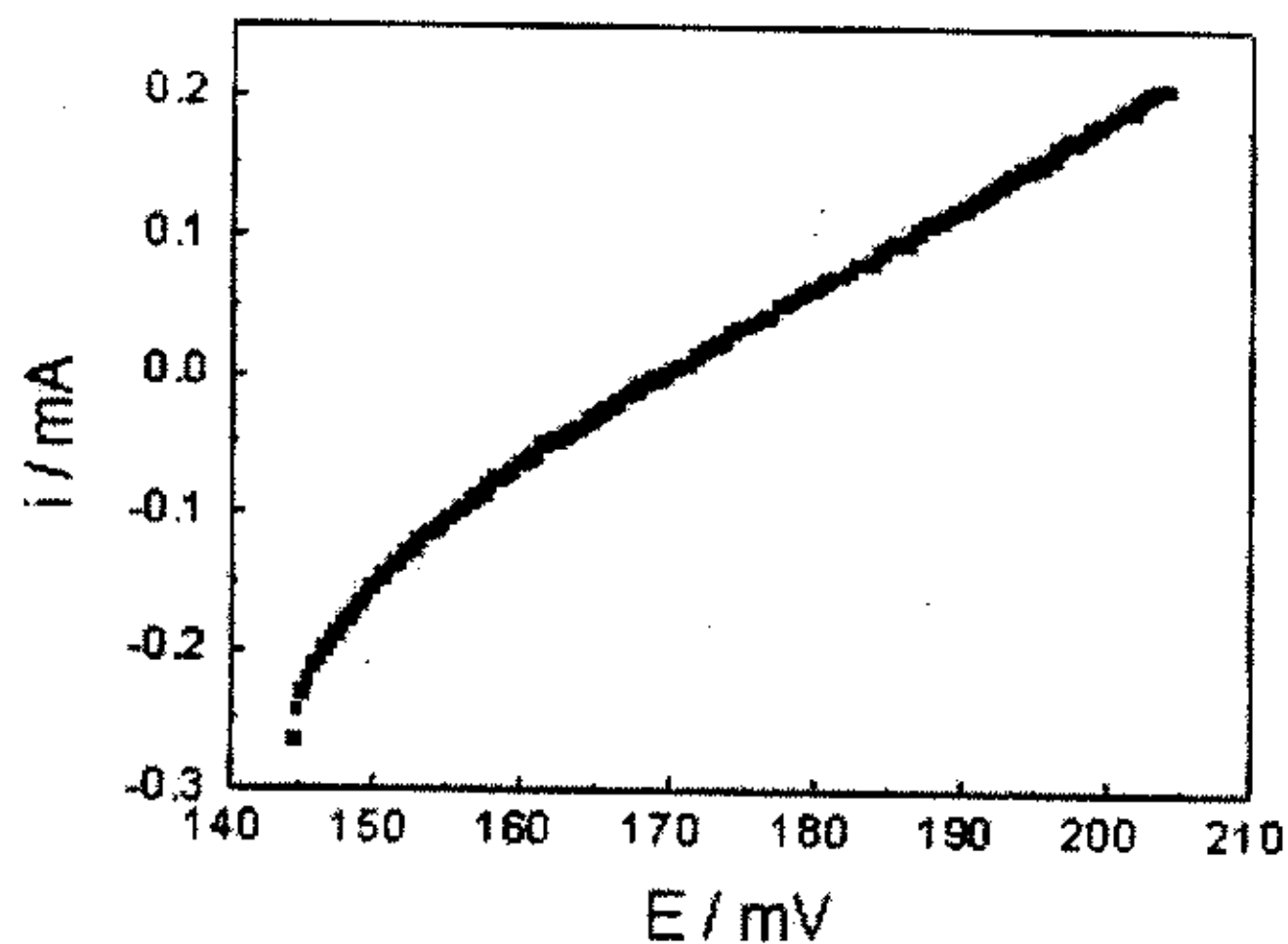


图 4-11 运行第四天动电位扫描测试 HSn70-1 铜管的响应曲线

表 4-4 动电位扫描测试拟合结果

Brass tube	Time/day	Velocity /m · s ⁻¹	ba / mV	bc / mV	i _{corr} / A · cm ⁻²	R _p / k Ω · cm ²
Hsn70-1	16	0.6	145.2	124.4	1.46 × 10 ⁻⁶	19.9
Hsn70-1	17	1.2	93.5	94.9	0.78 × 10 ⁻⁶	26.3
Hsn70-1	17	1.8	125.2	112.5	0.90 × 10 ⁻⁶	28.6
HA177-2	16	0.6	98.7	91.5	0.33 × 10 ⁻⁶	62.4
HA177-2	17	1.2	87.5	112.1	0.31 × 10 ⁻⁶	68.7
HA177-2	17	1.8	126.5	105.0	0.37 × 10 ⁻⁶	67.3

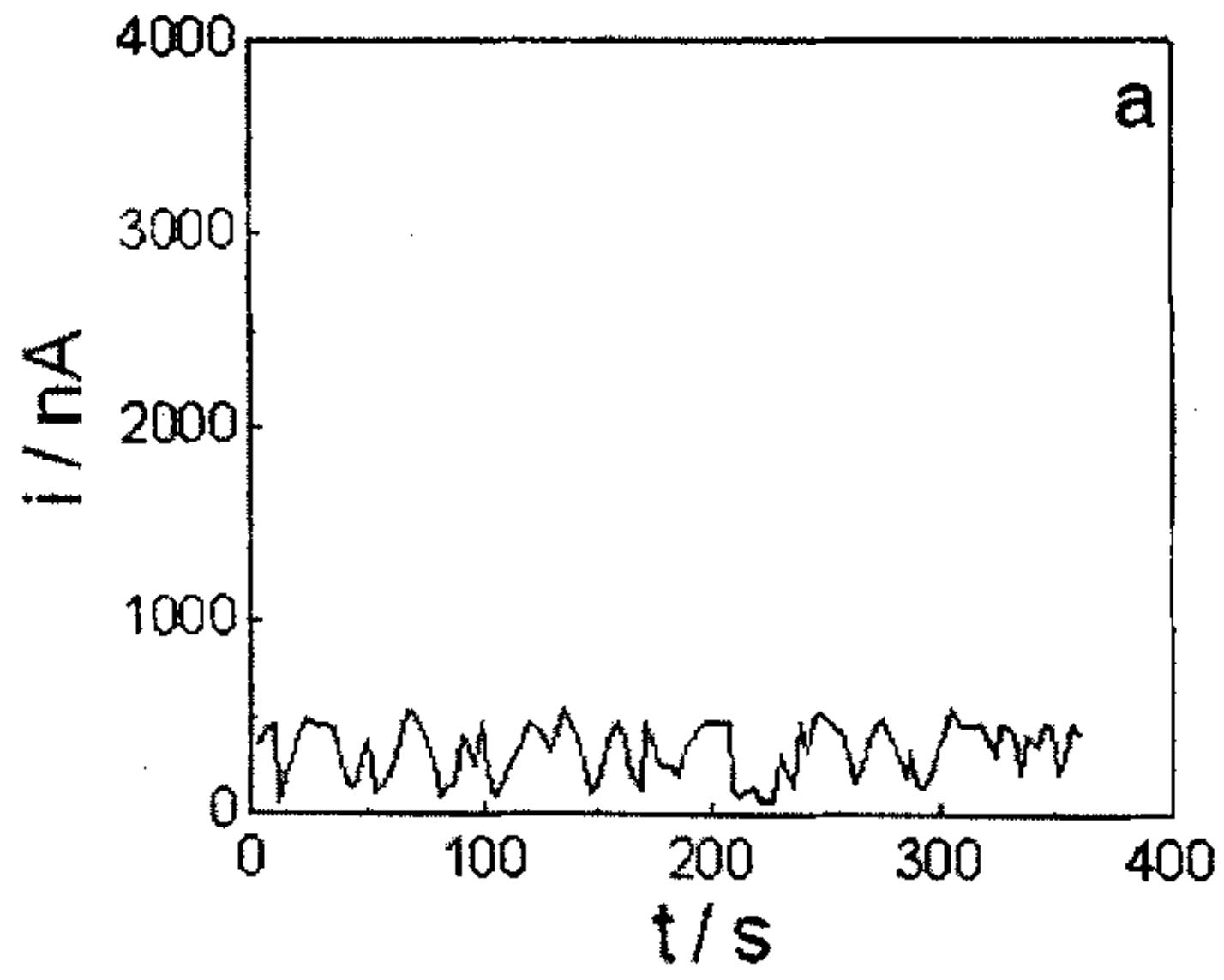
4.5 黄铜管局部腐蚀敏感性研究

在 Cl⁻ 离子的作用下, 金属有发生孔蚀等局部腐蚀的倾向。电极表面孔核群的随机发生、长大和死亡过程, 使得恒电位下的电流发生随机起伏波动, 称为由电流波动引起的电化学噪声^[144]。电位越高, 越接近孔蚀电位, 孔核形成的几率就越大, 电流波动的峰值就越高, 反之亦然。所以, 监测腐蚀体系的电流波动, 可以了解局部腐蚀敏感性的变化情况。

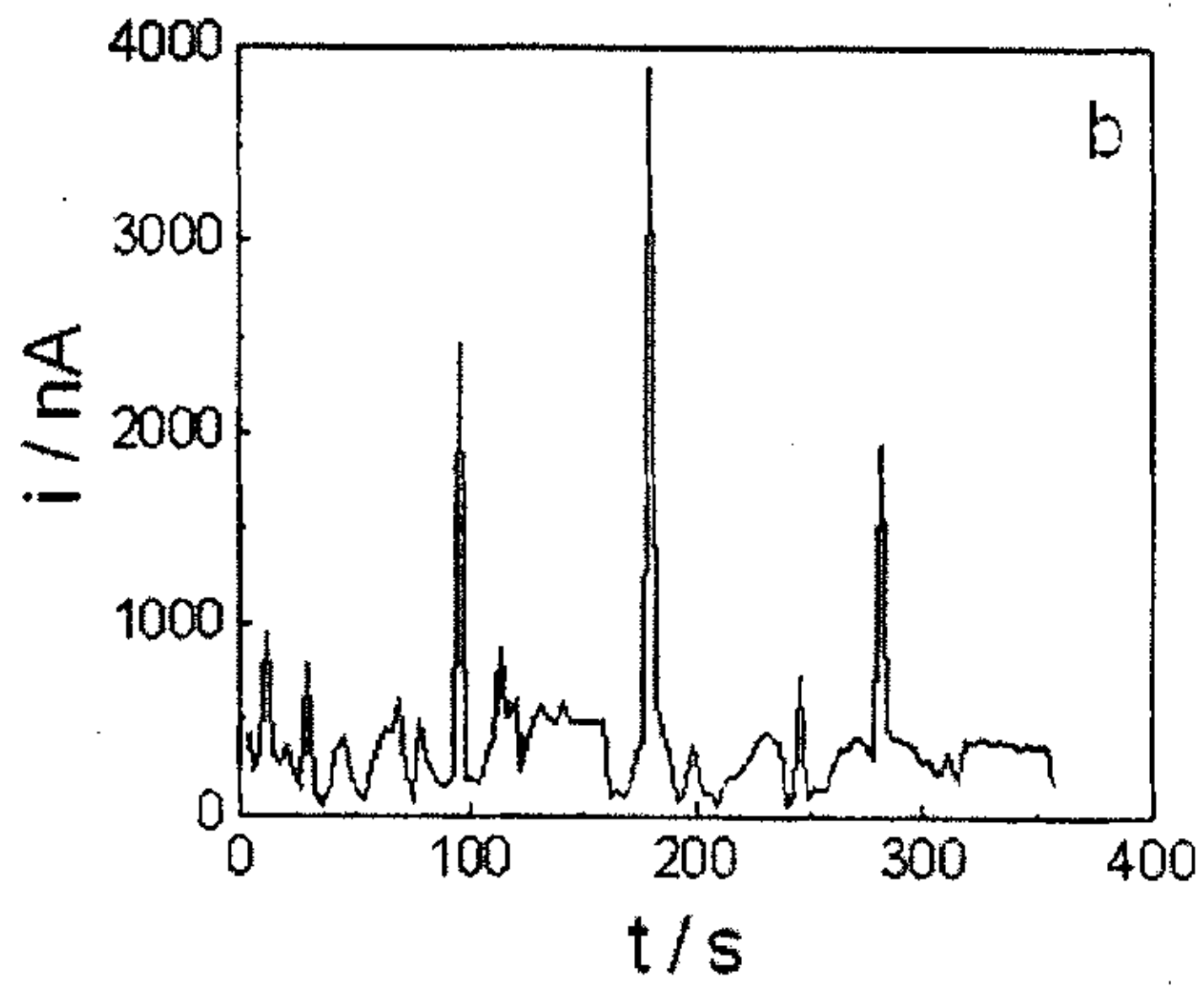
采用 Gamry 公司的 PC4/300 电化学系统测试黄铜管在腐蚀电位下的电流噪声, 采样间隔 0.05s, 采样时间 0.1h。

4.5.1 流速一定时的电流噪声变化

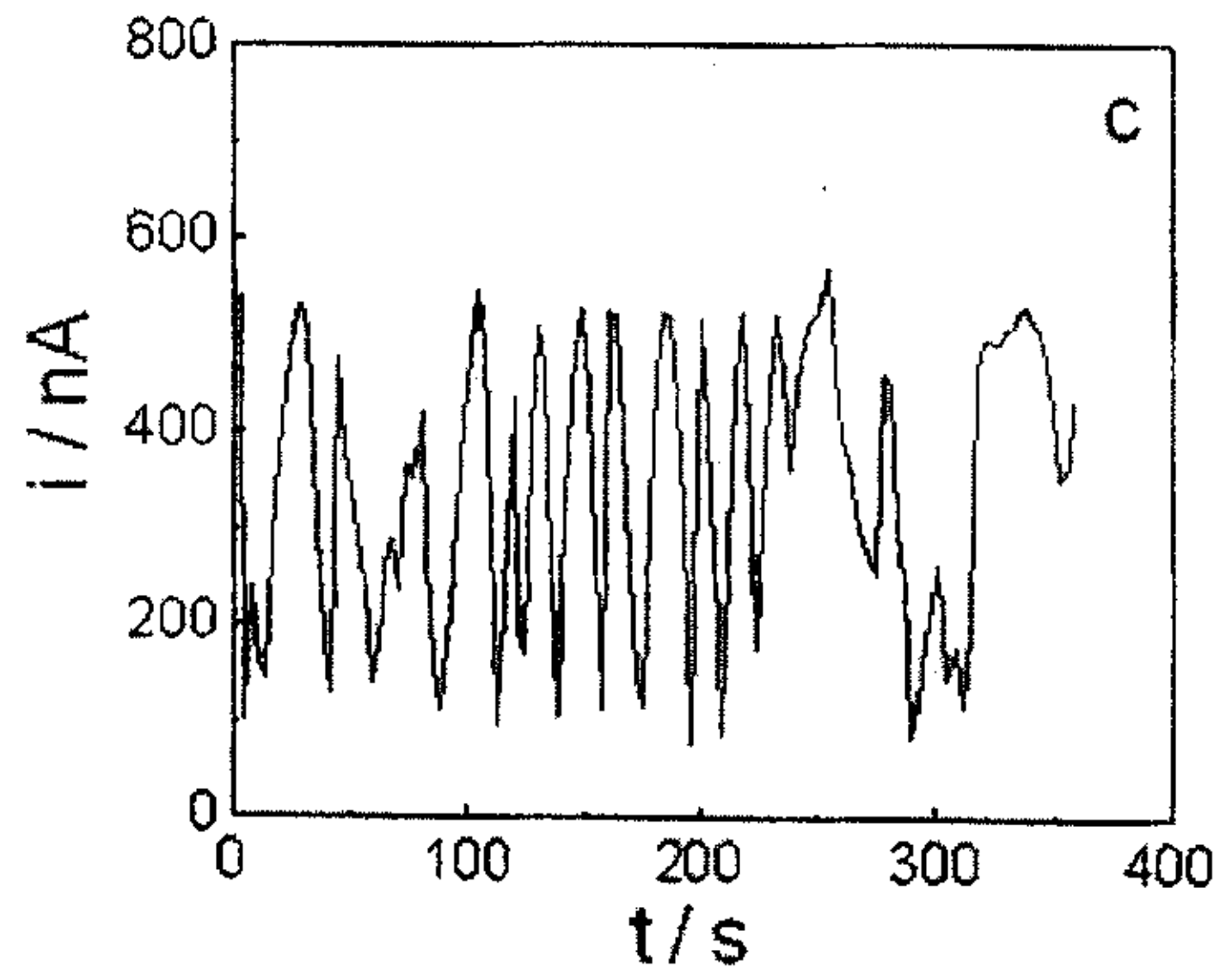
图 4-12 是流速为 0.6m/s 时腐蚀电位下 Hsn70-1 铜管和 HA177-2 铜管的电流噪声—时间图, Hsn70-1 铜管的电流噪声没有明显变化, 在第 16 天略有增大, HA177-2 铜管第四天的电流噪声出现突跃, 以后又恢复正常, 在第 16 天略有增大。可见, 在流速较低时, 随着时间的延长, Hsn70-1 铜管和 HA177-2 铜管的电流噪声变化不大, 局部腐蚀敏感性较低。



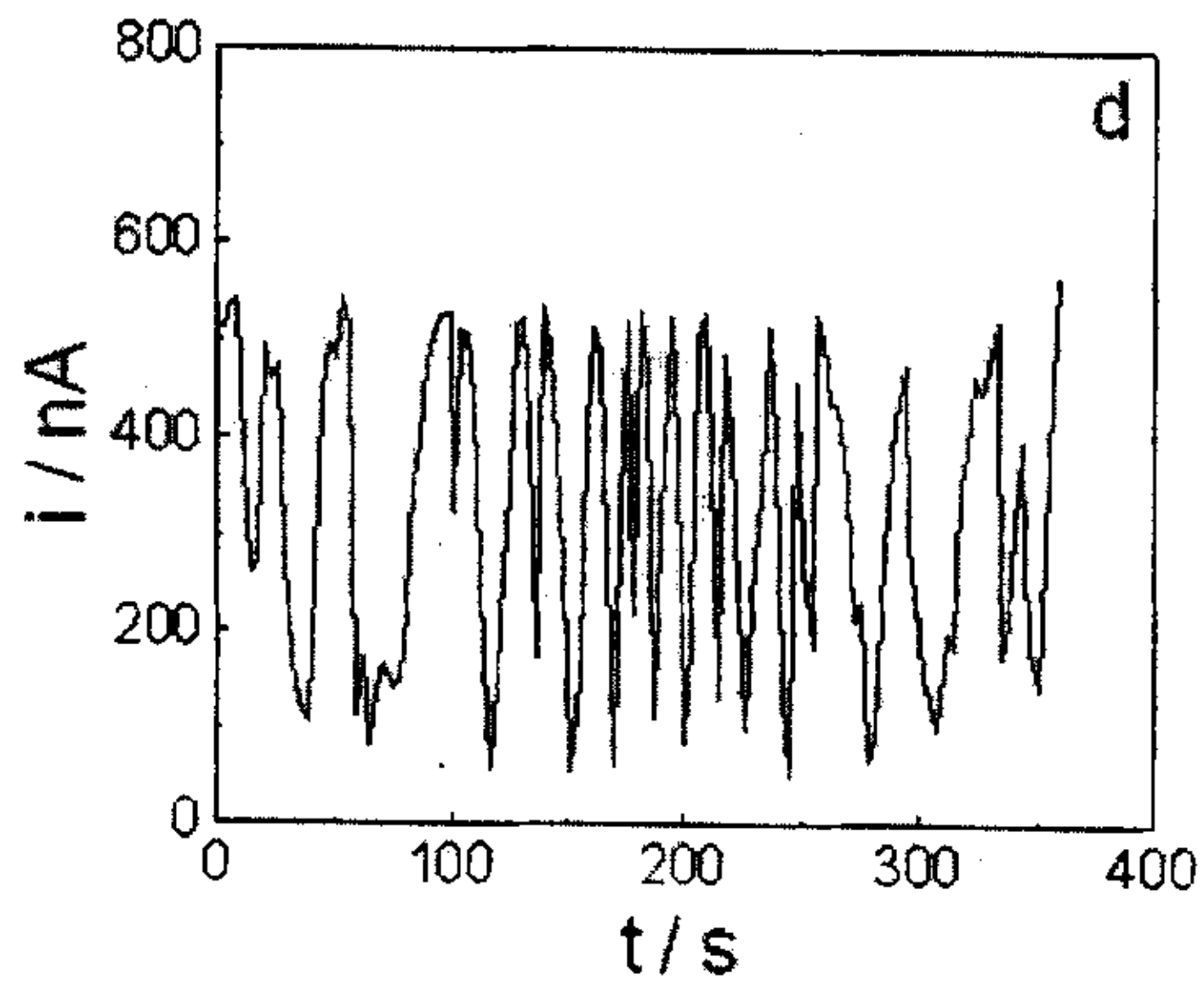
(a) HSn70-1 铜管, 第 4 天



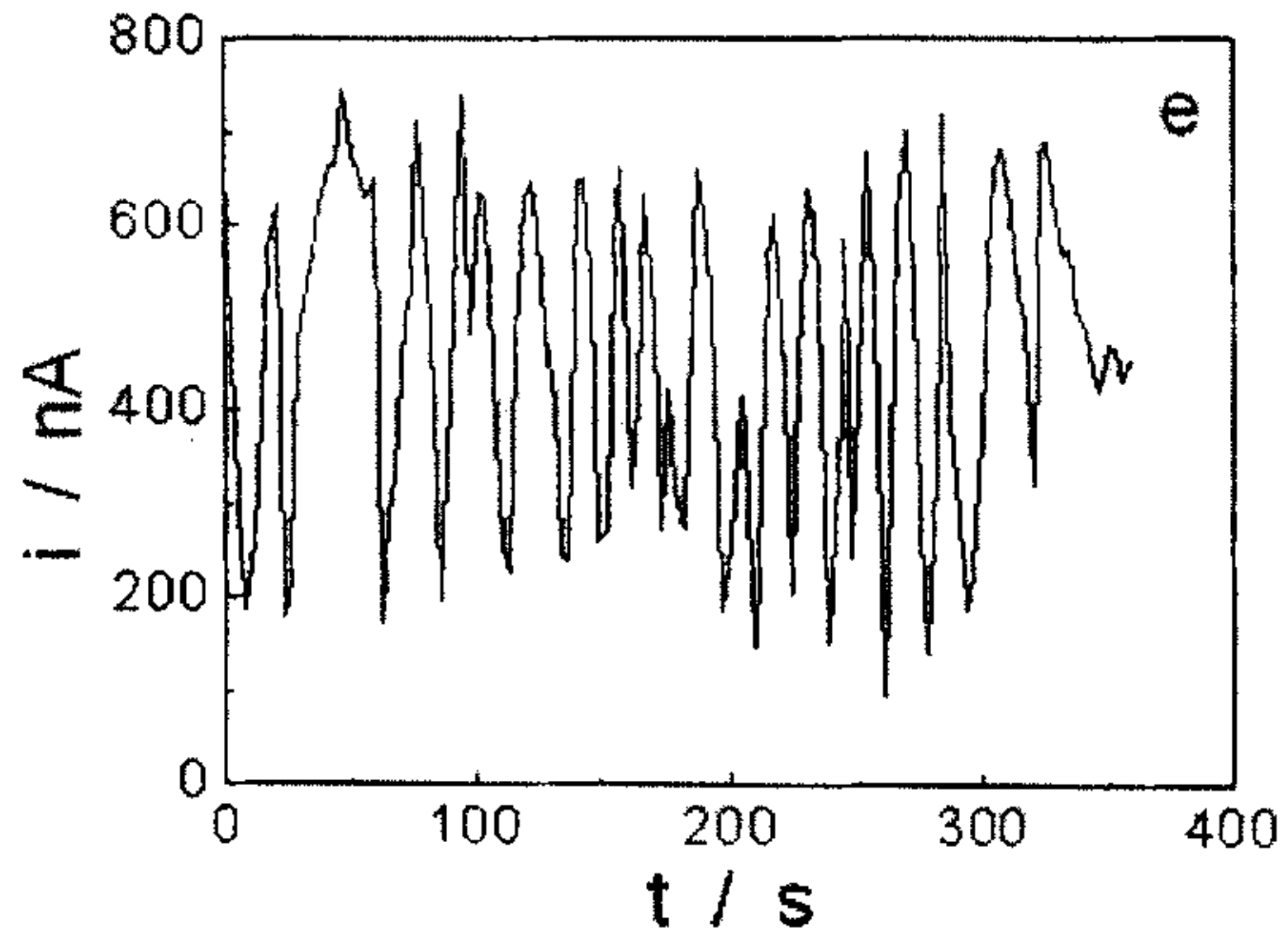
(b) HAl77-2 铜管, 第 4 天



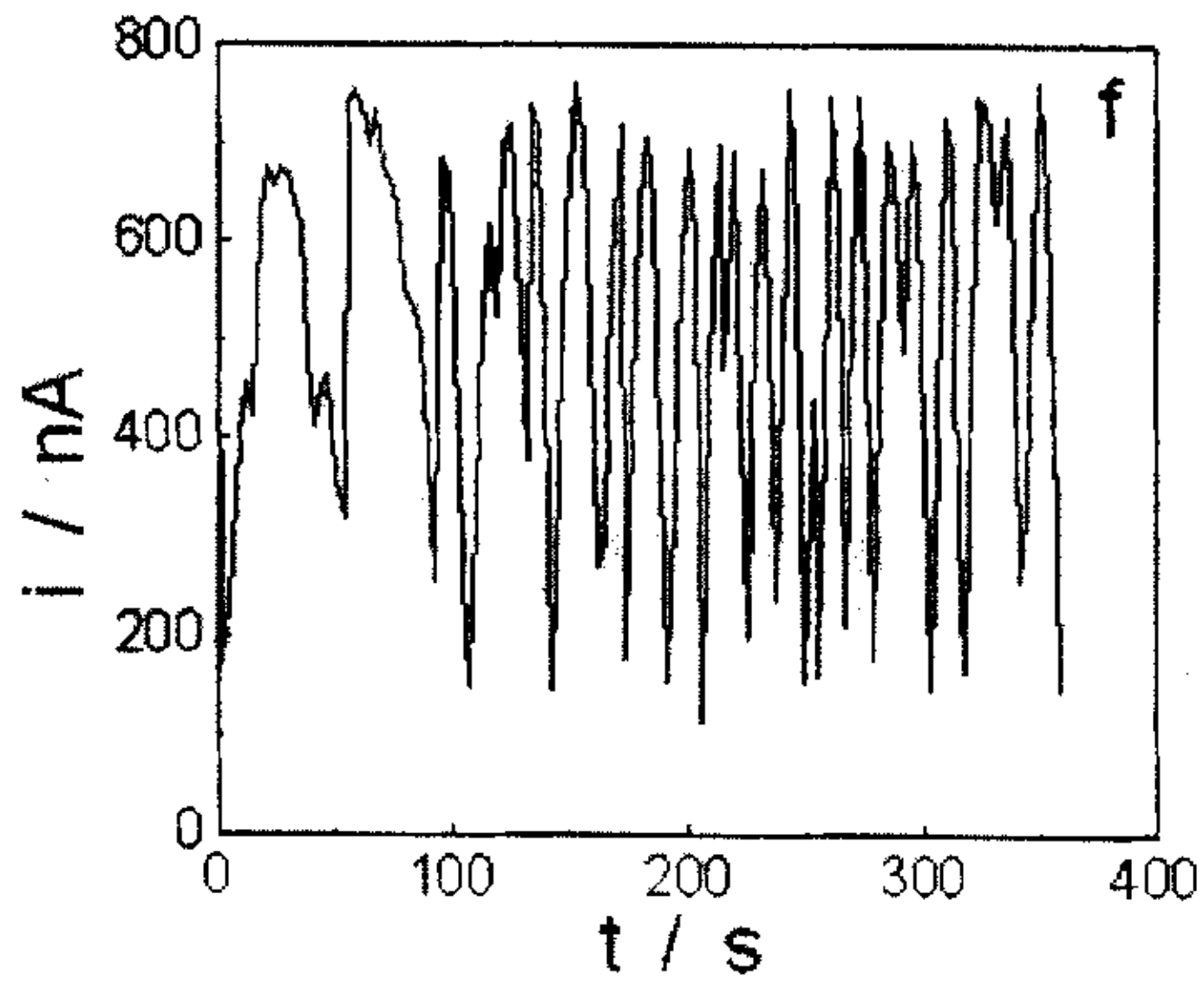
(c) HSn70-1 铜管, 第 11 天



(d) HA177-2 铜管, 第 11 天



(e) HSn70-1 铜管, 第 16 天

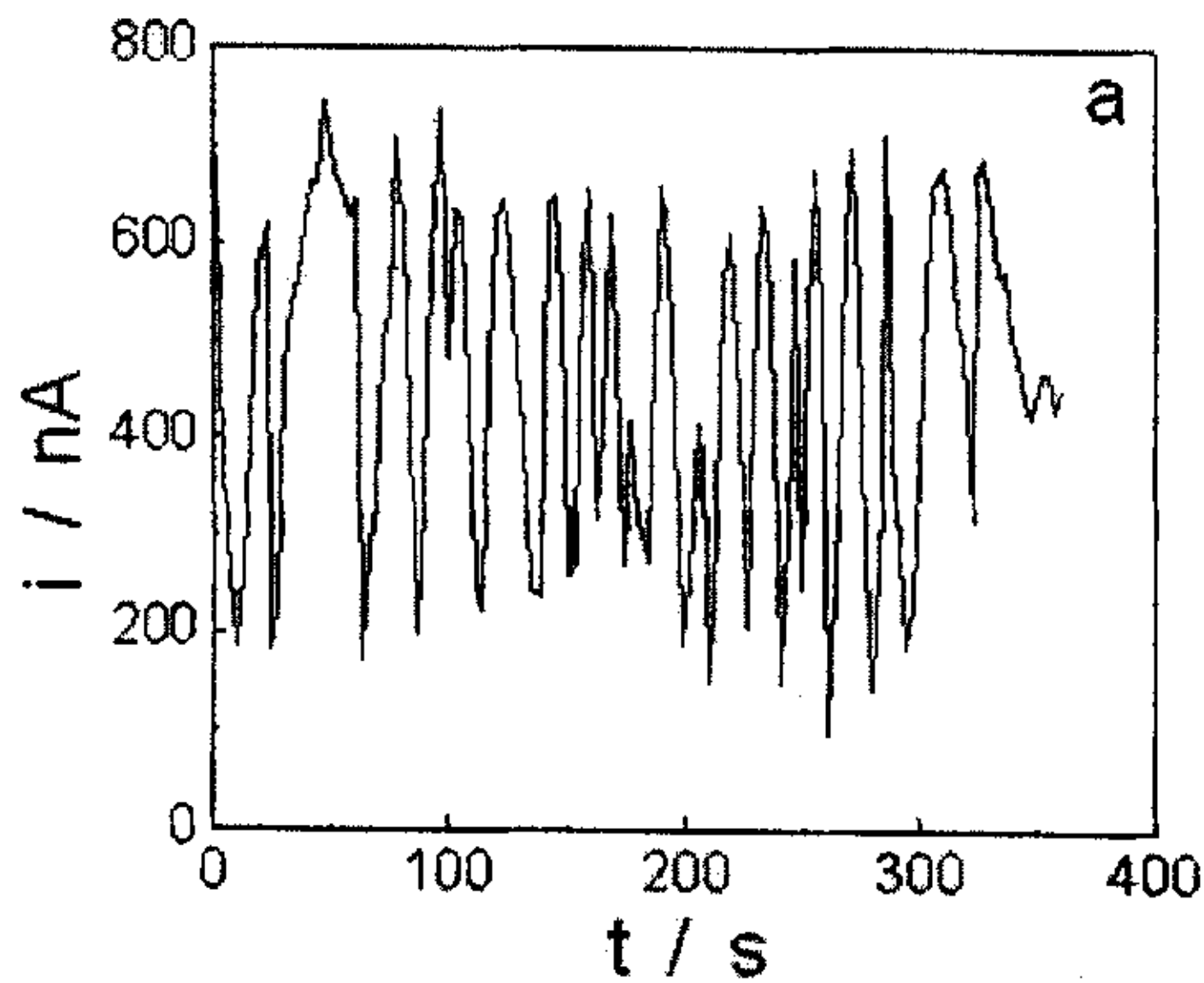


(f) HAl77-2 铜管, 第 16 天

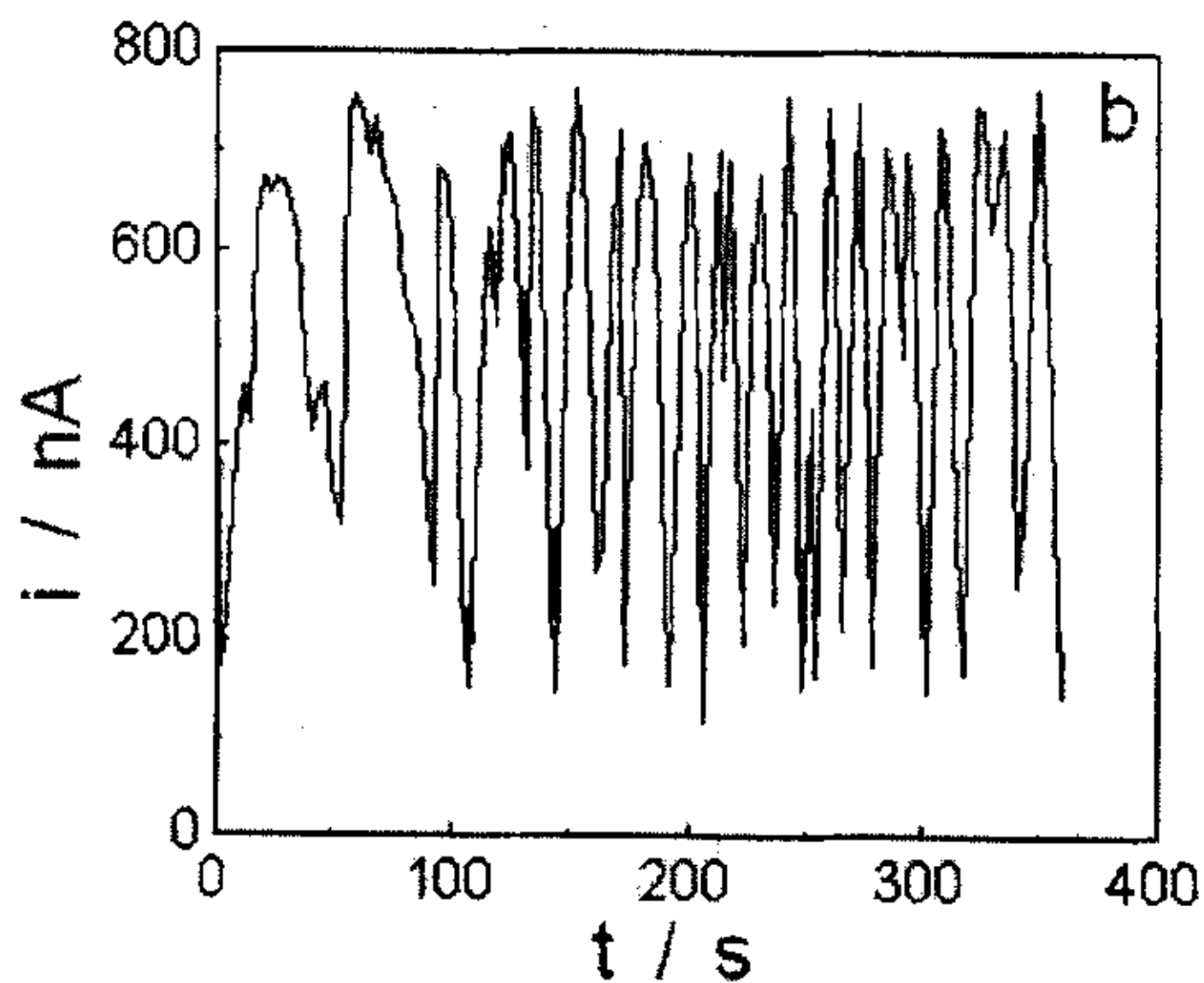
图 4-12 流速 0.6m/s 时的电流噪声—时间图

4.5.2 不同流速下的电流噪声变化

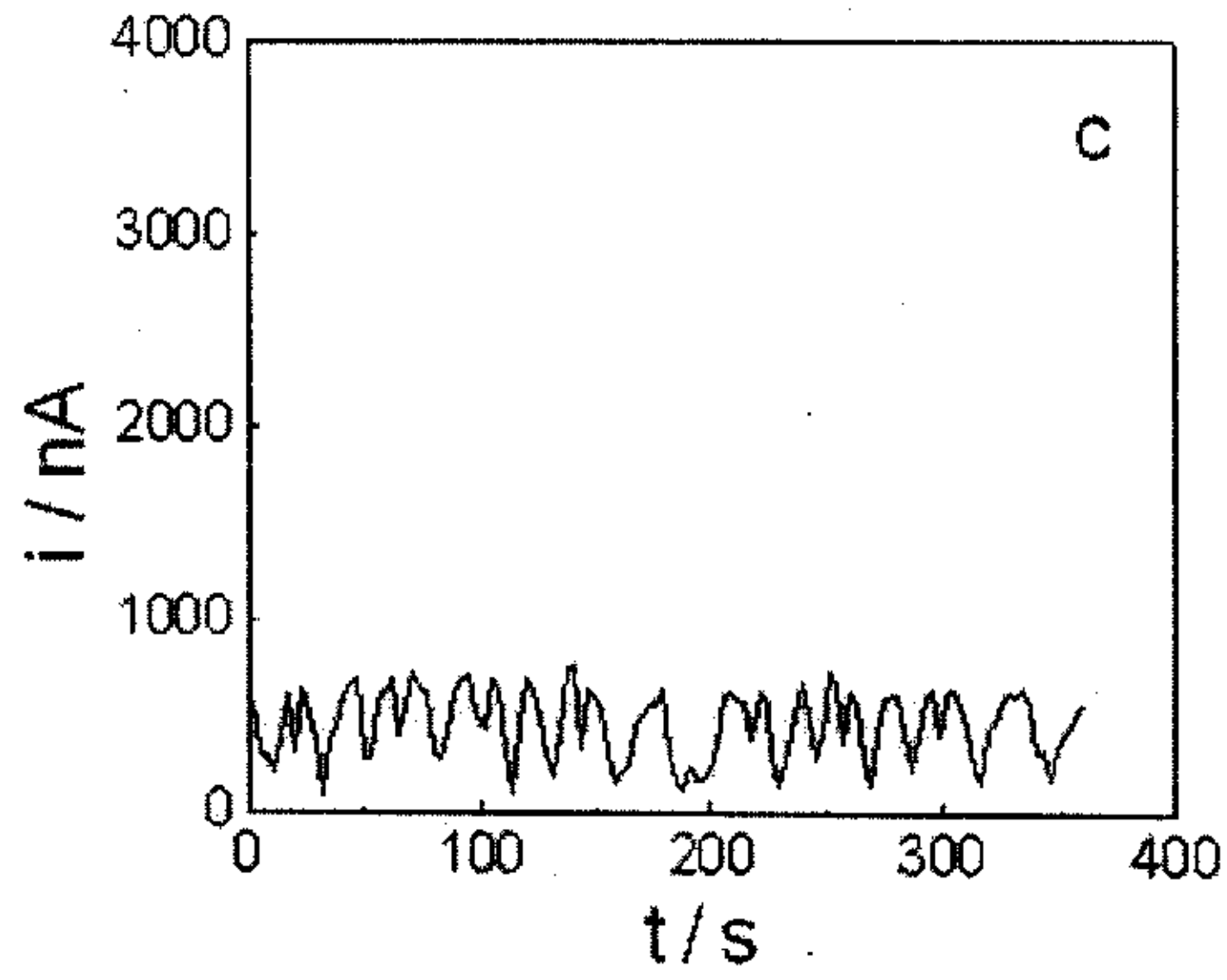
图 4-13 是不同流速时 HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管的电流噪声—时间图，流速 0.6m/s 时，HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管的电流噪声值相近；流速提高到 1.2m/s 和 1.8m/s 以后，HSn70-1 铜管的电流噪声变化不大，HA177-2 铜管的电流噪声提高了三倍。这是由于 HA177-2 铜管在较高流速下局部腐蚀敏感性增加所致。HSn70-1 铜管和 HA177-2 铜管电流噪声的积分值列于表 4-5 中。实验结果表明在模拟循环冷却系统中，电化学噪声测试可以用于铜管局部腐蚀敏感性变化的监测。



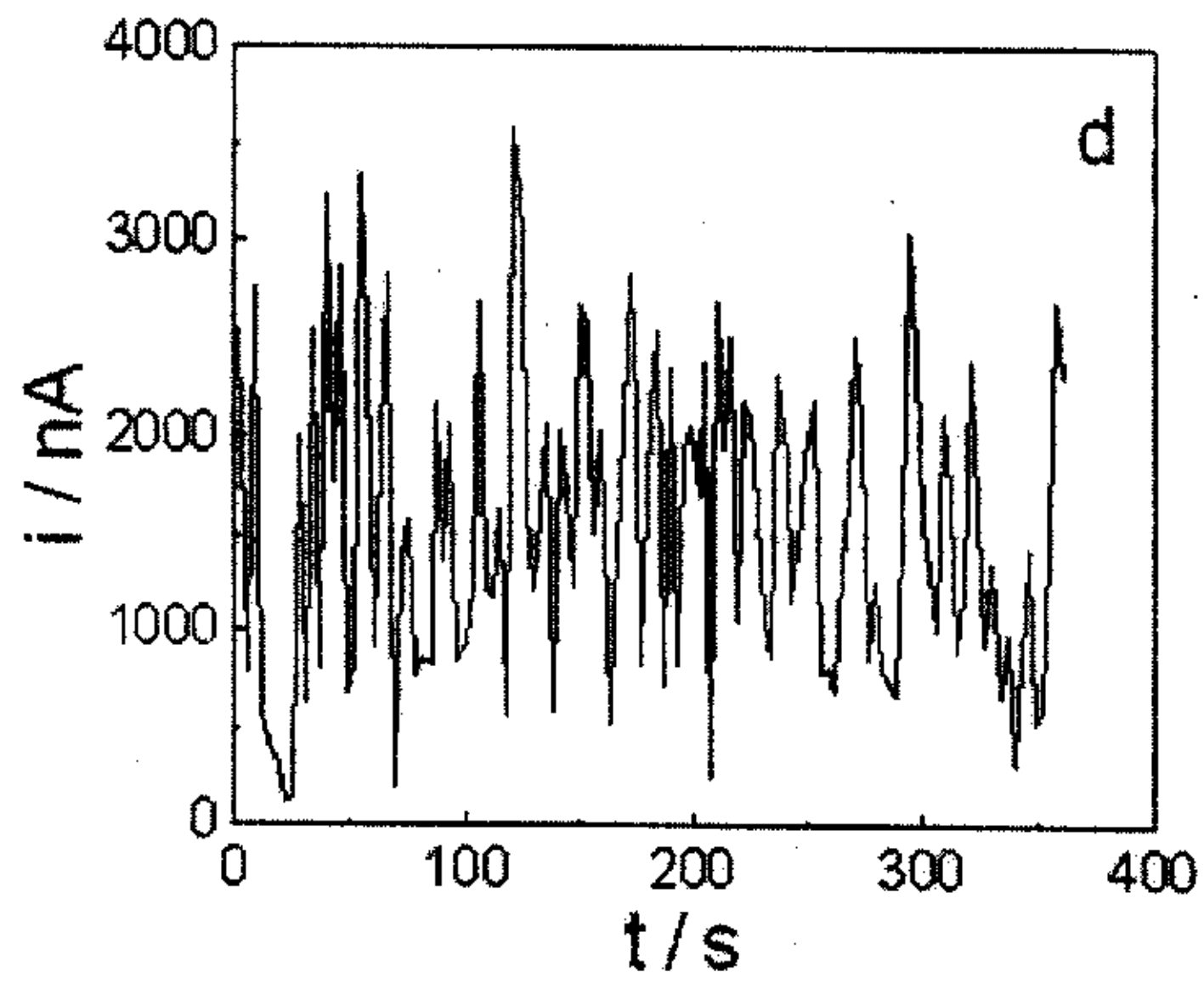
(a) HSn70-1 铜管，流速 0.6m/s



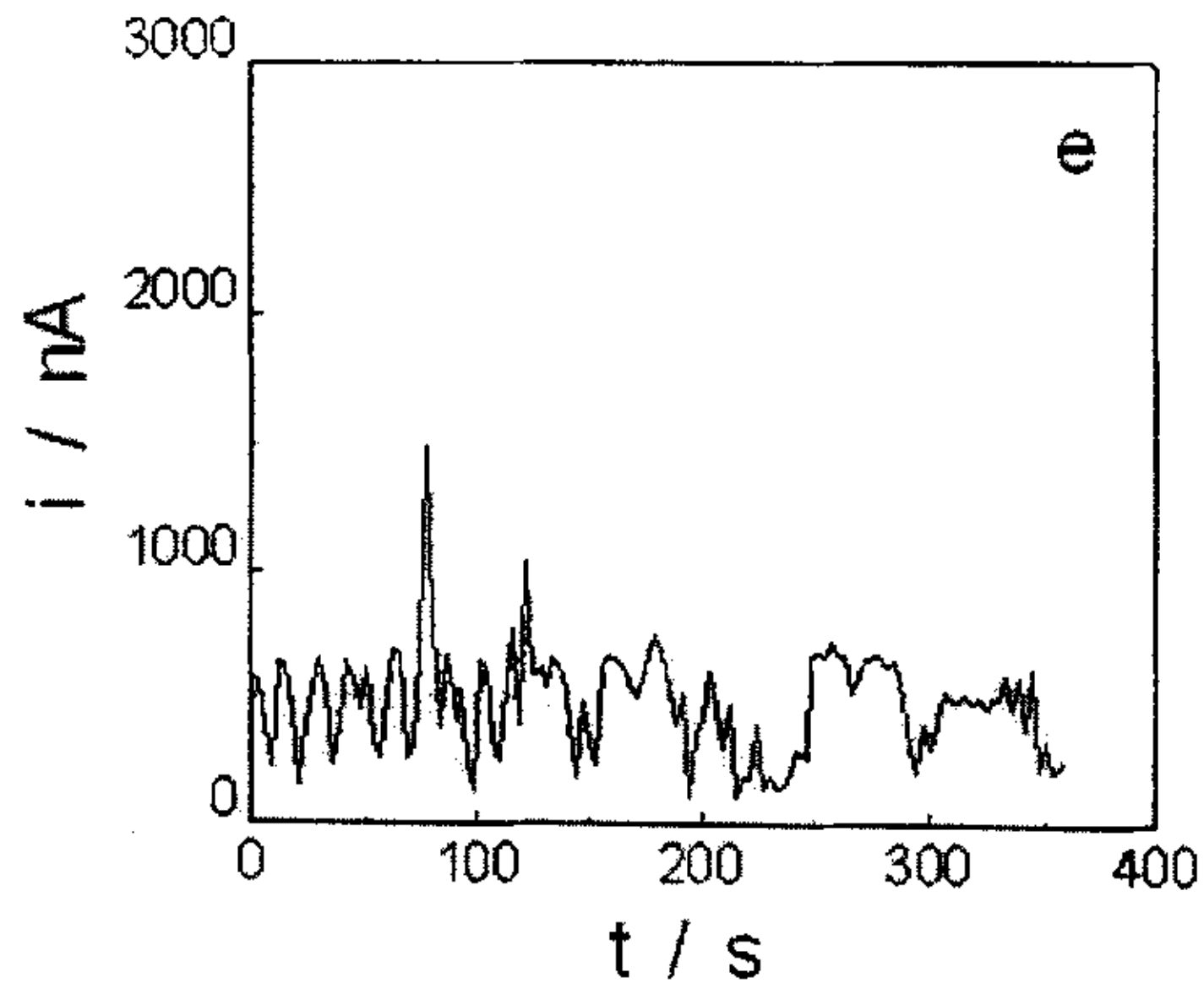
(b) HA177-2 铜管，流速 0.6m/s



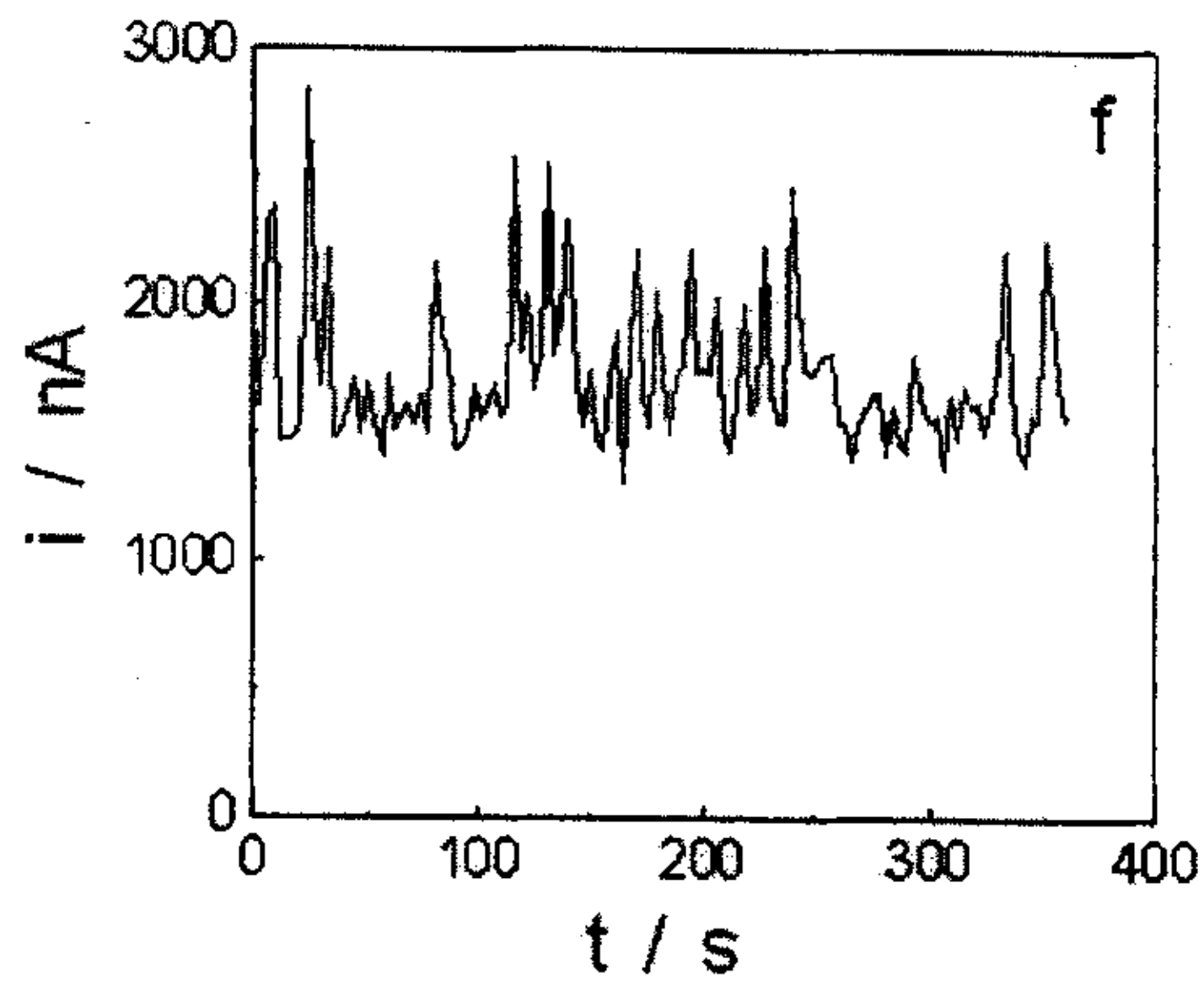
(c) HSn70-1 铜管, 流速 1.2m/s



(d) HA177-2 铜管, 流速 1.2m/s



(e) HSn70-1 铜管, 流速 1.8m/s



(f) HA177-2 铜管, 流速 1.8m/s.

图 4-13 不同流速下的电流噪声—时间图

表 4-5 电流噪声的积分值

时间 /天	测试时间 /分	流速 /m·s ⁻¹	电流噪声积分值/ μC	
			HSn70-1	HA177-2
4	6	0.6	117.7	136.4
11	6	0.6	123.9	117.1
17	6	0.6	165.8	183.6
17	6	1.2	163.6	553.6
17	6	1.8	169.6	616.9

4.6 小结

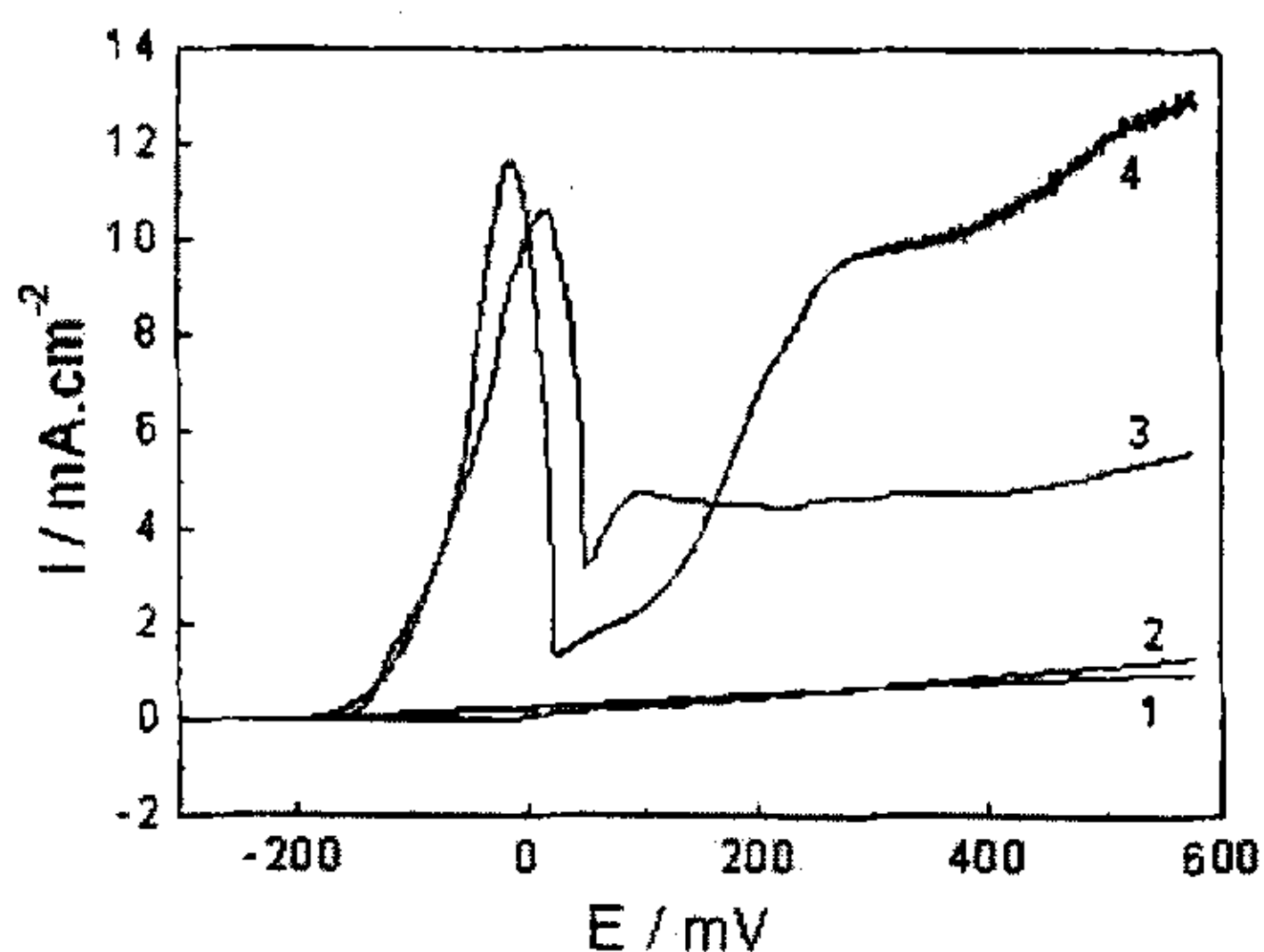
- 1 研制的服役黄铜管腐蚀检测系统能够在循环冷却系统中对黄铜管进行电化学测试。电化学阻抗谱测试表明, 添加缓蚀剂并对铜管进行预膜处理可以提高铜管的耐蚀性, HA177-2 铜管在海水中的耐蚀性优于 HSn70-1 铜管。
- 2 恒电位方波、恒电流阶跃和动电位扫描测试结果与电化学阻抗谱测试结果一致。
- 3 电化学噪声可以用于模拟循环冷却系统中黄铜管局部腐蚀敏感性变化的监测。流速变化对 HSn70-1 铜管的影响不大, 而 HA177-2 铜管在较高流速下局部腐蚀敏感性增加了。

第五章 黄铜在中性氯化钠溶液中的腐蚀特征

5.1 前言

黄铜被广泛应用于海水环境中，特别是换热器和凝汽器等用海水作冷却水的条件下，黄铜的腐蚀比淡水环境中严重得多。在海水中，黄铜的腐蚀行为也与在淡水中不同。本章采用电化学方法，研究了黄铜在中性氯化钠溶液中腐蚀的特征。

5.2 黄铜在中性氯化钠溶液中的极化行为

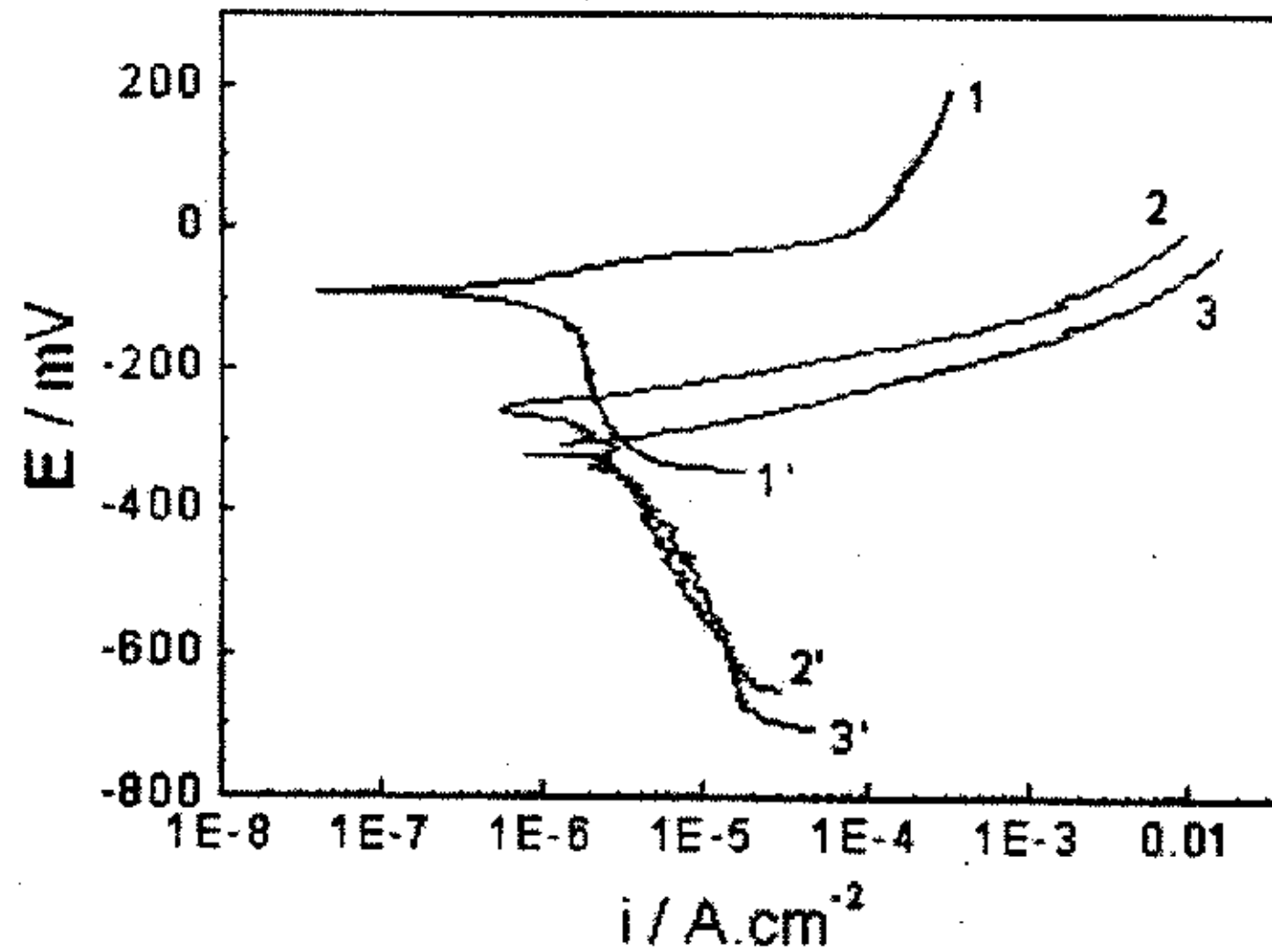


1-HSn70-1 电极在自来水中，2-HAl77-2 电极在自来水中，
3-HSn70-1 电极在 3.5% NaCl 溶液中，4-HAl77-2 电极
在 3.5% NaCl 溶液中

图 5-1 HSn70-1 电极和 HAl77-2 电极的极化曲线

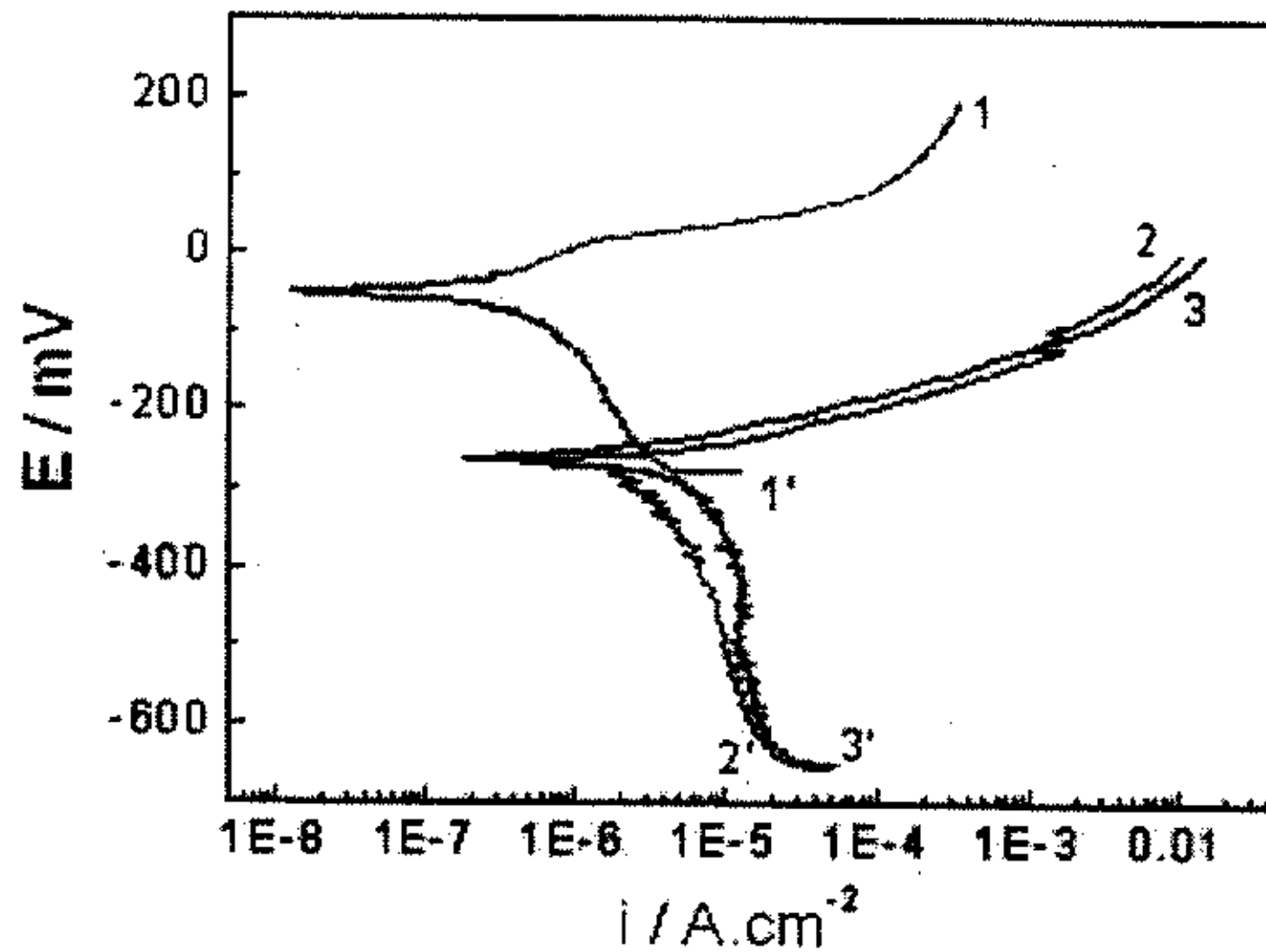
图 5-1 是 HSn70-1 电极和 HAl77-2 电极在自来水和 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。在自来水中，HSn70-1 电极和 HAl77-2 电极呈现钝态，电流密度随电极电位向正方向变化而缓慢增大。在 3.5% NaCl 溶液中，HSn70-1 电极和 HAl77-2 电极呈现活化-钝化特征，均出现一

个峰值。处于钝化状态的 HSn70-1 电极的阳极电流密度仍然比较大，为 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右。而 HA177-2 电极没有维持在钝态，直接进入过钝化区，电流密度随电位的升高而快速上升。



1-自来水, 2-3.5%NaCl 溶液, 3-7.0%NaCl 溶液

图 5-2 HSn70-1 电极的极化曲线



1-自来水, 2-3.5%NaCl 溶液, 3-7.0%NaCl 溶液

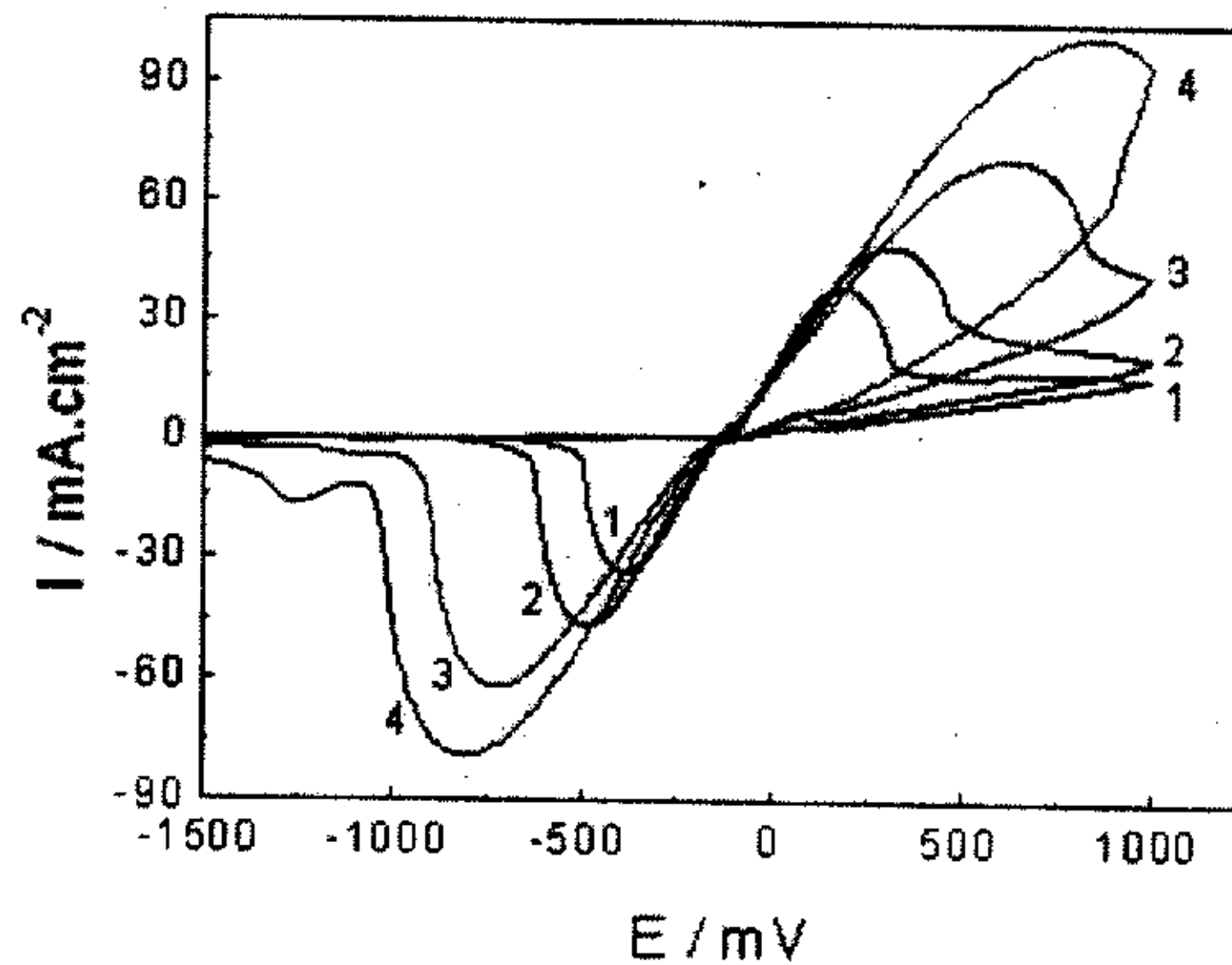
图 5-3 HA177-2 电极的极化曲线

图 5-2 是 HSn70-1 电极的极化曲线，图 5-3 是 HA177-2 电极的极化曲线。随着 Cl^- 离子浓度增加，腐蚀电位向负方向移动，同时腐蚀电流密度 i_{corr} 增大了，表明 Cl^- 离子促进了黄铜腐蚀的阳极过程，加速了黄铜的腐蚀。

5.3 黄铜电极在 3.5%NaCl 溶液中反应的可逆性

5.3.1 扫描速度变化时循环伏安谱的特征

图 5-4 是 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中不同扫描速度的循环伏安谱, 随着扫描速度的增大, 阳极峰电流密度和阴极峰电流密度都增大, 阳极峰电位正移, 阴极峰电位负移, 幅度达数百毫伏, 见表 5-1。阳极峰电流密度和扫描速度的关系见图 5-5, 阴极峰电流密度和扫描速度的关系见图 5-6。阴、阳极峰电流密度虽然都随扫描速度的增大而增大, 但不与扫描速度的平方根成正比, 结合阳极峰电位大幅度正移, 阴极峰电位大幅度负移, 可以判断 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中的反应为准可逆反应^[145]。图 5-7 是 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中归一化的循环伏安谱, 即以 $I/v^{1/2}$ 对 E 重新作图。对于可逆体系, 这种归一化的伏安谱在所有的扫描速率时应该重叠。从图 5-7 中可以看到, 除了随着扫描速度的增加而波峰间隔增加之外, 峰高也略为减小, 这进一步证明 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中的反应为准可逆反应。



1-10mV/s, 2-20 mV/s, 3-50 mV/s, 4-100 mV/s

图 5-4 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中的循环伏安谱

表 5-1 HSn70-1 电极峰电流密度和峰电位随扫描速度的变化

$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$i_{pa}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pa}/mV	$i_{pc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pc}/mV
10	38.3	192.0	-33.5	-379.0
20	49.0	314.0	-47.1	-475.2
50	70.8	633.3	-62.2	-710.0
100	101.2	851.0	-78.9	-800.0

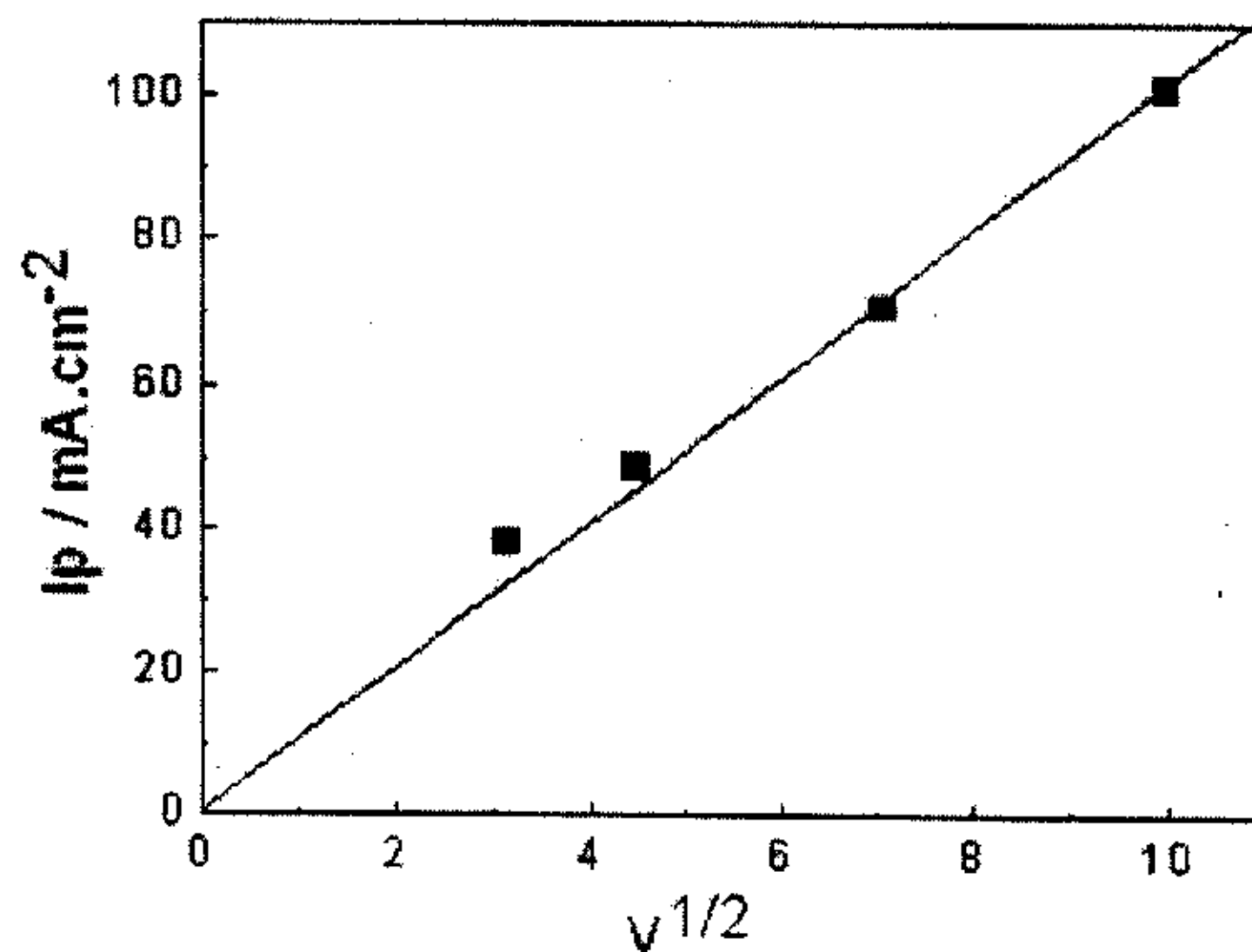


图 5-5 HSn70-1 电极阳极峰电流密度 i_p 和扫描速度 v 的关系

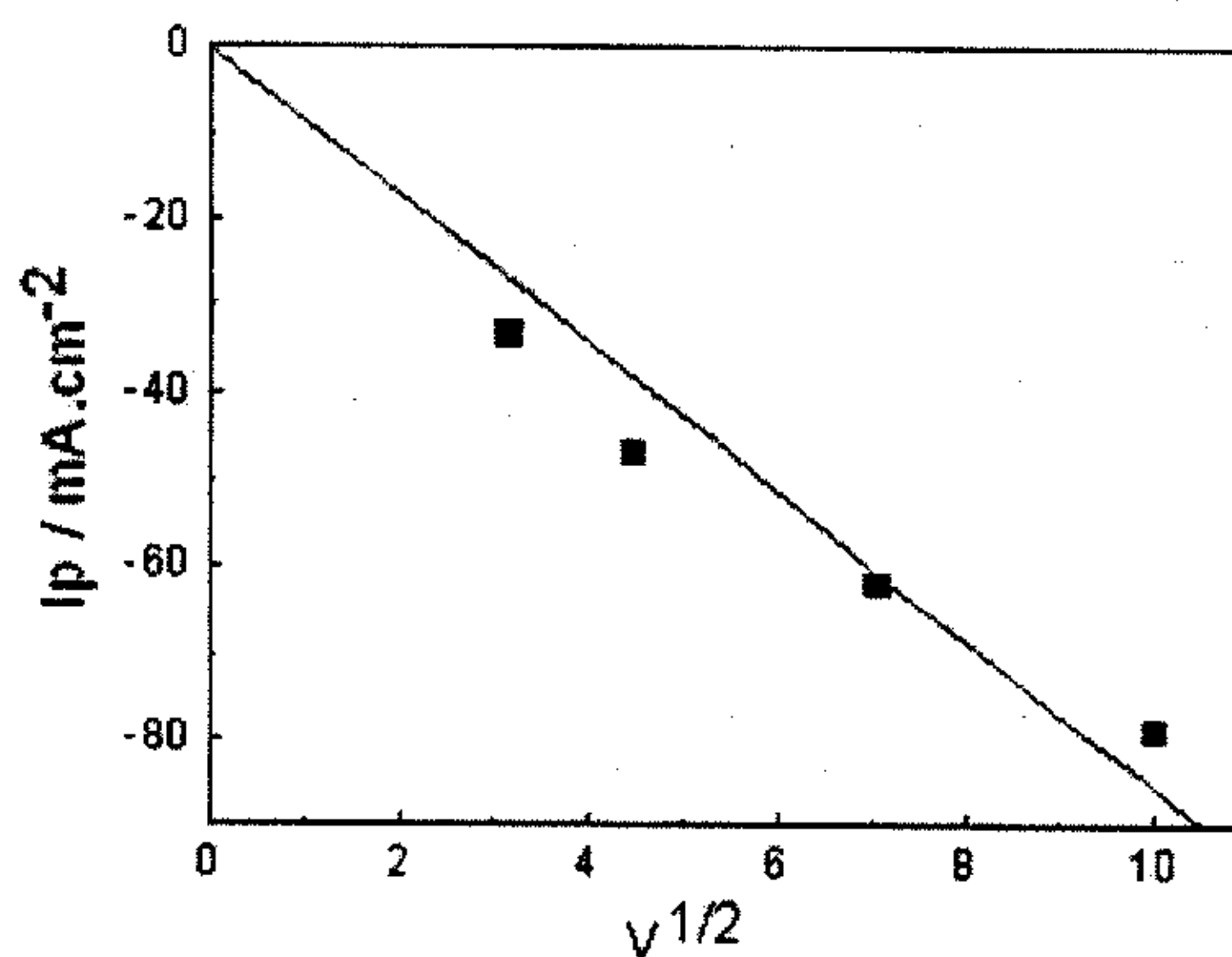
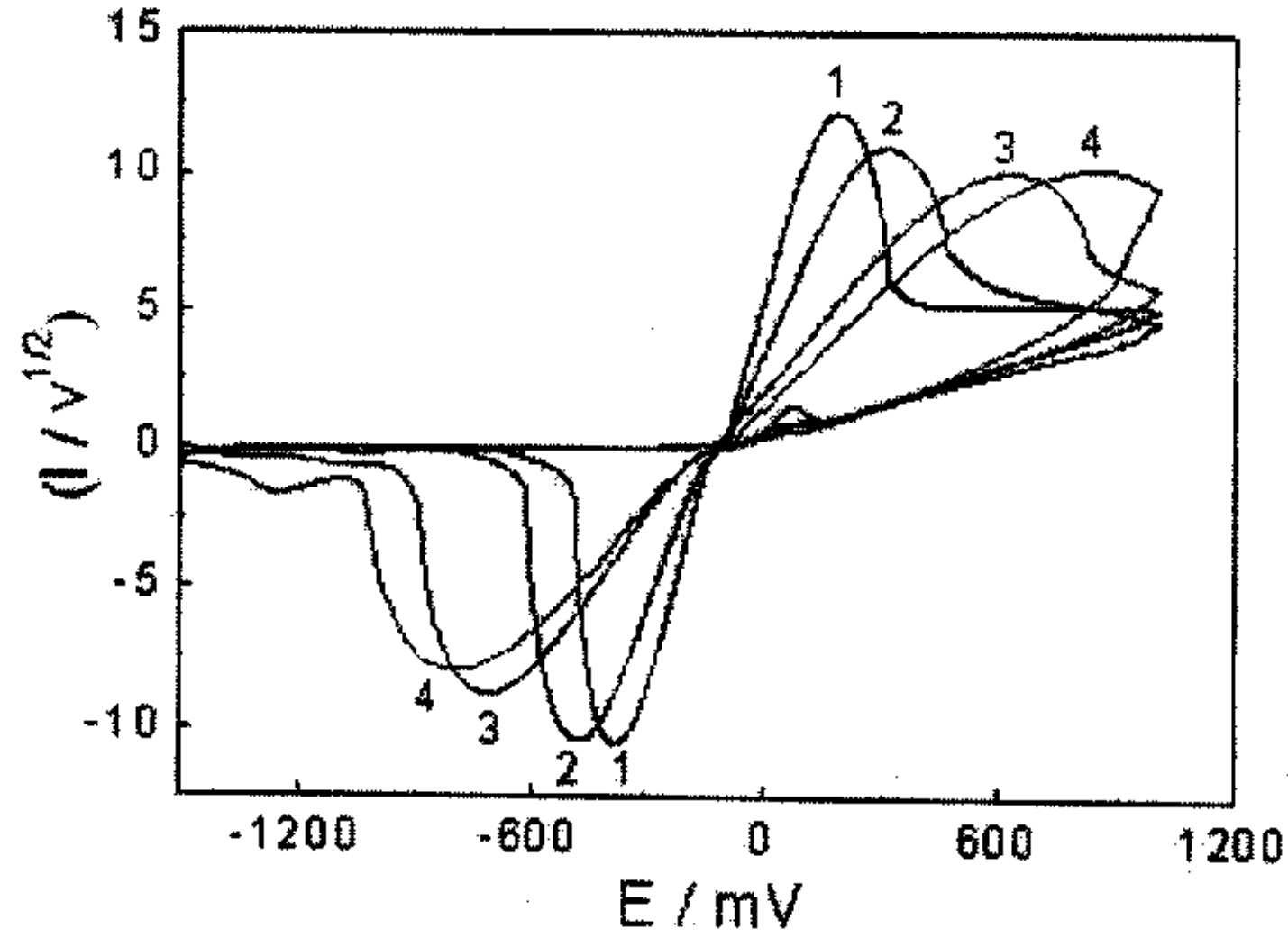


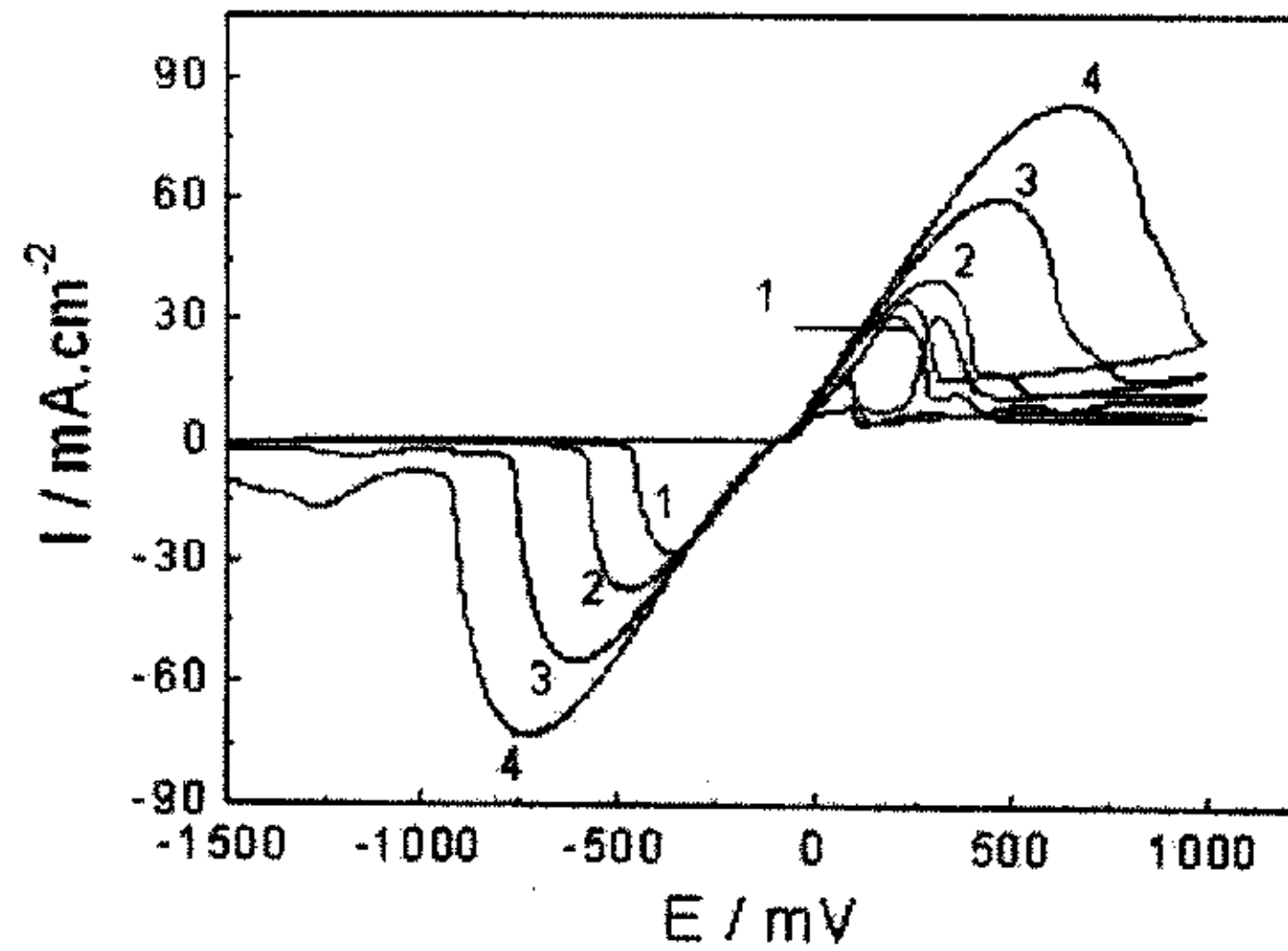
图 5-6 HSn70-1 电极阴极峰电流密度 i_p 和扫描速度 v 的关系



1-10mV/s, 2-20 mV/s, 3-50 mV/s, 4-100 mV/s

图 5-7 HSn70-1 电极在 3.5%NaCl 溶液中归一化的循环伏安谱

图 5-8 是 HA177-2 电极在 3.5%NaCl 溶液中不同扫描速度的循环伏安谱，与 HSn70-1 电极的情况相似，随着扫描速度的增大，阳极峰电流密度和阴极峰电流密度都增大，阳极峰电位正移，阴极峰电位负移，幅度达数百毫伏，见表 5-2。图 5-9 是 HA177-2 电极阳极峰电流密度和扫描速度的关系，图 5-10 是 HA177-2 电极阴极峰电流密度和扫描速度的关系。阳极峰电流密度和阴极峰电流密度虽然都随扫描速度的增大而增大，但不与扫描速度 v 的平方根成正比，结合阳极峰电位大幅度正移，阴极峰电位大幅度负移，可以判断 HA177-2 电极在 3.5%NaCl 溶液中的反应也是准可逆反应。图 5-11 是 HA177-2 电极在 3.5%NaCl 溶液中归一化的循环伏安谱，除了随着扫描速度的增加而波峰间隔增加之外，峰高也略为减小，进一步证明 HA177-2 电极在 3.5%NaCl 溶液中的反应为准可逆反应。



1-10mV/s, 2-20 mV/s, 3-50 mV/s, 4-100 mV/s

图 5-8 HA177-2 电极在 3.5%NaCl 溶液中的循环伏安曲谱

表 5-2 HA177-2 电极峰电流密度和峰电位随扫描速度的变化

$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$i_{pa}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pa}/mV	$i_{pc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pc}/mV
10	31.1	199.0	-27.6	-364.0
20	40.2	302.0	-37.1	-467.0
50	59.9	467.8	-55.0	-603.2
100	83.3	653.7	-73.0	-725.0

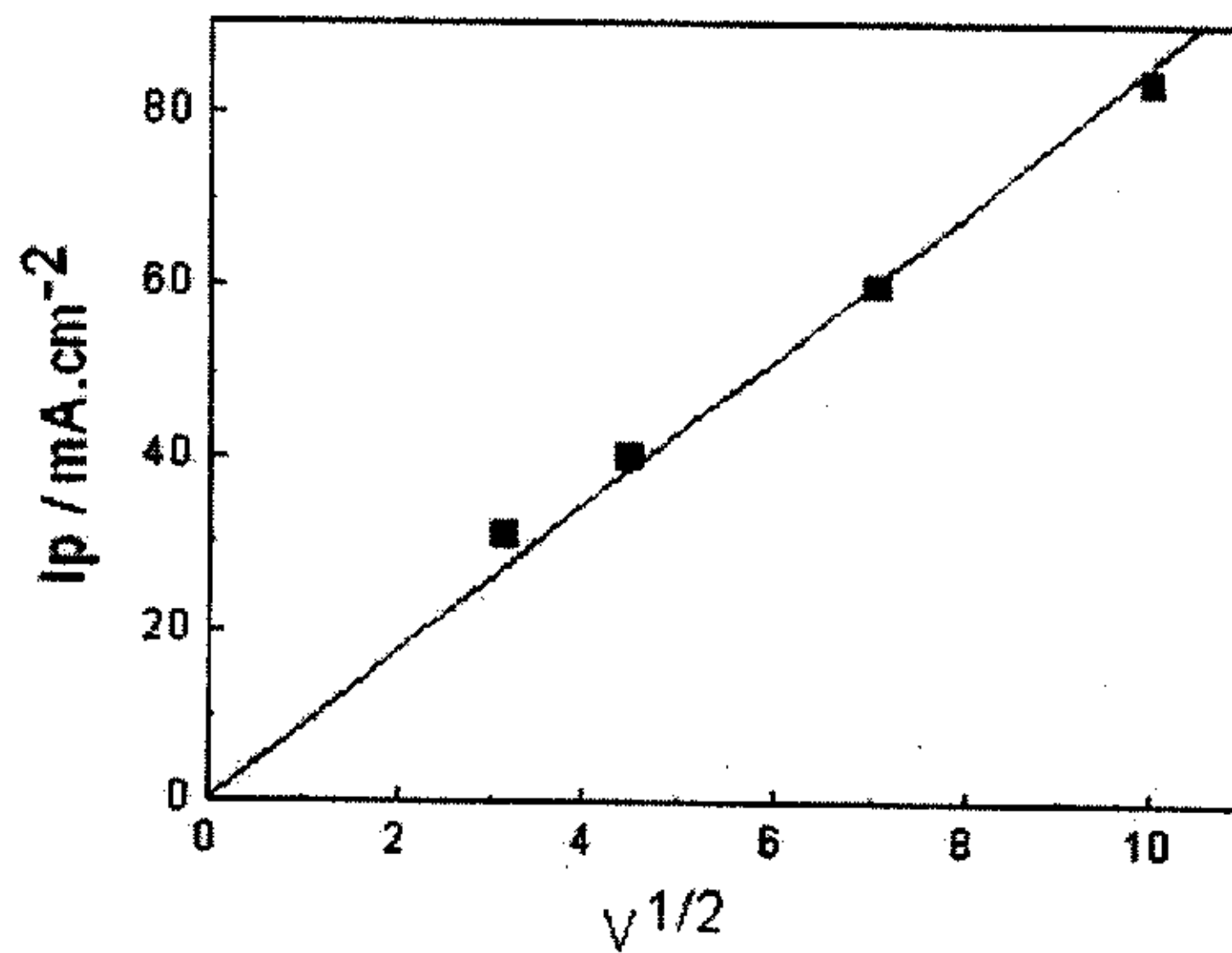


图 5-9 HA177-2 电极阳极峰电流密度 i_p 和扫描速度 v 的关系

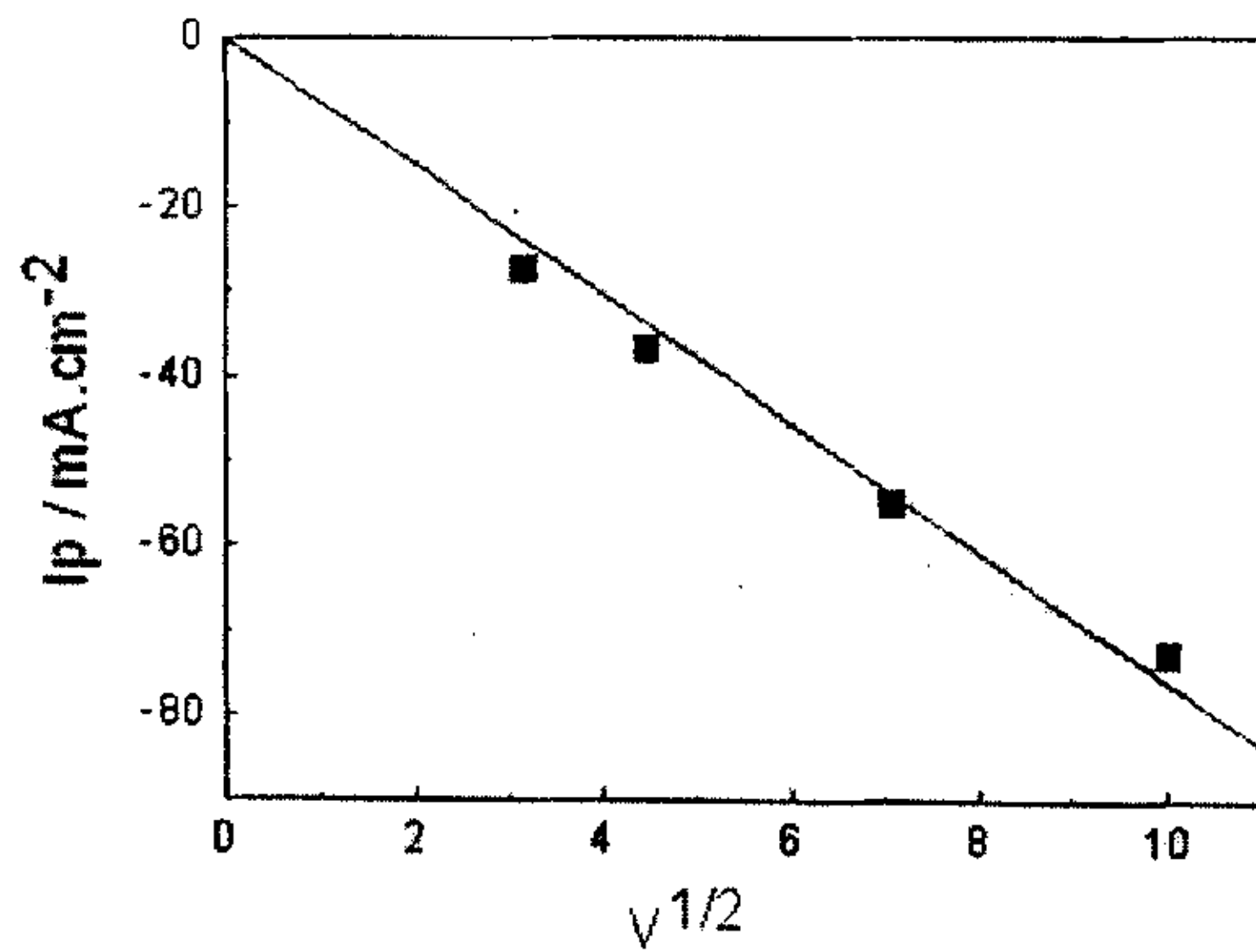
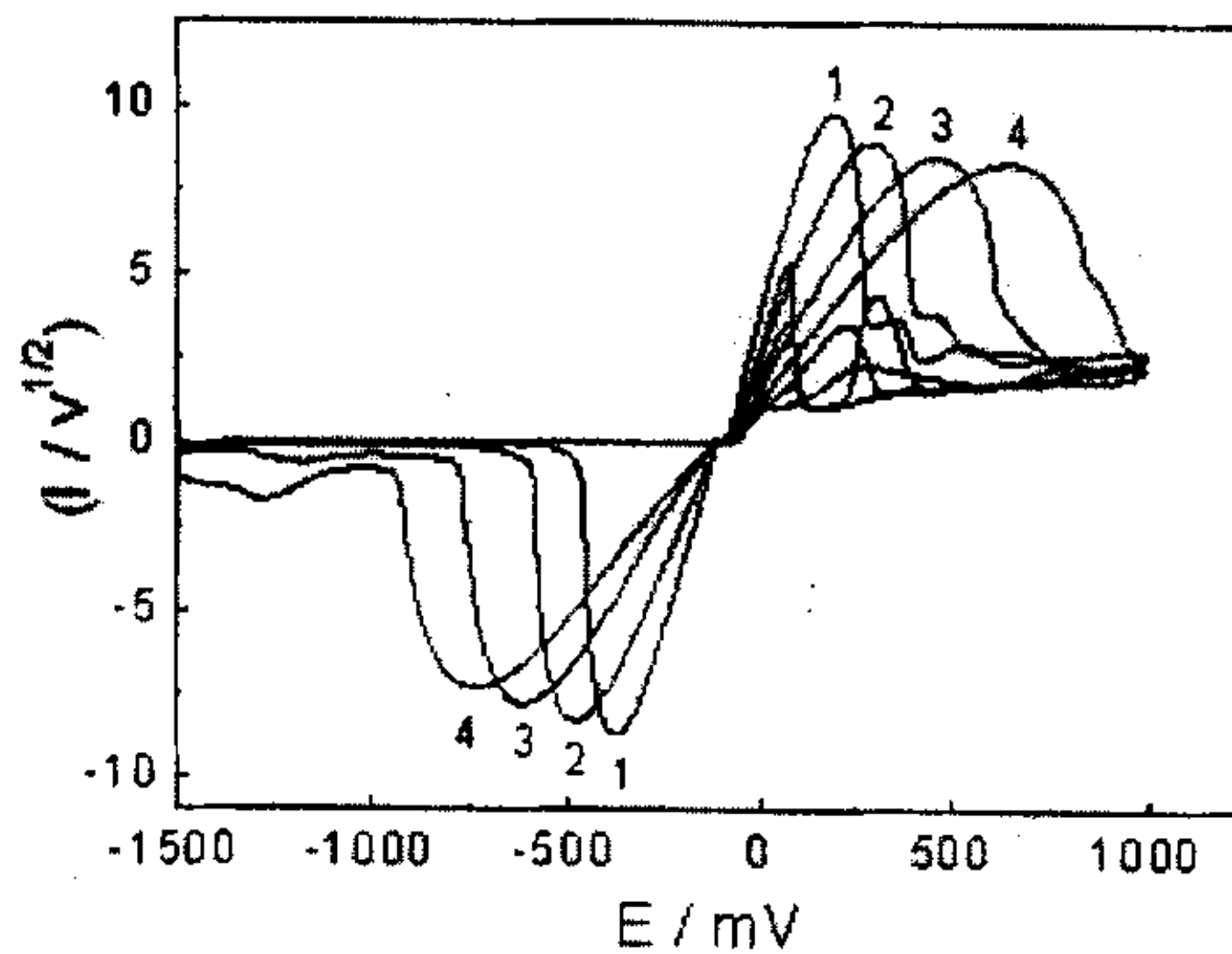


图 5-10 HA177-2 电极阴极峰电流密度 i_p 和扫描速度 v 的关系



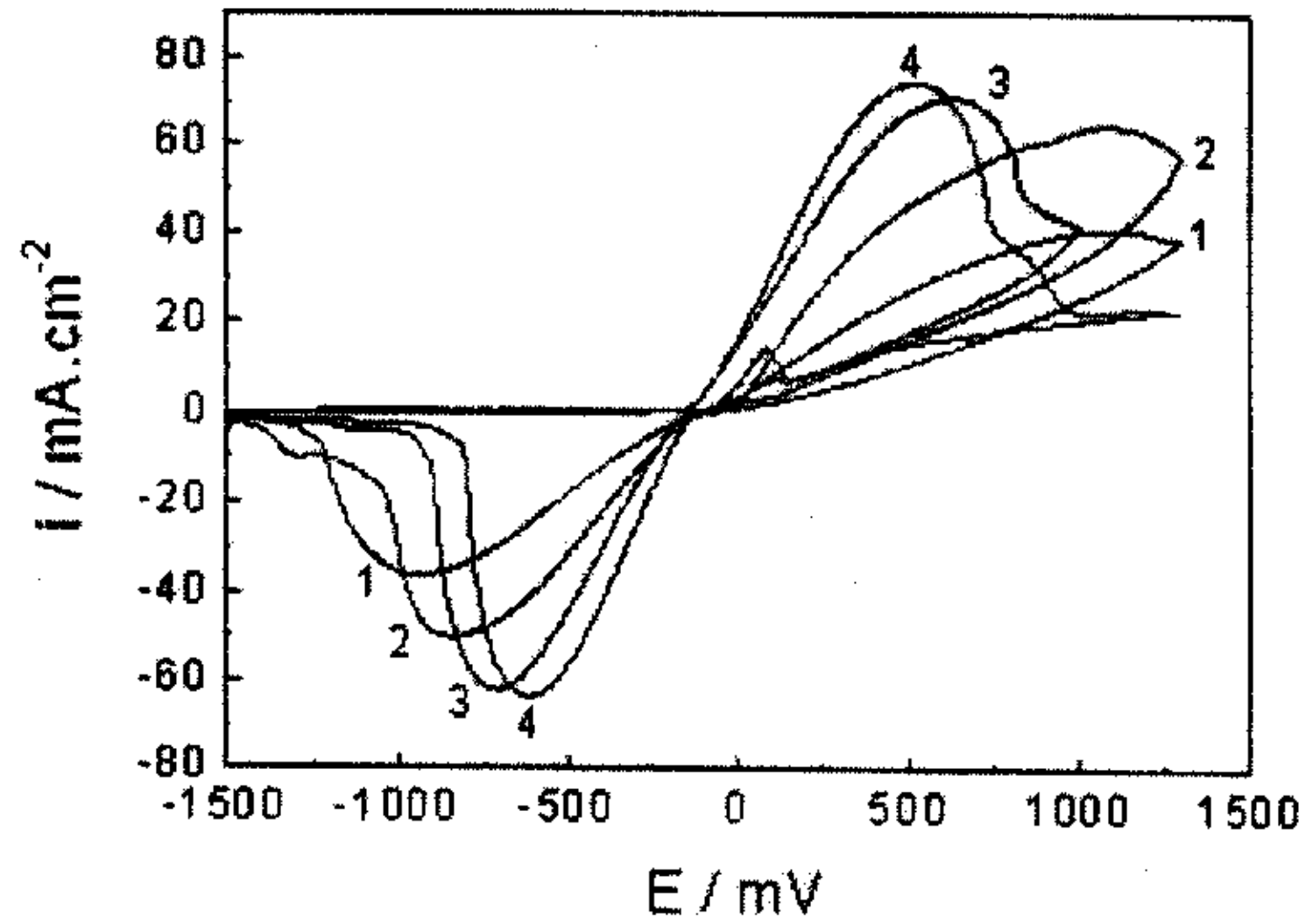
1-10mV/s, 2-20 mV/s, 3-50 mV/s, 4-100 mV/s

图 5-11 HA177-2 电极在 3.5% NaCl 溶液中归一化的循环伏安曲谱

5.3.2 氯化钠溶液浓度变化时循环伏安谱的特征

图 5-12 是 HSn70-1 电极在不同浓度 NaCl 溶液中扫描速度 50mV/s 时的循环伏安曲线, 随着 NaCl 溶液浓度的增大, 阳极峰电流密度增大, 阳极峰电位负移, 阴极峰电流密度增大, 阴极峰电位正移, 见表 5-3。

虽然阴、阳极峰电流密度随着 NaCl 溶液浓度的增大而增大，但是并不成正比关系，见图 5-13 和图 5-14。随着 NaCl 溶液浓度的增大，阴、阳极峰电流密度增大的幅度越来越小。



1-0.2mol.L⁻¹,2-0.4 mol.L⁻¹,3-0.6 mol.L⁻¹,4-0.8 mol.L⁻¹

图 5-12 HSn70-1 电极在不同浓度 NaCl 溶液中扫描速度 50mV/s 时的循环伏安谱

表 5-3 HSn70-1 电极峰电流密度和峰电位随 NaCl 溶液浓度的变化

C/mol.L ⁻¹	$i_{pa}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pa}/mV	$i_{pc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pc}/mV
0.2	40.7	1095.1	-36.5	-946.8
0.4	64.6	1092.9	-50.4	-842.9
0.6	70.7	644.1	-62.2	-708.8
0.8	74.3	516.2	-63.7	-610.8

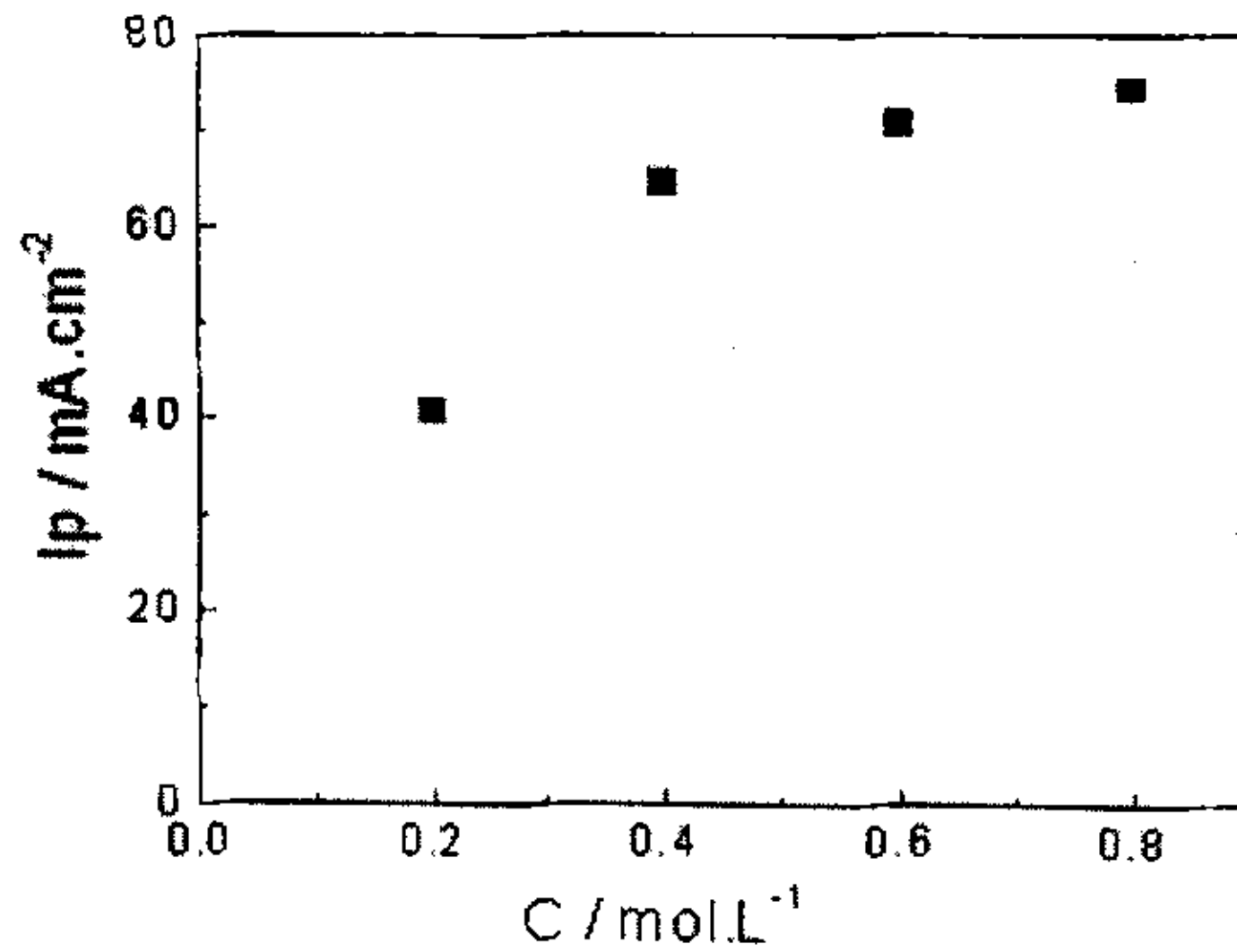


图 5-13 HSn70-1 电极在扫描速度 50mV/s 时
阳极电流密度与 NaCl 溶液浓度的关系

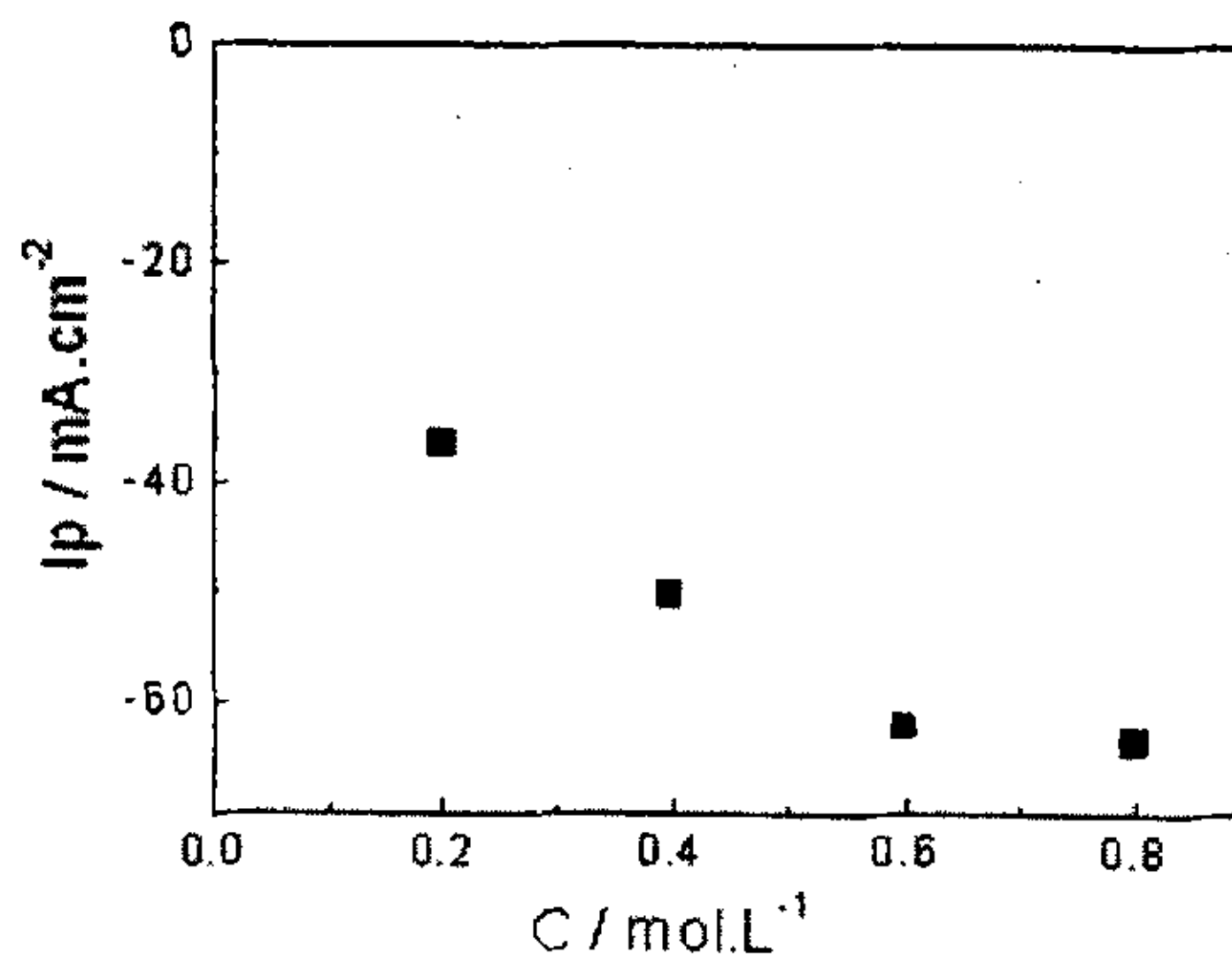
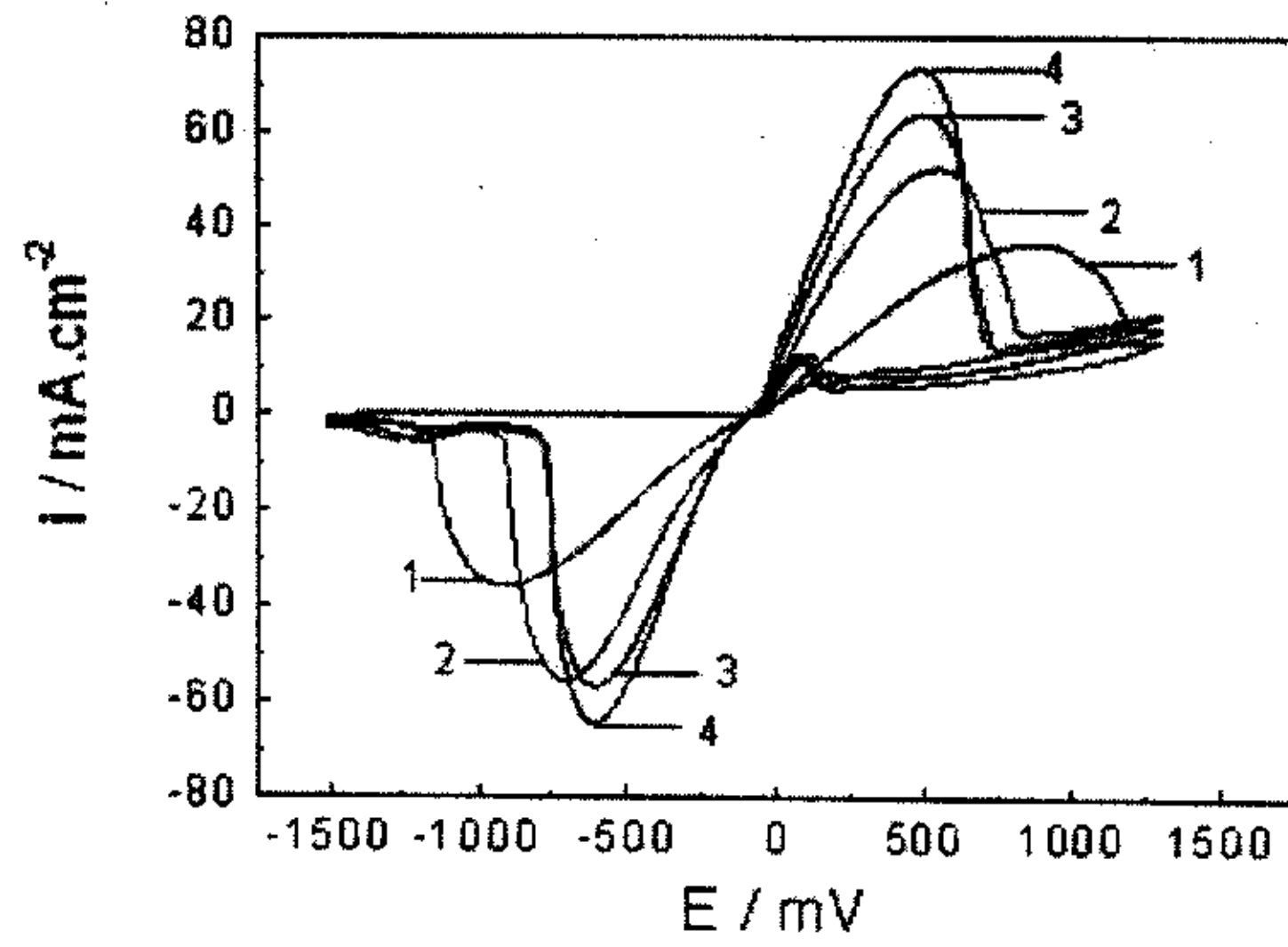


图 5-14 HSn70-1 电极在扫描速度 50mV/s 时
阴极电流密度与 NaCl 溶液浓度的关系

图 5-15 是 HA177-2 电极在不同浓度 NaCl 溶液中扫描速度 50mV/s 时的循环伏安曲线,随着 NaCl 溶液浓度的增大,阳极峰电流密度增大,阳极峰电位负移,阴极峰电流密度增大,阴极峰电位正移,见表 5-4。虽然阴、阳极峰电流密度随着 NaCl 溶液浓度的增大而增大,但是并不成正比关系,峰电流密度增大的幅度逐渐减小,见图 5-16 和图 5-17。



1- $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 2- $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 3- $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 4- $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5-15 HAl77-2 电极在不同浓度 NaCl 溶液中
扫描速度 50 mV/s 时的循环伏安曲线

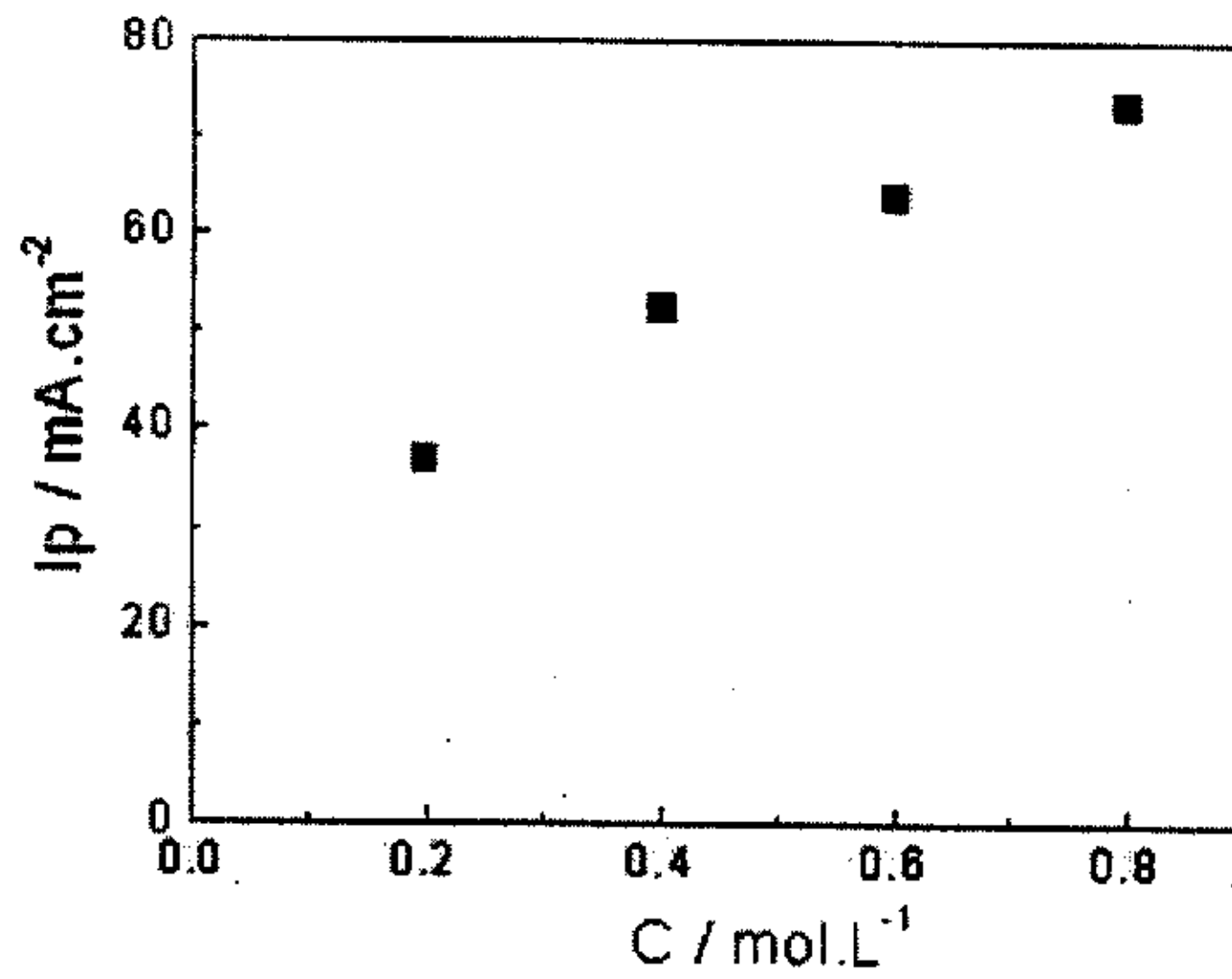


图 5-16 HAl77-2 电极在扫描速度 50 mV/s 时
阳极电流密度与 NaCl 溶液浓度的关系

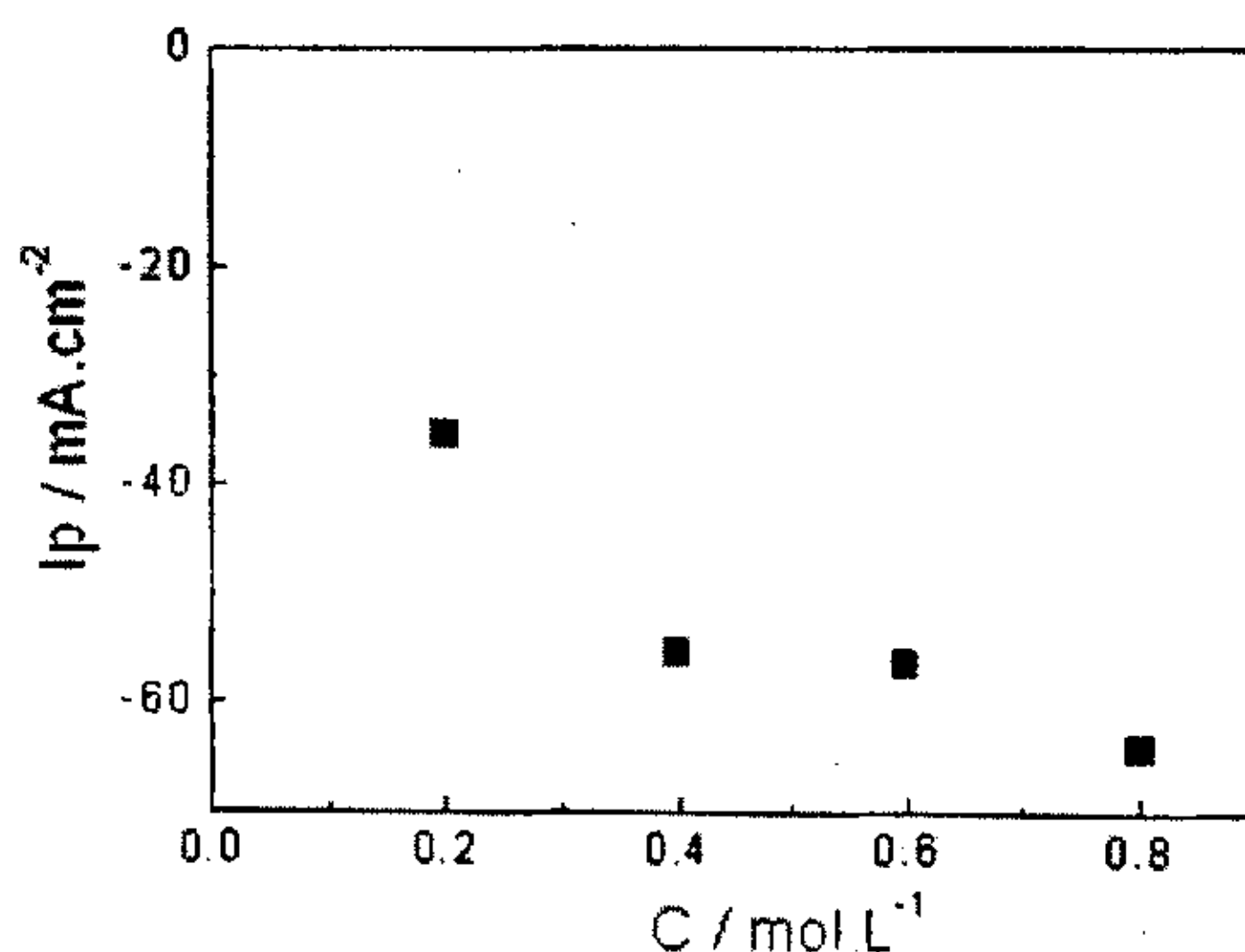


图 5-17 HAl77-2 电极在扫描速度 50mV/s 时
阴极电流密度与 NaCl 溶液浓度的关系

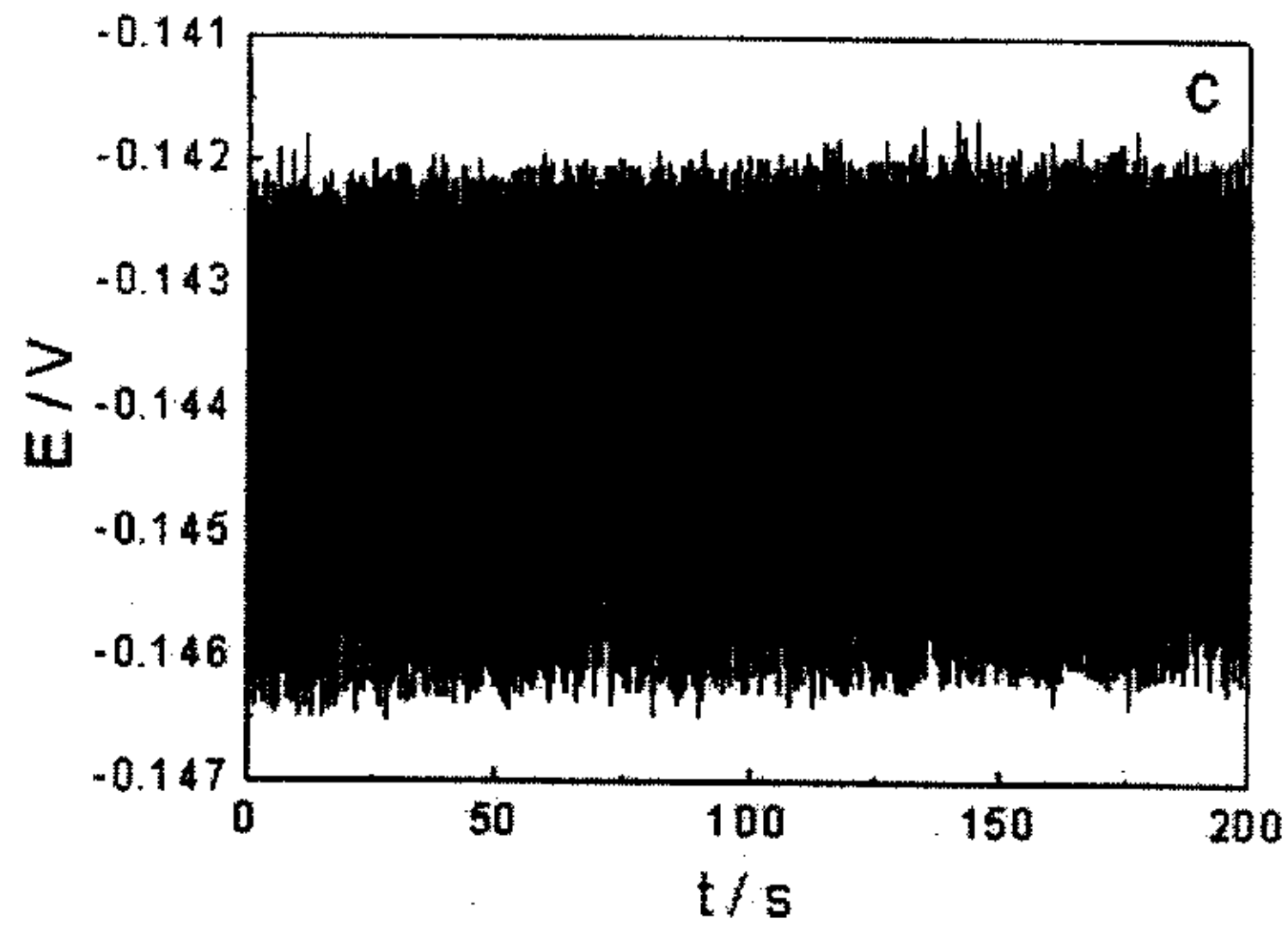
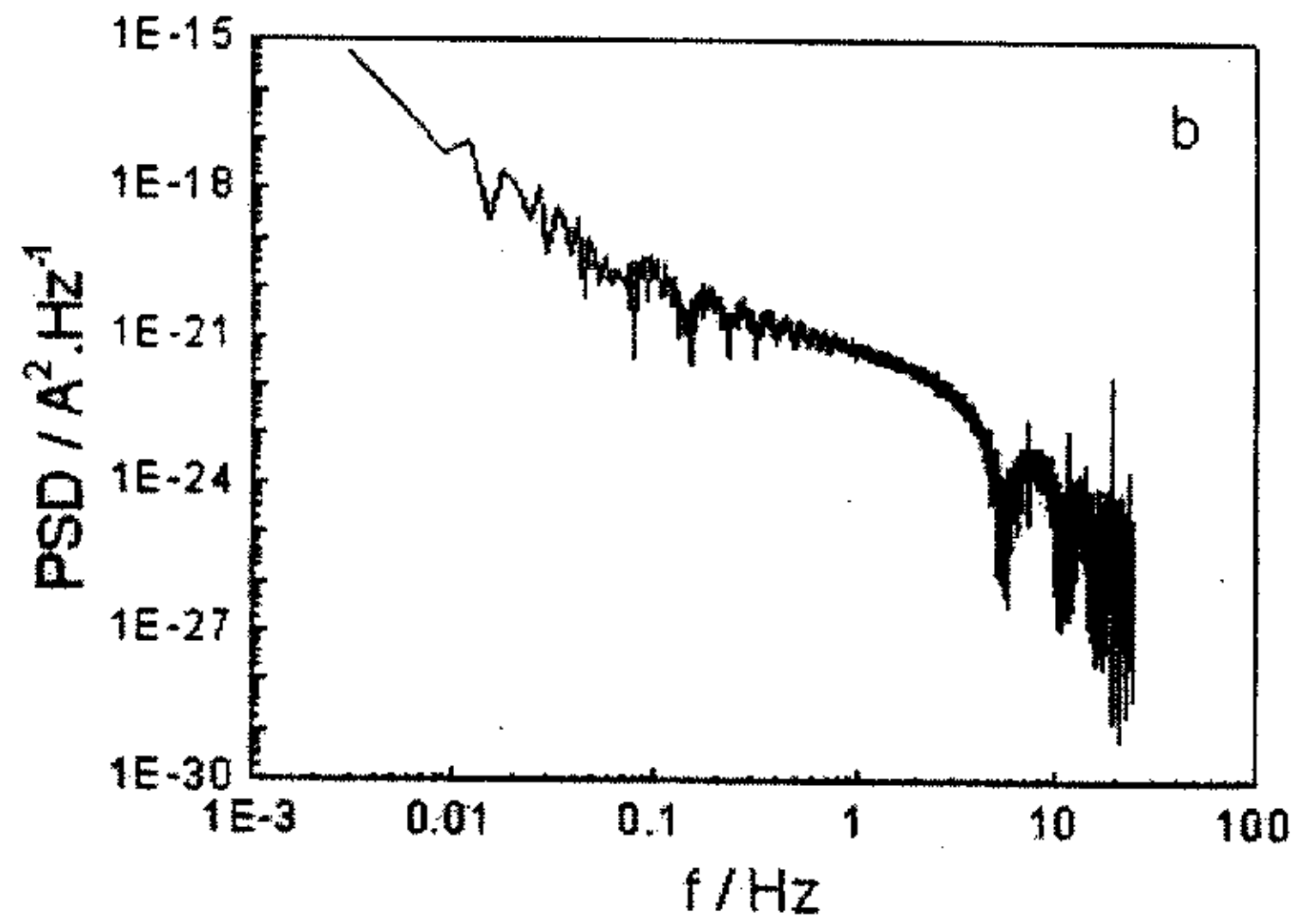
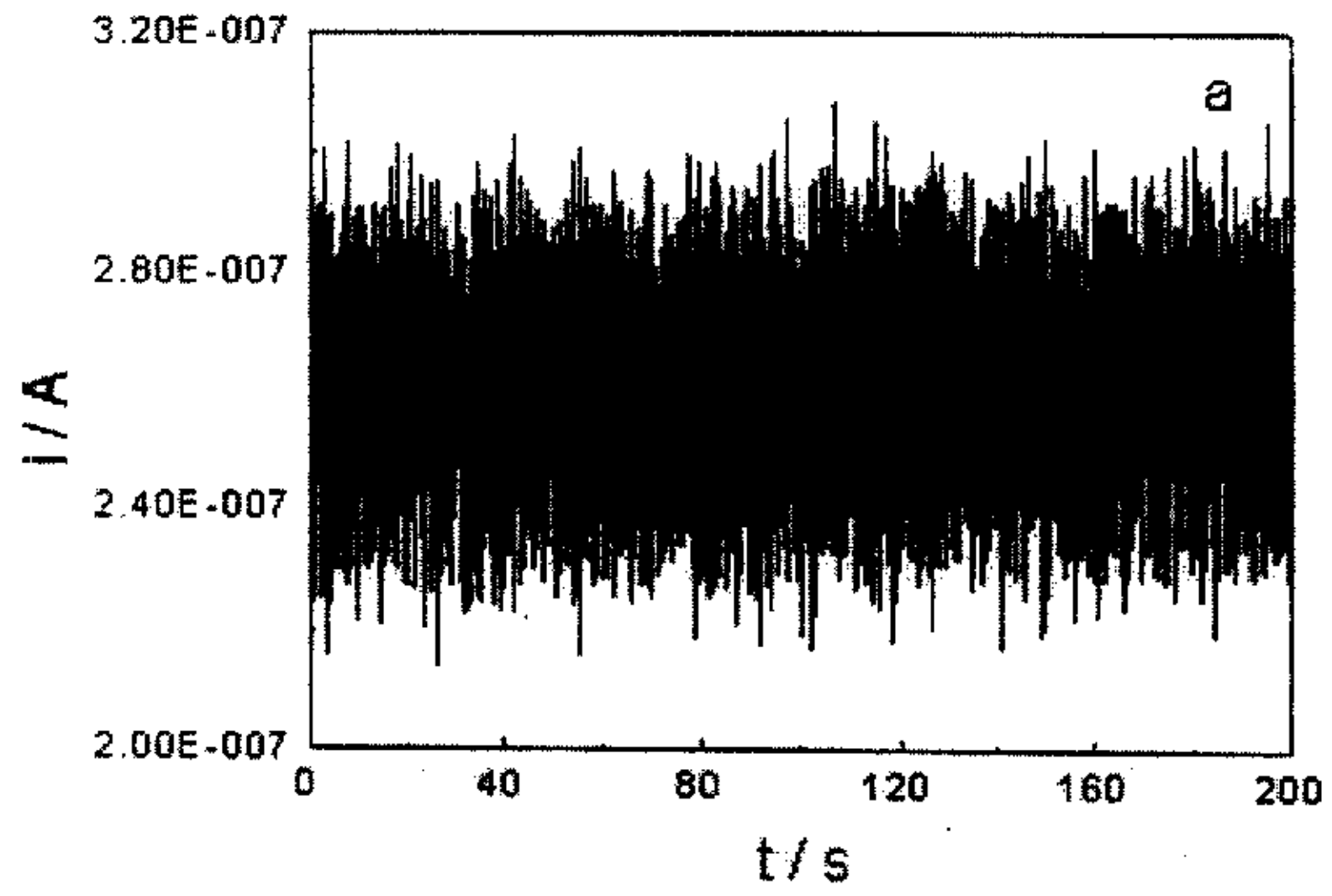
表 5-4 HAl77-2 电极峰电流密度和峰电位随 NaCl 溶液浓度的变化

C/mol.L ⁻¹	$i_{pa}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pa}/mV	$i_{pc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{pc}/mV
0.2	36.7	886.5	-35.6	-906.1
0.4	52.4	551.9	-55.5	-702.1
0.6	63.8	498.9	-56.6	-604.4
0.8	73.3	488.1	-64.3	-612.6

5.4 黄铜电极在 3.5% NaCl 溶液中电化学噪声谱的特征

采用 parstat2263 电化学系统研究了不同表面状态 HSn70-1 电极在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀电位下的电化学噪声谱的特征, 采样时间 200s, 采样频率 50 点/s。1#电极表面被腐蚀产物覆盖并且有较大蚀孔, 2#电极表面被腐蚀产物覆盖但没有蚀孔, 3#电极表面用水砂纸逐级打磨至 600#, 酒精除油除脂, 蒸馏水冲洗。1#、2#和 3#电极的电化学噪声谱如图 5-18、图 5-19 和图 5-20 所示。1#电极的电流功率密度谱(图 5-18b)明显与 2#和 3#电极的电流功率密度谱(图 5-19b 和图 5-20b)不同, 2#电极的电流功率密度谱斜率小于 3#电极。随着腐蚀程度的增加, 电极的电位功率密度谱(图 5-18d、图 5-19d 和图 5-20d)斜率

有逐渐减小的趋势，如表 5-5 所示。



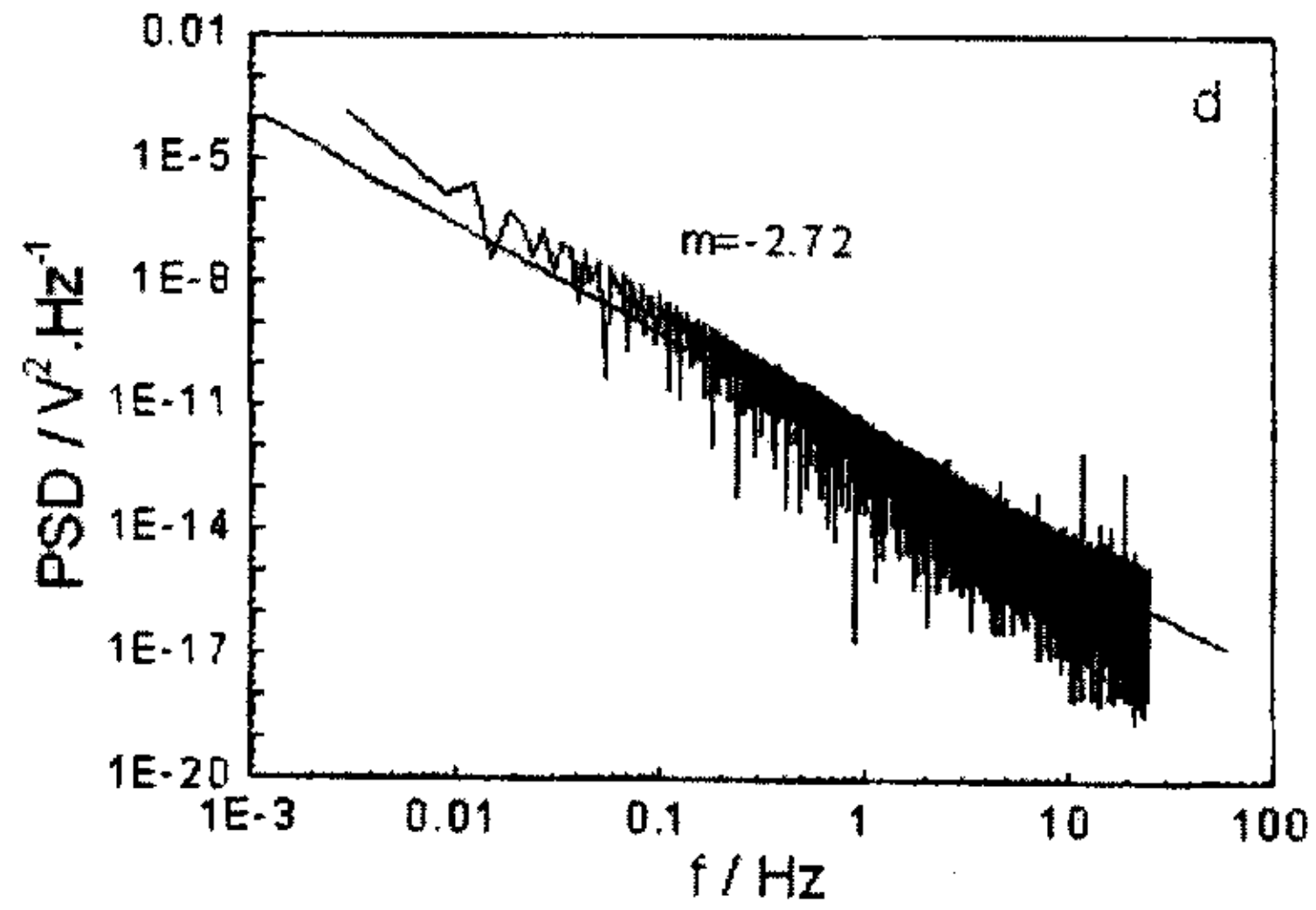
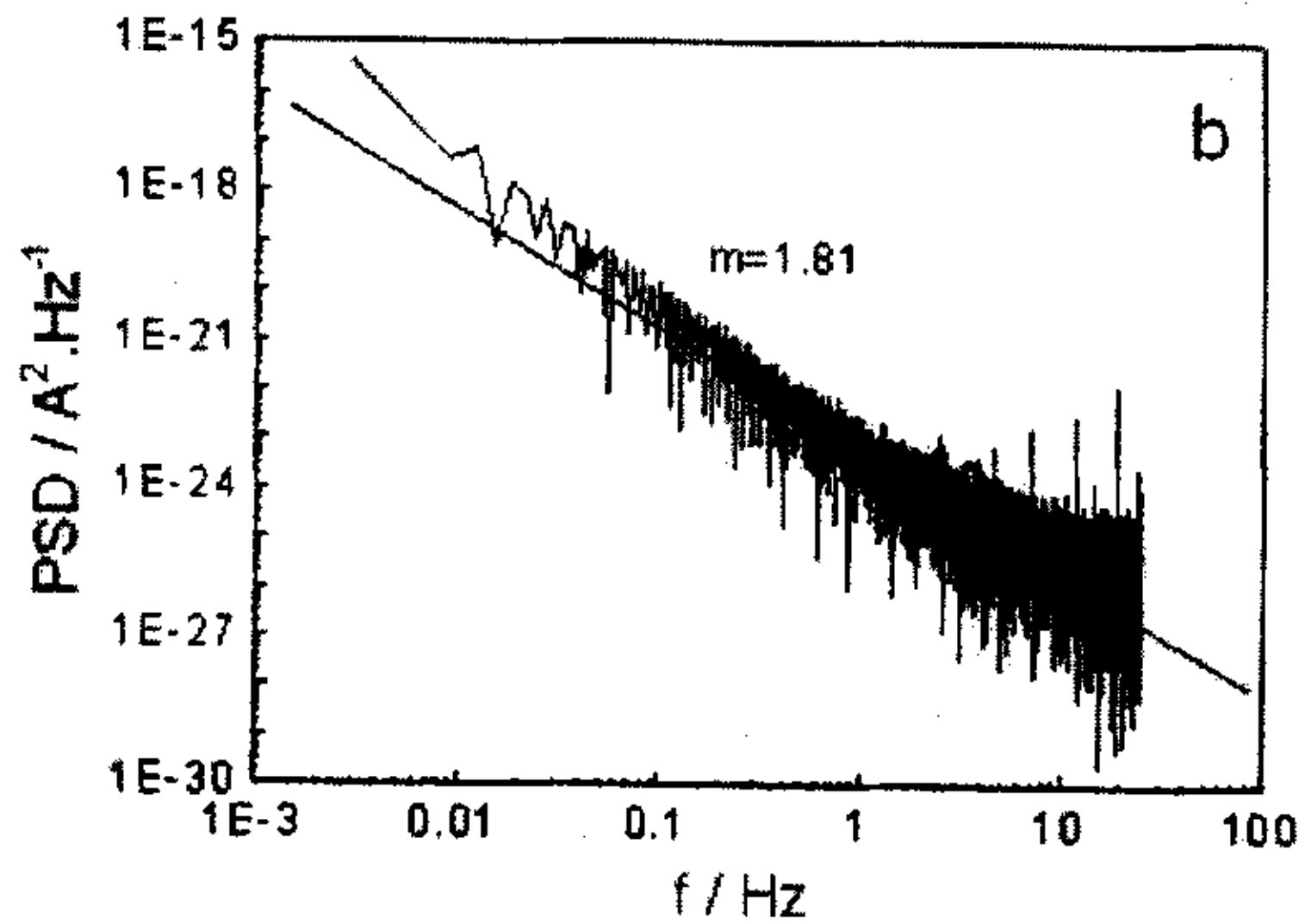
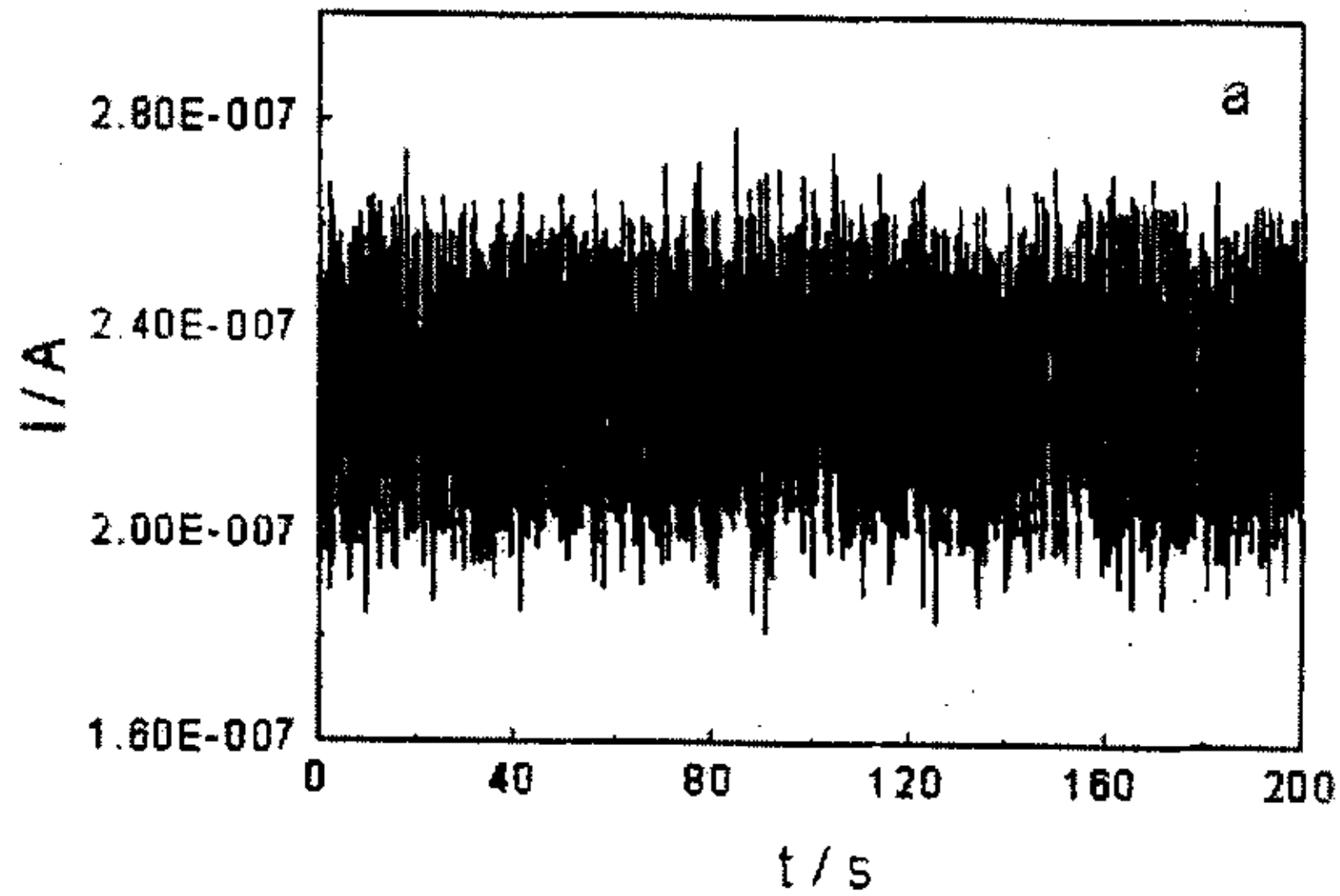


图 5-18 已腐蚀且表面有孔的 HSn70-1 电极在 3.5% NaCl 溶液中的电化学噪声



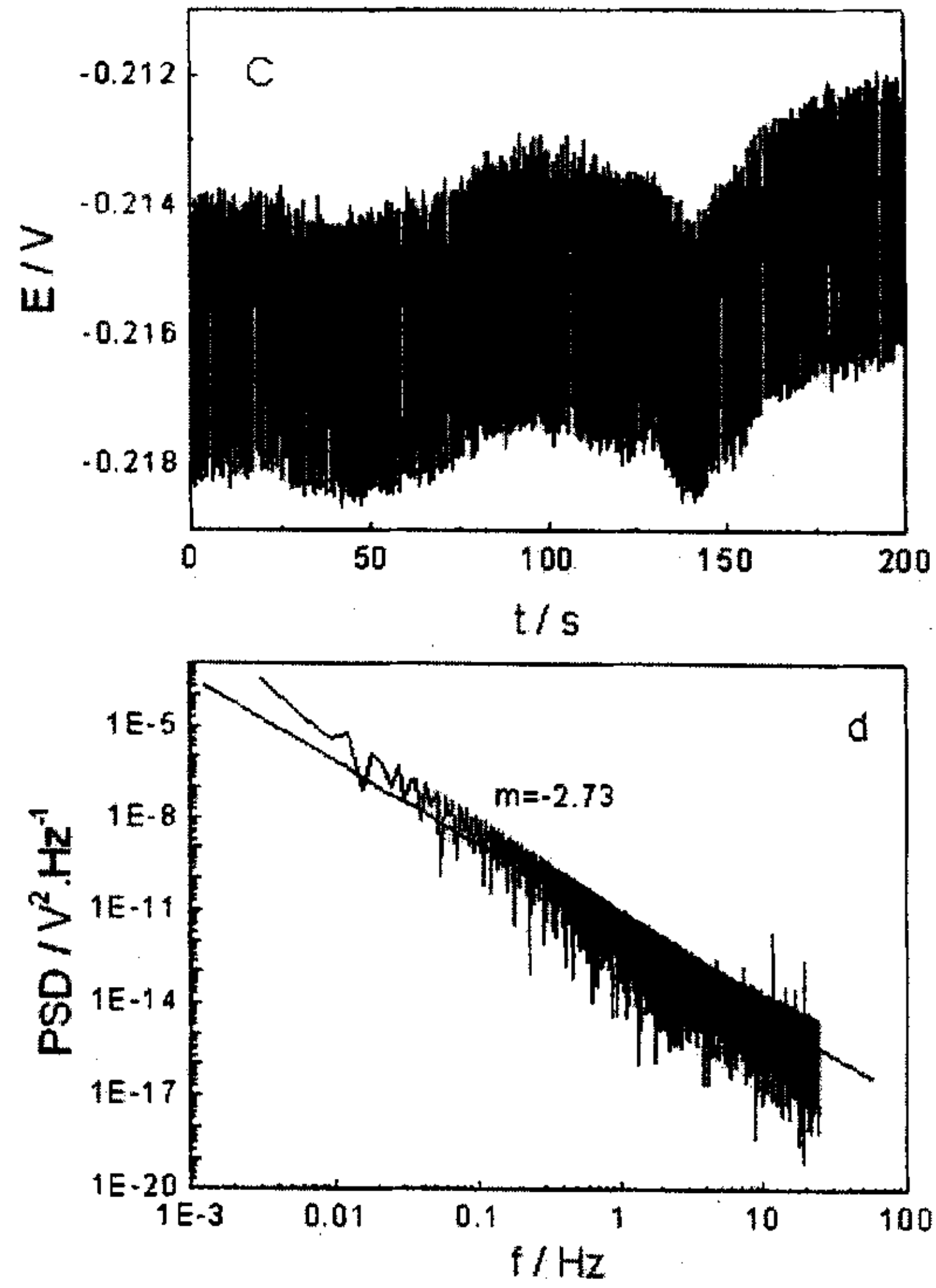
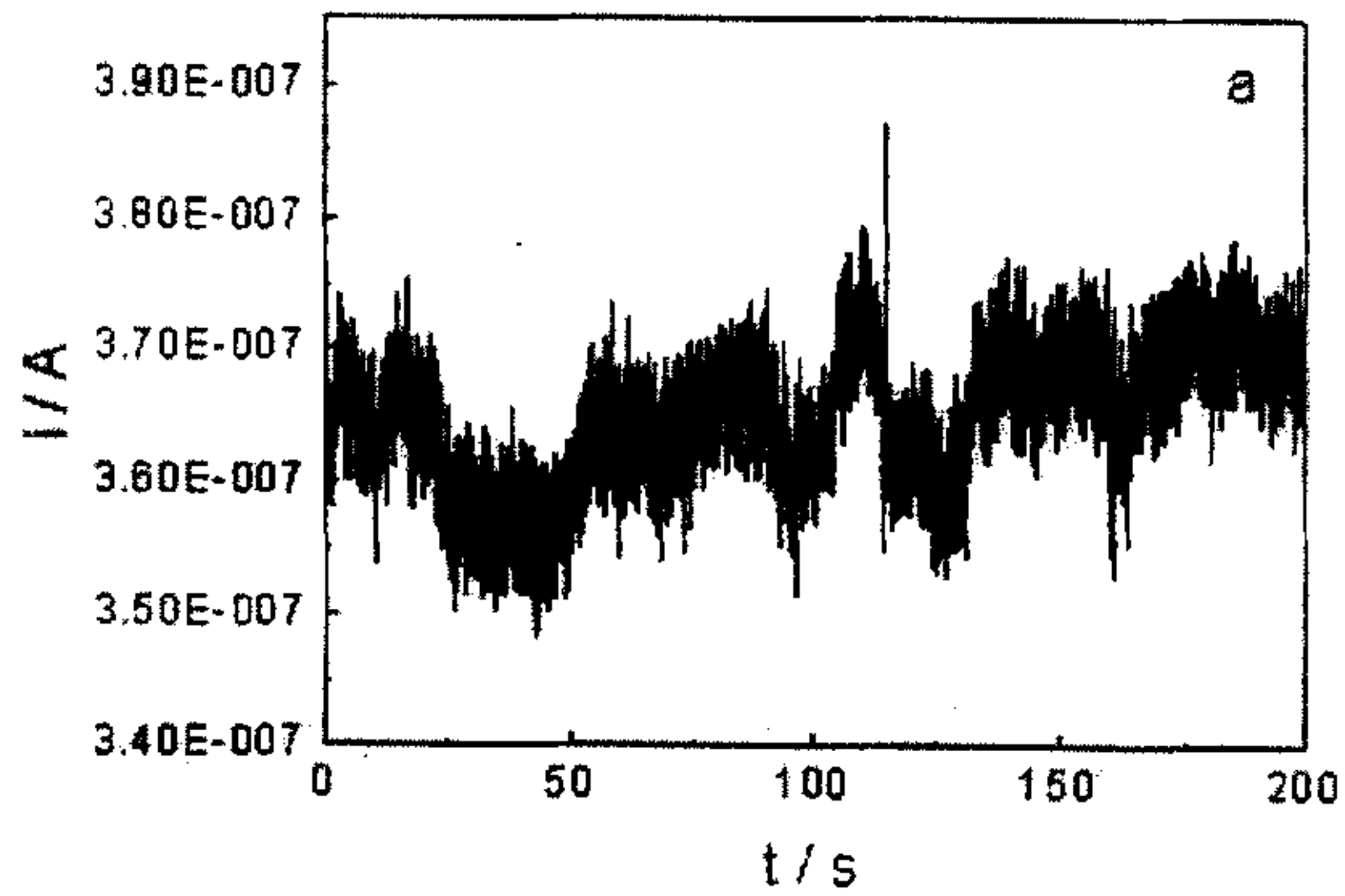


图 5-19 已腐蚀但表面无孔的 HSn70-1 电极在 3.5% NaCl 溶液中的电化学噪声



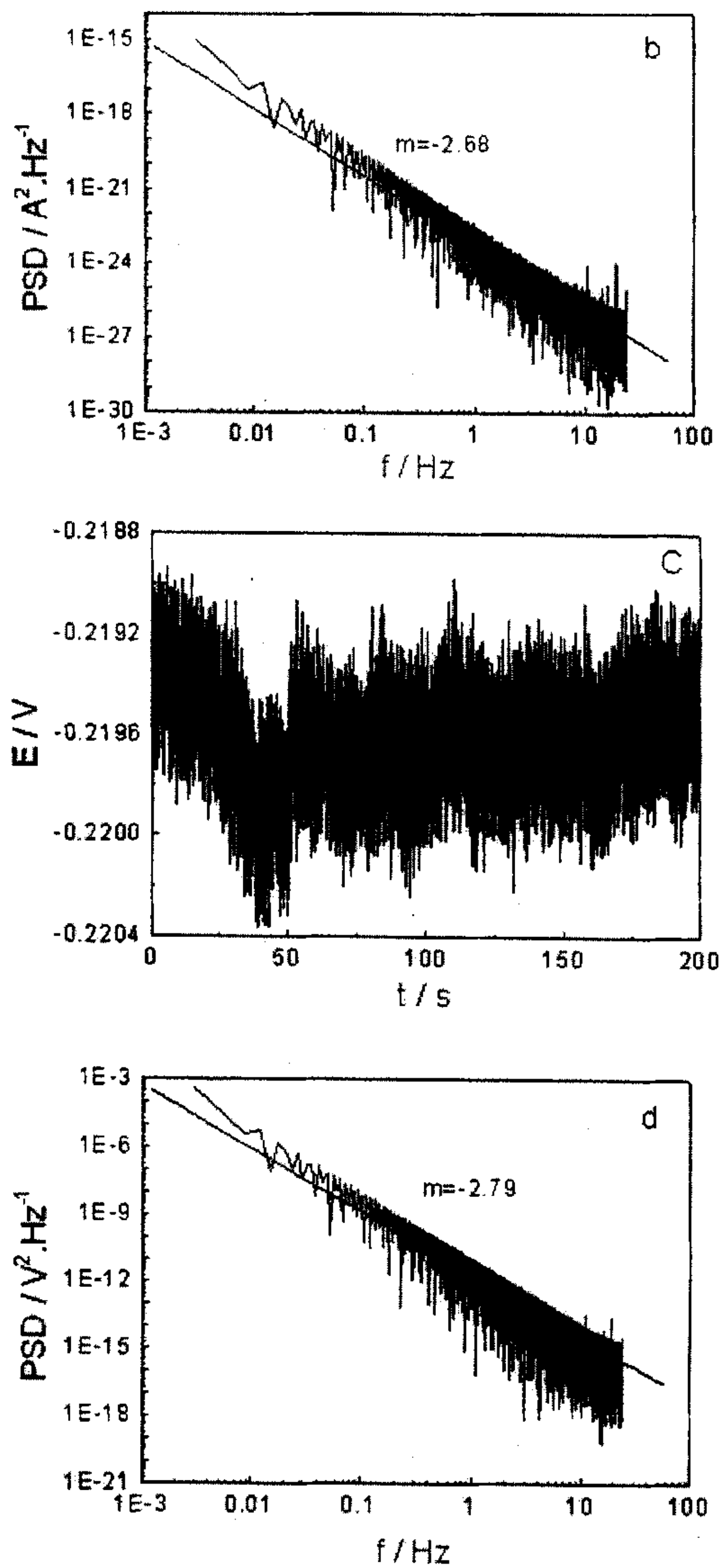


图 5-20 未腐蚀的 HSn70-1 电极在 3.5% NaCl 溶液中的电化学噪声

表 5-5 电流和电位 PSD 图斜率

	电流 PSD 图斜率 /dB · decade ⁻¹	电位 PSD 图斜率 /dB · decade ⁻¹
1 #		-2.72
2 #	-1.81	-2.73
3 #	-2.68	-2.79

5.5 小结

- 1 动电位扫描测试结果表明, HSn70-1 电极和 HAl77-2 电极在 3.5% NaCl 溶液中呈现活化-钝化特征, 处于钝化状态的 HSn70-1 电极的阳极电流密度仍然比较大, 而 HAl77-2 电极没有维持在钝态, 直接进入过钝化区。Cl⁻离子促进了黄铜腐蚀的阳极过程, 加速了黄铜的腐蚀。
- 2 循环伏安研究表明, HSn70-1 电极和 HAl77-2 电极在 3.5% NaCl 溶液中的反应为准可逆反应。阴、阳极峰电流密度与 NaCl 溶液浓度不成正比关系, 随着 NaCl 溶液浓度的增大, 阴、阳极峰电流密度增大的幅度越来越小。
- 3 电化学噪声研究表明, 表面腐蚀且有孔电极的电流功率密度谱明显不同, 表面腐蚀但无孔电极的电流功率密度谱斜率小于未腐蚀电极。随着腐蚀程度的增加, 电极的电位功率密度谱斜率有逐渐减小的趋势。

第六章 全文总结

本文研制了实海试片腐蚀电化学检测电极系统, 实现了对全浸区实海试片进行原位、动态和连续检测, 能够获得更丰富、更详尽的现场金属试片腐蚀数据和信息, 为深入研究金属材料在海水中的腐蚀行为和变化规律奠定了基础, 为我国自然环境材料腐蚀数据积累和研究提供更丰富和有价值的的数据。设计制作了服役黄铜管腐蚀检测电极系统, 在模拟循环冷却系统中对黄铜管的腐蚀行为进行了电化学研究, 取得了较满意的结果, 并且研究了黄铜在中性氯化钠溶液中腐蚀的特征。

1 实海试片腐蚀电化学检测系统的研制

- ★ 研制了实海试片腐蚀电化学检测系统, 对青岛海域腐蚀 16 年后的金属试片在 3.5%NaCl 溶液中进行了电化学测试, 测试结果与失重法计算的腐蚀速度非常接近, 表明测试数据与试片腐蚀失重数据之间具有一定的相关性, 用此系统进行腐蚀检测是可行的。
- ★ 在天津大学敬业湖对商用碳钢和工业纯铝试片进行了长期连续检测试验, 用电化学方法测得的腐蚀速度与与失重法计算的腐蚀速度接近, 表明制作的电极系统能够对现场暴露试片进行原位、动态和连续的电化学检测。
- ★ 在舟山海水腐蚀试验站, 用制作的电极系统对全浸区四种低碳钢试片进行了电化学检测试验。检测结果很好地反映了试片浸泡初期腐蚀行为的变化。研究表明电化学阻抗谱可以用于实海金属试片腐蚀的检测。

2 服役黄铜管腐蚀检测电极系统的研制

- ★ 设计制作了对服役黄铜管的腐蚀进行检测的电极系统, 电极系统具有特殊的结构, 测试时不会妨碍管内介质的流动, 并能够根据需要改变它的长度, 以便于深入黄铜管的内部进行测试。电极系统在黄铜管中位置的变化对有效测试面积影响不大。

- ★ 对模拟电解池铜管在不同溶液中的电化学研究结果表明，研制的电极系统能够检测出不同材料的耐蚀性差别以及同种材料的不同腐蚀状态。对浸泡在不同溶液中的黄铜电极进行了长期连续测试，电化学阻抗谱测试结果很好地反映了电极表面状态及耐蚀性随时间的变化。
- ★ 采用恒电位方波法研究了表面有蚀孔和无蚀孔 HSn70-1 电极在 3.5% NaCl 溶液中的特征，结果表明，电极系统能够在一定程度上检测出局部腐蚀特征。

3 模拟循环冷却系统黄铜管的腐蚀电化学研究

- ★ 用研制的电极系统在模拟循环冷却系统中对黄铜管进行了电化学研究。电化学阻抗谱测试表明，添加缓蚀剂并对铜管进行预膜处理可以提高铜管的耐蚀性，HA177-2 铜管在海水中的耐蚀性优于 HSn70-1 铜管。恒电位方波、恒电流阶跃和动电位扫描测试结果与电化学阻抗谱测试结果一致。试验结果表明研制的服役黄铜管腐蚀检测系统能够在动态条件下完成对黄铜管的电化学检测。
- ★ 电化学噪声可以用于模拟循环冷却系统中黄铜管局部腐蚀敏感性变化的监测。流速变化对 HSn70-1 铜管的影响不大，而 HA177-2 铜管在较高流速下局部腐蚀敏感性增加了。

4 黄铜在中性氯化钠溶液中腐蚀特征的电化学研究

- ★ 动电位扫描测试结果表明，HSn70-1 电极和 HA177-2 电极在 3.5% NaCl 溶液中呈现活化-钝化特征，处于钝化状态的 HSn70-1 电极的阳极电流密度仍然比较大，而 HA177-2 电极没有维持在钝态，直接进入过钝化区。Cl⁻离子的存在促进了黄铜腐蚀的阳极过程，加速了黄铜的腐蚀。
- ★ 循环伏安研究表明，HSn70-1 电极和 HA177-2 电极在 3.5% NaCl 溶液中的反应为准可逆反应。阴、阳极峰电流密度与 NaCl 溶液浓度不成正比关系，随着 NaCl 溶液浓度的增大，阴、阳极峰电流密度增大的幅度越来越小。
- ★ 电化学噪声研究表明，表面腐蚀且有孔电极的电流功率密度谱明

显不同，表面腐蚀但无孔电极的电流功率密度谱斜率小于未腐蚀电极。随着腐蚀程度的增加，电极的电位功率密度谱斜率有逐渐减小的趋势。

参考文献

- [1]柯伟, 中国工业与自然环境腐蚀调查, 化学工业出版社, 2003
- [2]Uhlig's Corrosion Handbook. 2nd ed. 2000, p729
- [3]李挺芳译, 工业腐蚀监测, 北京: 化学工业出版社, 1986: 3
- [4]吴荫顺主编, 腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术, 北京: 化学工业出版社, 1996: 281
- [5]中国机械工程学会无损检测学会编, 无损检测概论, 北京: 机械工业出版社, 1993: 5
- [6]中国无损检测学会编译.超声波探伤,北京:机械工业出版社,1987.33
- [7]吴荫顺主编.金属腐蚀研究方法,北京:化学工业出版社,1993.190
- [8]任吉林, 林俊明, 高春法编著.电磁检测, 北京: 机械工业出版社, 2000: 211
- [9]刘德镇主编, 现代射线检测技术, 北京: 中国标准出版社, 1999:226
- [10]任吉林, 吴礼平, 李林编著, 涡流检测, 北京: 国防工业出版社, 1985: 61
- [11]中国无损检测学会编译, 电磁检测, 北京: 机械工业出版社, 1985:25
- [12]W.Yeih and R. Huang, Detection of the corrosion damage in reinforced concrete members by ultrasonic testing, Cement and Concrete Research, 998, 28(7): 1071-1083,
- [13]Mark J, Bergander, EMAT thickness measurement for tubes in coal-fired boilers, Applied Energy, 2003, 74: 439-444
- [14]M.Z.Silva a,R.Gouyon b,F.Lepoutre, Hidden corrosion detection in aircraft aluminum structures using laser ultrasonics and wavelet transform signal analysis, Ultrasonics ,41:301-305
- [15]Kenneth R,Lohr a, Joseph L. Rose, Ultrasonic guided wave and acoustic impact methods for pipe fouling detection, Journal of Food Engineering , 2003,56:315-324
- [16]Sony Babya, T. Balasubramaniana, R.J. Pardikar, Ultrasonic study for detection of inner diameter cracking in pipeline girth welds using creeping waves, International Journal of Pressure Vessels and Piping 2003,80:139-146

- [17] Lewis, K.G., Corrosion and Prevention & Control, 1990, vol 37(2): 85-93
- [18] Koichi Hanasaki, Kazuhiko Tsukada, Estimation of defects in a PWS rope by scanning magnetic flux leakage, NDT&E International, 1995, 28(1): 9-14
- [19] Alodar, Maher A.; Smyrl, William H.J., Electrochem. Soc., 1998, 145(5): 571-1577
- [20] Alodar, Maher A.; Smyrl, William H.J., Electrochem. Soc., 1997, 144(10): L282-L284
- [21] D.W. Cullington, D. MacNeil, P. Paulson, Continuous acoustic monitoring of grouted post-tensioned concrete bridges, NDT&E International, 2001, 34: 95-105
- [22] Gulikers, Joost, Development of a galvanic monitoring probe to improve service life prediction of reinforced concrete structures with respect to reinforcement corrosion, Construction and Building Materials, 1997, 11(3): 143-148
- [23] Ji-Hong Yoo, Zin-Taek Park, Jung-Gu Kim, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Part 1. Laboratory tests to correlate galvanic current with actual damage, Cement and Concrete Research, 2003, 33: 2057-2062
- [24] Woelker, Gerald; Szyrowski, Andrzej; Tulinski, Andrzej. Korrosion (Dresden) 1988, 19(5): 249-258
- [25] R.P. George a, D. Marshall b, R.C. Newman, Mechanism of a MIC probe, Corrosion Science, 2003, 45: 1999-2015
- [26] Xu Songbo, Zhu Yongda, Huang Xing, Corrosion resistance of the intermetallic compound, NiAl, in a molten carbonate fuel cell environment, Journal of Power Sources, 2002, 103: 230-236
- [27] Harw, Yoshito; Sakai, Hirotom, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09, 196, 876 1996
- [28] J.H.W. de Wit, New knowledge on localized corrosion obtained from local measuring techniques, Electrochimica Acta, 2001, 46: 3641-3650
- [29] J. Kittel a, b, N. Celati a, M. Keddamb, New methods for the study of organic coatings by EIS New insights into attached and free films, Progress in Organic Coatings, 2001, 41: 93-98

- [30] Amar Prasad Yadav, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru, Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions, *Corrosion Science*, 2004, 46:361-376
- [31] Gamal Ahmed El-Mahdy, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru, Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions, *Corrosion Science*, 2000, 42:183-194
- [32] Tooru Tsuru, Atsushi Nishikata, Jia Wang, Electrochemical studies on corrosion under a water film, *Materials Science and Engineering*, 1995, 198:161-168
- [33] Pitero Pedefferri, Cathodic protection and cathodic prevention, *Construction and Building Materials*, 1996, vol.10(5):391-402
- [34] C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Construction and Building Materials*, 1996, 10(5): 315-328
- [35] P. Novak, R. Mala, L. Joska, Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete, *Cement and Concrete Research*, 2001, 31:589-593
- [36] F. Pruckner, J. Theiner, J. Eri, In-situ monitoring of the efficiency of the cathodic protection of reinforced concrete by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 1996, 41(7):1233-1238
- [37] Sandro Cattarin, Enrico Pantano, Franco Decker, Investigation by electrochemical and deflectionometric techniques of silicon dissolution and passivation in alkali, *Electrochemistry Communications*, 1999, 1:483-487
- [38] X.M. Zhu, M.K. Lei, Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 2000, 131:400-403
- [39] Gabriele Rocchini, The evaluation of corrosion rates with the generalised inflection point method, *Corrosion Science*, 1999, 41: 2129-2142
- [40] M.K. Lei, X.M. Zhu, In vitro corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steels, *Biomaterials*, 2001, 22:641-647
- [41] Haruyama, Shiro; Sudo, Shirohi. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(14):1857-65

- [42]MacDonald, D.D.;Makubre, M. C.H., Urquidi-MacDonald.M., Corrosion, 1988,vol44(1):2-7
- [43]Tsuru, Tooru; Haruyama, Shiro. Boshoku Gujutsu, 1979,vol27(11): 573-579
- [44]Roberge, P.R.; Sastri, U.S.. Corrosion, 1994,vol50(10):744-754
- [45]Rocchini, G. Mater. Corros., 1998,vol49(1):18-26
- [46]Miyata, Yoshikazup; Asakura, Shukuj. Zaiyo to Kankyo,1997, 46(10):610-619
- [47]Amirudin, A.thierry, D.. Br. Corros.J., 1995,vol30(3):214-220
- [48]Roberge, P.R.; Sastri, U.S.. Eur.Corros. Congr.10th, 1993,2 1321-7
- [49]Nick Birbilis, Kate M. Nairn, Maria Forsyth, Transient response analysis of steel in concrete, Corrosion Science, 2003,45;1895-1902
- [50]M.F. Montemor, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques, Cement & Concrete Composites, 2003,25:491-502
- [51]Jurgen Mietz, Bernd Isecke, Monitoring of concrete structures with respect to rebar corrosion , Construction and Building Materials, 1996,vol.10(5):367-373
- [52]Bertocci U,Huet F.Noise analysis applied to electrochemical systems[J].Corrosion,1995, 51(2):131-144
- [53]Budevski E,Obretenov W,Bostanov W,Staikov G.Noise analysis in metal deposition-expectstions and limits[J].Electrichimical Acta,1989,34(8):1023-1029
- [54]Benzaid.A,Gabrielli C,Huet F,et al.Investigation of the electrochemical noise generated during the stress corrosion cracking of a 42CD4 steel electrode[J].Materials Science Forum,1992, 111/112: 167-176
- [55]Lengyel B,Meszaros L,Meszaracs G,et al. Electrochemical methods to determine the corrosion rate of a metal protected by a paint film[J].Progress in Organic Coating,1999,36:11-14
- [56]Gabrielli C,Ksouri M, Wiart R. Electrocrystallization noise:a phenomenological model[J]. J.Electroanal.Chem.,1978,86:233-239

- [57] Alexander G Volkov, Green plants, electrochemical interfaces, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2000, 483: 150-156
- [58] Oliveira Brett A M, Macedo T R A, R Aimundo D, et al. Electrochemical oxidation of mitoxantrone at a glassy carbon electrode [J]. *Analytical Chimica Acta*, 1999, 385: 401-408
- [59] Mwesigwa J, Collins D J, Volkov A G. Electrochemical signaling in green plants: effects of 2,4-dinitrophenol on variation and action potentials in soybean [J]. *Bioelectrochemistry*, 2000, 51: 201-205
- [60] Martinet S, Durand R, Ozil P, Blanchard P. Application of electrochemical noise analysis to the study of batteries: state-of-charge determination and overcharge detection [J]. *J Power Sources*, 1999, 83(1/2): 93-99
- [61] W.Y. Mok, J. Dorgherty and V. Jovancicevic. Potentiostatic electrochemical noise for corrosion monitoring: general and localized corrosion. *Corrosion 2002*, Paper No. 02335
- [62] Dr. Gareth John and Dr. Nell Rothwell. Corrosion monitoring of process plant incorporating electrochemical noise. *Corrosion 2002*, Paper No. 02337
- [63] R.A. Cottis, H.A. Al-Mazeedi and S. Turgoose. Measures for the identification of localized corrosion from electrochemical noise measurements. *Corrosion 2002*, Paper No. 02329
- [64] D.A. Eden and G. Leiper. On-line electrochemical monitoring using distributed hardware and data analysis envelopes. *Corrosion 2001*, Paper No. 01284
- [65] Dan Townley and Steven J. Duranceau. Instrumentation considerations for electrochemical noise corrosion monitoring in the field. *Corrosion 2001*, Paper No. 01287
- [66] V. Jovancicevic, S. Ramachandran, G. Tipton, E. Atherton. Potentiostatic measurements of electrochemical noise. *Corrosion 2001*, Paper No. 01290
- [67] U. Bertocci, F. Huet, R. Nogueira, and P. Rousseau. Drift removal procedures for psd calculation. *Corrosion 2001*, Paper No. 01291
- [68] 张昭, 张鉴清, 王建明等, 硫酸钠溶液中铝合金 2024-T3 孔蚀过程的电化学噪声特征, *中国有色金属学报*, 2001, 11 (2): 284-287

- [69]程英亮, 曾发和, 张昭等, NaCl溶液中LC4,LY12及纯铝腐蚀过程的电化学噪声特征, 金属学报, 2002, 38(1): 74-78
- [70]张昭, 张鉴清, 李劲风等, 因次分析法在电化学噪声分析中的应用, 物理化学学报, 2001, 17(7): 651-654
- [71]Cheng Y F,Wilmott M,Luo J L.Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements[J].Corrosion Sci.,1999, 41: 1245-1256
- [72]Uruchurtu J C,Dawson J L.Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions[J].Corrosion,1987,43(1):19-25
- [73]Isaac J W, Hebert K U. Electrochemical current noise on aluminum microelectrodes[J].J Electrochem Soc.,1999,146{2}:502-509
- [74]Hladky K, Dawson J L. The measurement of localized corrosion using electrochemical noise[J].Corrosion Sci.,1981,21(4):317-322
- [75]Leoal A, Doleoek V. Corrosion monitoring system based on measurement and analysis of electrochemical noise[J]. Corrosion, 1995,51(4):295-300
- [76]曹楚南, 常晓元, 林海潮, 孔蚀过程的电化学噪声特征, 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(1): 21-28
- [77]王秉均, 孙学军, 王少勇, 田宝玉, 现代通信系统原理, 天津: 天津大学出版社, 1999, 8: 34-48
- [78]Gabrielli C,Keddarn M.Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion, Corrosion, 1992, 48(10): 794-811
- [79][美]L.科恩著, 白居宪译.时一频分析: 理论与应用[M].西安: 西安交通大学出版社,1998,3
- [80]Searson P C,Dawson J L.Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open circuit conditions [J].J Electrochem Soc.,135(8):1908-1915
- [81]崔锦泰著,程正兴译,白居宪审校.小波分析导论[M].西安:西安交通大学出版社,1997,1
- [82]Aballe A, Bethencourt M,Botana F J,Marcos M.Wavelet transform based analysis for electro-chemical noise[J].Electrochemistry Communications,1999,1:266-270

- [83] Grafov B M, Grafova I B. Theory of the wavelet analysis for electrochemical noise by use of Laguerre functions[J]. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2: 386-389
- [84] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, Marcos M. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 4805-4816
- [85] Frantziskonis G N, Simon L B, Woo J, Matikas T H. Multiscale characterization of pitting corrosion and application to an aluminum alloy[J]. *Eur. J. Mech. A/Slids*, 2000, 19: 309-318
- [86] Morlet J, Arens G, Fourgeau E, Giard D. Wave propagation and sampling theory and complex waves[J]. *Geophysics*, 1982, 47(2): 222-236
- [87] Puget Y, Trethewey K, Wood R J K. Electrochemical noise analysis of polyurethane-coated steel subjected to erosion-corrosion[J]. *Wear*, 1999, 233/235: 552-567
- [88] Mansfeld F, Xiao H. Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different conductivity[J]. *Ibid*, 1993, 140(8): 2205-209
- [89] Gusmano G, Montesperelli G, Pacetti S, et al. Electrochemical noise resistance as a tool for corrosion rate prediction[J]. *Corrosion*, 1997, 53(11): 860-868
- [90] Roberge P R. Analysis of spontaneous electrochemical noise for corrosion studies, *J Appl Electrochem*, 1993, 23: 1223-1231
- [91] 谢和平, 薛秀谦, 分形应用中的数学基础与方法, 北京: 科学出版社, 1997
- [92] Dan Townley, Steven J. Duranceau, Instrumentation Considerations For Electrochemical Noise Corrosion Monitoring In The Field, NACE2001, paper01287
- [93] John I. Mickalonis and Eugene Tshishiko, Development of a Movable EN Corrosion Probe for Nuclear Waste Tanks, NACE2002, paper02327
- [94] Dan W. Townley, MJ Schiff & Associates, On-Line Electrochemical Noise Corrosion Monitoring in Potable Water Distribution Systems, NACE2002, paper 02328

- [95]Graham Quirk, Electrochemical Noise Measurements in a 500MW Steam Turbine to Maximize Lifetime Under Changing Operational Demands, NACE2002,paper 02333
- [96]Manuel Amaya, E. Sosa, Jose L ,Corrosion Behavior of API X52 and API X65 Pipeline Steels in the Presence of Bacteria Consortia Using Electrochemical Noise, NACE2003,paper 03414
- [97]Dan W. Townley, D.F. Wilson and S.J. Pawel, Investigation of the Use of Electrochemical Noise to Monitor Corrosion in Kraft Pulp Digesters, NACE2003,paper 03411
- [98]L.A.C.J. Garcia a, C.J.B.M. Joia a, E.M. Cardoso, Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results, *Electrochimica Acta* , 2001,46:3879-3886
- [99]Ramesh.C, Murugesan.N, Prince.A.A.M,Application of polymer electrolyte based hydrogen sensor to study corrosion of carbon steel in acid medium, *Corrosion Science*,2001,43(10):1865-1875
- [100]Mukund P. Sibi, Zhengang Zong, Determination of corrosion on aluminum alloy under protective coatings using fluorescent probes, *Progress in Organic Coatings*, 2003,47:8-15
- [101]P. Moongkhamklang, S.R. Taylor, The delineation of ionic pathways in organic coatings using a molecular probe technique, *Progress in Organic Coatings* , 2003,46:259-265
- [102]H.Ma, Y.Berthier, P.Marcus, NH₃ probing of the surface acidity of passive films on chromium ,*Corrosion Science*,2002,44:171-178
- [103]A.M.Shams El Din, R.A.Mohammed, Contribution to the problem of vapour-side corrosion of copper-nickel tubes in MSF distillers ,*Desalination*,1998,115:135-144
- [104]Rainer Kadnar , Martin Madera , Ruth Schlifke, Determination of inorganic corrosion inhibitors in heat transfer systems by ion chromatography , *Journal of Chromatography A*, 2003,997:285-290
- [105]C.P.Atkins, J.D.Scantlebury, P.J.Nedwell, Monitoring Chloride Concentrations in Hardened Cement Pastes Using Ion Selective Electrodes, *Cement and Concrete Research*,1996, vol.26(2): 319-324

- [106]A.k. Suryavanshi, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, Corrosion of Reinforcement Steel Embedded in High Water-cement Ratio Concrete Contaminated with Chloride , Cement and Concrete Composites, 1998, 20:263-281
- [107]Hector A. Videla, Prevention and control of biocorrosion, International Biodeterioration & Biodegradation, 2002,49:259-270
- [108]P.A.M. Basheer a, P.R.V. Gilleece a, A.E. Long, Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration, Cement & Concrete Composites, 2002,24:437-449
- [109]G.Rocchini, Direct Corrosion Rate Monitoring of Iron in 1N H₂SO₄ Solutions, Corrosion Science, 1997, vol.39(8):1381-1396
- [110]Evgen,Tiefmig, U.S. Patent 5,583,426
- [111]万小山, 钢铁材料水环境腐蚀监/检测电化学传感技术研究: [博士学位论文], 天津: 天津大学, 2000
- [112]R.Philip-Chandy, P.J. Scully, D. Thomas, A novel technique for on-line measurement of scaling using a multimode optical fibre sensor for industrial applications,Sensors and Actuators, 2000 ,71:19-23
- [113]R.Philip-Chandy, P.J. Scully, D. Thomas, A novel technique for on-line measurement of scaling using a multimode optical fibre sensor for industrial applications, Sensors and Actuators B,2000 , 71:19-23
- [114]Yang Zhao, Farhad Ansari, Embedded fiber optic sensor for characterization of interface strains in FRP composite, Sensors and Actuators A, 2002, 100:247-251
- [115]I. McKenzie, R. Jones , I.H. Marshall , Optical fibre sensors for health monitoring of bonded repair systems, Composite Structures, 2000,50:405-416
- [116]K.R. Cooper, J.Elster, M.Jones, Optical fiber-based corrosion sensor systems for health monitoring of aging aircraft, IEEE, 2001:847-856
- [117]B. Assouli, A. Srhiri, H. Idrissi Characterization and control of selective corrosion of a,b0-brass by acoustic emission, NDT&E International , 2003,36:117-126

- [118]Jinyun Zou, Dihua Wang, Wanchuan Qiu, Solid-state diffusion during the selective dissolution of brass chronoamperometry and positron annihilation study ,*Electrochimica Acta.*,1997, vol42(11): 1733-1737
- [119]Qiu, Wanchuan; Wang, Dihua; Gan, Fuxing ,A Positron Lifetime Study on the Mechanism of α -Brass Dezincification, *Chinese Science Abstracts Series A Volume:14,Issue:2,Part A*, 1995, March, pp. 66-67
- [120]邹津耘, 汪的华, 邱万川等, 黄铜选择性溶解固相扩散机理的研究, *武汉大学学报 (自然科学版)*, 1995, 41(4): 449-454
- [121]邱万川, 甘复兴, 姚禄安, $\alpha + \beta$ 双相黄铜脱锌的双空位机制初探, *核技术*, 1991, 14 (12): 717-722
- [122]邱万川, 汪的华, 甘复兴, 用正电子湮没研究含砷 α 黄铜的脱锌机制, *核技术*, 1994, 17 (10): 590-593
- [123]姚禄安, 邱万川, 甘复兴等, 黄铜脱锌体扩散机制研究, *腐蚀科学与防护技术*, 1992, 4 (4): 217-222
- [124]汪的华, 邱万川, 邹津耘, 不同相结构 Cu-Zn 合金脱锌腐蚀的正电子寿命研究, *核技术*, 1994, 17 (10): 620-623
- [125]王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, 硼抑制铝黄铜脱锌机理的研究, *中国腐蚀与防护学报*, 1996, 16 (2): 87-93
- [126]王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, 硼砷抑制黄铜脱锌的协同作用机制, *科学通报*, 1997, 42 (6): 669-672
- [127]Song Qian, R.C.Newman, P.A.Cottis, K.Sieradzki, *Corrosion Science*, 1990,31: 621
- [128]WangJiHui,JiangXiaoXia,LiShiZhuo.*Chinese Science Bulletin*,1997, 42(13):1135
- [129]王吉会, 姜晓霞, 李诗卓, 黄铜脱锌腐蚀机理的研究进展, *材料研究学报*, 1999, 13 (1): 1-8
- [130]Millette.Louise, Mavinic Donald S., *Canadian Journal of Civil Engineering* . 1998, vol15(1): p79-90
- [131]Syrett,B.C., *Corrosion* , 1997,vol33(7):257-263
- [132]谢学军, 龚洵洁, 彭珂如, 水中硫化物对铜合金腐蚀行为的研究, *材料保护*, 1998, 31 (11): 32-33
- [133]曹顺安, 谢学军, 汤海珠, 硫化物对铜合金、碳钢的加速腐蚀作用, *华北电力技术*, 2001, (2): 17-18

- [134]黄魁元, 铜及铜合金在酸性介质中的腐蚀及缓蚀剂, 化工腐蚀与防护, 1994, 22(4): 8-18
- [135]黄魁元, 铜及铜合金在中性介质中腐蚀及缓蚀剂化工腐蚀与防护, 1995, 23(2): 17-24
- [136]王晓华, 林乐耘, 刘安生, HSn62-1 铜合金海水腐蚀行为特征的扫描电镜研究, 稀有金属, 1998, 22(6): 410-413
- [137]刘增才, 林乐耘, 刘少峰, 实海暴露黄铜脱锌腐蚀行为及抑制脱锌机理研究, 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(2): 78-83
- [138]王湘中, 谭敦强, 黎文献等, 微量元素 Sn、P 对 H70 带材耐蚀性能的影响, 湖南有色金属, 2002, 18(3): 19-21
- [139]周业蓉, 腐蚀科学与防护技术, 创刊号, 1989, p28
- [140]张建中, 姜晓霞, 李诗卓, 含硼黄铜冷凝管使用前后表面膜及耐蚀性的研究, 材料科学进展, 1989, 3(5): 425-430
- [141]孙理, 姜晓霞, 硼对 70/30 黄铜腐蚀性能的影响, 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(4): 371-377
- [142]宋诗哲, 腐蚀电化学研究方法, 京: 化学工业出版社, 1988: 106
- [143]宋诗哲, 腐蚀电化学研究方法, 北京: 化学工业出版社, 1988: 114-116
- [144]曹楚南, 腐蚀电化学, 北京: 化学工业出版社, 1995: 161
- [145](英)南安普敦电化学小组, 电化学中的仪器方法(柳厚田, 徐品第等译), 上海: 复旦大学出版社, 1992: 189

发表论文和参加科研情况说明

发表学术论文

1. 尹立辉, 宋诗哲, 黄铜管腐蚀监测传感器的研制, 中国腐蚀与防护学报, 2004, 32(1)
2. 宋诗哲, 尹立辉, 武杰, 王守琰, 模拟循环冷却系统黄铜管的腐蚀电化学研究, 化工学报(印刷中)
3. 尹立辉, 宋诗哲, 黄铜管腐蚀监测传感器的研制, 中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会学术交流会论文集, 徐州: 徐州师范大学化学系, 2002: 127-130
4. 宋诗哲, 尹立辉, 武杰, 王守琰, 陈光, 模拟循环冷却系统黄铜管的腐蚀电化学研究, 第四届全国腐蚀大会论文集, 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2003: 295-297

参加科研工作

1. 国家自然科学基金重大项目 (No. 59899140)
2. 国家重点基础研究发展规划项目资助(No. G19990650)

获奖情况

2003年, 天津大学院级三好学生

附录

符号说明

- b_a —— 阳极过程塔菲尔常数, mV
 b_c —— 阴极过程塔菲尔常数, mV
 C_d —— 双电层电容, $\mu\text{f} \cdot \text{cm}^{-2}$
 C_f —— 膜层电容, $\mu\text{f} \cdot \text{cm}^{-2}$
 F —— 频率, Hz
 i —— 电流, nA
 i_{corr} —— 腐蚀电流密度, $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
 i_p —— 峰电流密度, $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
 PSD —— 功率谱密度, $\text{A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$ 或 $\text{V}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$
 Q_i —— 电流积分, μC
 R_f —— 膜层电阻, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
 R_p —— 极化阻力, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
 R_s —— 溶液电阻, Ω
 R_t —— 电化学反应电阻, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
 t —— 时间, s
 Z' —— 实部, Ω 或 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
 Z'' —— 虚部, Ω 或 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
 θ —— 相角, 度

致 谢

本文的工作是在恩师宋诗哲教授的悉心指导和亲切关怀下完成的，在攻读博士学位的三年中，在完成论文的每个阶段，导师都付出了极大的心血。导师不但在学术上给予耐心的指导，而且在生活上给予无微不至的关怀，帮助我克服一次次困难，越过一个个障碍，我的每一次进步都凝结了导师的汗水和智慧。导师精深的学术造诣、严谨的治学作风、忘我的工作态度都给我留下了深刻的印象，也是我终生学习的楷模。在此，谨向恩师表示衷心的感谢和崇高的敬意！

衷心感谢化工学院吕鸣祥教授在论文工作期间给予的启发和热心帮助，感谢实验室李华老师在论文工作中和生活中给予的帮助，感谢王吉会副教授、万小山老师、高志明老师在论文工作期间给予的帮助和指导。

在论文工作期间，得到了舟山海洋腐蚀研究所金威贤主任、天津海水淡化研究所武杰主任及青岛海洋腐蚀研究所有关人员的大力帮助与合作，在此表示衷心感谢。

衷心感谢实验室王守琰博士、郝小军博士、许安桃博士、张伦武博士、尹波硕士、谢先宇硕士、李杰硕士、张正硕士、李春竹硕士、墨淑芬硕士、雒雅楠硕士、房大然硕士的热心帮助，本科生张海华同学参与了部分实验工作，在此表示诚挚的谢意。

感谢父亲尹振东、母亲徐桂兰的生育之恩、养育之恩和无私的奉献，感谢家人对我的关心、支持与帮助。还要感谢我的儿子尹泰来，他的出生带给我极大的欢乐，也使我明白了人生的责任与义务。感谢妻子张春妍女士，她始终如一的关爱给了我面对困难和挫折的勇气与力量。感谢岳父张忠善、岳母孟庆雪在生活上的关心和事业上的帮助，是他们在我不在身边的时候照顾我的妻儿，使我能够安心完成学业。

最后，再次衷心感谢恩师宋诗哲教授三年来不倦的教诲和无私的帮助，感谢所有关心我的老师、亲人、同学和朋友，并向他们致以最真诚的祝福，祝福他们永远快乐、平安、幸福!!!