

The Electrochemical Behavior of Three Kinds of Surface State Simulation of Ancient Grey Cast Iron in Lye

Dongming Zhao, Jiquan He

Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing
Email: hejiquan@ustb.edu.cn

Received: Jul. 6th, 2016; accepted: Jul. 24th, 2016; published: Jul. 28th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

By using polarization curve methods, this paper studied the electrochemical behaviors of three surfaces in lye including the bare surface of simulated ancient grey cast iron, rust surface and surface after chloride removal. The result showed that simulated ancient grey cast iron under NaNO_2 environments had certain $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ quality ratio. A dynamic balance was achieved between repairing effect to passive film by NaNO_2 and damage effect to passive film by chloride ion. This dynamic point may help to estimate the chloride chlorinity in the rust layer which also called the dechlorination level.

Keywords

Simulated Ancient Iron Relics, Surface State, Electrochemical Behavior

模拟古代灰口铸铁的三种表面状态在碱液中的电化学反应

赵东明, 何积铨

北京科技大学新材料技术研究院, 北京
Email: hejiquan@ustb.edu.cn

收稿日期: 2016年7月6日; 录用日期: 2016年7月24日; 发布日期: 2016年7月28日

摘要

采用极化曲线法, 研究模拟古代灰口铸铁的裸表面、无氯有锈表面和除氯后表面三种表面在碱液中的电化学反应行为, 结果表明, 模拟古代灰口铸铁在亚硝酸钠溶液环境中, 存在特定的 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 比值, 可以使得亚硝酸钠对钝化膜的修复作用与氯离子对钝化膜的破坏作用达到动态平衡, 这个动态平衡点为估算除氯后锈层中含氯量(即除氯程度)提供可能性。

关键词

模拟古代灰口铸铁, 表面状态, 电化学反应

1. 引言

氯化物的存在是铁质文物腐蚀且使腐蚀循环发生的重要外因。铁器脱盐实质上主要是指脱除氯化物。铁质文物若不除氯, 即使对其进行缓蚀处理与封护处理, 进入铁器中的少量水和氧气也易与器物中残留的氯化物发生反应。因而去除铁质文物内的氯化物等有害盐对保持铁器的稳定性有重要的作用, 脱氯是铁器保护处理中的一个重要环节[1]。

目前国内外铁质文物除氯终点判定, 是一以清洗溶液中 Cl^- 含量低于一定值(如 50 mg/L 以下)为标志[2], 且氯离子排出总量长时间内未发生明显改变, 可认为除氯过程结束, 但除氯终点没有统一的标准。该方法可能存在以下问题: 器物与清洗液体积比不同, 得出氯离子浓度也不同; 更为重要的是, 清洗液的氯离子浓度只能间接反映器物的氯含量, 并不能准确地判断铁器文物氯离子残留量, 更无法判定残留的氯对文物的危害。除氯的目的是为了降低氯对铁质文物的影响, 而电化学方法能够直接作用于铁基体, 具备直接检测铁器是否处在安全状态的可能。

极化曲线法又称塔菲尔(Tafel)直线外推法, 是一种测定金属腐蚀速率的方法, 在钢筋混凝土行业已经广泛应用[3]-[5]。做法是将金属样品制成电极浸入腐蚀介质中, 测量稳态的伏安(E~I)数据, 作 $\log|I|$ ~E图, 将阴、阳极极化曲线的直线部分延长, 所得交点对应的即为 $\log I_{\text{corr}}$ (corr 为腐蚀 corrosion 的简写, $\log I_{\text{corr}}$ 为 I_{corr} 的对数值), 由腐蚀电流密度 I_{corr} 除以事先精确测量的样品表面积 S , 即得腐蚀速率。将此方法用于检测除氯前后试样的腐蚀速率, 可判断试样受残留的氯影响的大小。

2. 实验设计

相比于除氯前, 除氯后的试样在极化曲线上表现为, 电流密度(即腐蚀速率)变小, 电位正移, 如图 1 所示。理论上讲, 试样在电解质溶液中钝化可以作为除氯终点, 然而在实际除氯过程中, 除氯很长时间(638 h)后, 仍然无法在清洗液(0.5 mol/L NaOH 溶液)中发生稳定的钝化[6]。

为了证实含氯试样除氯后在清洗液中无法钝化的原因, 特拟定如下实验:

第一步: 除氯后试样的理想模型是无氯锈表面, 通过研究裸表面、无氯有锈表面以及除氯后表面三种状态在介质溶液中的电化学反应, 并根据差异推断不能钝化的原因;

第二步: 虽然无法断定除氯后铁质文物中氯含量, 但由于经过长时间除氯之后, 氯离子排出量稳定在比较小的值(氯离子排出总量变化不大), 因此, 可以假设此时锈层中的氯不影响铁质文物。在此假设基础上, 将铁质文物置于特定的缓蚀剂溶液环境, 来促使除氯后试样发生钝化。钢筋混凝土行业中, 常用

亚硝酸钠做为阻锈剂, 且 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 大于一定值时, 亚硝酸钠对钢筋具有很好的阻锈作用[7] [8], 在临界点上亚硝酸钠对钝化膜的修复作用和 Cl^- 对钝化膜的破坏作用达到动态平衡, 因此通过找到临界点的 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 值, 及 NO_2^- 的浓度来计算 Cl^- 的量。

试验材料为模拟唐代蒲津渡遗址铁器群的组织成分炼制而成的低硅低硫高碳灰口铸铁[9]。其成分为 C: 4.00%, Si: 0.15%, P: 0.8%, S: 0.05%~0.1%, Mn: 0.3%~0.6%, Fe: 余量。试片尺寸为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的 1/4 块, 焊接导线, 除工作面外其他面封上环氧树脂。无氯带锈表面是用光亮的灰口铸铁用去离子水浸湿再放烘箱加速腐蚀, 如此反复, 制成的锈层比较薄且锈层中无氯离子(图 2(b))。无氯带锈表面是最接近除氯后的表面状态的理想化模型。除氯试样在含 NaCl 砂土中制备, 制得的试样再经过不同种方法除氯, 连续一周氯离子排出量低于 5 mg/L 为除氯后试样(如图 2(c))。

三种表面状态的试样于 0.5 mol/L NaOH 溶液中静置 60 分钟后测极化曲线, 极化曲线由本课题组自行研发的 PS-168C 型电化学测量系统(微机控制)(图 3)进行检测, 扫描范围为 $-300 \sim 900 \text{ mV}$, 扫描速度为 20 mV/min , 文中电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)。

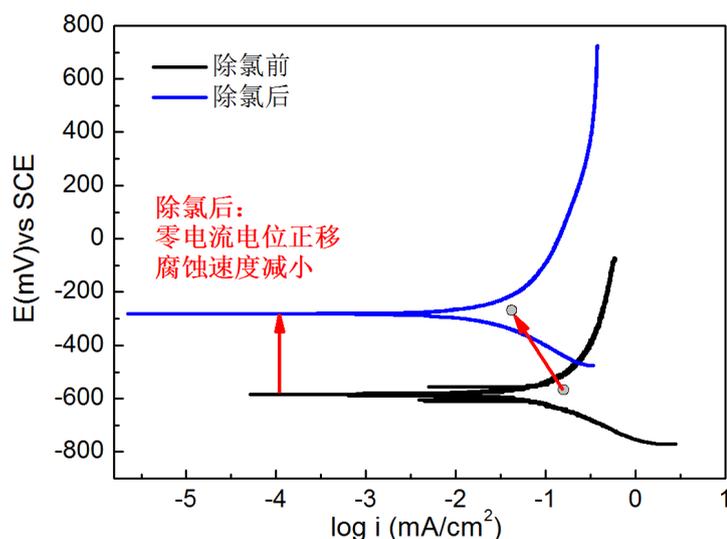
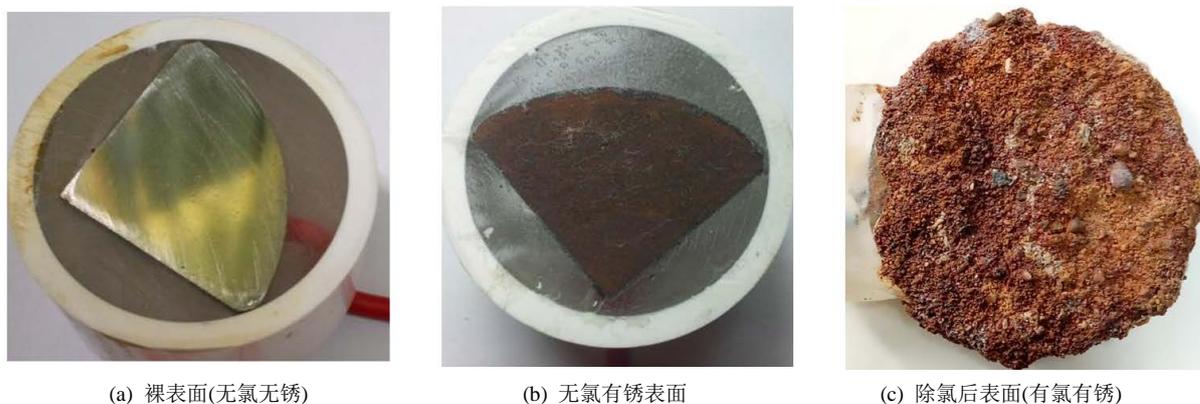


Figure 1. Comparison of polarization curves before and after removal of chlorine

图 1. 除氯前后极化曲线对比



(a) 裸表面(无氯无锈)

(b) 无氯有锈表面

(c) 除氯后表面(有氯有锈)

Figure 2. Three kinds of surface samples

图 2. 三种表面的试样

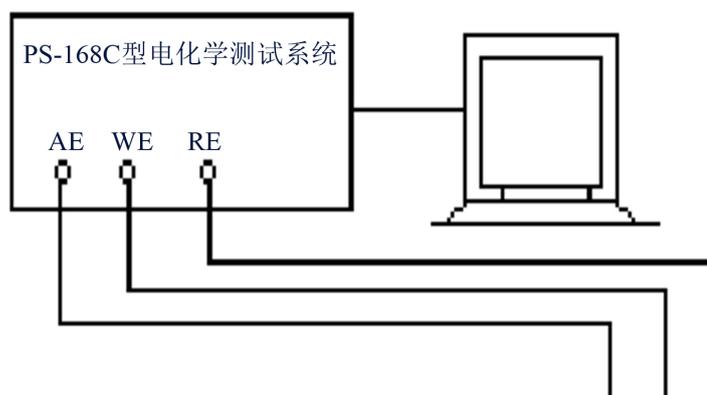


Figure 3. Type PS-168C electrochemical testing system
图 3. PS-168C 型电化学测试系统

3. 实验结果与分析

3.1. 三种表面铸铁在 0.5 mol/L NaOH 溶液中的电化学行为

裸表面(无氯无锈)、无氯有锈表面和除氯后(有氯有锈)在 0.5 mol/L NaOH 溶液中测极化曲线, 如图 4 所示。

裸表面与无氯有锈表面二者区别在于有无锈层, 从图 4 可以看出无氯带锈表面较裸表面的电位偏负, 腐蚀电流密度也较大, 但差别不太显著, 说明锈层的存在使得铸铁更易于发生腐蚀。同时还可以看出, 较裸表面而言, 带锈表面的活化钝化转变峰几乎消失, 但无氯带锈表面在碱液中仍然可以产生钝化。

除氯后表面与无氯有锈表面二者区别在于是否含有氯, 图 3 可以看出, 除氯后试样电位明显负移, 腐蚀电流密度明显增大, 且其极化曲线并没有出现钝化, 而无氯带锈试样可以钝化。可见, 不能出现钝化的原因可能有两种: 一是表面状态的差异, 因为经过锈蚀的试样表面一定不是均匀光滑的, 而电化学方法检测用电流密度(电流密度 = 外加电流/试样工作面积)来表示腐蚀速度, 于是有了真实表面积和表观表面积的区别。表观表面积是指为方便计算, 把工作面积按照光滑表面来计算, 忽略了因凹凸不平引起的表面积增加。而真实表面积则要算上增加的这部分, 因此真实表面积要比计算用的表观表面积要大。因此有必要考察粗糙度对裸表面试样极化曲线的影响。二是试样是否含氯, 据研究除氯过程永远无法将试样的氯离子脱除干净[9]。

为了进一步确认这两个原因, 设计了两个实验。

(1) 不同粗糙度表面对极化曲线的影响

模拟古代灰口铸铁(以下简称灰口铸铁)裸表面用分别用 60#、120#、240#、400#、800#和 1200#砂纸打磨表面, 得到不同粗糙度的试样, 分别在去离子水中和 0.5 mol/L NaOH 溶液中做极化曲线, 结果如图 5 所示。

图 5 可以看出, 粗糙度从 60#~1200#的变化, 各曲线形状及对应的自然腐蚀电位、电流密度变化不大, 且铸铁在去离子水中是活化的状态, 腐蚀速度较大, 而在 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液中可以钝化, 维钝电流较小。实验表明, 可以忽略表面状态对极化曲线的影响。

(2) 试样是否含氯对极化曲线的影响

取一个锈层较薄的含氯较少试样, 从原来有氯到彻底无氯的三个状态: 未除锈、机械除锈后和酸洗后(氯只存在于锈层, 酸洗目的是去除锈层, 即无氯状态)试样在碱液中的极化曲线, 实验结果如图 6 所示。

图 6 可以看出, 薄锈层含氯量极少的未除锈和机械除锈试样的两条曲线不是稳定钝化, 酸洗之后(无

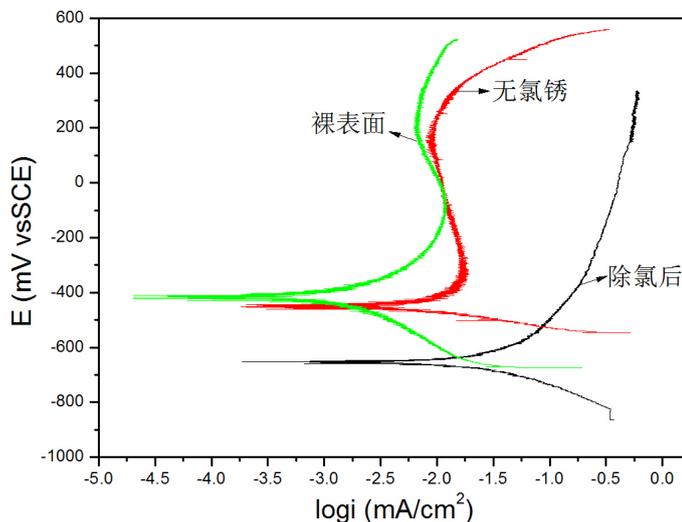


Figure 4. Polarization curves of three surface states of cast iron in NaOH 0.5 mol/L solution

图 4. 三种表面状态的铸铁在 0.5 mol/L NaOH 溶液中的极化曲线

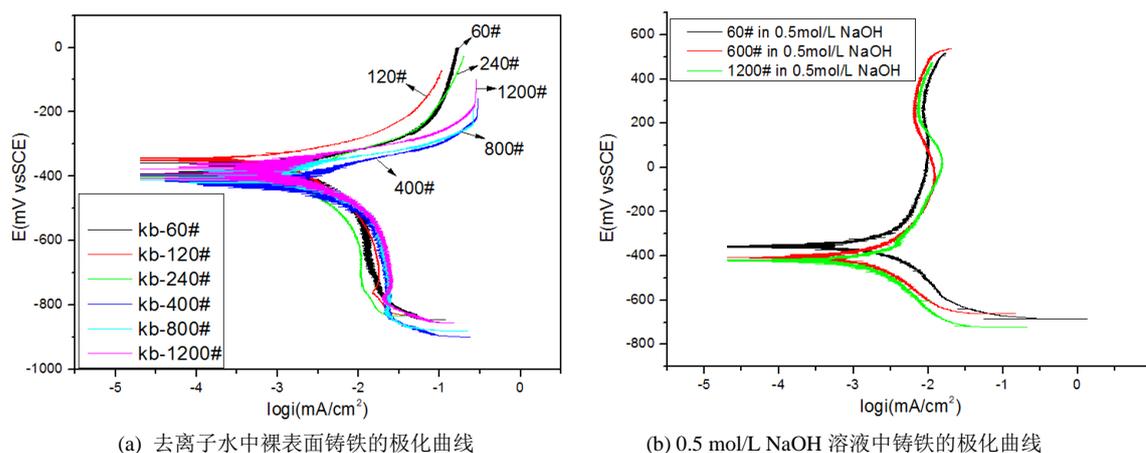


Figure 5. Polarization curves of samples with different roughness immersed in deionized water and lye

图 5. 不同粗糙度试样分别在去离子水和碱液中的极化曲线

氯)出现活化/钝化转变峰,也就是说原来有氯的试样经过彻底除氯后肯定能稳定钝化。即可以再次说明氯是试样无法稳定的钝化的原因。

3.2. 不同介质环境中铸铁的电化学行为

本实验选用 0.01、0.005、0.1、0.2 mol/L 四种不同浓度的亚硝酸钠溶液,并在此基础上添加 100 mg/L 氯离子浓度为介质,裸表面灰口铸铁试样在介质中静置 60 分钟后测极化曲线,结果如图 7。

图 7(a)可以看出,随着亚硝酸钠浓度增大,灰口铸铁的钝化发生钝化,且钝化区长度基本不变,而维持钝电流密度逐渐减小。图 7(b),溶液中氯离子浓度固定为 100 mg/L,亚硝酸钠浓度除 0.1 mol/L 外,其他浓度下钝化区域都有所减小,其中模拟古代灰口铸铁在 0.01 mol/L 亚硝酸钠溶液中已基本没有钝化区,也就是说 0.01 mol/L 的亚硝酸钠对钝化膜的修复作用与 100 mg/L 氯离子对钝化膜的破坏作用此时达到动态平衡。经计算, $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 比值为 4.6/1 时,为模拟古代灰口铸铁亚硝酸钠水溶液中发生钝化的临界点,这为估算实际锈层中含氯量(即除氯程度)提供可能性。需要注意的是,这里的氯离子是添加到溶液中

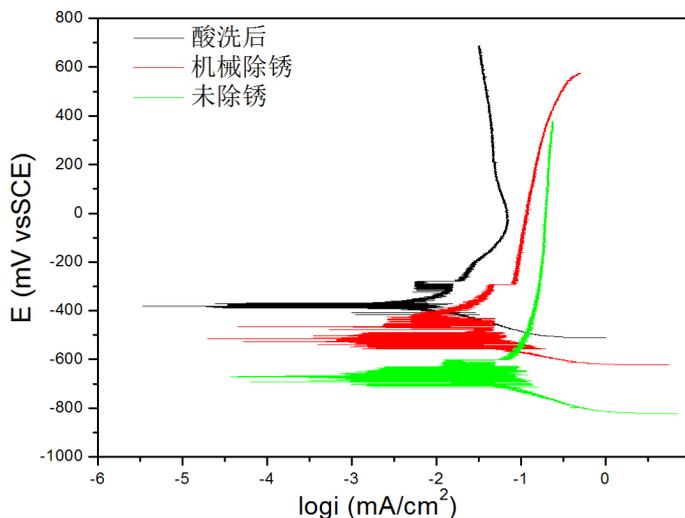


Figure 6. The comparison among polarization curves of the samples under three different conditions: No derusting, mechanically eliminating rust and pickling rust

图 6. 试样未除锈、机械除锈后和酸洗后在碱液中的极化曲线对比

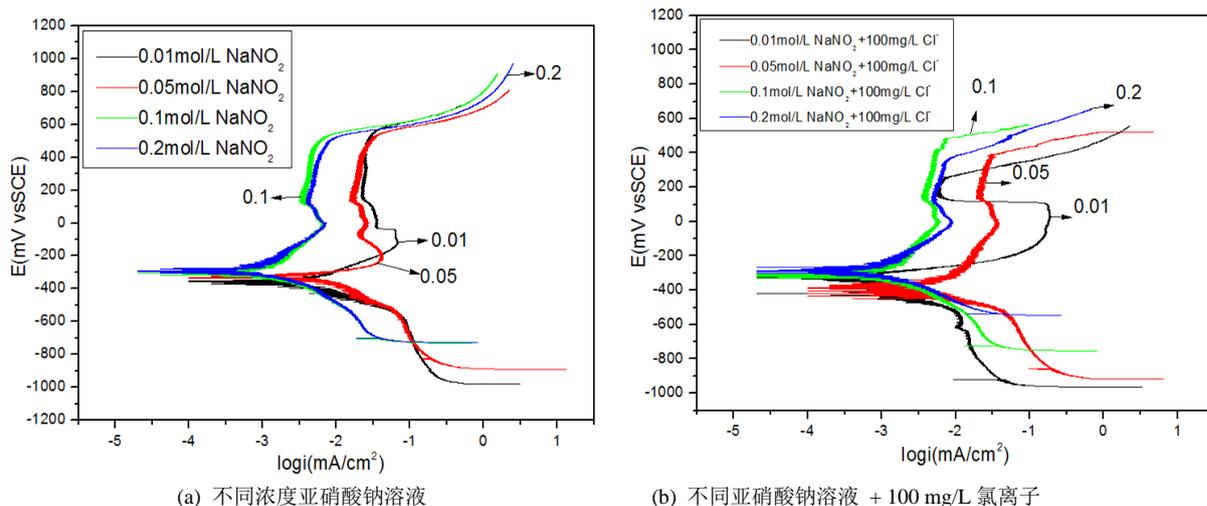


Figure 7. Electrochemical behavior of gray cast iron in different concentrations of NaNO_2 solution

图 7. 裸表面灰口铸铁在不同浓度亚硝酸钠溶液中的电化学行为

的，而实际除氯过程中氯是在锈层里，二者具有一定可比性，但并非等同关系。

4. 结论

(1) 模拟古代灰口铸铁的裸表面和无氯锈表面在 0.5 mol/L NaOH 溶液中是可以发生钝化现象，相比于裸表面，无氯带锈表面维钝电流密度较大且活化/钝化转变峰不明显；除氯后试样无法钝化的可能原因之一是锈层残留有氯。

(2) 表面粗糙度不同对极化曲线影响不大，均匀腐蚀的试样，若相互间的表面差别不大，则其极化曲线差别也不大。

(3) 不同材质、不同介质环境中钝化/活化点，比如 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 并不是一样的，但至少存在特定的 $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ 比值，可以使得亚硝酸钠对钝化膜的修复作用与氯离子对钝化膜的破坏作用达到动态平衡，

这个动态平衡点为估算除氯后锈层中含氯量(即除氯程度)提供可能性。

参考文献 (References)

- [1] 吴天才. 出土铁器文物的脱盐[J]. 考古与文物, 2003(4): 94-96.
- [2] 国家文物局博物馆与社会文物司, 编. 博物馆铁质文物保护技术手册[M]. 北京: 文物出版社, 2011.
- [3] 范庆新, 邓春林, 韦江雄. 混凝土中钢筋锈蚀的电化学无损检测技术[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(3): 70-73.
- [4] 夏春兰. 铁极化曲线的测定及应用实验研究[J]. 大学化学, 2003, 18(5): 38-41.
- [5] 罗刚, 施养抗. 钢筋混凝土构件中钢筋锈蚀量的无损检测方法[J]. 福建建筑, 2002(4): 55-57.
- [6] 尚素红. 电化学脉冲除氯技术应用基础研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2014.
- [7] 杜荣归, 刘玉, 林昌健. 氯离子对钢筋腐蚀机理的影响及其研究进展[J]. 材料保护, 2006(6): 45-50.
- [8] 乔冰. 氯离子对钢筋腐蚀行为的影响及其缓蚀剂的研究[D]: [硕士学位论文], 厦门: 厦门大学, 2009.
- [9] 程霞, 何积铨, 朱自勇. 电化学方法在砂浆样除氯方面的应用研究[J]. 化工技术与开发, 2012(1): 4-7.

期刊投稿者将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>