



中华人民共和国国家标准

GB/T 17899—2023

代替 GB/T 17899—1999

金属和合金的腐蚀 不锈钢在氯化钠 溶液中点蚀电位的动电位测量方法

Corrosion of metals and alloys—
Method of measuring the pitting potential for stainless steels
by potentiodynamic control in sodium chloride solution

(ISO 15158:2014, MOD)

2023-08-06 发布

2024-03-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

引言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 试验装置 1

 5.1 恒电位仪 1

 5.2 电极电位测量仪 1

 5.3 电流测量仪 1

 5.4 试样架 2

 5.5 电解池 2

 5.6 辅助电极 2

 5.7 参比电极 2

6 试样 2

7 试验步骤 3

 7.1 参比电极的准备 3

 7.2 试样的准备 3

 7.3 溶液的准备 3

 7.4 试验 3

 7.5 记录 3

 7.6 终止试验 4

8 点蚀电位数据的统计分析 4

9 试验报告 4

附录 A（资料性） 试样架 6

附录 B（资料性） 点蚀电位数据统计分析示例 9

参考文献 11

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 17899—1999《不锈钢点蚀电位测量方法》，与 GB/T 17899—1999 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 修改了范围(见第1章,1999年版的第1章)；
- 增加了术语和定义(见第3章)；
- 增加了原理(见第4章)；
- 增加了避免缝隙腐蚀的方法说明(见5.4、附录A.1和A.2)；
- 更改了最低溶液体积与试样面积之比(见5.5.5,1999年版的6.1)；
- 更改了参比电极(见5.7,1999年版的第5章)；
- 更改了试样的准备(见7.2.1,1999年版的3.6)；
- 更改了试验溶液的配制(见7.3,1999年版的第4章)；
- 更改了溶液除氧试验步骤(见7.4.3,1999年版的6.3)；
- 更改了电位扫描速度(见7.4.3,1999年版的6.4)；
- 更改了试验结果的观察(见7.6.3,1999年版的6.5)；
- 更改了平行试验数量(见8.1,1999年版的3.8)；

本文件修改采用 ISO 15158:2014《金属和合金的腐蚀 不锈钢在氯化钠溶液中点蚀电位的动电位测量方法》。

本文件与 ISO 15158:2014 相比做了下述结构调整：

- 增加第2章、第3章,将原第2章~第7章顺序调整为第4章~第9章。

本文件与 ISO 15158:2014 的技术性差异及其原因如下：

- 增加了“推荐 N_2 或 Ar 的纯度在 99.99% 以上,以获得较低的初始自腐蚀电位 E_{corr} ,并且在整个试验过程中一直通气除氧。”原因是除氧环节重要(见7.4.3)。

本文件做了下列编辑性修改：

- 用资料性引用的 GB/T 40299 代替了 ISO 17474(见5.7.2)；
- 增加了注(见5.7.2)；
- 用资料性引用的 GB/T 40796 代替了 ISO 14802(见8.2)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本文件起草单位：上海材料研究所、冶金工业信息标准研究院、钢铁研究总院有限公司、中车青岛四方机车车辆股份有限公司、青拓集团有限公司、株洲时代金属制造有限公司。

本文件主要起草人：李光福、侯捷、丰涵、纪开强、孙晓光、姜美雪、田子健、宋志刚、王睿、李倩、施黎明、黄亮。

本文件于 1999 年首次发布,本次为第一次修订。

引 言

虽然不锈钢作为一种耐腐蚀材料而广泛使用,但它容易发生点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂等。其中,点蚀是不锈钢表面最常见的腐蚀现象之一。评估不锈钢点蚀抗力的一个常用参数是所谓的点蚀电位,它定义了最低电位,认为稳定的点蚀坑在该电位以下就不生长。通常,点蚀受尺寸、取向、合金成分、杂质、夹杂物、偏析、表面处理、热处理史、使用时间和环境波动等因素的影响而显示出随机性,因此它的测量至少需要两个数值。

金属和合金的腐蚀 不锈钢在氯化钠 溶液中点蚀电位的动电位测量方法

1 范围

本文件描述了在动电位控制下测定不锈钢点蚀电位的方法。

本文件适用于不锈钢(奥氏体、铁素体·奥氏体、铁素体、马氏体不锈钢)点蚀电位的测量。

与采用恒电位的测试方法^{[1][2]}相比,本方法的主要优势在于测试的快速性,使用该方法在一次电位扫描中即可测得点蚀电位。

本文件测得的点蚀电位可以作为性能的一个相对指标,例如用于比较不同批次不锈钢的相对性能。本文件阐述的试验并非旨在测定真实服役条件下实际点蚀确实发生与否的点蚀电位。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

该测试将试样暴露在恒定温度下规定浓度的氯化钠溶液中,以指定的扫描速率增加其阳极电位。

点蚀电位(V'_{C10} 或 V'_{C100})定义为电流密度超过 $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 或 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 且达到60 s以上时的电位^[3]。60 s的延迟是为了确保观察到的电流增大来自于点蚀的稳态发展,而不是亚稳态点蚀引起的短时电流峰值。

试样架和试样本身的设计要确保不会发生缝隙腐蚀。

5 试验装置

5.1 恒电位仪

恒电位仪应能将电极电位控制在给定值 $\pm 1\ \text{mV}$ 范围内。

5.2 电极电位测量仪

电极电位测量仪应具备高输入阻抗足以消除测量时由仪器带入电流而导致的电位读数误差,典型阻抗是 $10^{11}\ \Omega\sim 10^{14}\ \Omega$ 数量级。仪器的灵敏度和精度宜足以检测到 $1.0\ \text{mV}$ 的电位变化。

5.3 电流测量仪

回路中的电流是通过测量一已知电阻上的电位降计算得出的。许多恒电位仪内部集成了这一功

能。但是通过在辅助电极到恒电位仪辅助电极接口之间的电流线上放置一个电阻也可以实现电流的外部测量。仪器的电流测量误差应在真实值的 2% 范围内。

5.4 试样架

5.4.1 试样架上任何与试验溶液接触的部分均应用惰性材料制成。

5.4.2 试样架设计时应确保它与试样之间的接触部位不发生缝隙腐蚀。使用渗流式接口电解池或渗流式试样架来避免缝隙腐蚀的若干方法概要见附录 A 的 A.1 和 A.2。

5.4.3 如果不能使用试样架来避免缝隙腐蚀时,试样电极可以按照 A.3 所概述的特殊方法进行处理。

5.5 电解池

5.5.1 电解池应包括测试试样、连接到测量电极电位的外部参比电极的鲁金毛细管、辅助电极、插入测温装置的接口、用诸如 N_2 或 Ar 的惰性气体除氧的起泡器和/或可以重复方式搅拌溶液的装置。

注: 这可通过机械搅拌装置,或简单地以某受控速率将惰性气体在溶液中吹泡来实现。

温度测量仪的精度应在 $\pm 0.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.5.2 通常使用双层电解池达到对溶液的加热和冷却,通过向电解池外室通入外部加热或冷却的循环液体来实现。

5.5.3 鲁金毛细管的尖端与试样之间的距离约为尖端直径的两倍,但不应太近。

5.5.4 电解池和试样架与试验溶液接触的任何部分均应由惰性材料制成。适用的材料有聚碳酸酯、玻璃和聚四氟乙烯(PTFE)。

5.5.5 电解池中溶液体积与试样面积之比应不低于 100 mL/cm^2 。

5.6 辅助电极

辅助电极通常由高纯铂制成,也可采用其他惰性材料。辅助电极可以是片状、棒状、丝状或者镶在玻璃框里的网状。辅助电极的面积应不小于试样的面积。

石墨也可作为辅助电极,但应注意避免污染。在使用前,可能有必要脱附石墨上残留的物质。

5.7 参比电极

5.7.1 参比电极应放置在电解池外部,处于环境温度条件下,通过鲁金毛细管与电解池相连。

5.7.2 通常使用的是饱和银/氯化银电极(sat.SSCE)。常用参比电极相对于在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下标准氢电极的电位参见 GB/T 40299。

注: 相对于标准氢电极,在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下饱和银/氯化银电极的电位为 0.194 V ,饱和甘汞电极(SCE)的电位为 0.241 V 。

饱和银/氯化银电极测得的电位值(vs. sat. SSCE)加上 0.194 V ,饱和甘汞电极测得的电位值(vs. SCE)加上 0.241 V ,即转换为相对于标准氢电极的电位值(vs. SHE)。

如果使用饱和甘汞电极,为了健康和环境应严格控制汞和含汞物质的处理。饱和甘汞电极的使用应遵守国家相关规章制度。

6 试样

6.1 试样应从测试材料中选取,测试面积不小于 1.0 cm^2 。允许使用在实际应用中会用到的不同表面,如不同的热处理和不同的表面最终状态。

6.2 试样可采用锯、切、磨等方式制取。加工影响的层深应通过渐进式研磨加工去除,以避免加工痕迹影响测试结果。

注: 经相关方同意,与上述建议不同的表面处理也可适用,但试样的表面状态应是可重现的。

7 试验步骤

7.1 参比电极的准备

7.1.1 测量参比电极与两个校对电极的电位差异,校对电极应能够溯源到标准氢电极,且单独保存用于校对。如果与校对电极的电位差大于 3 mV,则该参比电极不能用于本测量。

7.1.2 校对电极应储存于最适宜的条件下,并定期比较。若校对电极之间的电位差大于 1 mV,应替换校对电极。

7.2 试样的准备

7.2.1 试样的最终研磨可以是干磨或湿磨。在测试前,建议用 600 目(粒度 $10\ \mu\text{m}\sim 14\ \mu\text{m}$)的砂纸研磨试样,然后应彻底清洗。

注 1: 研磨后,试样表面在空气中需要一段时间形成准稳态的膜。表面膜成膜过程中初期变化最快,随时间延长而逐步稳定。

注 2: 建议研磨后最少停留 24 h 后再做测试。但是也可根据试验目的选取较短的停留时间,但同一批次测试的停留时间应该一致。

注 3: 如果相关方同意,也可以使用与上述建议不同的但可重现的表面最终状态。

7.2.2 试样浸入试验溶液之前应脱脂清洁,先用高纯水(电导率小于 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$)清洗,再用无水乙醇或类似溶剂清洗,最后在空气中干燥。脱脂后,应注意避免污染试样工作表面。

7.3 溶液的准备

7.3.1 溶液应用分析纯化学药品和蒸馏水或去离子水配制。

7.3.2 试验溶液宜反映拟应用的环境,否则可使用 1 M(mol/L)的氯化钠水溶液。

注: 推荐的测试溶液可通过将 58.44 g 分析纯氯化钠溶解于 1 000 mL 蒸馏水或去离子水中制备。

7.4 试验

7.4.1 应测量试样的暴露面积。

7.4.2 试验溶液的标准温度应为 $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ 。

根据试验目的可以在不同的温度进行测试,但同一组特定测试应采用相同温度。

7.4.3 将测试表面区域完全浸没在除氧的测试溶液中静置,等温度和自腐蚀电位稳定至少 1 min。然后从自腐蚀电位起以 $10\ \text{mV}/\text{min}$ 的扫描速率进行阳极极化,直到阳极电流密度大于 $500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 且小于 $1\ 000\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 为止。若要对电位数据进行统计分析时,也可使用 $20\ \text{mV}/\text{min}$ 的扫描速率。若由于装置或其他原因而无法采用这些扫描速率时,也可以采用相近的扫描速率。

无论试验组件的类型如何(见附录 A),应在试样浸入前就进行溶液的除氧。通常每升试验溶液用 N_2 或 Ar 以 $0.1\ \text{L}/\text{min}$ 的典型速率除氧 1 h 就够了。推荐 N_2 或 Ar 的纯度在 99.99% 以上,以获得较低的初始自腐蚀电位 E_{corr} ,并且在整个试验过程中一直通气除氧。

7.4.4 点蚀电位应以点蚀变得稳定时的电位值来表示,即如图 1 所示的电流密度随电位变化连续增加。点蚀电位定义为稳定点蚀区域对应阳极电流密度为 $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 或 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电位,分别用 $V'_{\text{C}10}$ 或 $V'_{\text{C}100}$ 来表示点蚀电位。图 1 为测试实例。

7.4.5 每次试验应使用新的试样和新的试验溶液。

7.5 记录

点蚀电位的测量值应以伏特(V)记录,精确到小数点后三位。此外应记录试验的扫描速率、测试前

试样的研磨条件、参比电极、试样研磨完成到浸入溶液的时间间隔以及试验温度(见第 9 章)。

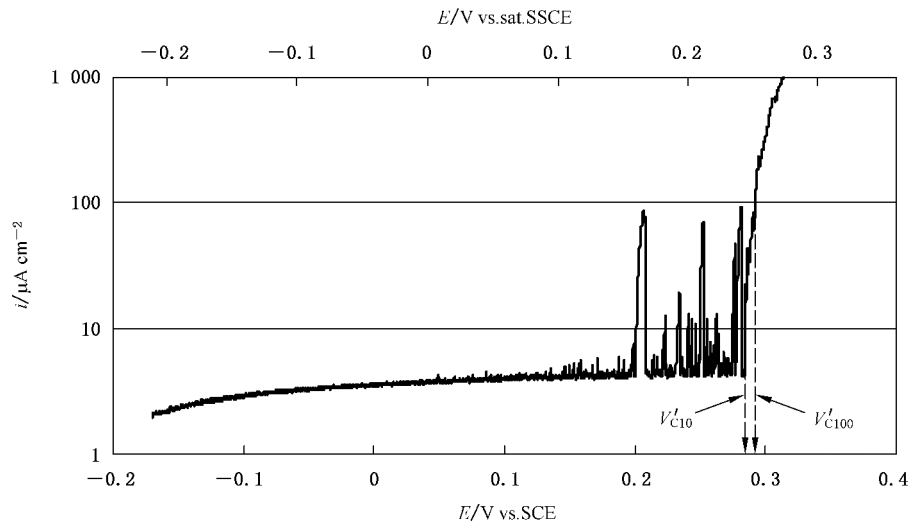


图 1 4301-304-00-I 不锈钢试样经干磨和清洗后随即置于 30 ℃ 1 M NaCl 除氧溶液中，以 10 mV/min 的扫描速率测得的阳极极化曲线示例

7.6 终止试验

7.6.1 确定点蚀电位后应终止试验。

7.6.2 从溶液中取出试样,用水冲洗,用无水乙醇清洗后用高纯水冲洗,再用无水乙醇或相似溶剂清洗,然后空气中晾干。

7.6.3 应使用放大倍数为 20 倍或以上的放大镜观察试样,以确证发生了点蚀而没有发生任何缝隙腐蚀。若观察到任何缝隙腐蚀,将该试验从结果中排除。

8 点蚀电位数据的统计分析

8.1 不锈钢的点蚀具有统计性质,因此在给定条件下试验的次数应由相关方考虑,以获得可靠的平均值和标准偏差值。每一条件至少需要两个试验用于统计分析。由于试样的总面积是确定最薄弱点发生点蚀概率的因素之一,所以试验的重复次数宜与试样面积相关。对于本文件推荐的 1 cm² 的测试面积,推荐重复 5 次或更多。

8.2 应计算点蚀电位数据的平均值。为了显示某一条件下的结果,在附录 B 中给出了一个关于点蚀电位的统计分析的例子。有关统计分析的更多细节,可参阅 GB/T 40796。

9 试验报告

试验报告应包含以下信息:

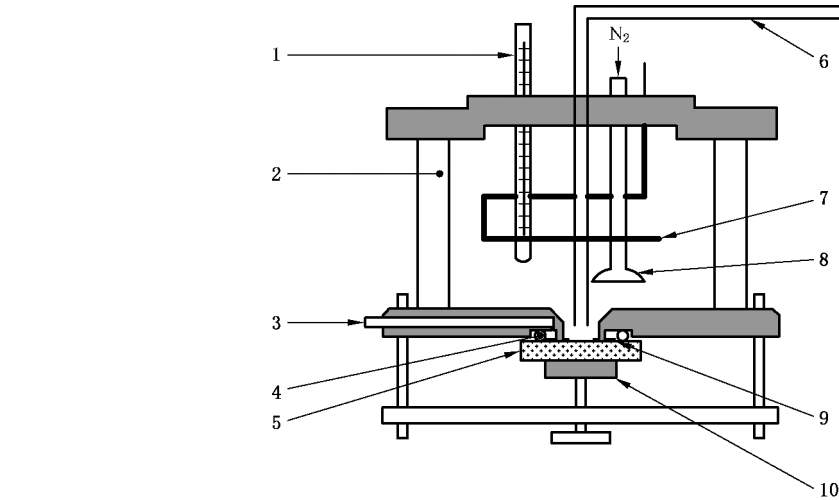
- 本文件名称;
- 制取试样的试验材料的全面描述,包括成分和组织结构、产品类型、截面厚度;
- 试样的取样方位、几何形状和尺寸;
- 试样的表面最终状态,包括试样的最终表面处理到进行试验之间的放置时间;
- 试样的测试面积;
- 试验用电解池类型、参比电极类型、试样架、试验溶液的体积;

- g) 试验环境,包括氯化物浓度、温度、pH 值、通入试验溶液中的除氧用气体的种类和纯度,以及必要时关于气体中残余氧含量的说明;
- h) 自腐蚀电位和扫描速率;
- i) 试验终止后试样表面的描述,用于检查点蚀和缝隙腐蚀的显微镜的放大倍数;
- j) 点蚀电位数据和平均值(有统计分析更好)和典型的极化曲线。点蚀电位数据换算成相对于标准氢电极并精确到 1 mV 的电位值(vs. SHE)。

附 录 A
(资料性)
试样架

A.1 用于板状试样的渗流式接口电解池(见图 A.1)

- A.1.1 渗流式接口电解池由圆柱形双层容器构成,见图 A.1。通过向电解池外室循环注入来自外部加热或冷却装置的液体,来加热或冷却试验溶液。
- A.1.2 辅助电极、鲁金毛细管、温度测量装置及溶液搅拌装置都位于电解池中。
- A.1.3 电解池的关键特征在于试样和电解池之间的密封。试样架组装在电解池的基底,试样安装在电解池的外部。通过不断地向试样和电解池接触区域泵送高纯水,以达到避免在接触点发生缝隙腐蚀的目的。泵送高纯水可以阻止氯离子在缝隙区的积聚。为防止缝隙腐蚀发生,所用高纯水的流速通常为 1 cm^2 的开口需要 $1.1\times 10^{-6}\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}\sim 1.4\times 10^{-6}\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。
- A.1.4 试样和电解池接口之间用一层或多层滤纸环隔开,形成高纯水扩散栅,这样可以保证高纯水流遍整个缝隙区。
- A.1.5 进入密封口的高纯水会稀释试验溶液。稀释程度取决于试验溶液的体积。为了抵消试验溶液的稀释,在泵入高纯水时,应以相同的速率向电解池中输入两倍于试验溶液离子浓度的溶液。
- A.1.6 向缝隙区泵送高纯水时,应避免稀释靠近试验面的溶液,试验面边缘除外。由于试验溶液密度大于高纯水,高纯水会上浮,离开试样表面。此外,充气 and 机械搅动可以使高纯水和试验溶液混合均匀。
- A.1.7 由于试样一部分处于电解池外部,因此试样和溶液之间会有温差。可通过充气 and 机械搅拌使溶液混合均匀、对电解池外的试样部分进行隔热或者尽量减少电解池外试样的面积来降低温差。



标引序号说明:

- | | |
|------------|-----------|
| 1——温度计; | 6——鲁金毛细管; |
| 2——双层玻璃容器; | 7——辅助电极; |
| 3——高纯水; | 8——通气装置; |
| 4——O型圈; | 9——滤纸; |
| 5——试样; | 10——升降螺杆。 |

图 A.1 渗流式接口电解池设计原理图

A.2 用于板状试样的渗流式试样架(见图 A.2)

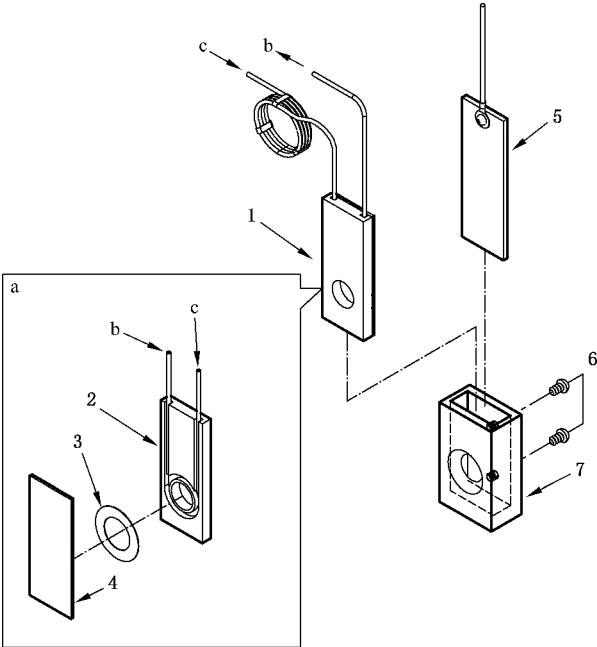
A.2.1 为避免缝隙腐蚀发生,该试样架设计为通过在橡胶垫圈和试样表面之间插入滤纸,并用细的聚四氟乙烯管从外部储存瓶虹吸高纯水来冲淡滤纸区域。

A.2.2 防止缝隙腐蚀的系统包括一个由透明丙烯酸树脂制作的箱型试样架主框架、一个含氟橡胶垫片、滤纸、一根用来引入高纯水的聚四氟乙烯管、一个备用不锈钢薄片和一个薄片试样。

A.2.3 一束聚四氟乙烯管圈同试样架一起浸入试验溶液中,以使高纯水的温度能够尽可能与试验溶液温度相近。

A.2.4 在图 A.2 中,试样架和橡胶垫片的形状及尺寸,以及防止缝隙腐蚀的电极系统的安装顺序都有标注。在滤纸的中心有一个用打孔机冲出的直径为 11 mm 的圆孔。试样架前部中心和橡胶垫片的中心有一个直径为 11.3 mm 的圆孔,能提供 1 cm² 圆形区域与试验溶液接触。例如,聚四氟乙烯管的内径和外径分别为 1.56 mm 和 0.96 mm。

A.2.5 通过聚四氟乙烯管的高纯水的流速通常控制在约 $2.8 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$,高纯水通过滤纸的速率约为水流速的 2%~6%;如 $8.3 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。



标引序号说明:

- 1——含氯橡胶垫片;
- 2——含氯橡胶垫片;
- 3——滤纸;
- 4——试样;
- 5——支撑板;
- 6——丙烯酸塑料螺丝;
- 7——丙烯酸塑料架;
- a——反面;
- b——高纯水出口;
- c——高纯水进口。

图 A.2 用于板状试样的渗流式试样架

A.3 防止缝隙腐蚀的试样电极

A.3.1 试样电极的测试面最好进行钝化(在 50 ℃、20%~30% 质量分数的硝酸溶液中浸泡 1 h 以上),以防止缝隙腐蚀的发生。

A.3.2 用钎焊或点焊的方法将导线焊在试样的一端上。

A.3.3 关于试样的绝缘,试样上未受钎焊或点焊影响的最终 11 mm×11 mm 的部位应暴露在外,而试样和引线的其余部分用环氧树脂、乙烯树脂、硅树脂或其他绝缘物进行涂覆或镶嵌。

A.3.4 试样电极的例子如图 A.3 所示,虚线环绕的区域用 600 目(粒度 10 μm~14 μm)的砂纸研磨。绝缘物下面的区域保持钝化以避免缝隙腐蚀。

A.3.5 此法制备试样的测试面积应视为 1 cm²。

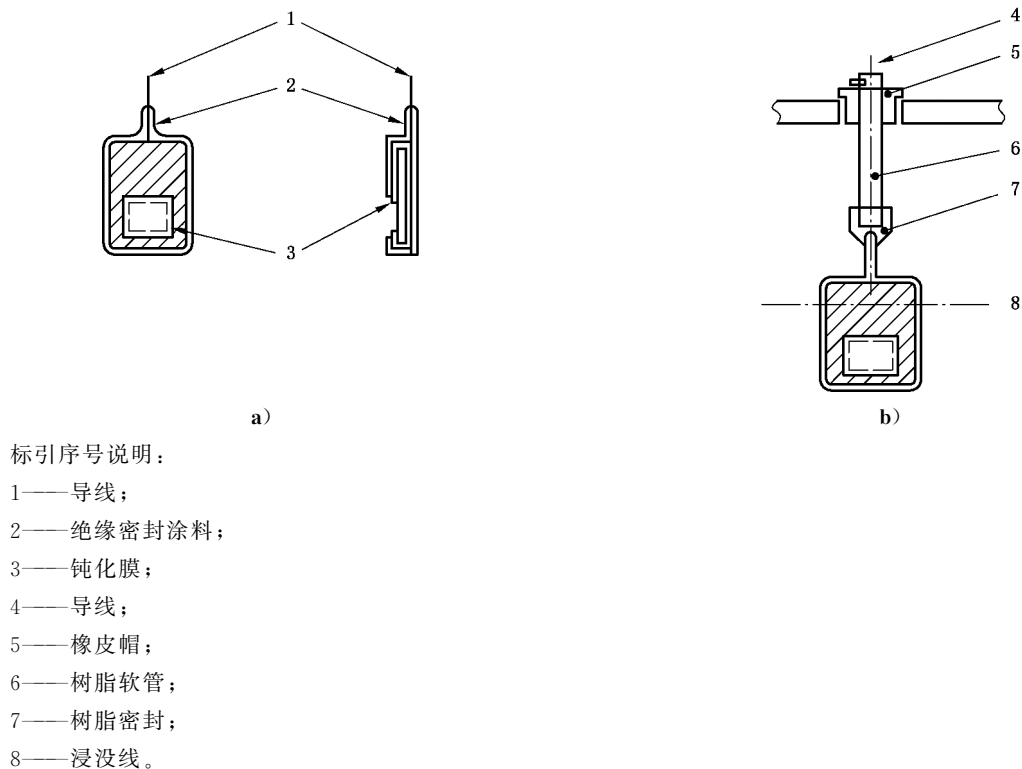


图 A.3 试样电极的示例

附录 B
(资料性)

点蚀电位数据统计分析示例

B.1 4301-304-00-I 不锈钢薄片在 1 M NaCl 溶液中测得的点蚀电位数据

4301-304-00-I 不锈钢薄片在 1 M NaCl 溶液中测得的点蚀电位数据见表 B.1。试样的化学成分见表 B.2。

表 B.1 4301-304-00-I 不锈钢点蚀电位数据

测量次序	点蚀电位, V'_{C100} (V vs. SCE)
1	0.248
2	0.300
3	0.321
4	0.275
5	0.284
6	0.297
7	0.312
8	0.296
9	0.276
10	0.294

表 B.2 4301-304-00-I 不锈钢的化学成分(质量分数)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14	0.14

%

B.2 测得的点蚀电位数据的正态分布图

测得的点蚀电位数据用正态分布图的表示见图 B.1。

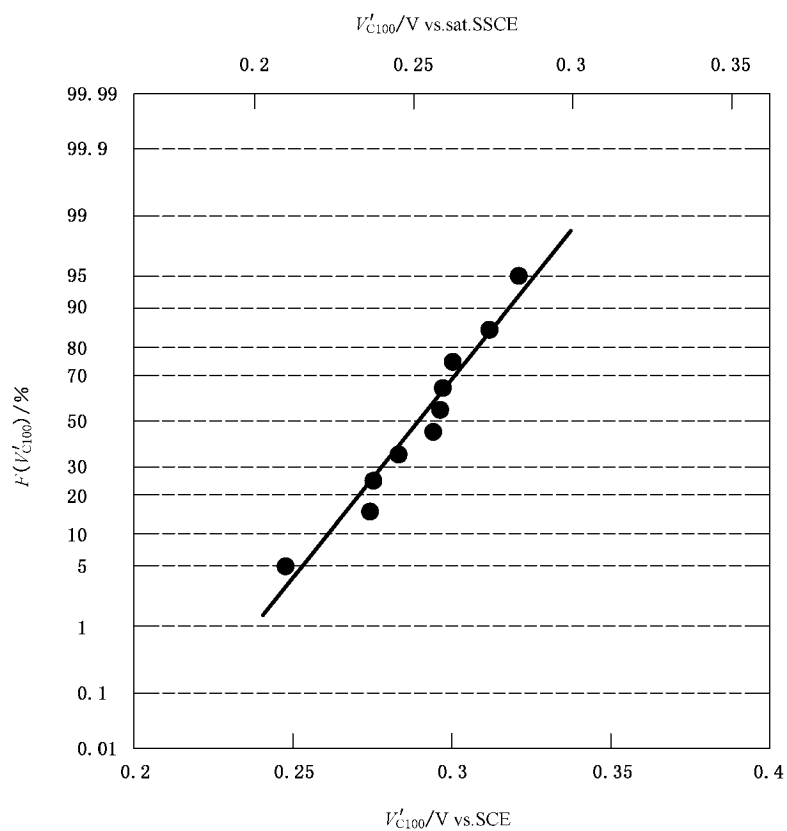


图 B.1 正态分布图中,4301-304-00-I 不锈钢点蚀电位数据关于点蚀电位 V'_{C100} 与累积概率 $F(V'_{C100})$ 的统计表示

参 考 文 献

[1] GB/T 24196 金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量导则
[2] GB/T 32550 金属和合金的腐蚀 恒电位控制下的临界点蚀温度测定
[3] GB/T 40299 金属和合金的腐蚀 腐蚀试验电化学测量方法适用惯例
[4] GB/T 40796 金属和合金的腐蚀 腐蚀数据分析应用统计学指南
[5] JIS G 0577, Method for measuring pitting potential of stainless steels
