

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.03.002



开放科学标识码
(OSID)

硫酸铜参比电极用多孔陶瓷头的制备与性能

董亮, 吴桐, 姚知林, 石超杰, 赵会军

(常州大学石油工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:以滑石粉为主要原料, 通过调节原料粒径、烧成温度、黏合剂用量、成型压力和烧成方式等参数, 制备了多种硫酸铜参比电极(CSE)用多孔陶瓷头。测试分析了多孔陶瓷头的孔隙率、孔径及形貌结构、收缩率等性能参数, 选取 3 种多孔陶瓷头制作了便携式硫酸铜参比电极并测试了其电极电位长期稳定性及寿命。结果表明, 原料粒径、烧成温度、成型压力对多孔陶瓷头的孔径和孔隙率影响较大, 随着原料粒径的减小、烧成温度的增加、成型压力增大, 孔径和孔隙率随之减小; 采用孔径约为 522 nm、孔隙率为 17.4% 的多孔陶瓷头制作的便携式参比电极的电极电位长期稳定性较好, 通过计算估算寿命可达 4.2 a。

关键词:参比电极; 多孔陶瓷; 孔径; 孔隙率

中图分类号: TB 321

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2021)03-0009-08

Preparation and Properties of Porous Ceramic Head for Copper Sulfate Reference Electrode

DONG Liang, WU Tong, YAO Zhilin, SHI Chaojie, ZHAO Huijun

(School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Selecting talcum powder as the main raw material, porous ceramic heads for copper sulfate reference electrode (CSE) were prepared by adjusting the parameters of raw material size, sintering temperature, binder content, molding pressure and sintering mode. The porosity, pore size, morphology, structure, shrinkage and other performance parameters of the porous ceramic heads were tested and analyzed. Three kinds of porous ceramic heads were selected to make a portable copper sulfate reference electrode, and the long-term stability and life of the electrode potential were tested. The results show that the size of raw material, sintering temperature and forming pressure have a significant influence on the pore size and porosity of porous ceramic head. With the decrease of the size of raw material, the increase of sintering temperature and forming pressure, the pore size and porosity decrease. The electrode potential of the portable reference electrode made of porous ceramic head with pore size

收稿日期: 2020-10-15。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401017); 江苏省研究生实践创新计划(SJ CX19_0671)。

作者简介: 董亮(1983—), 男, 河南信阳人, 博士, 高级工程师。E-mail: dongliang@cczu.edu.cn

引用本文: 董亮, 吴桐, 姚知林, 等. 硫酸铜参比电极用多孔陶瓷头的制备与性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(3): 9-16.

of 522 nm and porosity of 17.4% has a long-term stability and the estimated life can reach 4.2 years.

Key words: reference electrode; porous ceramic; pore size; porosity

铜/饱和硫酸铜参比电极(简称硫酸铜参比电极, CSE)主要由纯铜棒、饱和硫酸铜溶液、多孔陶瓷头和塑料壳体构成, 是基于 Cu/Cu^{2+} 半电池反应而制成的参考电极, 其电极电位具有良好的重复性和稳定性, 广泛应用于埋地管道阴极保护系统中, 作为管地电位测量的基准, 其测出的管地电位可用于评价埋地管道阴极保护水平或作为外加电流阴极保护系统中恒电位仪恒电位控制的信号来源^[1-3]。在实际使用过程中, 通常要求硫酸铜参比电极具有较长的使用寿命, 目前商用的长效硫酸铜参比电极设计使用寿命为 5~10 a, 但受到使用环境、自身设计等因素影响, 其实际寿命远低于设计寿命, 受影响严重的参比电极寿命只有 1~2 a^[4]。如有研究者在对塔河油田外输系统的参比电极进行校正检测时发现, 几乎每个站场都存在长效参比电极电位偏差较大的问题, 饱和硫酸铜溶液渗漏过快问题普遍存在, 尤其是西北沙漠、戈壁等极为干旱的地区^[5]。硫酸铜参比电极中的多孔陶瓷头具有一定的孔径和孔隙率, 其渗透性能是影响硫酸铜参比电极使用寿命的关键因素之一。多孔陶瓷头起到溶液微渗透的功能, 在测量管地电位时需接触土壤介质, 实现饱和硫酸铜溶液与土壤介质间的离子交换, 从而使得测量回路导通。硫酸铜参比电极用多孔陶瓷头的孔径和孔隙率尚无标准要求, 常常由于制备的陶瓷头孔径和孔隙率不合适, 造成参比电极中的饱和硫酸铜溶液渗漏过快或介质堵塞孔隙等问题, 直接导致硫酸铜参比电极的提前失效, 寿命较短。

滑石瓷是制作多孔陶瓷头的原料种类之一, 它是一种以天然矿物滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为主料, 原顽辉石为主晶相的陶瓷, 具有机械强度性能优良、烧成温度较低、原料组分较少, 且化学性能稳定, 耐酸、耐碱、耐腐蚀等优点^[6-8]。本文以滑石粉为主要原料, 通过调节制备工艺参数, 制备了不同孔径及孔隙率的多孔陶瓷头, 研究了制备工艺参数对多孔陶瓷头性能的影响。在此基础上, 选取了 3 种孔径和孔隙率的多孔陶瓷头制作了硫酸铜参比电极, 开展了参比电极的电极电位长期稳定性和寿命测试研究。

1 多孔陶瓷头制备及性能测试方法

1.1 实验仪器与原料

XH1L-14 箱式电阻炉(郑州鑫涵); YJKS-1 快速研磨机(广东鸿腾); YP-10T 小型千斤顶压力机(河南国研); DKB-1906 恒温槽(上海精宏); MQD3215-C 台式砂轮机(常州金鼎); FA2004 电子天枰(上海越平); SU8010 场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi); AutoPore Iv 9510 高性能全自动压汞仪(美国麦克普瑞提克); F289C 高阻抗万用表(美国 FLUKE)。

原料粒径分别为 23, 12.5, 6.5, 5 μm 的生滑石粉(分析纯, 上海缘江)和 23, 12.5, 6.5, 5 μm 钠长石粉(分析纯, 江苏科灵); 聚乙烯醇 1788(分析纯, 上海国药)。

1.2 多孔陶瓷头制备

1.2.1 制备工艺

受多孔陶瓷头孔径小、孔隙率低、瓷件致密性更高的使用需求影响, 多孔陶瓷头烧成的控制工艺参数极为重要。通过调研分析, 本文选择滑石瓷原料的配方比例为^[9]: 烧滑石粉 88%、生滑石粉 6%、钠长石粉 6%。烧滑石粉即对生滑石粉进行 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 的预烧处理, 去除部分杂质和高温挥发物, 减少多孔陶瓷头烧成后的收缩率^[10-11]。

本文中多孔陶瓷的制备工艺为: 预烧→混料→造粒→成型→烧成。即首先将生滑石粉预烧, 然后把

烧滑石、生滑石与钠长石粉按配方比均匀混合后,加入聚乙烯醇黏合剂(PVA),放入模具施加一定的压力压成直径为30 mm,高度为40 mm的柱状陶瓷生坯,最后放入箱式电阻炉内在一定温度、时间下烧成柱状多孔陶瓷头。

1.2.2 控制工艺参数

制备的多孔陶瓷头应致密度好,有一定机械强度,孔径分布均匀,孔径可达微米甚至纳米级,孔隙率较小,且能保持溶液导通。受原料粒径、烧成温度、成型压力等因素影响,本文实验研究以下不同的因素对多孔陶瓷头的孔径、孔隙率及收缩率的影响。

1) 原料粒径及烧成温度

选用粒径为23,12.5,6.5,5 μm 的生滑石粉、烧滑石粉和钠长石粉制作多孔陶瓷生坯,将生坯分别放置于1 280,1 300,1 325 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧,研究原料粒径与烧成温度对多孔陶瓷头孔隙率及收缩率的影响。其他主要工艺参数保持一致,即选取相对于原料质量4%的质量分数为4%的PVA黏合剂;成型压力为10 MPa;烧成方法为普通烧成。

2) 黏合剂用量

选用粒径为12.5 μm 及5 μm 的生滑石粉、烧滑石粉和钠长石粉混合原料,分别加入相对于混合原料质量的4%,6%,8%的质量分数为4%的PVA黏合剂制作生坯,研究不同的黏合剂用量对多孔陶瓷头孔隙率和收缩率影响。其他主要工艺参数保持一致,即成型压力为10 MPa;烧成温度为1 300 $^{\circ}\text{C}$;烧成方法为普通烧成。

3) 成型压力

选用粒径为12.5 μm 及5 μm 的原料,研究成型压力为10,15,20 MPa对多孔陶瓷头孔隙率及收缩率的影响。其他主要工艺参数保持一致,即选取相对于原料质量的4%的质量分数为4%的PVA黏合剂;烧成温度为1 300 $^{\circ}\text{C}$;烧成方法为普通烧成。

4) 烧成方法

选用粒径为12.5 μm 及5 μm 的原料,研究普通烧成、压板烧成与埋粉烧成等不同的烧成方法对其孔隙率和收缩率的影响。其他主要工艺参数保持一致,即选取相对于原料质量的4%的质量分数为4%的PVA黏合剂;成型压力为10 MPa;烧成温度为1 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 多孔陶瓷头性能测试方法

1.3.1 基本性能参数测定及形貌分析

1) 孔径和孔隙率测定

使用全自动压汞仪对烧成的多孔陶瓷头进行孔径和孔隙率测定。

2) 相对收缩率测试

根据多孔材料测试方法^[12],测试多孔陶瓷头烧成前后直径的变化获得相对收缩率,用于确定并改善生产工艺。

3) 形貌分析

将煅烧后的多孔陶瓷头使用扫描电子显微镜(SEM)观察其内部形貌结构。

1.3.2 参比电极电位稳定性长期测试

将烧成的多孔陶瓷头与参比电极壳体等其他结构组合,制成内部直径为30 mm,高度为110 mm的多孔陶瓷参比电极。将多孔陶瓷参比电极、商用参比电极和腐蚀试样一起置于具有一定湿度的土壤介质中,使用高阻抗万用表分别监测腐蚀试样相对于多孔陶瓷参比电极和商用参比电极的电极电位,计算二者间的电位差。实验环境温度为20~25 $^{\circ}\text{C}$,每24 h测量计算1次电位差,连续测量60 d,为保持土

壤湿度,使用保鲜膜覆盖实验槽并定期浇水。实验测试装置如图 1 所示。

1.3.3 参比电极渗漏速率测试及寿命估算

根据多孔陶瓷渗透速率测试方法与达西公式推导出渗漏速率计算公式^[12-15],见式(1)。通过记录所测试的参比电极在一定时间内的渗漏溶液高度,计算多孔陶瓷的渗漏速率 K 。最后将计算得出的渗漏速率 K 值代入式(1),取参比电极最终溶液耗尽失效的溶液高度 h 为 0.005 m,反推出多孔陶瓷参比电极的使用寿命。

$$K = \frac{S_0 \eta \delta}{A t \rho_0 g} \times \ln \frac{H_0}{h} \tag{1}$$

式中: S_0 为参比电极壳体内横截面积, m^2 ; η 为饱和硫酸铜溶液的黏度, $Pa \cdot s$; δ 为多孔陶瓷的厚度, m ; A 为多孔陶瓷的有效滤流面积, m^2 ; t 为渗漏时间, h ; ρ_0 为饱和硫酸铜溶液密度, kg/m^3 ; g 为重力加速度, m/s^2 ; H_0 为饱和硫酸铜溶液的初始高度, m ; h 为时刻 t 的饱和硫酸铜溶液高度, m 。

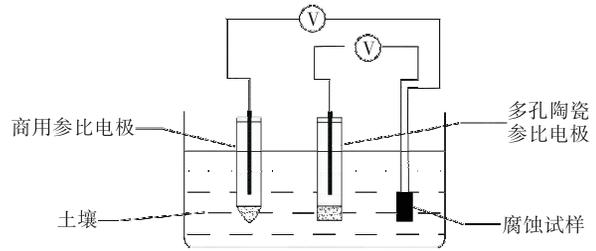


图 1 电位稳定性长期实验测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of long-term test device for potential stability

2 结果与讨论

2.1 制备工艺因素对多孔陶瓷头性能的影响

2.1.1 原料粒径及烧结温度

粒径为 23,12.5,6.5,5 μm 的原料在不同的烧成温度下,烧成后的多孔陶瓷头的孔隙率及收缩率,如图 2 所示。由图 2 可知,原料粒径和烧成温度对多孔陶瓷头孔隙率有一定影响,随着温度的升高,多孔陶瓷头孔隙率降低;原料粒径越小,多孔陶瓷头的孔隙率越小,其中粒径为 5 μm 的原料烧成的多孔陶瓷头的孔隙率降低最为明显,在 1 325 $^{\circ}C$ 时孔隙率由 1 280 $^{\circ}C$ 的 25.2%降为 12.7%。烧成温度和原料粒径对多孔陶瓷头的收缩率也有影响,随着温度的升高,收缩率越大,其中 6.5 μm 和 5 μm 粒径的坯件收缩率达到 8%~15%左右,23 μm 与 12.5 μm 原料粒径的多孔陶瓷头收缩率较 6.5 μm 和 5 μm 小,在 3 个不同的烧成温度条件下均为 2%左右。

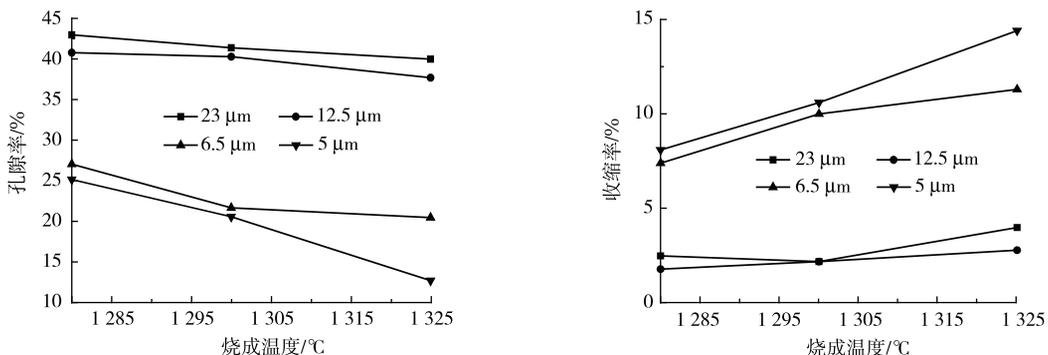


图 2 粉料粒度及烧成温度对孔隙率及收缩率的影响

Fig.2 Effect of particle size and sintering temperature on porosity and shrinkage

2.1.2 黏合剂用量

选用收缩率受温度影响最小、孔隙率改变较小的 12.5 μm 原料;收缩率受温度影响最大、孔隙率改变最大的 5 μm 原料。研究添加相对于原料质量 4%,6%,8%的质量分数为 4%的 PVA 黏合剂对多孔

陶瓷头的孔隙率及收缩率影响。

如图 3 所示,PVA 用量在 4%~8% 时对滑石多孔陶瓷头的孔隙率以及收缩率影响较小,12.5 μm 和 5 μm 的孔隙率均为 40%和 20%左右,收缩率均为 2.5%和 10%左右。黏合剂用量增加需延长烧成过程中的排塑时间,避免黏合剂未排空而遗留于多孔陶瓷头中而引入其他杂质,故在达到煅烧需求的前提下,应尽可能地减少黏合剂用量。但烧成后的部分多孔陶瓷头产生裂痕,如图 4 所示。通过烧成陶瓷品裂痕可判断质量分数为 4%的 PVA 黏合剂可能会影响造粒工艺效果,导致模压成型分层致使烧成后产生裂痕。本实验所需多孔陶瓷头的孔隙率及孔径较小,为避免在煅烧排塑过程中 PVA 挥发产生过多的细多孔,本实验仍使用质量分数为 4%的 PVA 黏合剂。

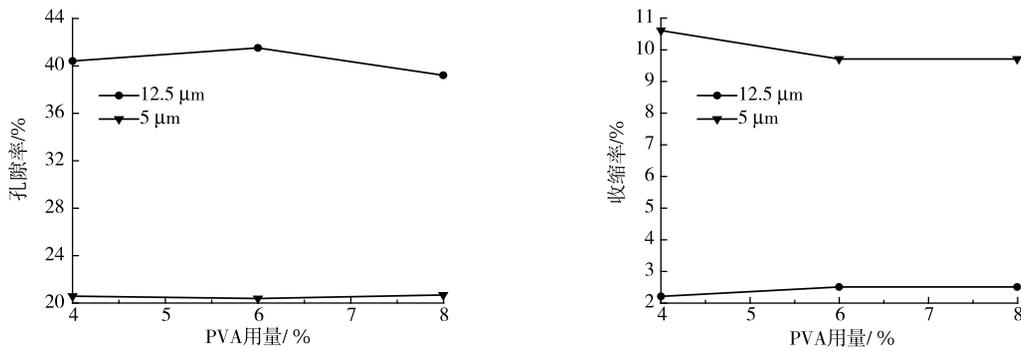


图 3 黏合剂用量对孔隙率及收缩率的影响

Fig.3 Effect of binder content on porosity and shrinkage

2.1.3 成型压力

粒径为 12.5 μm 及 5 μm 的原料在成型压力为 10,15,20 MPa 下对多孔陶瓷头孔隙率及收缩率的影响如图 5 所示。随着成型压力的增加,多孔陶瓷头的孔隙率、收缩率均有一定的减小,压力越大,孔隙率越低,收缩率越小。可见成型压力增大能使原料颗粒之间的接触面积增加,颗粒间的孔隙减小,使陶瓷多孔陶瓷头更致密。但成型压力不宜过大,不同粉料粒径、不同的制备工艺及所需的孔径及孔隙率规格参数不同时,多孔陶瓷头所适宜的成型压力不同,需通过不断的试验选择适宜的成型压力。

2.1.4 烧成方式

粒径为 12.5 μm 及 5 μm 的原料在使用普通烧成、压板烧成与埋粉烧成时,对孔隙率和收缩率的影响如图 6 所示。3 种不同的烧结方式对多孔陶瓷头的孔隙率影响较小。压板烧成和普通烧成对多孔陶瓷头的收缩率影响较小。而使用埋粉烧成方式传热较慢,与压板烧成和普通烧成同样的烧成温度,其实际烧成温度偏低,能使多孔陶瓷头在烧成过程中受热均匀,减少了多孔陶瓷头的形变,在一定程度上减少了收缩率,增加了孔隙率。



(a) 成型压力为15 MPa



(b) 成型压力为20 MPa

图 4 原料粒径为 5 μm 的多孔陶瓷头在 4%PVA 质量分数下烧成后产生裂纹图

Fig.4 Crack figures of 5 μm porous ceramic head after sintering under 4% PVA

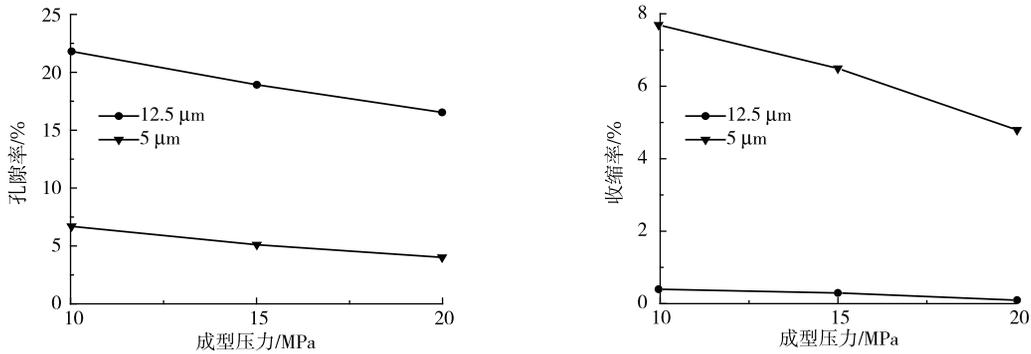


图 5 成型压力对孔隙率及收缩率的影响

Fig.5 Effect of forming pressure on porosity and shrinkage

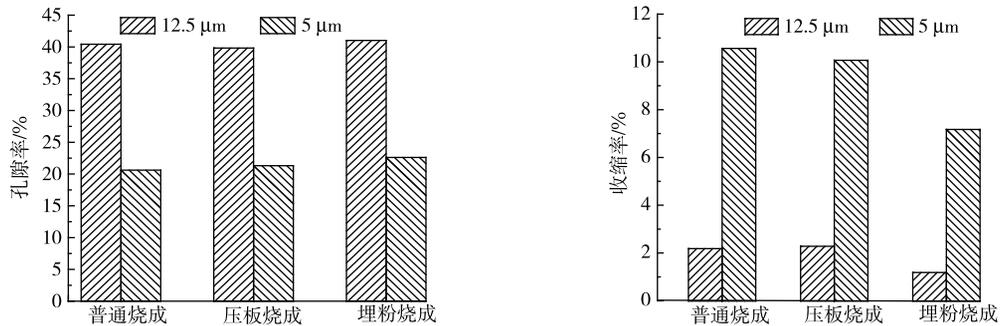


图 6 烧成方式对孔隙率及收缩率的影响

Fig.6 Effect of sintering method on porosity and shrinkage

2.1.5 多孔陶瓷头 SEM 形貌分析

通过研究多孔陶瓷的原料粒径、烧成温度、黏合剂用量等制备因素对多孔陶瓷头性能的影响,改进和优化了生产工艺,烧结出 3 个不同孔径及孔隙率的多孔陶瓷头,并编号为多孔陶瓷头 1#, 2# 和 3#, 对应的孔径、孔隙率、收缩率及部分控制工艺参数见表 1,其他相同的工艺参数为滑石粉预烧温度 1 250 °C,黏合剂用量为相对于原料质量为 4%的质量分数为 4%PVA 黏合剂,采用埋粉烧成。

表 1 制备的多孔陶瓷头烧结工艺参数

Table 1 Sintering process parameters of prepared porous ceramic heads

编号	孔径/nm	孔隙率/%	收缩率/%	滑石粉粒径/ μm	成型压力/MPa	煅烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/min
1#	522	17.4	9.5	5	25	1 300	30
2#	670	29.5	9.7	5	10	1 300	15
3#	49	20.4	2.2	12.5	25	1 280	15

对 3 个多孔陶瓷头进行 SEM 形貌观察,如图 7 所示。多孔陶瓷头 1#, 2# 和 3# 对应的孔径分别约为 522, 670, 49 nm。多孔陶瓷头 1#(图 7(a)和图 7(b))、多孔陶瓷头 2#(图 7(c)和图 7(d))的内部骨架为球状结构,并具有一定的通孔,可让饱和硫酸铜溶液渗透。但多孔陶瓷头 3#(图 7(e)和图 7(f))的内部骨架为片状结构,形成的通孔较少,且孔径较小,孔隙率稍大,在烧结工艺与多孔陶瓷 1# 和多孔陶瓷 2# 相似的条件,这主要与使用的原料有关,多孔陶瓷 3# 使用的原料为片状结构,不同于球状结构的颗粒相互堆积成孔,片状结构在压力、黏合剂及高温的作用下,易形成不规则、不均匀的闭孔。

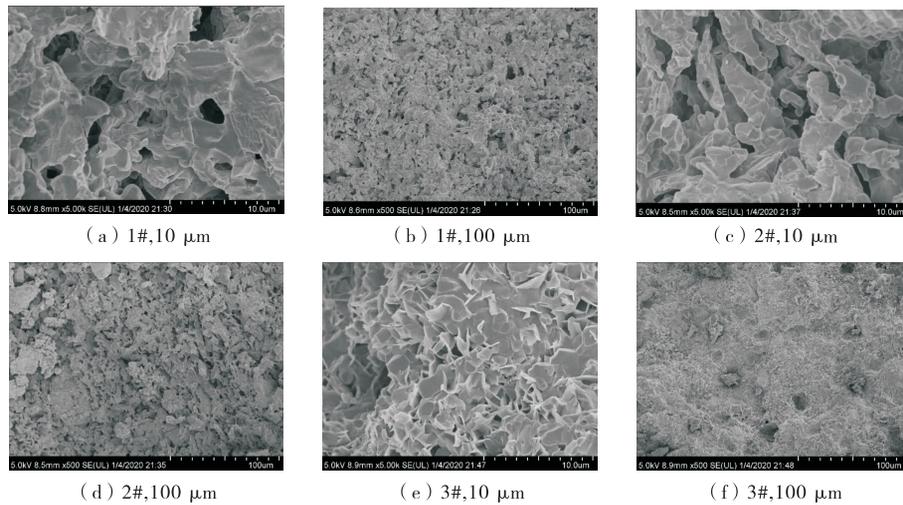


图 7 不同规格多孔陶瓷头的断口 SEM 照片

Fig.7 SEM photos of fracture surfaces of different porous ceramic heads

2.2 多孔陶瓷参比电极电位长期稳定性测试

将上述制备的 3 个多孔陶瓷头分别与参比电极壳体结合制作成便携式参比电极,依次编号为多孔陶瓷参比电极 1#,2#和 3#,将 3 支多孔陶瓷参比电极置于电位长期稳定性测试装置中,3 支参比电极与商用参比电极的相对电位差值如图 8 所示。

多孔陶瓷参比电极 1# 在 60 d 内与商用参比电极的电位差处于 $-1.8 \sim 6.2$ mV 以内,电极电位表现出良好的准确性与稳定性。多孔陶瓷参比电极 2# 在测试 45 h 后,饱和硫酸铜溶液流空失效,45 h 内其电位差处于 $0 \sim 10$ mV 之内,但受自身孔径较大及孔隙率较高的影响,参比电极使用寿命过短。多孔陶瓷参比电极 3# 在开始测试的 14 d 后相对电位差超过 10 mV 并逐渐增大,最终判断其电位漂移过大而失效,同时也验证了多孔陶瓷参比电极 3# 受其内部的片状结构影响,片状结构堆积易形成闭孔,造成多孔陶瓷参比电极 3# 在测试一段时间后,由于饱和硫酸铜等物质结晶堵塞,隔绝了参比电极内外介质间的导通,参比电极电位差逐渐增大。

2.3 多孔陶瓷渗漏渗透速率测试

在测试时间内,多孔陶瓷参比电极 1#,2#和 3# 的渗漏时间 t 、溶液初始高度 H_0 、经过 t 时间后溶液高度 h 见表 2。计算后多孔陶瓷的渗漏速率 K 值见表 3。多孔陶瓷参比电极 1# 和 2# 对应的渗漏速率 $K_1 = 7.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, $K_2 = 8.56 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,多孔陶瓷参比电极 3# 由于电位漂移过大提前失效而无法计算。计算中用到的其他参数取值分别为:参比电极的壳体内横截面积 S_0 为 $5.314 \times 10^{-4} \text{ m}^2$;多孔陶瓷的有效滤截面积面积为 $6.15 \times 10^{-4} \text{ m}^2$;多孔陶瓷 1# 和 2# 的厚度 δ 分别为 0.015,0.022 m;饱和硫酸铜溶液密

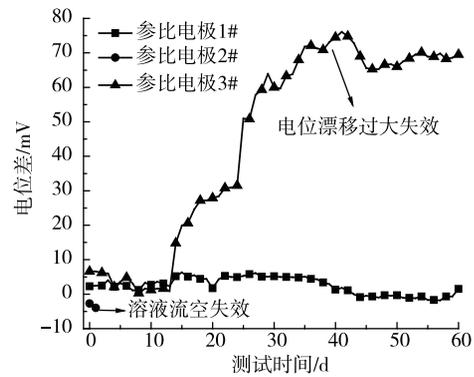


图 8 不同参比电极在实验土壤的电位差

Fig.8 Potential difference test of different reference electrodes under common soil

表 2 各多孔陶瓷参比电极渗漏时间及溶液高度

Table 2 Leakage time and solution height of each porous ceramic reference electrode

参比电极编号	t/h	H_0/m	h/m
1#	1 440		0.076
2#	45	0.085	0.005
3#	失效		0.083

度 ρ 为 $1\ 140\ \text{kg}/\text{m}^3$; 黏度 η 为 $0.008\ \text{Pa} \cdot \text{s}$; g 为 $9.8\ \text{m}/\text{s}^2$ 。

取参比电极溶液流空失效的最低溶液高度 h 为 $0.005\ \text{m}$, 保持其他取值不变, 将计算后的渗漏速率 K_1 和 K_2 代入式(1)反推多孔陶瓷参比电极的使用寿命, 计算结果见表 3。孔径为 $522\ \text{nm}$ 、孔隙率为 17.4% 的多孔陶瓷参比电极 1# 的使用寿命可达 $4.2\ \text{a}$, 本实验为简化实验时间与复杂性,

所使用的多孔陶瓷参比电极为便携式参比电极尺寸即直径为 $30\ \text{mm}$, 高度为 $110\ \text{mm}$ 。根据式(1), 在实际工程中可制作更大尺寸的参比电极, 如增大参比电极壳体内横截面积或饱和硫酸铜溶液的初始高度以提高其使用寿命, 制成长效型铜/饱和硫酸铜参比电极。

3 结 论

以滑石粉为主要原料, 通过调节铜/饱和硫酸铜参比电极多孔陶瓷头的制备工艺参数, 测试其性能, 得到以下结论:

1) 多孔陶瓷头的烧成制备过程中, 对孔径和孔隙率影响较大的是原料粒径、烧成温度、成型压力。随着原料粒径减小、烧成温度增加, 成型压力增大, 孔径和孔隙率随之减小。在制备时应重点考虑这些因素间相互协同作用和影响, 提高多孔陶瓷头的成品率。

2) 应充分考虑减缓溶液渗漏速率与溶液使用中受外部环境或自身影响堵塞两者之间的相互影响, 优选适宜的孔径和孔隙率参数, 制作成能用于硫酸铜参比电极的多孔陶瓷头。

3) 采用原料粒径 $5\ \mu\text{m}$ 的滑石粉为原料, 选择预烧温度为 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$, 黏合剂用量为原料质量 4% 的质量分数为 4% PVA 黏合剂, 成型压力为 $25\ \text{MPa}$, 煅烧温度为 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$, 埋粉烧成, 保温时间为 $30\ \text{min}$ 的制备工艺, 制备的多孔陶瓷头孔径为 $522\ \text{nm}$ 、孔隙率为 17.4% , 由该多孔陶瓷头制作的便携式参比电极的稳定性好, 推算理论寿命可达 $4.2\ \text{a}$ 。

参考文献:

- [1] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] 黄永昌. 电化学保护技术及其应用: 第九讲 阴极保护测量技术[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(11): 523-528.
- [3] 曲本文, 刘兴章, 陈志强, 等. 国内参比电极现状简述[J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31(6): 25-27, 34.
- [4] 许可望. 长效硫酸铜参比电极及氧化物阳极的新材料研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2007.
- [5] 阮景红, 刘国, 王修云, 等. 塔河油田油气管线阴极保护系统失效原因与对策[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(3): 261-264.
- [6] 曲远方. 功能陶瓷及应用[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [7] 方邨森, 方金满. 陶瓷矿物原料: 滑石[J]. 硅酸盐通报, 1984, 3(2): 52-57.
- [8] 诸爱珍. 滑石瓷的烧结问题及解决办法[J]. 山东陶瓷, 2003, 26(6): 29-32.
- [9] 刘维良. 先进陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004.
- [10] 张云洪. 陶瓷工艺技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [11] 王洪生. 滑石瓷老化的成因及其对策[J]. 江苏陶瓷, 1998, 31(2): 28-31.
- [12] 刘培生, 马晓明. 多孔材料检测方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [13] 许祥在, 翟秋兰. 多孔材料的孔径分布与渗透性测定[J]. 分析仪器, 1999, 30(4): 48-52.
- [14] 宝鸡有色金属研究所. 粉末冶金多孔材料: 下册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [15] 阮建明, 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2012.

(责任编辑: 李艳)

表 3 多孔陶瓷参比电极的渗漏寿命计算

Table 3 Calculated leakage life of porous ceramic reference electrodes

参比电极编号	$K/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$	t/h
1#	7.21×10^{-13}	36 435 ($\approx 4.2\ \text{a}$)
2#	8.56×10^{-10}	45
3#	—	失效