

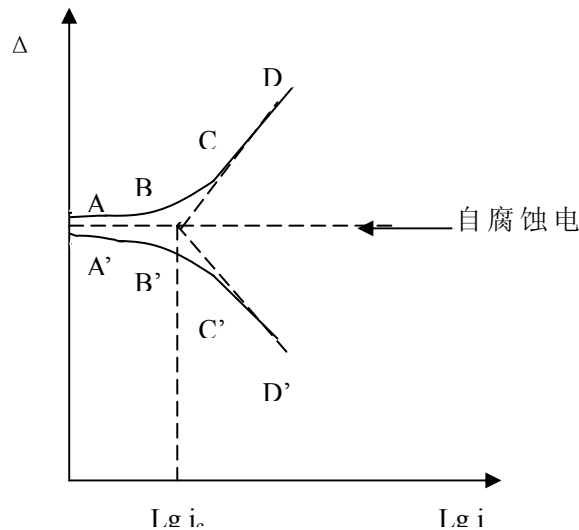
实验六(二) 极化曲线法评定腐蚀剂

一、实验目的

- 1、掌握用极化曲线塔菲尔区直线外推法测定金属腐蚀速率，评定缓蚀剂的原理和方法。
- 2、利用极化曲线求测碳钢在盐酸和盐酸加乌洛托品溶液中的腐蚀速率。
- 3、根据所测的腐蚀速率评定乌洛托品在盐酸中的缓蚀效率。

二、基本原理

采用电化学测试技术，可测得以自然腐蚀电位为起点的完整的极化曲线，如图下图所示。



这样的极化曲线可以分为三个区：(1)线性区—AB(A'B')段。在这一区间内电位与电流密度成线性关系；(2)弱极化区—曲线 BC(B'C')段；(3)塔菲尔区(Tafel)区—CD(C'D')段。当电极极化过程的电流密度与电极电位之间的关系服从指数规律即塔菲尔(Tafel)公式时：

$\Delta\phi = a + b \lg i$ ，则可以将所测得的阴阳极极化曲线的直线部分(在 $\phi \sim \lg i$)图中)外延相交或阴极极化曲线的直线部分外延与稳定电位 ϕ_c 的水平线相交于O点(理论上也可以将阳极极化曲线的直线部分外延与稳定电位 ϕ_c 的水平线相交)。此交点所对应的电流密度即是金属的自腐蚀电流密度 i_c 。根据法拉第定律可以把 i_c 换算为腐蚀速率的重量指标或深度指标。

这种利用极化曲线的塔菲尔直线外推以求去腐蚀速率的方法被称为极化曲线法或塔菲尔直线外推法。此法有许多局限性它只适用于在较广泛的电率密度范围内电极过程服从指数规律的体系(如析氢型的腐蚀)，不适用于溶液电阻较大的情况以及当强极化时金属表面发生

很大变化(如膜的生成与溶解)的场合，外推法作图还会因起一定的人为误差，因此采用这种方法所测得的结果与失重所测得的结果可差 10%~50%。

在腐蚀体系中，通过添加少量能阻止或减缓金属腐蚀速率的物质以保护金属的方法，称缓蚀剂保护。金属表面进行酸洗处理时，为了减轻酸洗过程中基体金属的溶解确保金属制品的几何尺寸，并减少渗氢，也常向酸液中添加缓蚀剂。评定缓蚀剂的方法很多，极化曲线法是常用的一种方法。用极化曲线评定缓蚀剂是基于缓蚀剂阻滞金属腐蚀的电极过程，降低腐蚀速率，从而改变受阻滞的电极过程的极化曲线的走向(见下图)。由下图可见未加缓蚀剂时，阴极和阳极理想极化曲线相交于 S_0 点，自腐蚀电流密度为 i_c ；加入缓蚀剂后，阴阳极理想极化曲线相交于 S 点，自腐蚀电流密度变为 i_c' ， i_c' 比 i_c 要小的多，可见缓蚀剂明显的减缓了金属的腐蚀。根据缓蚀剂对电极过程的阻滞机理不同，可将缓蚀剂分为阴极型、阳极型和混合型。

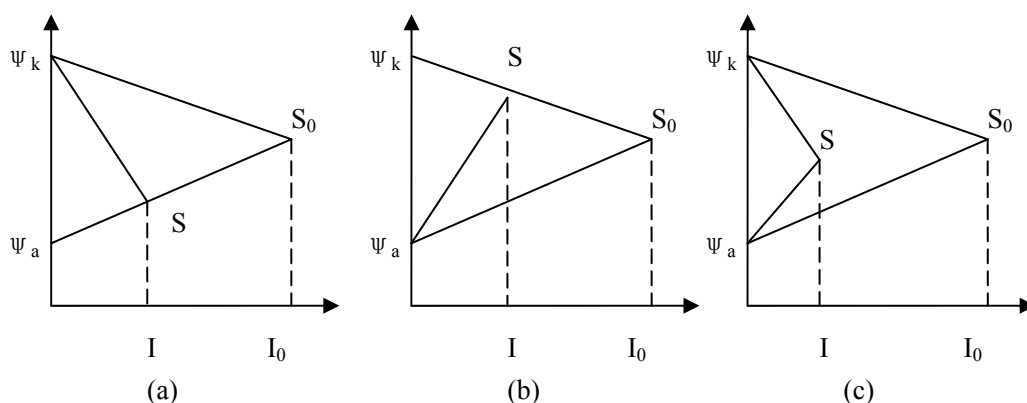


图 缓蚀剂滞电极过程的极化曲线

- (a) —缓蚀剂阻滞阴极过程(阴极型)
- (b) —缓蚀剂阻滞阳极过程(阳极型)
- (c) —缓蚀剂阻滞阴阳极过程(混合型)

缓蚀剂的缓蚀效率可用下式计算：

$$Z = i_c - i_c'$$

式中：Z—缓蚀剂的缓蚀效率，%；

i_c ， i_c' —分别为不加缓蚀剂时与加有缓蚀剂时金属在介质中的自腐蚀电流密度。

缓蚀剂的缓蚀效率也可用缓蚀系数 r 来表示：

式中 r 表示缓蚀剂能使金属在介质中的缓蚀速率降低多少倍。

本实验用恒电流法测定碳钢在 1N 盐酸水溶液、1N 盐酸水溶液加 0.3% 乌洛托品的阴阳

极极化曲线，并评定乌洛托品对碳钢在盐酸中的缓蚀效率。

三、仪器用品

直流稳压电源、数字电压表、滑线变阻器、变阻箱、铁架台、洗耳球、鲁金毛细管、微安表和毫安表、台天平、铂电极、饱和甘汞电极、自由夹与十字夹、烧杯、双刀双掷电键。

四、药品与材料

碳钢试样、1N 盐酸、无水乙醇、脱脂棉、滤纸、金刚砂布、乌洛托品、饱和氯化钾溶液。

五、仪器装置与测量步骤

1、仪器装置接线示意图如图 3 所示。

2、测量步骤

(1) 电极处理。用金刚砂布 2# 至 3# 打磨金属试样表面，测量其表面尺寸，然后用无水乙醇棉球除去油污。

(2) 将 1N 盐酸溶液倒入烧杯中。在鲁金毛细管宽管处倒入大半管 1N 盐酸溶液，将毛细管浸入溶液中。用洗耳球抽吸使溶液充满毛细管，此时用止血夹夹住乳胶管，固定好毛细管。在其中插入饱和甘汞电极，放入研究电极，固定好辅助电极。

(3) 按图 3 接好线路。经指导老师检查后方可进行测量。

(4) 测定工作电极的自腐蚀电位(试样放入后约 20~30 分钟，电极电位基本上达到稳定，在 2 分钟内电极电位变化不超过 1mv，即可认为达到了稳定)。工作电极电位稳定后即可进行极化曲线的测量。先阴极极化，将电流密度控制在 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右，从小到大调节电流。每调节一个电流值达到采样时间时，读取电极电位值，然后调节下一个电流值。对于暴露面积为 1cm^2 的试样，建议采用如下数据点：60mA、50mA、40mA、30mA、25mA、20mA、15mA、10mA、8mA、6mA、5mA、4mA、3mA、2.5mA、2mA、1.5mA、1.0mA、500uA、400uA、300uA、200uA、150uA、100uA、50uA、20uA、0(断电)，双刀双掷电键换向，进行阳极极化测量。电流值从小到大测量。采样时间均为 45s，电流密度为 0 时所对应的电极电位即为自腐蚀电位。

(5) 取出试样，按步骤一重新处理试样，按上述步骤测定试样在 1N 盐酸加 0.3% 乌洛托品溶液中的阴、阳极极化曲线，并注意观察实验现象。

六、数据记录与处理

1、数据记录

可按表 1 格式记录数据。

表 1

介质：_____ 试件材质：_____ 实验温度：_____ 试件暴露
面积：_____ 参比电极：_____ 自腐蚀电位 ϕ_c ：_____

阴极极化				阳极极化			
I	I	log i	ϕ	I	i	log i	ϕ

2、数据处理

在同一张半对数坐标纸上分别描绘出碳钢在两种溶液中阴、阳极极化曲线，并由极化曲线用外推法求出碳钢在此两种溶液中的自腐蚀电流密度及乌洛托品在实验体系中的缓蚀率。

七、思考与讨论

- 1、为什么可以用自腐蚀电流密度 i_c 来代表金属的腐蚀速率？如何由 i_c 换算出金属腐蚀速率的重量指标和深度指标？
- 2、本实验为什么不用阳极极化曲线直线外推求腐蚀速率？
- 3、根据极化曲线，乌洛托品属于什么类型的缓蚀剂？
- 4、为什么实验由强阴极极化开始而不从强阳极极化开始测量连续的阴、阳极极化曲线？
- 5、本实验方法的误差来源有那些？