

实验一 阴极极化曲线的测定及搅拌的影响

一、目的要求

- 1、掌握恒电流法测定阴极极化曲线的基本原理和方法；
- 2、运用极化曲线判定施行阴极极化保护的可能性。
- 3、掌握搅拌对阴极极化曲线的影响及分析

二、基本原理

对于构成腐蚀体系的金属电极,在没有外加电流作用下所测得的电位是该金属电极在腐蚀介质中的自然腐蚀电位。在外加电流的作用下,电极电位将偏离其自然腐蚀电位。在电流通过时,电极电位偏离其静止电位(平衡电位或腐蚀电位)的现象,就叫做极化。在外电流的作用下,阴极的电位偏离其自然腐蚀电位向负的方向移动,叫做阴极极化。电极上的电流密度越大,电极电位移动的绝对值也越大。

在电化学研究中常常为了各种目的而测定阴极或阳极极化曲线,既电极电位和电流密度的关系曲线。测量极化曲线通常采用两种方法:恒电流法和恒电位法。本实验是用恒电流方法来测量碳钢在 3%NaCl 水溶液中的阴极极化曲线。恒电流法是以电流为主变量,既通过调节电路电阻使某一恒定电流通过电极,并在电位达到稳定后读取电位值,然后在改变电流使之恒定在一个新数值,再记下新的电位,并以此类推,便可以得到一系列的电流和电位的对应值。把极化电流密度 i 对阴极电位 ψ 作图即得到阴极极化曲线。

图 1 是碳钢在海水(或 3%NaCl)中的阴极极化曲线的示意图。极化曲线 ABEDF 明显地分为四段:AB 段,阴极过程由氧的离子化反应和氧的扩散的混合控制。随着阴极极化电流密度的继续增大,由于扩散过程的缓慢而引起的极化不断增加,使极化曲线开始很陡的上升,此时阴极过程由氧的扩散过程所控制(BE 段)。当外加阴极电流密度继续增大时,阴极电位负移达到氢的析出电位后,氢离子去极化过程就开始与氧极化过程加和起来(ED 段),电极表面可观察到氢气泡。D 点以后,即使电流密度增加很多,电位负移亦很少,此时阴极过程主要由氢去极化过程所控制。工作电极上大量析出氢气。

由腐蚀理论可知,对金属外加阴极极化后,金属本身的自腐蚀电流密度减小了,既金属

得到了保护。当进一步阴极极化,使金属的阴极极化电位降至与其局部阳极的平衡电位相等。这时金属的电位称为最小保护电位,达到最小保护电位时金属所需的外加电流密度称为最小保护电流密度。

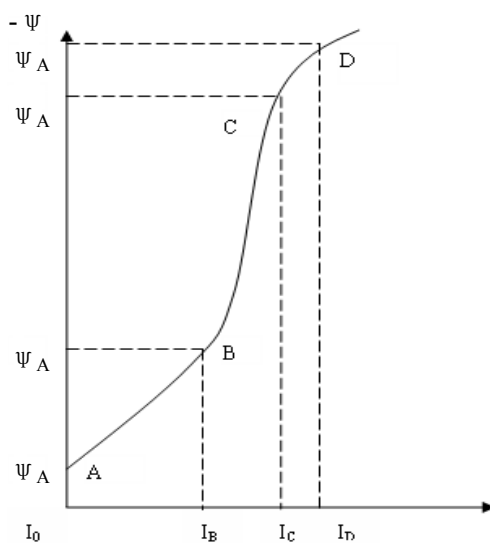
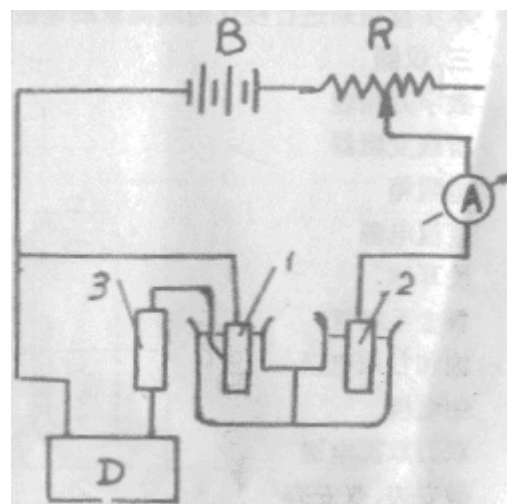


图 1 阴极极化曲线

通过阴极极化曲线的测定,可以知道金属在该介质中的阴极极化性能,并提供保护电位和保护电流密度的参数数据。如图 1 中,实际上选用的最小保护电流密度在 $i_B \sim i_E$ 之间,最小保护电位在 $\Psi_B \sim \Psi_E$ 之间。

对于氧扩散过程控制的腐蚀体系,搅拌溶液使滞流层变薄,促使了氧的扩散,从而加速了金属的腐蚀。因此,在相同的极化电位下,极化电流密度相应增加。

测量原理如图 2 所示,在阴阳两极间通过的电流大小由可变电阻 R 来控制,电解槽中由两个电极,一个为我们所需研究的电极称为待测电极或工作电极,另一个为辅助电极。为了测量有电流通过时的电极电位,必须另选一个参比电极与之构成另一条线路,用电位差计测出参比电极与待测电极所组成的原电池的电动势,因为参比电极的电位是已知的,故就不难求出待测电极的电位,在这个测量系统中有两条线路:一条时有电流通过的,每改变一次电阻就可以从电流表 A 中读出线路中通过的电流强度值;另一条是无电流通过的即用补偿法来测量待测电极的电极电位。在辅助电极和待测电极之间是有电流流过的,当溶液极稀或电流较大时,在辅助电极和待测电极之间的溶液就发生了很大的欧姆压降,为了使它不影响到待测电极和参比电极



在这个测量系统中有两条线路:一条时有电流通过的,每改变一次电阻就可以从电流表 A 中读出线路中通过的电流强度值;另一条是无电流通过的即用补偿法来测量待测电极的电极电位。在辅助电极和待测电极之间是有电流流过的,当溶液极稀或电流较大时,在辅助电极和待测电极之间的溶液就发生了很大的欧姆压降,为了使它不影响到待测电极和参比电极

间的电动势的测量结果,通常把参比电极和待测电极之间用一个充满溶液的毛细管构成的通路,而毛细管的尖端紧靠待测电极的表面,这根毛细管称为鲁金毛细管。但毛细管的尖端过分靠近电极,它就会屏蔽激化电流的电力线而造成误差,所以通常取毛细管管口与待测电极之间的距离为毛细管管径的两倍较适宜,毛细管管径为一毫米左右。

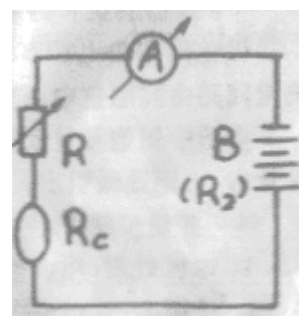
辅助电极的作用是导电,一般多用铂,但辅助电极上是有化学反应发生的,为了防止反应产物扩散到被测电极而影响测量结果,一般须把阴极区和阳极区分开。

恒电流法是为基本和广泛采用的测量激化曲线的方法。为了达到控制极化电流稳定的目的,可采用高压高阻方法,其原理可以用图 3 加以说明。 B 为极化电源,通常可取数十伏或数百伏的直流电源, R 为调节极化电流 I 而串联接在线路上的可变电阻, R_c 为电解池系统的等效电阻。根据欧姆定律,在这一回路中的电流 I 是由 B 、 R 、 R_c 电源内阻 R_1 以及包括电表内的内电阻 R_x 来决定的;它们之间的关系为:

$$I = B / (R + R_c + R_1 + R_x)$$

$$\text{若 } R \gg R_c + R_1 + R_x \text{ 则 } I = B / R$$

这样由于电解池电阻变化或线路中接触点电阻变化引起的电流变化可减少到很小的程度,可略而不计,故 I 值基本恒定,即达到了控制极化电流的目的。为了能获得较宽的电流范围即有较大的电流值,需采用较高电压的电流,若希望电流可调范围甚宽,也可采用分压—恒流混合线路。目前常用电子管或晶体管恒电流仪器来达到控制极化电流的目的。



本实验用进行极化曲线测量的电极试样见附录 2 图 5。

三、仪器

数字万用表	一台
滑线变阻器	一个
电阻箱	一个
直流电源	一个
洗耳球	一个
鲁金毛细管	一个
饱和甘汞电极	一个
铂电极	一个

双刀双掷电键	一个
微安表、毫安表	各一个
自由夹与十字夹	各三个
游标卡尺	一把
玻璃缸(2000mL)	一个
搅拌装置(搅拌浆为非金属材料)	一套
骨勺	一把
台天平及砝码	一套
导线	若干

四、药品与器材

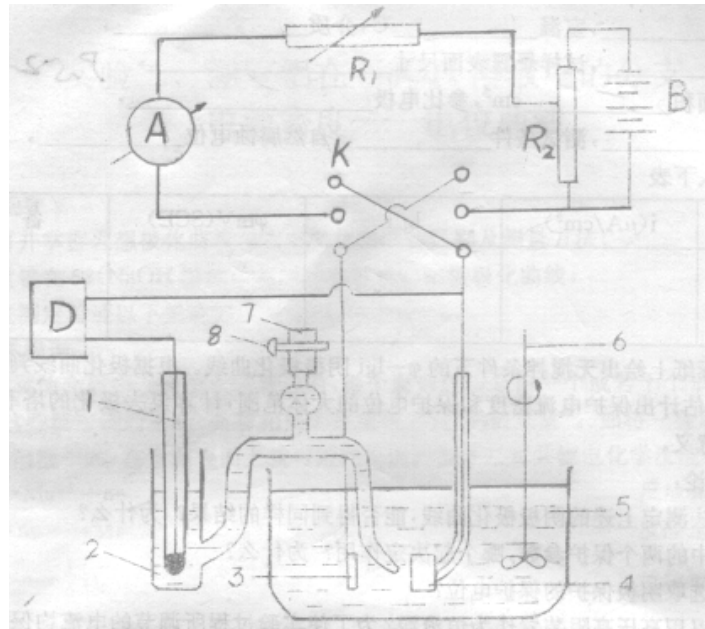
碳钢试样，3%NaCl 水溶液，无水乙醇，脱脂棉球，滤纸，饱和氯化钾溶液，金刚纱布(1#、0#、2#各一张)。

五、仪器装置和测量步骤：

I、仪器装置和测量线路如图 4 所示。

极化回路由电源 B、变阻器 R、电流表 A、换向开关 K、辅助电极和研究电极等组成，电位测量回路由高阻抗电压表 D、参比电极、待测电极组成。

实验中用饱和甘汞电极作为参比电极，用铂电极作为辅助电极，铂电极是用铂片烧焊在玻璃管内，由铜导线引出。



II、测量步骤：

- 1、电极处理：用金刚砂布 1#至 2/0#打磨试样表面，测量其尺寸，然后用无水乙醇脱脂。
- 2、按图 4 接好线路。在电解池中加入 3%氯化钠水溶液 1600mL 左右。固定好辅助电极

和鲁金毛细管，在盐桥活塞打开的情况下用洗耳球将实验液吸入毛细管内至活塞处，管住活塞，在活塞上部用滴管加入饱和氯化钾溶液后，插入饱和甘汞电极。

3、把试样放入电解池的溶液中，线不接通电源，经指导教师检查后方可进行测量，先测定工作电极的稳定电位，一般在 20 分钟内可以达到基本稳定。若较长时间以后还不稳定，可以适当通以阴极小电流(大约 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$)进行活化，然后切断电源，重新测定自然腐蚀电位，使电位在几毫伏内波动，既可视为稳定，记录所测数据，然后既可进行极化曲线的测量。

4、进行不搅拌条件下的阴极极化测量。调节电阻，使极化电流达到一定值，在一定的时间间隔后(最好等到电流稳定后读数)读取电位值。如此以某一定的电流步进速率每隔几分钟调节一次电流，稳定后读下相应的电位值，计入表中。直到通入阴极电流很大，耳阴极的电位变化步大时即可停止实验。在此过程中，药注意观察实验现象，记录下电极表面开始有氢气泡析出时的电位 ψ_{H} 。

5、按 1-4 的步骤，测定搅拌条件下的阴极极化曲线。搅拌器转速控制开关可置于适当位置。

6、实验完毕后，切断电源，把变阻箱及滑线电阻值调至最大，取出电极。

根据本实验体系，建议采用以下电流步进速率： $0\sim 400\mu\text{A}$ 范围采用 $40\mu\text{A}/2\text{min}$ 的电流步进速率， $400\sim 1000\mu\text{A}$ 范围采用 $100\mu\text{A}/2\text{min}$ 的电流步进速率， $1000\sim 3000\mu\text{A}$ 范围内采用 $500\mu\text{A}/2\text{min}$ 的电流步进速率， $3000\sim 7000\mu\text{A}$ 范围内采用 $1000\mu\text{A}/2\text{min}$ 的电流步进速率。采样时间与步进间隔时间一致。

六、数据记录及处理

实验时间：_____，室温 _____ $^{\circ}\text{C}$

介质 _____， 试件材料_____，

试样暴露表面尺寸_____

试样暴露表面积_____ cm^2

参比电极____， 辅助电极_____，

测试条件____， 自然腐蚀电位_____。

测试数据记入下表

I(μA)	i($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Lgi	$\psi\text{mV}(\text{SCE})$	备注

在同一张坐标纸上绘出无搅拌条件下的 ψ -lgi 阴极极化曲线。根据极化曲线判别施行阴极保护的可能性，估计出保护电流密度和保护电位的大致范围，计算氢去极化的塔菲尔斜率，说明曲线各段的意义。

七、思考与讨论

- 1、用恒电流法测定上述的阴极极化曲线，能否得到同样的结果？为什么？
- 2、阴极保护中的两个保护参数，哪个起决定的作用？为什么？
- 3、如何合理选取阴极保护的电位？
- 4、为什么可以用高压高阻装置作为恒电流源？为了使实验过程所调节的电流均保持稳定，B 和 R 的数据应如何估计？
- 5、搅拌对阴极极化曲线有什么影响？为什么？

(执笔人：朱承飞)