

实验六(三) 线性极化法评定缓蚀剂

一、实验目的

- 1 了解线性极化技术测定金属腐蚀速率的原理。
- 2 用线性极化技术恒电位法评定碳钢在稀硫酸中的缓蚀剂，掌握基本的实验方法。

二、基本原理

线性极化技术是快速测定金属腐蚀速率的一种电化学方法。根据 M.Stern 和 A.L.Geary 的理论推导，对活化极化控制的腐蚀体系，在自腐蚀电位 Ψ_c 附近的微小电位极化区间(如 $< \pm 10\text{mv}$)，极化电位 $\Delta\Psi$ 和极化电流密度 Δi 的比值与自腐蚀电流密度 i_c 之间存在着如下关系：

$$R_p = \Delta\Psi / \Delta i = (b_a * b_k) / 2.303(b_a + b_k) * (1/i_c) \quad (1)$$

式中 R_p = 极化电阻率(Ωcm^2);

$\Delta\Psi$ —极化电位(伏特);

Δi —极化电流密度(安培/ cm^2);

i_c —金属的自腐蚀电流密度(安/ cm^2)

b_a 、 b_k —腐蚀过程中局部阳极反应和局部阴极反应的常用对数塔菲尔常数(伏特)

(1)式为线性极化方程式(即 Stern—Geary 方程式)。它还包含了腐蚀体系的两种极限情况。

1.当局部阳极反应受活化控制，而局部阴极反应受氧化剂的扩散控制时(如氧的扩散控制)， $b_k \rightarrow \infty$ ，则式

$$1 \text{ 简化为: } R_p = \Delta\Psi / \Delta i = b_a / 2.3 * i_c$$

2.当局部阴极反应受活化控制，而局部阳极反应受钝化控制时(如不锈钢在饱和氧的介质中)， $b_a \rightarrow \infty$ ，则式 1 可简化为: $R_p = \Delta\Psi / \Delta i = b_k / 2.3 * i_c$

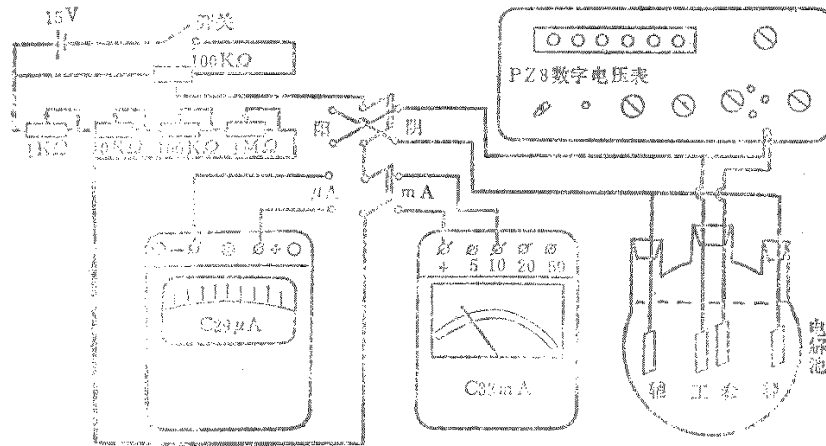
对于一定的腐蚀体系 b_a 、 b_k 为常数，而 $B = (b_a * b_k) / 2.3(b_a + b_k)$

式中的 B 值是仅与 b_a 、 b_k 有关的常数，显然极化电阻率 R_p 和自腐蚀电流密度 i_c 成反比，根据法拉第定律可以直接将 i_c 换算成腐蚀的重量指标和腐蚀的深度指标，故极化电阻 R_p 和金属腐蚀速率成反比关系。在一些腐蚀体系中，为了评定缓蚀剂或筛选耐蚀金属材料，只要分别测定 R_p 值，就可以比较其相对腐蚀速率的大小。如果要由 R_p 计算出确切的腐蚀速率值，还需要用其它方法确定 b_a 、 b_k 值。确定 b 值的方法有几种，一般常用极化曲线法和失重校正法，有的可以在文献资料上查找到，详细的确定 b 值的方法见有关资料。

本实验采用经典三电极系统用恒电位方法测定碳钢在稀硫酸和稀硫酸加缓蚀剂中的极化电阻率 R_p ，并进一步求出其腐蚀速率，评定缓蚀剂的缓蚀率，评定缓蚀剂的缓蚀效率。

三、仪器药品及实验装置

1.实验装置见下图。



2.仪器与药品材料

恒电位仪；微安表；烧杯；铂电极；鲁金丝毛细管；饱和甘汞电极；碳钢试样；金刚砂布；0.5mol/L 硫酸溶液；硫脲；乌洛托品；无水乙醇；脱脂棉；洗耳球；滤纸。

四、操作步骤

- 1、将试件用砂纸打磨至一定的光洁度，测量其尺寸，用无水乙醇棉球除去表面的油污。
- 2、在烧杯中注入适量的 0.25N 硫酸溶液，安装好辅助电极和鲁金丝毛细管，用洗耳球使毛细管内充满硫酸溶液(详细操作见实验 2)在鲁金毛细管侧管内插入饱和甘汞电极，将工作电极放入烧杯中，调节好工作电极和毛细管间的距离。
- 3、按实验装置图连接好线路，经指导教师检查以后，按恒电位仪操作步骤(见附录)接通电源，预热仪器 15 分钟。
- 4、测定试样自腐蚀电位，待电位稳定以后，调节恒电位仪的给定电位，使给定电位值比自腐蚀电位值约负 2 毫伏(即先进行阴极极化)将恒电位仪的电源开关置于极化再细调电位器使极化电位值为 2 毫安，经 30s 后记录电流值；调节电位器，使极化电位分别为 4、6、8、10 毫伏，30 秒后读取相应的电流值。将恒电位仪的电源开关置于自然。
- 5、改变电流表极性，将工作电极的电位恢复或接近自腐蚀电位且变化较小时进行阳极极化测量，每次极化电位的间隔值也为 2 毫伏，直至 10 毫伏。切断极化电源(工作选择置于

自然)。

6、取出电极重新研磨除油，按上述步骤测定碳钢在 0.25N 硫酸+0.5g / L 硫脲和 0.25N 硫酸+0.5g / L 乌洛托品中的阴、阳极线性极化曲线。

五、数据记录

试件材质_____；介质成分_____；试样表面积_____；

实验温度_____；参比电极_____；辅助电极_____；

介质	Rp 阴			Rp 阳			Rp±
	I	Ψ	Rp-	I	Ψ	Rp+	

六、结果处理

1、将测定的实验数据在直角坐标纸上绘出 $\Delta\Psi\sim\Delta I$ 曲线。从直线斜率求出 Rp 阳和 Rp 阴。分别求出个腐蚀介质条件下的平均极化阻率值。

$$R_p = (R_{p阳} + R_{p阴})/2$$

2、从文献资料中查取大致的B值，代入 4-1 式中，求出Ic值，或换算成以(克/ 米²·小时)和(毫米/年)表示的腐蚀速率，导出以参数Rp±表示的缓蚀率公式(假设加缓蚀剂后B值不变)，并计算缓蚀率。

七、思考与讨论

1、为什么在线性极化技术中可以用与工作电极相同的材料作参比电极？

2、现测的某一腐蚀体系的 $\Delta\Psi=70\text{mv}$ 时的极化电流密度值 ΔI ，能否根据 $R_p=\Delta\Psi/\Delta i$ 求出极化阻率值，从而求出腐蚀速率?为什么？

3、能否用恒电流法进行极化电阻率的测定？试比较恒电流法和恒电位法的优缺点。