

实验五 阳极极化曲线“滞后环”的测定

一、实验目的

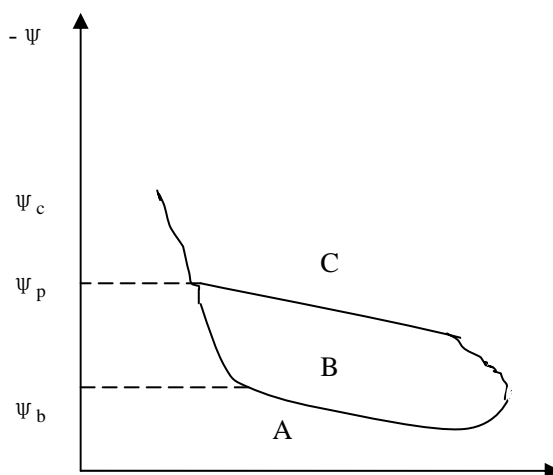
1、初步掌握钝态金属在腐蚀体系中发生局部腐蚀的情况下滞后环曲线的测定方法，并能从滞后环曲线上确定特征电位值；

2、通过测绘钝态金属的阳极极化曲线及滞后环曲线，了解击穿电位和保护电位的意义，和应用击穿电位和保护电位定性的评价金属点蚀倾向的原理，并与不发生局部腐蚀的钝态金属的阳极极化曲线比较，从而了解滞后环是钝态金属发生点蚀(或缝隙腐蚀)的特征曲线。

二、基本原理：

不锈钢、铝等金属在某些腐蚀介质中，由于其表面具有钝化膜而处于钝态使其腐蚀速度大大的降低。但是钝态是在一定的电学条件下形成(如在某些氧化性介质中)，亦可在一定的电学条件下，钝态受到破坏产生了点蚀(含氯离子的溶液中)。

研究点蚀(孔蚀)目前较普遍的方法是采用恒电位法或动电位法，由特征电位值来评价金属和合金的点蚀倾向。而动电位扫描法在评价点蚀倾向方面尤其具有重要意义，测试简便、迅速、重现性好。本实验采用恒电位步进法。在可钝化金属阳极极化进入钝态后，电位继续正向扫描，当电位达到某一临界击破电位 u_b 时，电流密度突然急剧增加，当电流密度达到预定值 I_c 时，立即使电位反向扫描，直至极化电流密度回复到维钝电流密度，这时回扫曲线与阳极极化曲线相交与p点。P点的电位称为保护电位。整个曲线呈环状，故称为滞后环。这种方法也称“电化学滞后技术”，参见图 1。击破电位和保护电位依溶液的组分、温度、金属的成分和表面状态以及电位扫描速率而变，保护电位还随返扫电流密度 I_c 而变。对于同一腐蚀体系，随着扫描速度不同以及返扫电流密度不同，将得到不同的击破电位和保护电位。对于不同的材料及体系，由于发生孔蚀的诱导时间不同，所以其 u_b 和 u_p 随电位扫描速率变化



的规律不确定大量实验结果证明，在介质条件、金属表面状态以及测试条件相同的情况下， u_b 和 u_p 可以作为相对比较不同合金的耐点蚀和缝隙腐蚀的倾向性。同样在材料相同，金属表面状态以及测试条件相同的情况下， u_b 和 u_p 可以用来相对评价材料在不同介质条件下的点蚀或缝隙腐蚀的倾向。

可以根据 u_b 和 u_p 将曲线分成三个区域：电位负于 u_p 时钝化的金属表面上不会产生新的蚀点，原有的腐蚀孔也将停止发展并钝化，整个金属表面重新处于稳定的钝化状态，所以 u_p 点也称为再钝化电位，电位在 u_b 和 u_p 之间，只有原有的腐蚀小孔会继续发展，但不会产生新的腐蚀点。 u_b 反映了钝化膜破坏的难易，是评价钝化膜保护性和稳定性的特征电位。 u_b 值越正，材料产生电蚀的可能性越小，而 u_p 则反映了蚀孔重新修复的难易， u_p 值越正钝化膜的自修复能力越强。有的研究者通过实验得到：滞后环内的面积与扫描中发生的腐蚀扩展量有关，因此用电位差 u_b-u_p 值，还可以用其它方法精确测得，如恒电流法和恒电位法等。

“滞后环”极化曲线是材料发生局部腐蚀的重要特征，均匀腐蚀没有滞后环特征。

三、仪器、药品和实验装置：

恒电位仪(1台)、饱和甘汞电极(1支)、铂电极(1支)、微安表(1个)、烧杯(500ml, 1只)、鲁金毛细管(1只)、铁架(2个)、自由夹与十字夹(各3个)、洗耳球(1个)、滴管(1支)、导线(若干)、恒温水浴装置(1套)、台天平、体视显微镜、18-8 不锈钢试片(环氧封样, 2片)、0.1mol/L NaCl 水溶液、蒸馏水、无水乙醇、0.5mol/L 硝酸钠溶液、脱脂棉、金刚砂布。

测定滞后环装置及线路见图 3。

四、操作步骤：

1、用万用表检查试片棱角是否绝缘，如发现绝缘性能不好，则需用过氯乙烯漆涂封棱角，待固化后，再检查一次。然后将以封好的试片暴露表面用 800 粒度(0/4#)金相砂纸仔细打磨(注意不要打磨边缘—暴露表面与环氧树脂交界处)光亮，去掉经硝酸钝化的钝化膜。在显微镜下观察暴露表面是否有小孔。

2、在电解槽中倒入 0.1mol/L NaCl 水溶液,按图 3 接好线路，固定好辅助电极，鲁金毛细管，将鲁金毛细管活塞打开用洗耳球把电解液吸至活塞上方关闭活塞，用滴管吸去上方的溶液，经洗涤后加入饱和氯化钾溶液，插入饱和甘汞电极，再将试片放入电解池中，使鲁金毛细管的尖端对准暴露表面的正中央，距离为 1-2mm。试样经打磨后在空气中静止 10-20min，试样入槽后约 2 分钟左右测定自腐蚀电位 u_c ，基本稳定即可开始阳极极化测量。

3、按恒电位仪测量方法调节给定电位等于 u_c ，从该电位开始进行电位步进法阳极极化测量。在电极电位低于+100mv(SCE)时，电位步进速率可采用 40mv/min。当研究电极的电位高于+100mv时，电位步进速率改为 20mv/min。达到 u_b 值后当极化电流密度达到 $400\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时电位迅速回扫。可采用 40mv/min的步进速率回扫，直至电流密度回到维钝电流密度时即可停止极化测量。采样时间均为一分钟，注意观察实验现象。介质温度为 30 度。取出试样，用无水乙醇擦洗表面，凉干后在体现显微镜下观察试样暴露面积的状况，画出孔的分布示意图。

4、更换介质和试样，在烧杯中倒入 0.5mol/L NaNO_3 水溶液，用另一片试样，按步骤(1)进行处理；按步骤(2)接好线路，鲁金毛细管中的介质也要更换并清洗；以免氯离子残留于新的介质中；按(3)进行阳极极化测量，但整个测试过程中的电位步进速率均采用 50mV/min，停止极化后，取出试样凉干后在体现显微镜下观察是否有小孔，在阳极极化过程中注意观察实验现象。

五、数据记录及处理：

1、数据记录：

实验时间：_____， 介质温度：_____， 介质：_____；

实验材料：_____， 试样暴露表面尺寸：_____，

参比电极：_____， 辅助电极：_____，

自腐蚀电位：_____， 采用时间：_____

可按下表记录测试数据：

电位, mv(SCE)	电流, uA	$1.\mu\text{A}/\text{cm}^2$	电流对数	备注

2、结果处理，在同一张半对数坐标纸上作出 18-8 钢在两种介质中的极化曲线，指出 18-8 钢在实验体系中的 u_b 和 u_p 值，18-8 钢在 0.5mol/L NaNO_3 水溶液中的析氧电位，比较 18-8 钢在两种介质中所测得的极化曲线的区别。

六、思考与讨论：

1、是否可以用恒电流法来测得不锈钢在氯化钠水溶液中的滞后环曲线？为什么？

2、为什么所测得的不锈钢阳极极化曲线没有活化—钝化过渡区？

3、为什么可以用 u_b 和 u_p 来评价材料的孔蚀倾向，而不能用 u_b 和 u_p 来评价材料的耐蚀性

能?