

实验六(四) 电偶腐蚀速率的测定

一、实验目的

- 1、了解电偶腐蚀速率测定的原理；
- 2、掌握使用零阻电流表测定电偶电流的方法；
- 3、测定铝—铜、铝—铅、铝—石墨、铝—锌、铝—碳钢、铝—不锈钢在 3%氯化钠中的电偶电流，排出电偶序。

二、基本原理

当两种不同的金属在腐蚀介质中互相接触时，由于腐蚀电位不相等，在组成偶合电极时，原腐蚀电位较负的金属溶解速度增加，造成接触处的局部腐蚀，这就是电偶腐蚀。测量短路条件下偶合电极两端电流的数值，根据电偶电流的大小，可以判断金属耐电偶腐蚀的性能。

电偶电流与电偶时中阳极金属的真实溶解速度之间的定量关系较复杂，但可以如下的基本关系。

1、活化极化控制的条件下，金属腐蚀速率的一般方程式为

$$I = I_c [\exp((\psi - \psi_c)/\beta_a) - \exp((\psi_c - \psi)/\beta_c)]$$

式中， ψ_c , I_c 为偶合电极阳极金属未形成电偶对时的自腐蚀电位和自腐蚀电流，

ψ 是激化电位， b_a, b_k 分别为偶合电极阳极金属上局部阳极和局部阴极反应的 Tafel 常数。

如果某金属与电位较正的另一个金属形成电偶对，则这个电位较负的金属将被阳极极化。电位将正向移到电偶电位 ψ_g ，他的溶解电流将由 I_c 增加到 I_a^A ，

$$I_a^A = I_c [\exp(\psi_g - \psi_c)/\beta_a]$$

电偶电流 I_g 实际上是电偶电位 ψ_g 处电偶对阳极金属上局部阳极电流 I_a^A 和局部阴极电流 I_k^A 之差，即

$$I_g = I_a^A(\psi_g) - I_k^A(\psi_g)$$

由(6-3)式可以获得两种极限情况：

(1) 形成电偶对后，若阳极极化很大(既 $\psi_g \gg \psi_c$)

$$I_g = I_a^A \quad (4)$$

在这种情况下，电偶电流数值等于偶合电极阳极的溶解电流。

(2) 形成电偶对后，若阳极极化很小(既 $\psi_g \approx \psi_c$)

$$I_g = I_a^A - I_c \quad (5)$$

在这种情况下,电偶电流数值等于偶合电极阳极在偶合前后的溶解电流之差。

2、还原反应受扩散控制的情况

若在偶合电极阳极金属的腐蚀速率是由氧化剂向金属表面的扩散速度所控制,且阴极金属上仅有氧的去极化作用,则根据扩散动力学可推导出:

$$ig \cdot A = ia \cdot A - ic \cdot A \quad (6)$$

式中 $ig \cdot A = Ig / S_A$; S_A 偶和电极阳极金属表面积;

$$Ia \cdot A = Ia \cdot A / S_A \quad \text{由式(6)可知}$$

在扩散控制情况下,电偶对中阳极金属的电偶电流密度表征了电偶偶合后使阳极金属的自腐蚀电流密度产生的增量,即溶解速率的增量。

有以上讨论可知,直接将电偶电流看作点偶对中阳极金属的溶解速度,数值会不同程度的偏低。因此,如果需要求出真实的溶解速度,对电偶电流 I_G 进行修正是必要的。

测量电偶电流不能用普通的安培表,要采用零电阻安培表的测试技术。零电阻安培表的原理如图所示。调节电压 E 或电阻 R_G ,使电偶对的阴极之间的电位差为零。此时,电流表 A 中所通过的电流,即为电偶电流 I_G 。

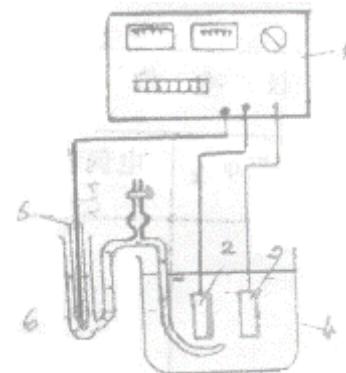
但是,这种手调的方法很难测定。目前已采用晶体管放大器制作零阻安培计,也可以用零阻安培计的结构原理。将恒电位仪改接成测量电偶电流的仪器。

三、仪器、药品及实验装置

1、实验装置示意图见左图

2、仪器和药品材料

电偶腐蚀计,恒温水浴,烧杯,饱和甘汞电极,鲁金毛细管,洗耳球,铝,铜,铅,石墨,锌,碳钢,不锈钢等式样,3%氯化钠,金刚砂布,无水乙醇,脱脂棉,滤纸,秒表。



四、操作步骤

1. 准备好各种待测式件,将各电极用砂纸打磨,用无水乙醇棉球除去表面油污。
2. 按测定先后,分别将铝—铜、铝—铅、铝—石墨、铝—锌、铝—碳钢、铝—不锈钢等所组成的电偶对安装于盛有3%氯化钠的适量水溶液的电解槽中。电偶对的试件尽量靠近。把饱和甘汞电极安装于两试件之间。便于偶和前后的各电位值。

- 3.按实验装置示意图连接好线路。参照附录中电偶腐蚀计的操作方法进行操作。
- 4.测量各电极偶和前的电极电位及两电极未偶和时的相对电位差。
- 5.待电极的自腐蚀电位趋于稳定后，测电偶对的电偶电流 I_g 随时间的变化情况，直到电流比较稳定为止；测定偶和电极对于参比电极的电位
- 6.更换电偶对，按上述步骤依次进行各电偶对的测定。

一、数据记录

二、

序号	试件材质	试件尺寸	试件暴露面积

介质成分：_____ 温度：_____

电偶对 名称	电极电位			电偶间相 对电位差	电偶电流	
	阳极 ψ_a	阴极 ψ_k	电偶电位		时间	I_g

六、结果处理

- 1.在同一张直角坐标纸上绘出各组电偶电流 I_g 随时间的关系曲线。
- 2.将各组的电偶电流 I_g 除以铝的电极表面积，排除上述各种材料在 3% 氯化钠中的电位序并与有关文献上的数据相比教。

七、思考与讨论

- 1.为什么不能用普通电流表来测量电偶腐蚀电流？
- 2.电偶电流的数值受那些因素的影响？
- 3.根据本实验结果，你认为是否能用所测得的电偶电流值来表示电偶对中阳极金属的溶解速度？为什么？