

CP 腐蚀与防护全书

# 腐蚀电化学研究方法

中国腐蚀与防护学会 主编  
宋诗哲 编著

化学工业出版社

腐 蚀 与 防 护 全 书

# 腐蚀电化学研究方法

中国腐蚀与防护学会 主编

宋诗哲 编著

化 学 工 业 出 版 社

## 内 容 提 要

腐蚀电化学研究方法是应用电化学原理与现代电子技术,进行金属腐蚀过程的研究与测试。

本书主要内容包括三个部分:第一部分(第1至3章)介绍了腐蚀电化学研究方法的特点及电化学与电子学基础;第二部分(第4至7章)介绍了基本的腐蚀电化学研究方法,包括稳态与暂态电化学测试技术、交流阻抗技术和金属腐蚀速度的各种电化学测试方法;第三部分(第8章和第9章)介绍了一些特殊腐蚀过程的电化学测试技术和新发展的现代腐蚀电化学研究方法。

本书可供金属腐蚀与防护专业的科研工作者、工程技术人员和大专院校的师生参考,也可供电化学、电分析化学和材料科学等专业的有关人员参考,也可供大专院校有关专业师生参考。

本书由曹楚南先生审校。

### 腐蚀与防护全书

#### 腐蚀电化学研究方法

中国腐蚀与防护学会 主编

宋诗哲 编著

责任编辑 刘 威

封面设计 许 立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$  印张 $7^{3/4}$  字数206千字

1988年12月第1版 1988年12月北京第1次印刷

印数: 1—3,500

ISBN 7-5025-0299-8/TG·4

定 价3.00元

## 序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性的技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正在不断的发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各个部门，给国民经济带来巨大的损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。因此，全面普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前亟待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和大力支持，对此，表示衷心地感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1987. 2

## 《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员：肖纪美

副主任委员：石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎 郭长生

顾问：张文奇 李 苏 沈增祚

委员（按姓氏笔划序）

火时中	王广扬	王正樵	王光雍	许维钧
刘国瑞	刘翔声	朱祖芳	杜元龙	杜发一
宋诗哲	劳添长	李兴濂	李志清	李铁藩
吴宝琳	吴荫顺	杨文治	杨 武	杨熙珍
杨 璋	张其耀	张承濂	顾国成	徐乃欣
徐兰洲	除克熏	袁玉珍	傅积和	曾宪焯
褚武扬	虞兆年	黎樵葵	戴新民	

编辑组：吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍 李志清 刘 威

## 前 言

随着腐蚀科学与电化学方法的发展，特别是现代电子技术及微计算机的广泛应用，在金属腐蚀研究中，逐渐形成了一类专门的研究方法——腐蚀电化学研究方法。

本书的主要特点是将腐蚀电化学理论与现代电子技术相结合，系统而简要地介绍各种金属腐蚀电化学研究方法的基础及其应用。

本书的主要内容包括三部分：第一部分（第1至3章）介绍了腐蚀电化学研究方法的特点和发展过程，金属腐蚀电化学测试的理论基础以及腐蚀电化学主要测试仪器恒电位仪为核心的电子学基础；第二部分（第4至7章）介绍了基本的腐蚀电化学研究方法，包括常规的稳态、准稳态电化学测试技术和各种常用的暂态电化学技术，交流阻抗技术以及金属腐蚀速度的各种电化学测试方法；第三部分（第8章和第9章）介绍了一些特殊腐蚀过程的电化学测试技术和新发展起来的现代腐蚀电化学研究方法。

本书的许多内容是作者及其同事多年教学与科研工作的经验总结。在本书的撰写过程中，得到许多同志的鼓励和帮助，陈武平同志为本书绘制了部分图表，在此，仅表示衷心的感谢。

曹楚南先生对本书的内容提出了许多宝贵的意见，并为本书作了仔细的审阅。

限于作者本人的学识水平，定有许多不妥与错误之处，恳请读者批评指正。

编者

1987年11月于天津大学

# 目 录

第1章 概述	1
1. 腐蚀电化学研究方法的特点	1
2. 腐蚀电化学研究方法的类型	3
3. 腐蚀电化学研究方法的发展	3
3.1 发展简史	3
3.2 发展趋势	5
第2章 金属腐蚀电化学测试的理论基础	6
1. 腐蚀速度测定的电化学理论基础	6
1.1 腐蚀金属电极的腐蚀电位与腐蚀速度	6
1.2 腐蚀金属电极的动力学方程式	8
1.2.1 局部阴阳极反应电荷传递控制	8
1.2.2 浓差极化对局部阴极反应的影响	9
1.3 以速度方程式为基础的腐蚀速度测试方法的原理	10
1.3.1 微极化区测量——线性极化法	10
1.3.2 强极化区测量——Tafel外推法	12
1.3.3 弱极化区测量	13
1.3.4 已知Tafel常数的精确方法	14
2. 电化学等效电路	15
2.1 电化学稳态与暂态	15
2.2 电极过程的等效电路	16
2.3 腐蚀电极的电化学等效电路	18
3. 充电曲线方程式	19
3.1 恒电流充电曲线方程式	19
3.2 恒电位充电曲线方程式	22
第3章 电化学的电子学	25
1. 运算放大器	25
1.1 运算放大器的组成	25
1.2 运算放大器的基本特性	26
1.2.1 跟随特性	26
1.2.2 输出-输入电压的关系	27
1.2.3 闭环输入电阻与输出电阻	28



1.3	运算放大器的基本电路	28
1.3.1	电压跟随器	28
1.3.2	比例器/倒相器	29
1.3.3	电流跟随器	30
1.3.4	加法器	30
1.3.5	积分器	32
1.3.6	微分器	33
2.	恒电位仪	34
2.1	恒电位原理	34
2.2	恒电位仪的电路组成	36
2.3	恒电位仪电路中的几个问题	38
2.3.1	输入阻抗	38
2.3.2	欧姆降补偿	39
2.3.3	自腐蚀电位的自动跟踪	41
2.4	恒电位仪的性能指标及测试方法	42
2.4.1	漂移	42
2.4.2	负载特性	43
2.4.3	响应时间	43
2.4.4	容性负载允许范围	44
2.5	恒电位仪的典型使用方法	44
2.5.1	一般恒电位测量	44
2.5.2	一般恒电流测量	45
2.5.3	动电位及其他控制电位的暂态测试	46
2.5.4	电偶电流测量	46
2.6	双恒电位仪	47
3.	运算放大器在电化学测试中的其他典型应用	49
3.1	恒电流电路	49
3.2	三角波-方波发生器	51
3.3	对数转换电路	52
4.	数字式仪器	53
4.1	电化学仪器的数字化	53
4.2	微计算机在线测量	55
<b>第4章</b>	<b>稳态及准稳态极化测量</b>	<b>59</b>
1.	电极电位的测量	59
1.1	电极电位测量的意义	59
1.2	电极电位测量中的几个问题	60

1.2.1	参比电极的选择	60
1.2.2	测试系统的阻抗匹配	62
1.2.3	溶液欧姆压降	62
1.3	电极电位的测量仪器	63
1.3.1	一般测量	63
1.3.2	自动测量	63
1.4	微区电位的测量	63
1.4.1	微参比电极	63
1.4.2	微区电位测量装置	65
1.4.3	微区电化学测量的应用	65
2.	稳态极化的测量	66
2.1	稳态极化测量的分类	66
2.2	测试系统	69
2.2.1	极化电路	69
2.2.2	测量电解池和电极系统	70
3.	慢速扫描方法	71
3.1	电位扫描方法简述	71
3.2	电位扫描方法测试电路	73
4.	稳态与准稳态极化测量在腐蚀电化学研究中的应用	74
4.1	研究腐蚀机理	74
4.2	测定金属的腐蚀速率	75
4.3	判断添加剂的作用机理、评选缓蚀剂	75
4.4	金属钝态的研究	76
4.4.1	钝态形成的研究——发展耐蚀合金	76
4.4.2	钝态局部破坏的研究——小孔腐蚀	77
4.4.3	钝化膜性质的研究	77
4.5	研究局部腐蚀	78
4.6	电化学保护方面的应用	79
4.7	绘制实际体系的电位-pH图	79
<b>第5章</b>	<b>电化学暂态技术</b>	<b>82</b>
1.	电化学暂态测试方法介绍	82
2.	电位阶跃法	84
2.1	阶跃实验概述	84
2.2	电位阶跃法测定界面电容	86
2.2.1	界面电容测定的意义	86
2.2.2	界面电容的测定	87

3. 电流阶跃法	88
3.1 电流阶跃方法的一般原理	88
3.2 电流阶跃法的应用	89
4. 电位扫描法	90
4.1 电位扫描法原理	90
4.2 电位扫描方法的应用	93
4.3 小幅度循环伏安法	96
<b>第6章 金属腐蚀速度的电化学测试技术</b>	<b>100</b>
1. 稳态测试方法	100
1.1 极化阻力技术	100
1.1.1 极化阻力方程式	100
1.1.2 方程式中的常数 B	105
1.1.3 极化阻力 $R_p$ 的实验技术	107
1.1.4 极化阻力技术的应用	113
1.2 弱极化区数据测定腐蚀速度	114
1.2.1 Barnartt 三点法与二点法	115
1.2.2 四点法	118
1.2.3 计算机解析方法	120
2. 暂态测试方法	124
2.1 暂态线性极化技术	124
2.2 充电曲线法	126
2.2.1 充电曲线法的基本原理	126
2.2.2 充电曲线的解析方法	127
2.2.3 充电曲线的实验测量	131
2.3 恒电量法	131
2.3.1 基本原理和关系式	132
2.3.2 测试方法与电路	135
2.3.3 数据处理与分析	136
3. 非线性测试方法	139
3.1 微分极化电阻方法	139
3.1.1 方法原理	139
3.1.2 测试方法与电路	141
3.2 二次谐波方法	143
3.2.1 方法原理	143
3.2.2 测试方法与电路	145
3.3 法拉第整流方法	147

3.3.1	双电极法拉第整流法	147
3.3.2	三电极法拉第整流法	150
<b>第7章</b>	<b>交流阻抗技术</b>	<b>154</b>
1.	电化学阻抗测试的理论基础	154
1.1	基本知识	154
1.1.1	阻抗的概念	154
1.1.2	交流阻抗的复数表示	156
1.2	电化学等效电路及阻抗图谱	157
1.3	不同腐蚀体系的复数平面图	162
1.3.1	电荷传递控制体系	162
1.3.2	扩散控制体系	163
1.3.3	含有吸附型阻抗的体系	164
1.3.4	其他腐蚀过程的阻抗	165
1.4	阻抗数据的处理与分析	167
2.	交流阻抗的测试技术	168
2.1	电化学阻抗测试的特点	168
2.2	测试系统	169
2.3	测试电路	170
2.3.1	经典恒电流电路	170
2.3.2	恒电位电路	171
2.3.3	改进的双电极测试电路	171
2.3.4	交流伏安法测试电路	171
2.4	阻抗测试方法	172
2.4.1	直接测量方法	173
2.4.2	相关技术	174
2.4.3	锁相技术	176
2.4.4	时间域测量	177
<b>第8章</b>	<b>特殊腐蚀过程的电化学测试方法</b>	<b>180</b>
1.	钝化膜生成及还原的电化学方法	180
1.1	Flade (弗莱德) 电位的测定	180
1.2	恒电流瞬态响应研究钝化膜特性	181
1.2.1	基本原理	181
1.2.2	测试方法	183
1.2.3	钝态金属界面电容的测定与分析	184
1.3	用恒电流-恒电位瞬态方法研究钝化膜的性能	185
2.	孔蚀研究的电化学方法	187

2.1 孔蚀特征电位的测定	187
2.1.1 基本原理	187
2.1.2 测试方法	188
2.2 孔蚀诱导期的测定	191
3. 电偶腐蚀的电化学测试方法	193
3.1 电偶电流的测定	193
3.1.1 电偶腐蚀体系的动力学方程式	193
3.1.2 电偶电流的测试方法与仪器	195
3.2 电偶电流测量的应用	197
3.2.1 电偶电流测量应用概述	197
3.2.2 闭塞电池方法	197
4. 电化学氢渗透法	198
4.1 基本原理	199
4.2 渗氢量的测定	200
4.3 测试系统与测试电路	202
<b>第9章 腐蚀电化学的其他研究方法</b>	<b>204</b>
1. 旋转电极	204
1.1 旋转圆盘电极	204
1.1.1 层流条件下旋转圆盘电极的流体动力学	204
1.1.2 旋转圆盘电极的电化学动力学方程式	206
1.1.3 圆盘电极的制备与测试系统	207
1.1.4 RDE在腐蚀研究中的应用	208
1.2 旋转圆盘-圆环电极	209
1.2.1 环盘电极的结构及制备	209
1.2.2 环盘电极的对流扩散方程与捕集系数	209
1.2.3 测试系统与测试电路	212
1.2.4 RRDE在腐蚀研究中的应用	213
1.3 其他旋转电极	213
2. 电化学噪声	215
2.1 噪声谱的分析原理	215
2.2 电化学噪声的测量	217
2.3 电化学噪声研究的意义	219
3. 光电化学方法	220
3.1 理论基础	220
3.1.1 概述	220
3.1.2 光电流的波长相依性	222

3.1.3 光电流的电位相依性.....	223
3.2 光电流测试系统.....	224
4. 电化学调制光谱.....	225
4.1 基本原理.....	225
4.2 测试系统.....	227
参考文献.....	228

# 第1章 概

述 [1, 7, 9-15]

## 1. 腐蚀电化学研究方法的特点

金属腐蚀的电化学过程与其他电化学过程（如电镀、电解、化学电源等）相比有其独有的特点，因此腐蚀电化学研究方法也有着不同于电化学其他领域的特色。

对金属腐蚀过程进行电化学研究和测量时，其具体的对象是腐蚀金属电极，它具有如下特点：

(1) 金属腐蚀过程电极表面存在着多个电极反应，整个电极系统是两个或多个电极反应的耦合系统，这些电极反应以最大程度的不可逆方式相互耦合，形成一个复杂的动力学过程。因此在腐蚀电化学实验结果的分析与处理上，与单个电极反应的电极系统相比，存在着区别。

(2) 电极系统中的主要电极反应之一即为腐蚀金属电极本身参加的反应——电极材料的阳极溶解反应。在腐蚀过程中，电极表面状况不断地随时间变化，电极表面附近溶液的pH值、参加腐蚀反应的反应物及产物的离子浓度、以及电极表面阴阳极面积之比也均不断地发生变化，特别是在一些局部腐蚀的过程中，因此需要发展各种快速测量手段，以追踪不同瞬间的电极表面状况下腐蚀金属电极的电化学行为。

(3) 腐蚀金属电极表面在一般情况下是不均匀的，而且电极表面呈现多层结构，在腐蚀金属电极上存在着表面膜、腐蚀产物锈层以及一些腐蚀孔等。使得电极表面不光滑。有时电极表面的不均匀性起着重要的影响，形成不同类型的局部腐蚀。因此不能仅仅研究整个电极表面总的电化学行为，而要发展能用于各种局部腐蚀反映其电极表面不均匀性的研究手段。如微区电化学测量技术。

(4) 与其他电化学过程相比, 腐蚀金属电极反应的速度相对比较低。通常自腐蚀电流密度在 $1\text{ nA}$ — $1\text{ mA/cm}^2$ 之间, 因此要求相应的测试方法, 特别是极低腐蚀速度的测试方法。

此外, 视具体情况的不同, 腐蚀金属电极的研究和测量还会遇到一些其他电化学领域所不曾遇见的问题。例如:

(1) 金属的钝性和钝化膜生成与破坏过程的研究。由于许多工业用的耐蚀合金表面存在钝化膜, 膜的形成与破坏过程对于金属的腐蚀行为往往有着决定性的影响, 使金属钝性与钝化膜稳定性的研究成为腐蚀电化学的一个特有的研究领域, 发展了一些用于金属钝性研究的特殊的电化学测试方法。

(2) 力学因素对腐蚀金属电极电化学行为影响的研究与测量。如金属的应力状态和应变过程对电化学行为的影响。因此针对这些情况的电化学研究和所发展的相应测试技术也是其他电化学领域所没有的。

金属腐蚀的试验与研究方法有许多种。基于腐蚀的电化学性质, 电化学测量方法被广泛地用在腐蚀机理的基础研究、腐蚀试验和使用中的监控、腐蚀速度的测定等方面。金属与合金对电偶腐蚀、孔蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂等的敏感性是用电化学方法预示实际使用中的腐蚀行为的例子。

与一般的电化学测试方法相同, 腐蚀电化学测试方法主要测定的参数之一是电极电位, 它表明金属电解液界面结构和特性; 之二是表明金属表面单位面积电化学反应速度的参量——电流密度。大部分电化学测试都是属于极化测量范畴, 即测定电极电位与外加电流之间的关系。

腐蚀电化学研究方法作为电化学测试方法的一种, 与其他物理或化学的研究方法相比测试速度较快, 是一类快速测量的方法; 测试的灵敏度也较高, 当使用精密的检测仪器时, 可测出 $\mu\text{A}$ 甚至 $\text{nA}$ 数量级的电流变化。再者电化学方法测定的都是瞬时的腐蚀状况, 能够测出腐蚀金属电极在外界条件影响下瞬时的变化情况, 并且电化学测试方法能连续地测定金属电极表面腐蚀状况的连续变化。此外,



它是一种“原位”(in Situ.)的测量技术,能体现金属电极表面的实际腐蚀情况。

## 2. 腐蚀电化学研究方法的类型

根据腐蚀金属电极的特点,可以将腐蚀电化学研究方法分为下面几类:

(1) 借鉴和利用电化学其他领域中的研究方法和测量技术,根据腐蚀金属电极的特点和特殊要求,加以改造和发展,成为腐蚀电化学的研究和测量手段。这类方法很多,大部分属于电化学动力学的研究范围,故称为金属腐蚀过程的“电化学动力学研究方法”。

(2) 为只有在研究腐蚀金属电极中所遇到的问题而建立的特有的电化学研究和测量方法。如测定小孔腐蚀特征电位的电化学测量方法、各种微区电化学测试技术等。这一类方法可称为“专用的腐蚀电化学研究和测量方法”。

(3) 利用模拟装置研究特殊腐蚀形态的电化学研究和测量方法。如用闭塞电池方法模拟研究电偶腐蚀、大气腐蚀研究的模拟电池装置、应力腐蚀开裂裂纹尖端的模拟装置等。

(4) 电化学方法是与近代物理表面分析技术相结合的测试方法。这种方法可实现“原位”测量,研究金属腐蚀过程表面状态的变化。如电化学调制光谱、利用激光椭圆术、表面增强Raman光谱、光声谱等“原位”测量金属上成相膜的变化和某些腐蚀电极反应产物等。

在上述各类腐蚀电化学研究方法中,电化学动力学的研究方法是最基本的。

## 3. 腐蚀电化学研究方法的发展

### 3.1 发展简史

(1) 理论方面 随着电化学理论的不完善与发展,腐蚀电化学研究方法也得到了相应的发展。在金属腐蚀的电化学测量中,