

恒电量技术及 在腐蚀测量中的应用

赵常就 编著

国防工业出版社

恒电量技术及在腐蚀 测量中的应用

赵常就 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

(京)新登字 106 号

图书在版编目(CIP)数据

恒电量技术及在腐蚀测量中的应用/赵常就编著. —北京:
国防工业出版社, 1995. 7

ISBN 7-118-01396-X

I. 恒… II. 赵… III. 电化学腐蚀试验 IV. TG174.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 13999 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100011)

四季青印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 6 $\frac{3}{4}$ 171 千字

1995 年 7 月第 1 版 1995 年 7 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2000 册 定价: 10.90 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防科技图书出版基金 第二届评审委员会组成人员

名誉主任委员 怀国模

主 任 委 员 黄 宁

副主任委员 殷鹤龄 高景德 陈芳允 曾 铎

秘 书 长 刘琯德

委 员	尤子平	朱森元	朵英贤	刘 仁
(按姓氏笔划为序)	何庆芝	何国伟	何新贵	宋家树
	张汝果	范学虹	胡万忱	柯有安
	侯 迁	侯正明	莫梧生	崔尔杰

序

自 70 年代末以来的十余年间,我国的腐蚀科学的发展有了一个飞跃。1990 年中国腐蚀与防护学会为纪念学会成立十周年而出版的学术论文集中,我应邀写了一篇题为《十年来我国腐蚀电化学的进展》的文章,文中简要地列举了这十年中我国腐蚀电化学各个方面取得的重要成就,其中就有赵常就教授关于恒电量技术的研究。

我是在 80 年代中期才接触到赵常就教授关于恒电量技术的研究工作的。当时我对于作者学术思想的活跃、分析问题的严谨和研究工作的深入深感钦佩,同时认为,作者关于恒电量技术的研究工作的深度已处于国际同类工作的前列。80 年代后期,我又有机会参加了赵常就教授的一个关于恒电量技术的成果鉴定会,对于他和他的合作者在这方面的的工作有了进一步的了解,十分赞赏他们不断地深化研究工作的深度和扩大研究成果的应用范围的锲而不舍的精神。

这本专著是赵常就教授在他对于恒电量技术进行了多年研究的基础上写成的。书中全面地论述了恒电量技术的原理,详细介绍了测量装置与相关的技术、数据处理的原理与技术,以及恒电量技术在腐蚀科学中各个方面的应用实例。书中的素材主要来自作者自己和他的合作者或学生们的研究工作,因此书中的内容既具有理论深度,又能对于恒电量技术的掌握与应用起到具体的指导作用。所以本书无论是对于对这一领域的科学研究有兴趣的读者,或是对于对这项技术的实际应用感兴趣的读者,都是一本有用的书。

正如作者在书中指出的那样,虽然本书主要介绍了恒电量技术在腐蚀测量方面的应用,但实际上它在电化学的其他领域也是

一项很有用的技术。因此我相信,本书的出版将不仅受到金属腐蚀与防护科技领域中的科技工作者的欢迎,也会受到电化学的其他领域中的科技工作者的重视。

曹楚南

1993. 11

曹楚南,中国科学院院士,中国腐蚀与防护学会副理事长,腐蚀电化学专业委员会主任。

前 言

控制电位方法或控制电流方法在腐蚀测试和研究中已是广泛采用的成熟技术。前者表征金属电极/电解质溶液的界面结构和电极反应的特性;后者反映金属电极单位面积发生电化学反应时进行的速度。本书讨论的控制电量技术却能直接反映出腐蚀过程中发生物质变化的数量和限度。

恒电量技术的发展是腐蚀电化学基础理论深入发展的必然结果,依赖于恒电量激励下暂态过渡过程的模型化和定量化以及计算机的解析。目前这项技术方兴未艾,有着巨大的发展潜力。

本书的主要内容包括三个部分:第一至第三章主要介绍恒电量技术的基础理论和暂态过渡过程的分析方法;第四、第五章介绍恒电量腐蚀速率仪的制作和计算机数学处理方法;第六章以较大的篇幅介绍了恒电量技术的实际应用。

本书取材于我们课题小组(包括参加课题研究的研究生和本科毕业生)近年来的科研工作。陈范才同志参加了本书的撰写,第四章中第3、第4节及第五章中第7至第9节是由他编写的;陈训娥同志担负了全书的整理、抄稿和部分绘图工作。我们的工作还很粗浅,撰写本书的初衷是为了抛砖引玉,以期引起更多同行的关注和兴趣,一起开拓这方面的研究。

曹楚南先生对本书的撰写给予了极大的支持,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。在此,特向他表示诚挚的谢意。

限于本人的学识水平,定有许多不妥与谬误之处,恳请读者批评指正。

作者于湖南大学

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技发展具有较大推动作用的专著;密切结合科技现代化和国防现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。
4. 填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。
5. 特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版,随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

目 录

第一章 恒电量方法的基本原理	(1)
1.1 恒电量方法的特点	(1)
1.2 恒电量技术的发展历史	(2)
1.3 恒电量技术的原理	(3)
1.4 恒电量激励信号的产生	(5)
1.5 电化学电解池的响应	(9)
1.6 恒电量激励下暂态过程的分析	(12)
第二章 恒电量激励下简单金属/溶液腐蚀体系的响应	(21)
2.1 简单金属/溶液腐蚀体系的数学模型及其相应的等效电路	(21)
2.2 实验结果的数据处理	(22)
2.3 高阻介质下的简单金属/溶液腐蚀体系	(26)
2.4 有溶液电阻时响应曲线的分析	(30)
2.5 溶液电阻对测量结果的影响	(32)
2.6 溶液电阻可忽略的条件	(34)
2.7 简单金属/溶液腐蚀体系电化学动力学参数的测定	(38)
第三章 恒电量激励下复杂涂装金属腐蚀体系的响应	(45)
3.1 复杂涂装金属腐蚀体系的普遍性	(45)
3.2 涂装金属电极的等效电路	(46)
3.3 恒电量激励下极化电位响应式的推导	(48)
3.4 复杂涂装金属腐蚀体系恒电量实验的验证	(56)
3.5 复杂涂装金属腐蚀体系电化学动力学参数的测定	(60)
3.6 电化学动力学参数测定的实验	(65)
3.7 实验结果的讨论	(68)
3.8 恒电量测量方法中溶液电阻的利与弊	(70)
第四章 恒电量腐蚀速率仪的结构和组成	(72)
4.1 恒电量腐蚀速率仪的结构	(72)

4.2	极化电位信号的输出	(79)
4.3	恒电量法自动测试技术基础	(87)
4.4	便携式恒电量腐蚀速率监测仪简介	(95)
第五章 恒电量采样数据的预处理及数学处理方法		(97)
5.1	噪声的来源及抑制	(97)
5.2	奈奎斯特采样规则	(101)
5.3	采样数据的平滑与数字滤波	(103)
5.4	非递归数字滤波器的设计	(106)
5.5	几种滤波器窗口性能的比较	(113)
5.6	数字滤波器的实验结果	(116)
5.7	实验曲线的拟合与最小二乘法	(121)
5.8	单纯形调优法拟合实验数据	(122)
5.9	解常微分方程的龙格-库塔法	(125)
第六章 恒电量技术的应用		(130)
6.1	测定金属及合金的均匀腐蚀速度	(130)
6.2	评定金属镀层的耐蚀性,探索电镀新工艺	(131)
6.3	评价有机涂层的防护能力	(138)
6.4	防锈油膜耐蚀性的评价	(145)
6.5	在筛选缓蚀剂中的应用	(148)
6.6	研究不锈钢及铝合金上的小孔腐蚀	(154)
6.7	在研究氧化膜、磷化膜、沉淀膜等化学转化膜方面的应用	(179)
6.8	电极界面电性质的研究	(183)
6.9	筛选气相缓蚀剂的应用	(189)
6.10	其他应用	(197)
参考文献		(199)

第一章 恒电量方法的基本原理

1.1 恒电量方法的特点

控制电量快速测量金属腐蚀速度的测试技术,是近年迅速发展起来的一种腐蚀电化学测量方法。它同其他腐蚀电化学方法一样与金属腐蚀的电化学过程紧密相连。在进行研究和测量时,具体的对象仍然是腐蚀电极金属,所以许多电极表面特征也相同(如异相催化表面的一般规律和电场强度活化的特殊规律)。

控制电量测量技术虽说仍属于极化测量的范畴,但是控制电量激励电极的条件却不同于控制电位和控制电流方法。电极电位表明金属电极/电解液界面结构和电极反应的特性;电流密度表明金属电极单位面积发生电化学反应所进行的速度;通过电极的电量却直接反映出腐蚀过程中发生物质变化的数量和限度。

依照金属腐蚀的电化学原理,腐蚀过程中既有物质的化学变化,又有电量的传递。电量可以精确测量,而且电量的传递符合法拉第(Faraday)定律。众所周知,法拉第定理是自然科学中最准确的定理之一,所以通过电量的计量可以制作出既灵敏又准确的金属腐蚀速度速率仪。

恒电量方法就是采用先进的电子技术,测量恒电量激励下腐蚀电极极化电位随时间衰减的曲线,以评定金属材料的耐腐蚀性能或者镀层及有机涂膜、防锈油膜、氧化膜、钝化膜、磷化膜等化学转化膜的防护性能。依据腐蚀体系(金属材料与介质)的本性,也可以筛选金属材料和缓蚀剂,测定腐蚀反应的动力学参数,或者用于工业现场设备腐蚀情况的监测。

恒电量测量技术的另一个特点,是在测量过程中没有外电流

流过被测体系,是一种断电的松弛方法,一般不受溶液介质阻力的影响,特别适合于在高阻低腐蚀介质中的应用。对于那些电化学方法不能应用的高阻体系,它却能快速而有效地应用,并提供定量数据,扩大了电化学方法的使用范围。

因为恒电量方法是电学量的测量,测量速度快(一般只需几秒钟就已完成测量),可以不考虑金属表面状态的变化和自然腐蚀电位 E_{corr} 的漂移,是一种快速测量的方法。

恒电量方法的测量灵敏度高,而且测量的范围宽广,适合于各种腐蚀速度的测量。例如耐蚀合金在蒸馏水中的腐蚀,或普通钢材在盐酸介质中的腐蚀,均可用恒电量方法方便地测出。

恒电量方法测定的结果都是瞬时的腐蚀速度,代表腐蚀电极金属在给定条件下的瞬间腐蚀速度。如果测量连续进行,则可测定腐蚀电极金属表面腐蚀状况的连续变化,所以在生产现场中,可以用于追踪影响腐蚀的各种因素随时间的变化,监测生产工艺流程中设备腐蚀速度的变化。容易制成与计算机联机在线测量、自动监控、自动管理和数据处理,还能自动报警的便携式金属腐蚀速率仪。

总之,恒电量测量技术操作简便、重现性好,是一种“原位”(in situ)测量技术,能够体现腐蚀金属电极在给定介质中的实际腐蚀情况。

由于恒电量方法是一种暂态测量技术,它的理论发展和实际应用都必须通过对恒电量激励条件下的瞬态过渡过程分析才能实现。

1.2 恒电量技术的发展历史

恒电量测量技术最早由 Barker 在一篇法拉第整流技术(Faraday Rectification Technique)的论文中提到^[1],但并未作为一种严谨的测量技术介绍给读者。其后,Delahay^[2,3]及 Reinmuth^[4]几乎同时各自独立地提出了电荷脉冲弛方法的详细处理。特别是 Delahay

及其同事将这种方法用于快速电极过程的研究^[2,6]、吸附动力学的研究^[6,7]及微量分析测定中^[3,8,9]。这种技术对于测定表征电极界面电性质的双电层微分电容是非常有利的。即使电极上有快速法拉第反应发生,衰减曲线的时间范围低至 $1\mu\text{s}$,双电层电容也是可以测定的,相应的吸、脱附速度高达 $10^{-5}\text{mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[7,10]。

严格地说,当恒电量激励信号较大时,电极反应过程既有电荷的传递,又有浓差极化的积累,此时的电化学反应既不完全是电荷传递,又不完全是扩散,而往往是二者的结合。对于这种情况 Weir 和 Enke^[11]以及 Daum 和 Enke^[12]采用简单的办法,认为过电位衰减曲线上在足够短的时间里,可以视为是单一的电荷传递过程,由此可以求出电荷传递过程的参数,但是并未作严格的数学分析。1972年, Kudirka 等人在“恒电量数据分析技术的比较”一文中对前人的数据分析做了对比和讨论^[13]。提出在混合控制的电极过程中,应以电荷传递过程的时间常数 τ_c 与物质迁移的扩散时间常数 τ_d 的比值作为分析弛豫曲线的基础,并依此作为修正测量误差的依据。

真正将恒电量瞬态技术引入腐蚀科学领域的是 Kanno、Suguki 和 Sato^[14,15]。他们用恒电量激励方法测定金属腐蚀速度,评定金属的缝隙腐蚀和测定塔菲尔常数^[16]。遗憾的是他们没有对恒电量微扰下的暂态过程、做深入的分析,所研究的电极体系也只局限于活化控制的简单金属腐蚀体系,在理论分析及数据处理上没有新的突破,限制了恒电量技术的应用和发展。

1.3 恒电量技术的原理

恒电量方法是将一已知量的电荷作为激励信号,在极短的时间内注入到电解池中,对所研究的金属电极体系进行扰动,同时记录极化电位随时间的变化。注入的电量是恒定的,不受电解池阻抗变化的影响,完全由实验选定。

若恒电量激励下的电极反应包含物质迁移的过程,则极化电位衰减的基本方程式可以写成下列形式

$$\Delta E(t) = \Delta E(0)(A_+ - A_-)^{-1} [A_+ \exp(A_-^2 t) \operatorname{erfc}(A_- t^{1/2}) - A_- \exp(A_+^2 t) \operatorname{erfc}(A_+ t^{1/2})] \quad (1-1)$$

式中 系数

$$A_{\pm} = (\tau_d^{1/2}/2\tau_c) \pm 1/[\tau_c^{1/2}(\tau_d/4\tau_c^{-1})^{1/2}] \quad (1-2)$$

电荷迁移时间常数

$$\tau_c = RTC_d/(nFI^0) \quad (1-3)$$

扩散时间常数

$$\tau_d = \{RTC_d/[n^2F^2(1/C_O^0D_O^{1/2} + 1/C_R^0D_R^{1/2})]\}^2 \quad (1-4)$$

式中其他符号同一般电化学书中所述; R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度, C_d 为双电层微分电容, n 为反应涉及的电子数, F 为法拉第常数, I^0 为该电极反应体系的交换电流密度, C_O^0 为溶液中氧化态物质的本体浓度, C_R^0 相应为还原态物质的本体浓度, D_O 、 D_R 分别相应为氧化态、还原态物质的扩散系数。

如果 $\tau_c \gg \tau_d$, 或在推导过程中忽略扩散过程的影响, 则方程式 (1-1) 简化成最简单的电荷传递方程

$$\Delta E(t) = \Delta E(0) \exp(-t/\tau_c) \quad (1-5)$$

如若处在扩散极限的条件下, $\tau_d \gg \tau_c$, 则方程式 (1-1) 简化为扩散极限方程式

$$\Delta E(t) = \Delta E(0) \exp(t/\tau_d) \operatorname{erfc}(t/\tau_d)^{1/2} \quad (1-6)$$

当上述不等式均得不到满足时, 电极反应处于混合控制的条件下, 方程式 (1-1) 不能简化。但由于扩散过程的累积性, 仍然可将衰减曲线前面部分很短的时间视为仅由电荷传递控制, 而将其后较长的时间看作由扩散控制。

上述几种不同的类型均可从衰减曲线上获得动力学参数的信息。但是最简单、最直接的方法是从单一的电荷传递方程去估价电极过程的反应速率。

表征电极/溶液界面电性质的双电层微分电容值可以由衰减曲线实验数据外推, 按照

$$C_d = \Delta Q/\Delta E(0) \quad (1-7)$$

式子计算。如果采用电流方波脉冲激励方式进行恒电量实验,双电层电容按线性充电,则可依据充电曲线的斜率和施加电流的大小,按照

$$C_d = I(t) / (dV(t)/dt) \quad (1-8)$$

计算,式中 $I(t)$ 表示施加电流的大小。

显然,上述两种方法均有一定的测量误差,取决于外推 $t=0$ 时获得值的正确性,也取决于电荷传递时间常数和扩散传质时间常数的比值 τ_c/τ_d 。

1.4 恒电量激励信号的产生

获得恒电量激励信号的方法通常有两类^[17]。一类是利用已充电的精密电容器向电解池快速放电;另一类则是使用大功率的恒电流方波脉冲发生器向电解池输送恒电流脉冲。前一类方法结构简单、电量易于控制,因而采用得较多。

一、用已充电的精密电容器作为恒电量激励信号源

这种装置的工作原理如图 1-1 所示。

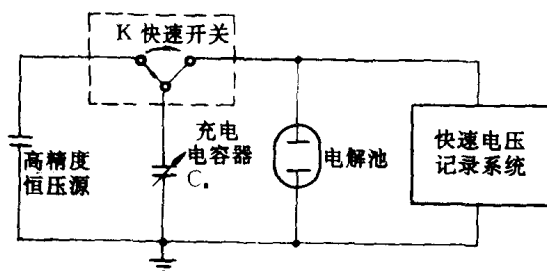


图 1-1 用充电电容器作恒电量激励信号源

这种实验装置非常简单、易于控制。为了提高恒电量的精度必须选用漏电小、残存电荷少的高质量精密电容器,例如聚苯乙烯或云母电容器等。给电容器充电的恒压源要求精度高、内阻小。一种

可取的方案是采用集成电路恒流源和标准电阻构成实验所需的高精度恒压源,其工作原理方框图见图 1-2。

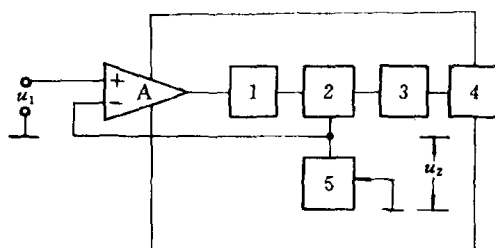


图 1-2 恒电流源工作原理方框图

1—阻抗变换;2—电流放大;3—负载;

4—功率供给;5—取样反馈。

由于采用了高增益的运算放大器作为基本元件,故能制作出高精度的恒流源。

工作原理如下:从取样反馈部分取出电压信号 u_2 ,其大小严格地与流过负载的电流成正比,然后将它输至运算放大器 A 的反向端并与同相端的标准信号 u_1 比较。比较后的差值经放大后用以控制阻抗变换器与电流放大部分。当负载的阻抗或供电的电源电压发生变化时,会使流过负载的电流发生变化,因而取样反馈部分的电压 u_2 也随之发生变化,促使比较放大器输出的电压也随之发生变化,把输出的电流值拉回原状,维持恒流。

图 1-3 绘出了集成电路恒流源的参考电路。

电路中采用运算放大器 A 作基本元件。由 R^* 与稳压管组成基准电压器,向 A 提供基准电压 u_1 。而从取样电阻 R 上取出的电压降 u_2 与基准电压 u_1 比较,差值被放大后用来控制 T_1 、 T_2 。负载(电解池)的阻抗发生变化或电源波动,都将使流过电解池的电流发生改变,取样电阻 R 上的电压降 u_2 也随之改变,经比较之后,改变放大器的输出电压,使电流恢复原状,保持恒流。

阻抗变换部分采用结型场效应管,它是电压控制元件,从运算