

金属钝化曲线测定

一 实验目的

1. 掌握准稳态法测定金属钝化曲线的基本方法 ,测定金属镍在硫酸溶液中的钝化曲线及其维钝电流值。
2. 学会处理电极表面 ,了解电极表面状态对钝化曲线测量的影响。

二 实验原理

在以金属作阳极的电解池中 ,通过电流时 ,通常会发生阳极的电化学溶解过程 :



当阳极的极化不太大时 ,溶解速度随着阳极电极电势(电极电位)的增大而增大 ,这是金属正常的阳极溶解。但是在某些化学介质中 ,当阳极电极电势超过某一正值后 ,阳极的溶解速度随着阳极电极电势的增大反而大幅度地降低 ,这种现象称为金属的钝化。

研究金属的钝化过程 ,需要测定钝化曲线 ,通常用恒电位法。将被研究金属例如铁、镍、铬等或其合金置于硫酸或硫酸盐溶液中即为研究电极 ,它与辅

助电极 (铂电极) 组成一个电解池 ,同时它又与参比电极 (硫酸亚汞电极) 组成原电池 ,以镍为阳极为例 ,其基本测量线路如图 2-61 ,这个测量回路实际上分为两部分 ,一是研究电极和辅助电极形成的极化回路 ,由 mA 表测量极化电流的大小。二是参比电极与研究电极形成的电位测量回路。通过恒电位仪对研究电极给定一个恒定电位后 ,测量与之对应

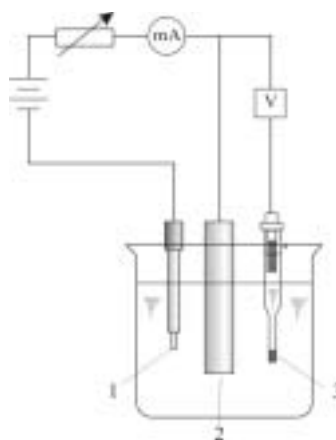


图 2-61 恒电位法测定金属钝化曲线的装置

1-辅助电极 ; 2-研究电极 ; 3-参比电极

的准稳态电流值 I 。以通过研究电极的电流密度 j 的对数 $\lg\{j\}$ 对超电势 η 作图，得如图 2-62 所示金属钝化曲线。超电势 η 即为电流密度为 j 时的阳极电极电势 $E_{\text{Ni}}(j)$ 与 $j=0$ 时的阳极电极电势 $E_{\text{Ni}}(0)$ 之差：

$$\eta = E_{\text{Ni}}(j) - E_{\text{Ni}}(0)$$

因为

$$E(j) = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} - E_{\text{Ni}}(j)$$

$$E(0) = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} - E_{\text{Ni}}(0)$$

所以

$$\eta = E(0) - E(j)$$

图中 AB 线段表明，当表示阳极电极电势的外加给定电位增加，电流密度 j 随之增大，是金属正常溶解的区间，称为活性溶解区。BC 线段即表明阳极已经开始钝化，此时，作为阳极的金属表面开始生成钝化膜，故其电流密度 j （溶解速度）随着阳极电极电势增大而减小，这一区间称为钝化过渡区。CD 线段表明金属处于钝化状态，此时金属表面生成了一层致密的钝化膜，在此区间电流密度稳定在很小的值，而且与阳极电极电势的变化无关，这一区间称为钝化稳定区。随后的 DE 线段，电流密度 j 又随阳极电极电势的增大而迅速增大，在此区间钝化了的金属又重新溶解，称为“超钝化现象”。这一区间称为超钝化区。对应于 B 点的电流密度

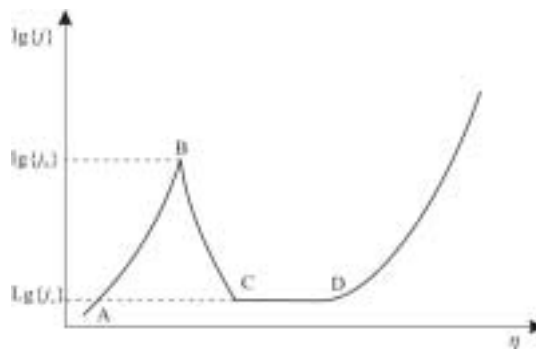


图 2-62 金属钝化曲线

j_b 称为致钝电流密度，对应的电位称为致钝电位。对应于 C 点的 j_c 称为维钝电流密度，CD 段所对应的电位称为维钝电位。

三 试剂与仪器

试剂： $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液、丙酮。

仪器：JH2X 型数字式恒电位仪，电解槽，饱和硫酸亚汞电极（参比电极），Pt 电极（辅助电极），直径 9mm 的 Ni 电极（研究电极）。

四 实验步骤

1. 将 Ni 电极表面用金相砂纸磨亮，随后用丙酮、去离子水洗净并测量其表面积。

2. 仔细阅读本实验 JH2X 型数字式恒电位仪使用说明（见第六章 7），掌握各旋钮、开关的作用。

3. 在电解池内倒入 50mL (约电解池容积的 1/2) $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液，按图 2-61 组装实验设备，公共端接研究电极。

4. 接通恒电位仪电源，将恒电位仪上开关 K6 置准备位（此时测量回路处于开路状态， $j = 0$ ），K4 置于恒电位，K3 置于 20mA，K5 置于电位选择，K2 置于参比位，打开恒电位仪电源开关，预热 15 分钟。此时显示屏上所显示的数据即为参比电极（饱和硫酸亚汞电极）与研究电极（Ni）的开路电位 $E(0)$ ($E(0) = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} - E_{\text{Ni}}(0)$)。待数据稳定后读下 $E(0)$ 值。（ $E(0)$ 为 0.6V 左右）

5. 用静态法调节给定电位；将 K6 置于准备位，K2 置于给定位，K5 置于电位选择，K4 置于恒电位，调节给定 1 (W1) 给定 2 (W2)，使显示屏的电位显示值等于 $E(0)$ ，然后将 K6 置于工作位，K5 置于电流选择，1 分钟后记下相应的电流值。（注：电流测量量程由 K3 调节，其量程由电流读数而定，以保证电流测量精度。）

6. 通过给定 1、给定 2 的调节使电位 $E(j)$ 值逐一减小 0.05V，1 分钟后记下 $E(j)$ 及与之对应的电流值，给定电位减至 -0.6 V 左右后再改为每次减少 0.1V，直到电位值为 -1.2V 止。

7. 实验完毕，调节给定电位至 0.6V，K6 置于准备位，K3 置于 20mA，K4 置于恒电流位，K5 置于电位选择后关闭电源，拆除三电极上的连接导线，洗净电解池。

五 数据处理

1. 记录实验条件并计算超电势 η 。

2. 计算电流密度 j ，列表并描绘钝化曲线。

3. 从钝化曲线上确定 Ni 在 H_2SO_4 溶液中维钝电位（以超电势 η 表示）范围和维钝电流密度值。

六 思考题

1. 金属钝化的基本原理是什么？
2. 测定极化曲线，为何需要三个电极？在恒电位仪中，电位与电流哪个是自变量？哪个是因变量？
3. 试说明实验所得金属钝化曲线各转折点的意义。
4. 是否可用恒电流法测量金属钝化曲线？

实验指导参考

一、教学要点

- 1、金属的阳极溶解过程和金属的电化学钝化现象。
- 2、金属钝化曲线各区域、致钝电位、电流和维钝电位、电流及其在金属防腐蚀研究中的应用。
- 3、恒电位仪的工作原理，稳态和准稳态钝化曲线。
- 4、影响钝化曲线测量的因素。

二、指导实验注意点

- 1、指导学生仔细阅读恒电位仪使用说明书，了解各开关所处的位置及其功能。
- 2、参比电极相对研究电极的开路电位在 $+0.60 \sim 0.68\text{V}$ 。若开路电位偏离该范围，则要重新处理 Ni 电极并仔细检查各连接导线是否接触良好并检查给定电位值是否位于 0.6V 左右。
- 3、由于恒电位仪电位表示值是参比电极相对研究电极的开路电位，在 $+0.60 \sim 0.68\text{V}$ ，故测量系统中 Ni 电极相对参比电极的平衡电极电位应在 $-0.60 \sim -0.68\text{V}$ 。阳极极化给定电位值向负值变化。
- 4、实验完毕应督促学生按实验步骤 7 做好结束工作。

三、数据处理示例

实验温度： 23 $E_{\text{开}} = 0.635\text{V}$ $S_{\text{Ni}} = 0.665\text{cm}^2$

- 1、本实验测定光亮镍电极在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的金属钝化曲线。

E / V	I / mA	η_a / V	$J / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\lg\{J / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}\}$
0.585	0.021	0.050	0.032	-1.495
0.535	0.168	0.100	0.253	-0.597
0.435	0.724	0.200	1.089	0.036
0.335	1.031	0.300	1.550	0.190
0.285	0.293	0.350	0.359	-0.444
0.235	0.042	0.400	0.063	-1.201
0.185	0.030	0.450	0.045	-1.347
0.135	0.023	0.500	0.035	-1.456
0.085	0.024	0.550	0.036	-1.444
0.035	0.024	0.600	0.036	-1.444
-0.015	0.024	0.650	0.036	-1.444
-0.065	0.024	0.700	0.036	-1.444
-0.115	0.024	0.750	0.036	-1.444
-0.165	0.024	0.800	0.036	-1.444
-0.215	0.024	0.850	0.036	-1.444
-0.265	0.025	0.900	0.038	-1.420
-0.316	0.026	0.950	0.039	-1.409
-0.365	0.027	1.000	0.041	-1.393
-0.415	0.029	1.050	0.044	-1.357
-0.465	0.031	1.100	0.047	-1.333
-0.565	0.065	1.200	0.098	-1.008
-0.665	0.120	1.300	0.180	-0.745
-0.765	0.533	1.400	0.795	-0.097
-0.865	1.291	1.500	1.937	0.287
-0.965	2.15	1.600	3.225	0.508
-1.065	3.73	1.700	5.60	0.613
-1.165	5.16	1.800	7.74	0.074
-1.215	7.19	1.900	10.79	1.033

2、以 $\eta = \psi - \psi_0$ 或 ψ 为纵坐标， $\lg J = \lg(I/S)$ 为横坐标，作 $\eta \sim \lg J$ ，
或 $\psi \sim \lg J$ 极化曲线（也可以 I 代替 i 作图）

3、极化曲线示意图

4、从示范数据所作图中可得到维钝电位范围为 CD 段, η 约是 0.446 ~ 1.100, 维钝电流密度约为 $0.036 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

四、思考题解答要点

1、参见实验原理。

2、研究电极与辅助电极组成电解池, 测定极化电流值; 研究电极与参比电极组成原电池, 测定极化过程中研究电极的电势变化值 (因为此原电池通过的电流极小, 故参比电极的电极电势变化极小, 测得的电势变化值即为研究电极的电势变化值)。

在恒电位仪中, 电位是自变量, 电流是因变量。

3、B 点为活性溶解区转化为钝化过渡区的转折点, 阳极开始钝化; C 点为由钝化过渡区转入钝化稳定区的转折点, 阳极进入维钝状态; D 点开始为超钝化现象, 随着电势的增加, 钝化的金属表面发生了另一种电化学反应 (O_2 的析出)。

4、由金属钝化曲线示意图可知, 若用恒电流法测量时, 同一电流对应着若干个电极电势值。测量过程中随着电流值的增加只能测得 AB 段, 而测不到 BCD 段。电流超过 B 点后电位产生突跃, 故得不到完整的曲线。

五、进一步讨论

1. 处于钝化状态的金属溶解速率是很小的。在金属的防腐蚀以及作为电镀的不溶性阳极时, 金属的钝化正是人们所需要的, 例如, 将待保护的金属作阳极, 先使其在致钝电流密度下表面处于钝化状态, 然后用很小的维钝电流密度使金属保持在钝化状态, 从而使其腐蚀速度大大降低, 达到保护金属的目的。但是, 在化学电源、电冶金和电镀中作为可溶性阳极时, 金属的钝化就非常有害。

2. 金属的钝化性能主要取决于金属本身的晶体结构。例如: 金属 Cr、Ni、Fe, 它们的易钝化顺序为 $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Fe}$, 为了增强铁的钝化能力, 在 Fe 中添加少量的 Cr 和 Ni、防锈能力就会大大提高, 因而得名为不锈钢。

3. 金属的钝化,除决定于金属本身性质以外,还与腐蚀介质的组成和实验条件有关。例如,在酸性溶液和中性溶液中金属一般较易钝化;卤素离子,尤其是 Cl^- 离子往往能大大延缓或防止钝化,甚至产生危害性极大的点蚀现象。但是有些氧化性阴离子,如 CrO_4^{2-} 的加入,则可促进金属的钝化,起到缓蚀作用。一般在低温下钝化较易形成;加强搅拌可阻碍钝化。

4. 测定极化曲线除了用恒电位法外,还有恒电流法(用恒电流仪)。其特点是在不同的电流密度下,测定对应的电极电位。但对金属钝化曲线,恒电流仪不能信任。因为从图 2-62 可知,在一个恒定的电流密度下,会出现多个对应的电极电位,因而得不到一条完整的钝化曲线。恒电流仪主要用于研究表面不发生变化和一些不受扩散控制的电化学过程。

5. 极化曲线测定除应用于金属防腐蚀外,在电镀中有重要应用。一般凡能增加阴极极化的因素,都可提高电镀层的致密性与光亮度。为此,通过测定不同条件的阴极极化曲线,可以选择理想的镀液组成、pH 值以及电镀温度等工艺条件。