

利用充电曲线数据计算钝态金属的腐蚀速度

张远声* 龚 敏

(四川轻化工学院化工系 自贡 643033)

摘要 对钝态金属腐蚀体系推导了不含近似处理的充电曲线方程式,提出了使用数值微分和线性回归求解体系电化学参数的计算机方法。

关键词 腐蚀速度,钝态金属,充电曲线,计算机应用

金属钝化以后腐蚀速度大大降低,这为发展耐蚀金属材料提供了广阔的途径。由于钝态金属腐蚀速度极低,用传统的失重法测量需要很长的曝露时间,而电化学测量方法尤其是线性极化技术则显示出很大的优越性。稳态极化方法虽然可以使用,但钝态金属的极化电阻很大,时间常数很长,不容易获得准确的稳态极化数据。60年代以来,有不少作者讨论了充电曲线(以及电位衰减曲线)分析技术的理论和在测量金属腐蚀方面的应用^[1~3]。充电曲线技术是一种暂态方法,对于时间常数大的钝态金属腐蚀体系显示出很大的优越性。

已经提出的充电曲线技术存在两个问题。首先,充电曲线方程式的导出前提是把极化电阻 R_p 看做线性元件,即极化范围应在“线性区”。线性区究竟多大?或者说,在测量充电曲线数据时,通入多大的极化电流才是适宜的?其次,使用充电曲线分析方法只能求出极化电阻,要得出金属的腐蚀速度还须知道 Tafel 斜率。

本文提出了一种新的处理方法。

1 不含近似处理的充电曲线方程式

在外加电流极化下,腐蚀金属电极的响应行为可用图1等效电路分析。图中, Z_f 为法拉第阻抗, C 为界面电容, R_s 为研究电极(WE)和参比电极(RE)之间的溶液欧姆电阻,对钝化腐蚀体系 R_s 一般可以忽略。

极化电流 i 分为两部分:

$$i = i_f + i_{nf}$$

法拉第电流 i_f 用于改变电极反应速度,其大小取决于极化动力学行为;非法拉第电流 i_{nf} 用于界面电容 C 充电, $i_{nf} = C(dE/dt)$ 。

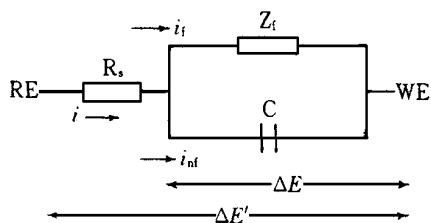


图1 腐蚀金属电极在外加电流极化下的等效电路

Fig. 1 Equivalent circuit of a metal/electrolyte interface during polarization of an applied current

本文 1998-12-16 收到, 1999-01-07 收到修改稿; 98 首届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文选登

* 通讯联系人

当腐蚀电极的极化很小(微极化区),图1中的法拉第阻抗 Z_f 可用极化电阻 R_p 代替,此时 $i_f = E/R_p$.这实际上是用线性式来表示腐蚀电极的动力学关系,即用线性极化电阻 $R_p = E/i_f$ 代替真正的极化电阻(R_p)真 $= (\frac{dE}{di})_{E=0}$.因此微极化区亦叫“线性区”.

恒电流极化时,在微极化区有

$$i = E/R_p + C(dE/dt)$$

积分得出微极化区的充电曲线方程式为

$$E = iR_p[1 - \exp(-1/CR_p)] \quad (1)$$

此种线性处理的误差取决于体系的动力学参数.对于钝态腐蚀体系,阳极反应Tafel斜率 a 形式上可取为无穷大;如取阴极反应Tafel斜率 $c = 52 \text{ mV}$ ($bc = 120 \text{ mV}$),当极化值 $E = 100 \text{ mV}$ 时,线性极化电阻的误差达到10%左右^[4].随 c 减小,误差增大.

由于事前并不知道腐蚀体系的电化学参数,在选取极化电流时就可能不恰当.太大使极化值 E 偏离线性区太多,太小也会使 E 读数误差增大.

如果不局限在线性区,钝态金属体系的动力学方程式应写成:

$$i_f = i_{\text{cor}}[1 - \exp(-E/c)] \quad (2)$$

式中 i_{cor} 为腐蚀电流密度, c 为阴极反应的Tafel斜率,通入恒定极化电流时有:

$$i = i_f + i_{\text{nf}} = i_{\text{cor}}[1 - \exp(-E/c)] + C(dE/dt) \quad (3)$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{i}{C} - \frac{i_{\text{cor}}}{C}[1 - \exp(-E/c)]$$

积分上式,初始条件 $t = 0, E = 0$.可得出准确的充电曲线方程式:

$$E = c \ln \left[\frac{i}{i - i_{\text{cor}}} \exp \left((i - i_{\text{cor}}) t / C c \right) - \frac{i_{\text{cor}}}{i - i_{\text{cor}}} \right] \quad (4)$$

实测的极化值 E 还包含 R_s 上的欧姆电压降.对于钝态金属体系,由于反应电阻比 R_s 大得多,可以不考虑 E 和 E 的差别.以后我们就将 E 作为实测的极化值.

设钝化腐蚀体系的参数为: $i_{\text{cor}} = 50 \text{ nA/cm}^2$, $c = 52 \text{ mV}$ ($bc = 120 \text{ mV}$), $C = 100 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$,可得真正的极化电阻(R_p)真 $= 1.04 \text{ M } \cdot \text{cm}^2$.图2画出了按式(1)和式(4)计算的充电曲线,可见当极化电流较小时,两条充电曲线基本相符,表明在“线性区”内用式(1)作为式(4)的近似是可行的.当极化电流较大时,两条充电曲线相差很大,用式(1)来描述充电曲线就不适宜了.

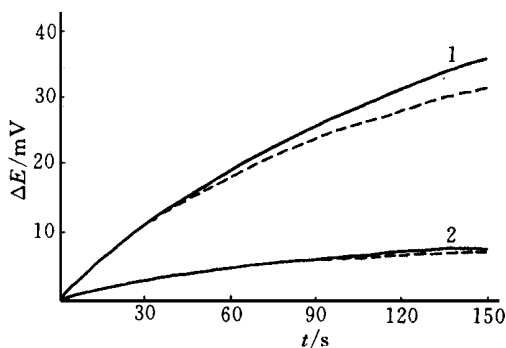


图2 钝态金属腐蚀体系的理论充电曲线

Fig. 2 Theoretical charge curves of a passive metal corrosion system

1) $i = 40 \text{ nA/cm}^2$ 2) $i = 10 \text{ nA/cm}^2$

full line: by equation(4)

dotted line: by equation(1)

2 由充电曲线数据求钝态金属腐蚀体系的电化学参数

式(4)虽可用迭代法求电化学参数 i_{cor} , C 和 ζ 的数值解,但由于方程式中既有对数函数又有指数函数,数学处理比较复杂.下面我们考虑另一种处理方法.

充电微分方程式(3)表示充电曲线的斜率 dE/dt 与极化值 E 的关系.用充电曲线数据可以计算数值微分,即式中的 dE/dt 可视为已知数,因此可以不必积分而直接求解.但式(3)是一个指数方程,不可能解析出参数 i_{cor} , C 和 ζ ,只能用数值解法.

本文使用多项式近似求解式(3).将指数函数表示为二阶(或三阶、四阶)多项式,可得线性方程:

$$y = A_0 + \sum_{i=1}^j A_i x_i \quad (5)$$

(j 取 2, 3, 4 对应于二元,三元,四元线性方程).上式中:

$$y = dE/dt, \quad x_1 = E, \quad x_2 = E^2, \quad x_3 = E^3, \quad x_4 = E^4 \quad (6)$$

方程中的系数与体系参数的关系为

$$A_0 = i/C, \quad A_1 = -i_{\text{cor}}/C\zeta, \quad A_2 = i_{\text{cor}}/2C\zeta^2 \quad (7)$$

通入极化电流 i , 测量 n 组充电曲线数据

$$t_k, E_k \quad k = 1, 2, \dots, n$$

用数值微分方法(比如三次样条插值^[6])求出在 t_k 的导数值 $(dE/dt)_{t_k}$,便可列出 n 个式(5)形式的线性方程.然后用最小二乘法求方程的系数 A_0, A_1, A_2 ,再由 A_0, A_1, A_2 解出体系的电化学参数 i_{cor}, C, ζ ,以及不含近似处理误差的极化电阻 R_p .

$$\begin{aligned} C &= i/A_0, & \zeta &= -A_1/2A_2 \\ i_{\text{cor}} &= -A_1 C, & R_p &= \zeta/i_{\text{cor}} = -A_0/iA_1 \end{aligned} \quad (8)$$

3 讨 论

1) 设定钝化金属腐蚀体系的参数如下: $i_{\text{cor}} = 50 \text{ nA/cm}^2$, $\zeta = 52 \text{ mV}$ ($\text{bc} = 120 \text{ mV}$), $C = 100 \mu\text{F/cm}^2$, 可得真正的极化电阻 $(R_p)_{\text{真}} = 1.04 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$.

通入极化电流 $i = 40 \text{ nA/cm}^2$ 进行恒电流极化,取时间间隔 $t = 5 \text{ s}$,用式(4)计算出充电曲线数据(图2).按照一般实验的测量精度将数据精确到小数点后两位(单位 mV),分别用式(1)和本文提出的方法处理,计算结果列于表1.如表可见由式(1)计算的误差很大.而本文的处理方法计算结果以三元线性方程误差最小(R_p 的误差小于 1%),四元线性方程的计算结果误差反而大一些,这可能是数据舍入误差造成的.

Calculation of Corrosion Rate of Passive Metals with Charge Curve Analysis Technique

Zhang Yuansheng* Gong Min

(Sichuan Inst. of Light industry and Chcm. Tech., Zigong 643033)

Abstract This work contains two parts: (1) A charge curve equation having no approximation for passivated metal corrosion systems is derived and compared with the routine charge curve equation, which is virtual only when the polarization is minim (linear range) (2) It is simpler to analyze charge curve data by from of charge differential equation than from charge curve equation. After the charge curve data are measured, the slope of charge curve is computed by numerical differentiation method, then the charge differential equation may be transformed to a set of linear equations using polynomial approximation. The electrochemical parameters of corrosion system would be calculated out from this set of linear equations using regression analysis. The advantage of this method is that there is no restriction of "linear range" and corrosion current density may be gained directly.

Key words Corrosion rate, Passive metal, Charge curve analysis, Computer program

References

- 1 Jons D A, Greene N D. Electrochemical measurement of low corrosion rates Corrocion, 1966, 22(7): 198
- 2 Aragon p J, Hullbert S F. Use of charge curve analysis technique for In Vivo determination of corrosion rates. Corrosion, 1974, 30(12): 432
- 3 宋诗蜚. 腐蚀电化学研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988: 126
- 4 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 1985: 196
- 5 徐 坚, 戴新民, 夏再筑. 腐蚀金属学及耐腐蚀金属材料. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1981: 254
- 6 清华大学, 北京大学《计算方法》编写组. 计算方法(上). 北京: 科学出版社, 1981: 45