

三镍电极氢传感器

余 刚 赵 亮 叶立元 郭小华

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘 要 研制了一种三镍电极氢传感器,测定钢铁中原子氢渗透速率的方法。研究了镀镍的工艺对原子氢氧化活性表面的背景电流影响。测定了镍作参比电极在氢氧化钾溶液中的电极电势,用镍作参比电极时原子氢氧化电势在 $-0.2\sim+0.3\text{V}(\text{vs Nie})$ 之间,用 RH-404 氢测定仪验证了传感器传感信号是可靠的。

关键词 氢传感器 镍电极 氢渗透

Hydrogen Sensor with Three Nickel Electrodes

Yu Gang, Zhao Liang, Ye Liyuan, Guo Xiaohua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract A sensor composed of three nickels has been developed to determine the permeation rate of atomic hydrogen. The effects of process of electrolytically deposited nickel on the active side of oxidizing atomic hydrogen on base current were investigated. The electrode potential was measured in KOH solutions. The range of atomic hydrogen oxidized potential vs nickel electrode was between $-0.2\sim+0.3\text{V}$. The reliability of output of the sensor signal was verified with RH-404 hydrogen tester.

Key words Hydrogen sensor, Nickel electrode, Hydrogen permeation

石油输送管线、锅炉酸洗过程由于腐蚀析氢,使得原子氢在没有形成氢分子之前就已经渗入钢铁的内部,使其内部原子氢的浓度不断增加。原子氢在钢的内部积累,使钢制设备的韧性下降,脆性增加产生氢损伤,并引发突发性恶性破坏事故,由此造成巨大的经济损失和严重的社会后果。工业上需要有一种智能型原子氢探测技术,来检测或监测钢铁结构中氢腐蚀的速率,钢铁中原子氢的含量,并显示设备内部由于氢的积集将要发生腐蚀破坏的危险性。

自从 1962 年电化学科学家 Devanathan 和 Stachurski^[1]提出了一种电化学方法来研究氢在金属中的渗透速率以后,人们不断开发许多适合于工程应用的原子氢电化学传感器^[2~4]。Yamakawa 等^[5]设计的氢传感器是采用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液为电解液,氧化汞电极为参比电极,在被测的金属构件表面镀镍,用恒电势仪控制 $0.15\text{V}(\text{vs Hg/HgO})$ 的氧化电势进行氢渗透监测。在监测氢之前,先要进行表面处理、镀镍和电解池的安装三个步骤。Hg/HgO 参比电极是有毒的物质,在工程上应用会对环境造成有害的影响。为此,笔者试图用无毒性的金属镍代替 Hg/HgO 参比电极,研制一种三镍电极氢传感器,既有利于环境保护,在工程上使用也更加方便。

1 传感器设计的原理

余 刚 男, 43 岁, 博士, 教授, 从事腐蚀电化学研究。E-mail: yuganghn@cs.hn.cn

2002-09-25 收稿, 2003-06-24 修回

Devanathan-Stachurski 发明测定金属中原子氢的扩散速率的电化学方法见图 1 所示^[1]。测量装置是由两个互不相通的电解池组成, 左端是充氢室, 电解充氢时试样的 C 面是阴极, 通电流 i_c 后, 在阴极(即 C 面)上发生反应: $H^+ + e^- \rightarrow H$, 产生原子氢, 它一部分复合成分子氢放出, 另一部分扩散进入试样内部。试样 A 端是另一电解池的阳极, 当加上阳极恒定电势后, 从 C 面扩散过来的氢原子在试样的 A 面被电离, 即 $H \rightarrow H^+ + e^-$, 从而产生阳极电流 i_a 。如果不存在表面反应 $H + H \rightarrow H_2 \uparrow$ (表

面镀铂或镀镍以及加上足够大的阳极电势就可抑制表面反应的进行), 则经过一定的时间后, 从 C 面产生的原子氢在到达 A 面后将全部被氧化, 即试样 A 面上的原子氢的浓度 $c_A = 0$ 。这时原子氢的氧化电流 i_a 达到最大值, 称为稳态电流密度, 用 $i_{\max} (A \cdot m^{-2})$ 表示。故达到稳态时, 根据 Fick 第一定律得:

$$i_{\max} = \frac{FDc_0}{L} \quad (1)$$

其中 D 是氢在钢种的扩散系数 ($m^2 \cdot s^{-1}$), L 是钢试样的厚度 (m), c_0 是试样充氢 C 面原子氢的浓度 ($mol \cdot m^{-3}$), 法拉第常数 $F = 96500 A \cdot s$ 。由式(1)可计算出 $c_0 (mol \cdot m^{-3})$:

$$c_0 = \frac{i_{\max} L}{DF} (mol \cdot m^{-3}) \quad (2)$$

质量分数浓度的计算则变换成下式:

$$c_0 = \frac{i_{\max} LM_G}{FDd} (mg \cdot g^{-1}) \quad (3)$$

式(3)中各物理量的单位分别是 $i_{\max} (\mu A \cdot cm^{-2})$; $L (cm)$; $D (cm^2 \cdot s^{-1})$; 钢的密度 $d (g \cdot cm^{-3})$; 氢原子的摩尔质量 $M_G = 1 g \cdot mol^{-1}$ 。

通过测量稳态时的渗氢电流密度 i_{\max} , 即可由式(2)或式(3)计算出钢中的原子氢的浓度。

氢传感器以 Devanathan-stachurski 测量装置的阳极室部分构成, 即研究电极为工件本身, 其表面需要进行集氢面镀镍或镀铂的处理, 以提供原子氢在其表面被氧化的催化活性, 同时降低非原子氢氧化化的背景电流, 抑制表面反应的发生, 提高传感器的灵敏度。电解液采用稀氢氧化钾溶液、参比电极选用无环境污染的金属镍, 辅助电极也使用耐碱性性能很高的金属镍。所设计氢传感器是由三个镍电极组成, 故称为三镍电极氢传感器。

2 参比电极的选择

参比电极^[6]是电化学测量的一个基准电极, 它必须具备在一定条件下相当稳定的电极电势, 其电势值不随时间而变, 温度系数小; 电极过程的交换电流密度高, 是不极化或难极化的电极体系; 耐介质腐蚀, 不污染介质; 结构坚固; 电极的制造、保养和使用方便。

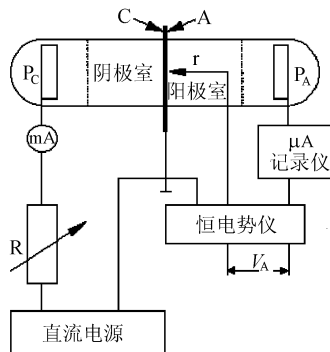


图 1 Devanathan-stachurski 氢渗透速率测量电路

Fig.1 The Devanathan-stachurski circuit of measuring hydrogen permeation rate

C-阴极室; A-阳极室; P_A, P_C -辅助电极; r -参比电极; R -可变电阻

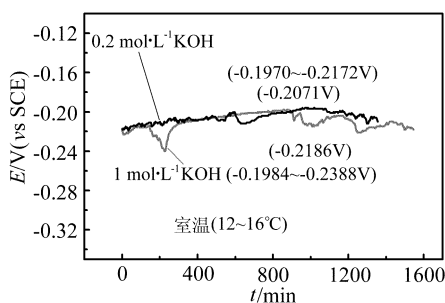


图 2 镍电极在氢氧化钾溶液中的电势变化

Fig.2 Potential change curves of nickel electrode in KOH solution

氢电极、甘汞电极、硫酸亚汞电极、氧化汞电极、氧化银电极等参比电极能满足上述条件，但在现场使用不方便。氢电极是标准电极，庞大的气体存贮装置使它使用不安全，携带不方便，不可能在现场中应用。氧化汞电极是在碱性介质中使用的电极，选用氧化汞电极作为参比电极适合于研究的体系。但由于氧化汞有毒，对环境不利，应避免使用。由于金属镍是一种在碱性溶液中非常稳定的材料，在传感器设计中若使用金属镍作参比电极，那么现场应用就十分方便。镍电极的电势是否稳定需要实验验证。

为了考察镍电极电势的变化规律，在恒定甘汞电极的温度下，试验镍电极在 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中随时间的变化情况，见图 2 所示。

由图 2 可知，镍电极在 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中的电势值在 $-0.1970 \sim -0.2172\text{ V (vs SCE)}$ 之间变化，其电势值约为 $-0.2071 \pm 0.0101\text{ V (vs SCE)}$ 范围内，最大波动幅度为 10.1 mV 左右。在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中的电势值变化在 $-0.1984 \sim -0.2388\text{ V (vs SCE)}$ 之间，其电势值基本稳定在 $-0.2186 \pm 0.0201\text{ V (vs SCE)}$ 的范围内，最大波动幅度为 20.2 mV 左右。因此，镍在 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中的电势值更稳定，波动的幅度很小。

镍在 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中相对于标氢电极的电势值可通过理论计算求得，即，

$$E_{\text{Ni}} - E_{\text{SCE}} = -0.2071\text{ V}, \text{ 而 } E_{\text{SCE}} = 0.2483\text{ V}$$

则

$$E_{\text{Ni}} = -0.2071\text{ V} + E_{\text{SCE}} = -0.2071\text{ V} + 0.2483\text{ V} = 0.0411\text{ V}$$

由于氢的氧化可以在一定的电势范围内进行，镍电极在 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液中有 10 mV 的电势波动，工程上使用时不受影响。因此，可以采用金属镍作为传感器中的参比电极。

3 集氢面镀镍工艺的研究

3.1 集氢面镀镍的作用

钢铁表面的 Fe_3O_4 氧化层对氢渗透有明显的阻碍作用，铁的氧化物对氢的吸附解离能力弱，在铁表面镀镍或镀钯后，可促进氢原子的离子化，镀镍层具有一定的催化作用。

在试样的表面采用镀镍和不镀镍两种方案进行氢渗透测量的实验结果见图 3 所示。图 3 的曲线表明经过集氢面镀镍的试样氢渗透速率(i_p)远大于不镀镍时的情形。

用动电势扫描的方法测量试样表面镀镍和不镀镍两种情形下在 KOH 溶液中的阳极极化曲线，见图 4 所示。图 4 的结果显示，08F 钢表面未镀镍时，其维钝电流密度达到 $9\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右；而对于经过镀镍处理的钢表面，其维钝电流密度可降至 $2\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下。因此，经镀镍表

面处理后，能降低金属本身的氧化而产生非原子氢氧化电流的影响。金属镍比铁或钢在碱性溶液中钝态保护特性更好，使安装传感器后的背景电流(i_b)减小，提高测量精度。所以，氢渗透测量时要经过集氢面镀镍的表面处理过程。

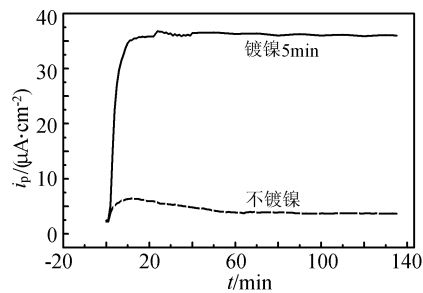


图 3 镀镍与不镀镍的氢渗透曲线比较

Fig.3 Comparison of permeation curves between plated nickel on steel and bare steel

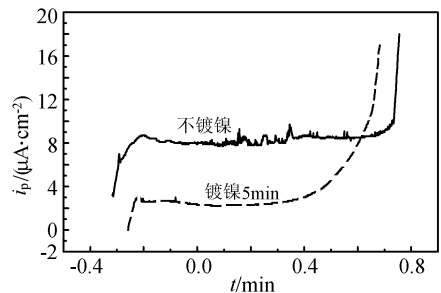


图 4 镀镍和未镀镍的 08F 钢的动电势阳极极化曲线

Fig.4 The anodic polarization Curves with dynamic potential scan on 08F steels with plated nickel layer and without plated nickel layer

3.2 集氢面镀镍工艺

在被测量的工件表面镀一层致密的金属纯镍，尽量使镀层杂质含量减少，降低杂质对原子氢渗透产生不利的影响。实验中选用瓦特型镍溶液进行电镀较为合适。

瓦特型镀镍液是使用硫酸镍、少量氯化镍和硼酸为基础的溶液，用这种溶液镀出的镍层结晶细，致密性高，韧性好，耐蚀性也比亮镍好。三种瓦斯镀镍溶液配方^[7]见表 1。电镀前，需要对试样进行打磨→水洗→除油→水洗→除锈→水洗等前处理过程。

按照表 1 的镀液配方，找出最佳的电镀电流密度和电镀时间。

表 1 瓦斯镀镍配方

Tab.1 Watts nickel bath components

三种镀镍液的组成/(g·L ⁻¹)	1	2	3
NiSO ₄ ·7H ₂ O	275	175	215
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45		
NaCl		9	11
H ₃ BO ₃	38	33	33
无水硫酸钠(Na ₂ SO ₄)		60	25
MgSO ₄			35
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	0.02	0.02	

配方 1 pH3~4，温度 50℃；配方 2 和 3 pH5~5.5，室温

在 08F 钢上用表 1 所示的三种不同镀液配方，采用不同的电流密度电镀镍 5min，然后，以 10mV·min⁻¹ 的扫描速率对各种镀层的表面进行动电势扫描，测定其阳极极化曲线(即 $i_b \sim E$ 曲线)。其实验结果见图 5~7。

图 5 表示在配方 1 下的镀层动电势扫描阳极极化曲线，由图 5 可知，试样的维钝区较宽，在不同的电流密度下所镀得试样镀层的钝态电流较为接近，电镀电流密度对镀层的结构影响不大。但电镀温度高(45~60℃)，不适用于现场传感器安装的电镀过程，且镀层的维钝电流都在 3μA·cm⁻² 以上。

图 6 是在配方 2 下的镀层动电势扫描阳极极化曲线，与配方 1 相比，配 2 溶液的酸性弱，pH

在 5 左右, 对钢的腐蚀减小, 电镀操作温度可降到室温。但镀层质量差, 所含的夹杂多, 维钝电流密度高, 镀层松散, 与工件的结合力差, 不能形成致密的催化镀层。

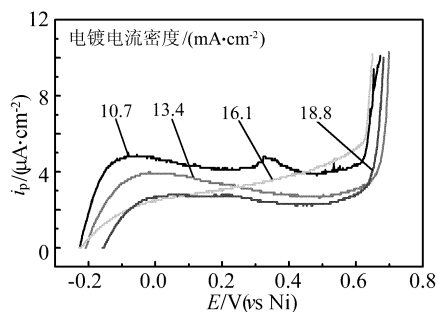


图 5 采用配方 1 的镀层的阳极极化曲线

Fig.5 Anodic polarization curves on the layer deposited in bath 1

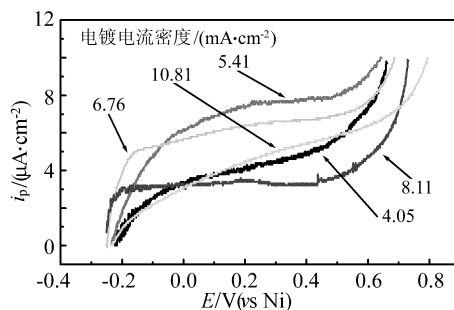


图 6 采用配方 2 的镀层的阳极极化曲线

Fig.6 Anodic polarization curves on the layer deposited in bath 2

图 7 为在配方 3 下的镀层动电势扫描阳极极化曲线, 电镀在室温下进行, 配方 3 中没有加十二烷基硫酸钠, 添加了硫酸镁。此配方下不同电镀电流密度得到镀层的维钝电流密度都在 $3\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下, 可获得良好的致密催化镀层, 当电镀电流密度控制在 $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时得到的镀层的维钝电流最低($<2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。配方 3 是最理想的氢渗透测量集氢面镀镍工艺配方。

综上所述, 选用配方 3 在 $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下进行电镀, 能得到维钝电流密度(i_b)最低、致密的集氢面镀镍层。

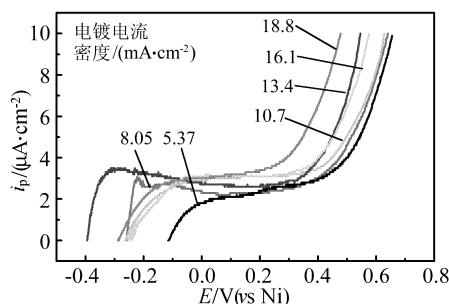


图 7 采用配方 3 的镀层的阳极极化曲线

Fig.7 Anodic polarization curves on the layer deposited in bath 3

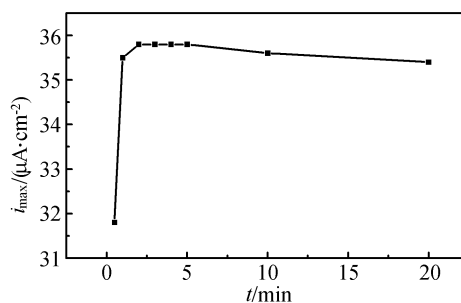


图 8 稳态氢渗透速率随电镀时间的变化曲线

Fig.8 The change curve of steady permeation with plating time

3.3 电镀时间对氢渗透测量的影响

选用配方 3, 用 $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度电镀出不同时间下的试样进行充氢, 充氢的试验条件为: 室温(16°C), 充氢电流密度 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 充氢溶液 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}+1\%\text{NaS}$ 。测得其稳态氢渗透电流($i_{\text{max}}\sim t$)曲线见图 8 所示。由图 8 可知, 当电镀时间超过 1min 后, 其稳态氢渗透电流密度不变。当电镀时间大于 10min 后, 稳态氢渗透电流密度略有降低, 其原因是电镀时间过长使镀镍层增厚, 增大了氢渗透的阻力。因此, 集氢面镀镍时间选定在 1~2min 之间为宜, 最长也不超过 10 min。

4 原子氢的最佳氧化电势

按照图 1 的实验装置, 用 0.4mm 厚的 08F 钢作充氢试样, 阳极室的钢表面用配方 3 集氢面

镀镍 2min, 用金属镍作参比电极和辅助电极, $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KOH}$ 为阳极室的电解液, $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH} + 1\% \text{Na}_2\text{S}$ 溶液为阴极室电解液, 在 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下电解充氢达到稳态氢渗透状态后, 进行动电势扫描, 扫描速率 $10\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测得氢渗透的电流密度随电势变化的关系如图 9 所示。

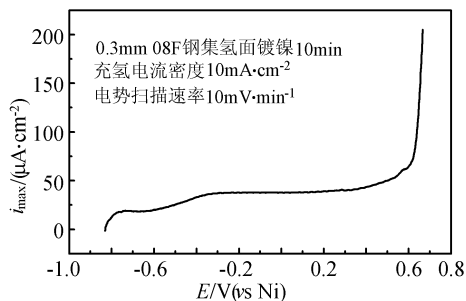


图 9 原子氢的氧化电流密度与氧化电势的关系曲线

Fig.9 The relative curve of oxidizing current density with oxidizing potential

从图 9 可以看出, 当施加的阳极氧化电势在 $-0.80 \sim -0.20\text{V}(\text{vs Ni})$ 时, 随电势的增加, 其氢的氧化电流密度增大, 在这一个电势范围内扩散过来的原子氢不能及时地被离子化。而电极电势在 $-0.20 \sim +0.30\text{V}(\text{vs Ni})$ 的范围内时, 氢渗透电流不随电势的变化而变化, 说明电极电势大于 -0.20V 后, 扩散到集氢面的原子氢可以及时地完全被离子化, 而集氢面镀镍层处于维钝状态, 镍不会被氧化。电势大于 $0.30\text{V}(\text{vs Ni})$ 后, 开始有金属镍溶解, 继续增大电势, 电势大于 $0.60\text{V}(\text{vs Ni})$ 后, 则极化电流急剧上升, 大量的金属镍溶解。

因此, 只要控制原子氢的氧化电势在 $-0.20 \sim +0.30\text{V}(\text{vs Ni})$ 的范围内, 就能将扩散到阳极氧化面的氢原子完全及时地氧化, 而镀镍层又不溶解。考虑电极电势可能波动的因素, 选用 $0.10\text{V}(\text{vs Ni})$ 的中间氧化电势值作为原子氢的最佳氧化电势。

5 传感器的结构

根据 Devanathan-Stachurski 渗氢速率的电化学测试原理, 再结合模拟渗氢实验的结果, 所设计的传感器结构的剖面图见图 10 所示。

本设计中, 传感器壳体为耐碱性能高, 绝缘性能好的聚四氟乙烯塑料制成, 其上设有注液孔和排气孔。排气孔的作用是及时排出电极反应过程中产生的氢气。参比电极和辅助电极均为镍, 研究电极(工件表面镀镍)与传感器内部的参比电极和辅助电极构成三镍电极体系。

另外, 为传感器的安装设计了专门的固定架和面积控制装置。

在上述氢传感器中, 电极反应为:

工件的镀镍层(阳极): $\text{H} = \text{H}^+ + \text{e}^-$

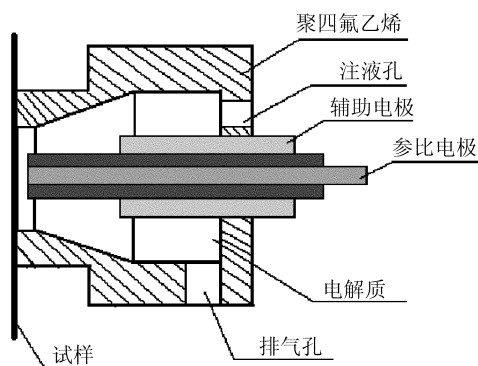
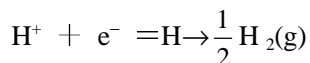


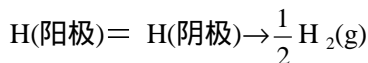
图 10 传感器的结构

Fig.10 The profile diagram of the sensor

镍筒(阴极):



电池反应为:



从钢铁内部扩散过来的原子氢,在集氢面镀镍层的阳极被氧化成 H^+ , H^+ 转移到阴极再被还原成氢原子并复合形成氢气,析出的氢气从传感器的排气口逸出。其原子氢被氧化的电流大小就是原子氢渗透速率的量度,由式(2)或式(3)计算钢中原子氢的浓度。

6 传感器的信号正确性检验

用研制的传感器检测 A_3 钢腐蚀充氢的氢含量。实验条件: A_3 钢片厚度为 0.15cm, 密度为 $7.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 30°C (303.15 K), 用 15% 盐酸进行腐蚀充氢。在该温度下氢在 A_3 钢中的扩散系数为 $1.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验检测到稳态氢渗透电流密度为 $21.3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

通过式(3)可计算出在试样充氢端原子氢浓度:

$$c_0 = \frac{i_{\max} L M_{\text{G}}}{F D d} = 3.35 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

将用盐酸充氢的试样用 RH-404 定氢仪检测到的氢含量为 $3.65 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。两种方法检测到的氢浓度非常接近,说明研制的传感器得到的结果是正确的。

7 传感器的重现性

影响实验结果重现性的因素很多,如试样表面的状态,钢样内部结构的状况,充氢的实验条件,传感器本身的重现性等因素都对实验结果有影响。实验严格控制充氢的实验条件(49°C , 充氢液为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 $1\% \text{ Na}_2\text{S}$, 试样厚度为 2.16 mm 16MnR 钢样,充氢电流密度为 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)后,用研制的三镍氢传感器测得的氢渗透电流密度(i_p)随时间(t)的变化曲线见图 11 所示。其稳定氢渗透电流(i_{\max})有 $2 \mu\text{A}$ 的很小差异,这种差异是由于钢结构内部的微观组织不同引起的氢在钢种的扩散差异所造成的,而非传感器本身重现性差异。

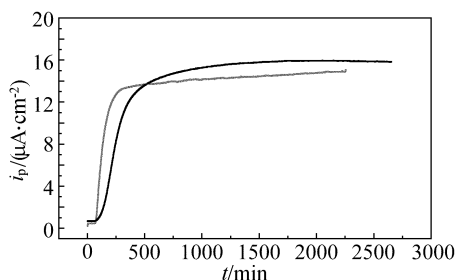


图 11 用研制的传感器测得两次同实验条件下的渗氢曲线

Fig.11 Permeation curves at the same condition of two experiments by developed sensor

8 结论

(1) 试样集氢面镀镍工艺采用 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $215 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; NaCl $11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; H_3BO_3 $33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; Na_2SO_4 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; MgSO_4 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH5~5.5 的电镀液。室温电镀,电流密度控制在 $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,电镀 1~2 min,即可获得催化活性高、表面致密的集氢面镀镍层。

(2) 金属镍作参比电极, 电极电势值在室温的范围内波动小, 能够满足工程测量的要求, 适合于现场使用, 且无环境污染。

(3) 在氢的渗透测量中, 通过电势扫描发现, 当电极电势值超过 -0.2 V(vs Ni) 时, 氢能被完全氧化, 当电势超过 0.3 V(vs Ni) 后, 集氢面镀镍层中的金属镍开始电解氧化。因此, 原子氢被氧化的电势只能控制在 $-0.2\sim 0.3\text{ V(vs Ni)}$ 之间, 取 0.1 V(vs Ni) 的电势值作为氢渗透测量中原子氢的最佳氧化电势。

(4) 设计的三镍电化学传感器(被测的工件表面镀镍, 用金属镍作参比和辅助电极), 可以测定出氢达到稳态扩散的渗氢速率(i_{\max}), 并应用式(3)计算金属中氢原子的浓度。验证实验表明研制的传感器检测的结果与 RH-404 定氢仪检测的结果接近, 说明研制的传感器的传感信号是可信的。

参考文献

- [1] M A V Devanathan, Z Stachurski. Proc. Roy. Soc., 1962, A 290: 99~102.
- [2] G Yu, X Y Zhang, Y L Du. Corrosion, 2001, 57 (1): 71~77.
- [3] M Elboujdaini, V S Sastri, R W Revie. Corrosion, 1994, 50(8): 636~640.
- [4] D R Morris and L Wan. Corrosion, 1995, 51(4):301~311
- [5] K Yamakawa, H Tsubakino, S Yoshizawa. ASTM STP, 908, 1986: 221~236.
- [6] 刘永辉. 电化学测试技术. 北京:北京航空学院出版社, 1987: 259~261.
- [7] 曾华梁, 吴仲达 等. 电镀工艺手册. 北京:机械工业出版社, 1997: 189.