

КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПРАКТИКУМ
ПО ПРИКЛАДНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИИ

Калининград
2000

УДК 541.13
ББК 54.57
П539

Рецензент:

доц. кафедры химии КГТУ, канд. хим. наук И.В. Гимбицкая

Автор-составитель:

доц. кафедры физической и коллоидной химии,
канд. хим. наук В.П. Полюдова.

Ответственный редактор:

заслуженный деятель науки России, проф. д-р хим. наук
С.М. Белоглазов

Печатается по решению редакционно-издательского Совета Калининградского государственного университета.

П539 Практикум по прикладной электрохимии / Калинингр. ун-т; Авт.-
сост. В.П. Полюдова. – Калининград, 2000. – 45 с.
ISBN 5-88874-167-1.

В пособии рассмотрены теоретические вопросы по темам работ, выполняемых в практикуме по прикладной электрохимии; методики электрохимических исследований, описание хода лабораторных работ, получаемые в результате измерений параметры, их обработка и оформление в виде таблиц и графиков; приводится список рекомендуемой литературы.

Предназначен для студентов химического факультета, специализирующихся на кафедре физической и коллоидной химии университета.

УДК 541.13
ББК 54.57

ISBN 5-88874-167-1

© Калининградский государственный
университет, 2000

**ПРАКТИКУМ
ПО ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**

**Автор-составитель
Валентина Павловна Полюдова**

Лицензия № 020345 от 14.01.1997 г.
Редактор Л.Г. Ванцева.
Корректор Л.Г. Владимирова.
Оригинал-макет подготовлен Л.М. Ляховец.

Подписано к печати 18.04.2000 г. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Гарнитура “Таймс”. Бумага для множительных аппаратов. Ризограф.
Усл. печ. л. 2,8. Уч.-изд. л. 2,2. Тираж 100 экз. Заказ .

Калининградский государственный университет,
236041, Калининград, ул. А. Невского, 14

ВВЕДЕНИЕ

Цель лабораторного практикума по прикладной электрохимии, выполняемого студентами, специализирующимися на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета университета, состоит в ознакомлении с основными направлениями практического использования электрохимии для защиты металлов от коррозии, а также в иллюстрации одновременно читаемого спецкурса «Коррозия и защита металлов» (после предшествующих спецкурсов «Теоретическая электрохимия», «Кинетика электродных процессов», «Ошибки измерений и обработка результатов», «Методы математического планирования эксперимента» и «Химическая литература и работа с ней»).

Настоящее руководство к лабораторным работам по прикладной электрохимии и коррозии и защите металлов составлено на основе многолетнего опыта преподавания этого курса в Калининградском государственном университете. При подборе работ автор стремился к тому, чтобы за время, отведенное на одно занятие, дать возможность студенту ознакомиться с вполне конкретным электрохимическим процессом или явлением, освоить общепринятую методику, а также приборы и устройства, используемые для ее реализации, провести необходимые измерения и обработать их результаты.

В зависимости от учебного графика, а также для придания работе исследовательского характера преподаватель может изменять по своему усмотрению составы электролитов, режимы электролиза и количество выполняемых измерений.

ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Получение хороших результатов возможно лишь при сознательном выполнении работы и качественном отражении ее в лабораторном журнале, который ведет каждый экспериментатор.

При выполнении лабораторной работы рекомендуется одновременно делать записи по окончании того или иного ее этапа, используя для этого интервалы между наблюдениями.

Отчет о работе составляют по следующей схеме.

1. Название работы.

2. Краткое теоретическое введение.
3. Методика работы (схема установки и порядок проведения эксперимента).
4. Результаты измерений в табличной форме и их обработка (в виде таблиц, графиков).
5. Выводы, вытекающие из работы.

Писать отчеты следует аккуратно и сразу «начисто». Теоретическое введение, в котором формулируется и цель данной работы, должно быть изложено ясно и кратко. Схему установки нужно вычерчивать так, чтобы она была наглядна и понятна.

При выполнении экспериментальной части можно подробно не описывать все проводимые операции, а привести их краткую схему.

Результаты испытаний следует записывать в заранее составленную таблицу. При записи различных величин необходимо указывать их размерность. Все замечания, дополнения и наблюдения по ходу опыта следует обязательно отмечать в графе таблицы «Примечание». Результаты измерений, как правило, подлежат дополнительной обработке - аналитической и графической: пересчет потенциалов на водородную шкалу, расчет массового показателя коррозии и пр. При расчетах приводят вначале формулу с подстановкой в нее соответствующих опытных величин, остальные аналогичные расчеты ведут, отражая в таблице только конечные результаты, всегда соблюдая размерности.

Каждый результат измерения неизбежно сопряжен с большей или меньшей ошибкой. Если, кроме того, конечный результат получился при вычислениях по формуле, в которую входит несколько измеренных различными приборами значений, то ошибки всех отдельных измерений отражаются на конечном результате. Умение правильно оценить ошибку измерений необходимо для экспериментатора, так как избавляет его от вычисления лишнего количества значащих цифр конечного значения. Точность вычислений должна соответствовать точности измерений.

Одной из причин ошибок является ограниченная точность приборов (чувствительность). При производстве измерений к этим ошибкам добавляются ошибки, вызываемые другими причинами: систематические и случайные.

В курсе лекций «Обработка результатов измерений» (4-й семестр) рассмотрены все виды ошибок (погрешностей), а в «Практикуме по теоретической электрохимии» А.А. Мяминой (Калинингр. ун-т, 1999) на с. 8-11 приведены способы расчетов различных погрешностей.

Список рекомендуемой литературы приведен в конце настоящего практикума.

РАБОТА № 1

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПЛОЩАДЕЙ АНОДНОЙ И КАТОДНОЙ ЗОН ПОВЕРХНОСТИ КОРРОДИРУЮЩЕГО МЕТАЛЛА И РАСЧЕТ МАКСИМАЛЬНОГО ТОКА КОРРОЗИОННОГО ЭЛЕМЕНТА

Цель работы: определить максимальный коррозионный ток в зависимости от соотношения площадей электродов и рассчитать теоретическое значение максимального тока коррозионного элемента.

Общие сведения

Определение влияния на силу тока коррозионного элемента соотношения площадей анодной и катодной зон представляет простой и удобный в экспериментальном отношении способ проверки электрохимического механизма коррозии металлов в растворах электролитов. Характер такого влияния может быть выражен количественно исходя из основных положений кинетики электрохимических процессов, протекающих на аноде и катоде коррозионного элемента при его работе. Необходимо, однако, сделать допущения относительно конкретных условий работы коррозионного элемента. Если, в частности, полностью исключить диффузионные ограничения, то для металлов с небольшим током обмена по собственным ионам общее условие стационарности определяется формулой (1), в которую входят величины анодной зоны поверхности S_a и катодной зоны поверхности S_k :

$$K_1 S_a \exp\left(\frac{\alpha Z F E_{cm}}{RT}\right) = K_2 S_k [H^+] \exp\left(-\frac{\beta Z F E_{cm}}{RT}\right). \quad (1)$$

После логарифмирования и решения (1) относительно E_{cm} получаем:

$$E_{cm} = \frac{RT}{(\alpha_1 Z + \beta_2) F} \ln \frac{K_2 S_k}{K_1 S_a} [H^+]. \quad (2)$$

Учитывая, что $b = \frac{2,3RT}{\alpha Z F}$, перепишем уравнение (2) в виде:

$$E_{cm} = \frac{b_a b_k}{b_a + b_k} \lg \frac{K_2 S_k}{K_1 S_a} [H^+], \quad (3)$$

тогда $\ln i_{корр} = \ln i_{корр} + \frac{b_k}{b_a + b_k} \ln S_a + \frac{b_a}{b_a + b_k} \ln S_k$,

$$\text{где } b_a = \frac{2,3RT}{\alpha ZF}; b_k = \frac{2,3RT}{\beta ZF}.$$

Величины b_a , b_k объединяют все постоянные, включая и концентрацию ионов водорода в растворе (принимается, что процесс коррозии протекает с выделением водорода за счет катодной реакции разряда водородных ионов). Заменяя S_a на θ и S_k на $(1-\theta)$, т.к. по условию $S_a + S_k = 1$, получим окончательную формулу, выражающую зависимость силы тока от соотношения анодной и катодной зон поверхности, в следующем виде:

$$\ln i = \text{const} + \frac{b_k}{b_a + b_k} \ln \theta + \frac{b_a}{b_a + b_k} \ln(1 - \theta). \quad (4)$$

В выражении (4) единственной переменной является величина θ . Поэтому для нахождения максимального значения коррозионного тока как функции θ следует найти производную $d \ln i / d\theta$, приравнять её к нулю и определить i_{\max} .

Условие максимума тока выражается уравнением:

$$i_{\max} = \frac{b_a}{b_a + b_k}. \quad (5)$$

Согласно выражению (5), сила тока коррозионного элемента, работающего без диффузионных ограничений, достигает наибольшей величины, когда доля анодной зоны равна отношению коэффициента наклона Тафелевской прямой для катодного процесса к сумме коэффициентов наклона этих прямых для анодного и катодного процессов. При этом совершенно безразлично, идет ли речь об электрохимической коррозии одного и того же металла в различных растворах, или же взята модель коррозионного элемента из двух разнородных металлов в одном растворе. Соответственно этому ход выполнения практической работы можно строить по-разному.

Методика выполнения работы

Подобрать не менее 9 пар медных и стальных электродов в виде пластинок с разными соотношениями площадей с таким условием, что бы сумма площадей была постоянной величиной. Все электроды необходимо зачистить наждачной бумагой, обезжирить, промыть в проточной воде, сполоснуть дистиллированной водой, просушить. К электродам прикрепляют проводники (очень тщательно, т.к. необходим хороший контакт) и подсоединяют к миллиамперметру (рис. 1).

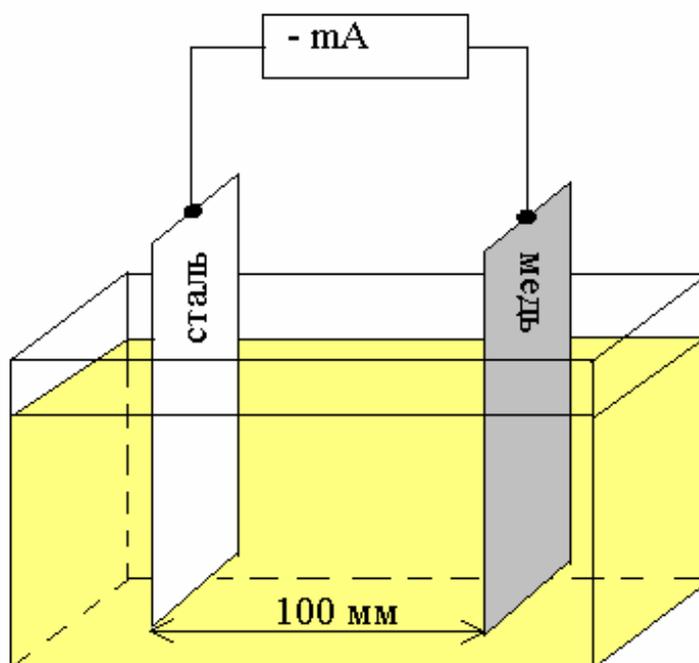


Рис. 1. Ячейка для определения коррозионного тока гальванического элемента

В электролитическую ячейку наливают 3%-ный раствор NaCl. Устанавливают подготовленную пару электродов параллельно друг другу на расстоянии 10 см и записывают установившийся со временем (5...10 мин) ток.

На основе полученных результатов строят график зависимости силы тока (ось ординат) от площади поверхности анодной зоны. Из хода кривых на графике определяют максимальный ток коррозионного элемента. По формуле (5) рассчитывают теоретическое значение максимального коррозионного тока. Из полученных результатов делают вывод.

РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРОЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: определить кроющую способность электролитов цинкования разного состава (табл. 1). Ознакомиться с факторами, влияющими на кроющую способность, и способами определения кроющей способности электролитов. Выяснить связь и различие в терминах «кроющая способность» и «рассеивающая способность» электролитов.

Общие сведения

В процессе электроосаждения металлов на изделие осадок наносимого металла распределяется на его поверхности неравномерно по толщине, если изделие имеет глубокий рельеф, и иногда в глубоких отверстиях покрытие не осаждается совсем.

Рассеивающая и кроющая способности взаимосвязаны и зависят от следующих факторов: поляризации катода, электропроводности электролита, режима электролиза, а также от геометрических факторов, определяющих рельеф поверхности.

Свойство электролита давать при катодном выделении металла равномерный по толщине осадок зависит от рассеивающей способности этого электролита, а свойство покрывать имеющиеся на катоде углубления - от его кроющей способности.

Эти две характеристики имеют большое практическое значение при защите деталей от коррозии электролитическими покрытиями потому, что продолжительность службы изделия определяется наличием равномерного по толщине защитного покрытия на всех участках данного изделия.

Кроющую способность электролита определяют следующими методами: методом углового катода, при помощи ячеек Холла и Пена.

Методика выполнения работы

Приготовить электролиты цинкования, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав электролитов цинкования и режим электролиза

Состав и параметры электролита	Содержание, г/л	
	электролит №1	электролит №2
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	200	100
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	30	-
Декстрин (столярный клей)	10 (2,0)	-
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	60	-
NH ₄ Cl	-	200
CH ₃ COONa	-	25
Желатин	-	1,0
pH	3,5...4,5	5,8...6,2
Температура	комнатная	комнатная
D _к , А/дм ²	1,5	1,5

Кроющая способность электролита является производственной характеристикой и определяется при помощи плоского катода, изогнутого под прямым углом. Необходимо измерить площадь катода (той его части, которая будет находиться в электролите) и по заданной плотности тока на катоде ($D_k = 1,5 \text{ A/дм}^2$) рассчитать силу тока, необходимую для электроосаждения цинка ($I = D_k \cdot S_k$).

Угловой катод зачищают наждачной бумагой, обезжиривают венской известью, промывают проточной, споласкивают дистиллированной водой и помещают в электролит. Анодом служит цинковая пластинка, тщательно промытая с помощью щетки.

Собирают схему (рис. 2) для проведения электролиза, после проверки преподавателем подают небольшое напряжение на ячейку и только потом заливают электролит в электролизер (недопустимо нахождение электродов в электролите не под током), затем устанавливают необходимое значение силы тока и поддерживают его постоянным в течение всего эксперимента, контролируя при помощи амперметра.

Электроосаждение цинка проводят в течение 40 мин, после чего выпрямитель В (рис. 2) отключают, извлекают из электролизера электроды. На изогнутом катоде со стороны, обращенной к аноду при электролизе, определяют площадь оцинкованной поверхности катода, а также площадь поверхности катода без покрытия.

Отношение площади оцинкованной поверхности в см^2 (S_n) ко всей покрываемой цинком поверхности (S_k), выраженное в процентах, дает кроющую способность электролита (K_c):

$$K_c = \frac{S_n}{S_k} \cdot 100\% . \quad (6)$$

Затем проводят электролиз из

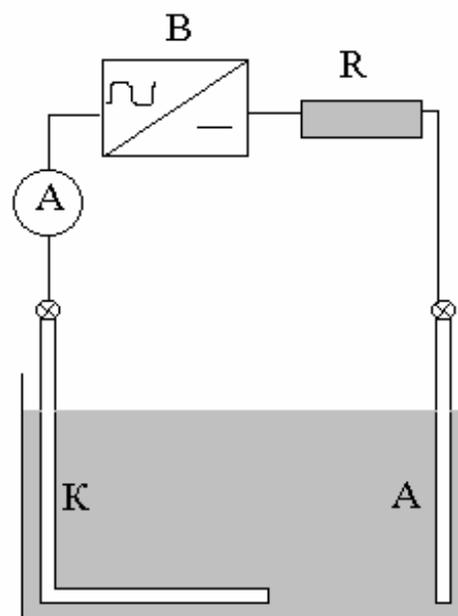


Рис. 2. Схема установки для определения кроющей способности электролитов

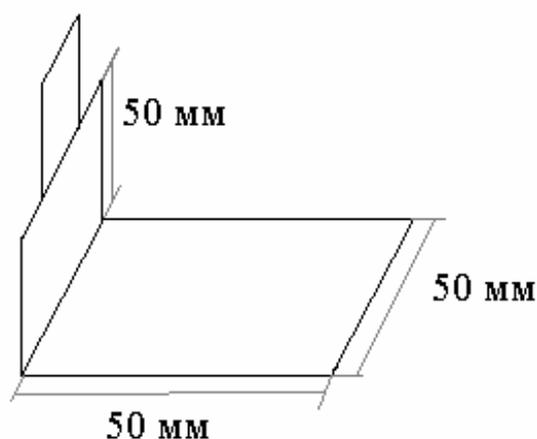


Рис. 3. Угловой катод

электролита №2, предварительно удалив цинковое покрытие с углового катода (рис. 3) - сначала в травильном растворе (основную массу цинка), затем зачисткой оставшегося цинка наждачной бумагой, - промывают водопроводной водой, споласкивают дистиллированной, помещают угловой катод в электролизер, вливают электролит №2 (такой же объем, в каком брали электролит №1) и задают необходимый ток.

Электролиты выливают обратно в соответствующие склянки. Описывают внешний вид осадка, графически отображают кроющую способность электролитов (как на рис. 4).

Преподавателем могут быть изменены режимы электролиза. Отчет о работе включает в себя схему установки, состав изучаемых электролитов, режим осаждения, графическое изображение кроющей способности электролитов. Необходимо назвать электролиты, исходя из их состава. По результатам проведенной работы сделать выводы.

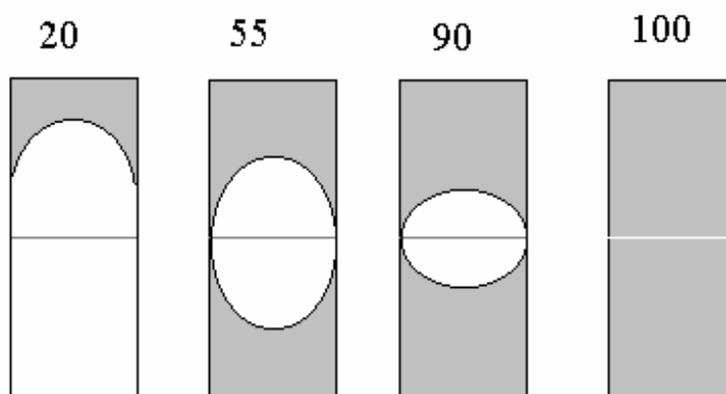


Рис. 4. Графическое изображение кроющей способности электролитов

РАБОТА № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: определить рассеивающую способность электролитов цинкования, указанных в табл. 2.

Общие сведения

Качество и свойства электрохимических покрытий определяются не только структурой, но и равномерностью распределения металла по толщине слоя на поверхности покрываемых изделий. Согласно закону Фара-

дея, толщина d электрохимических покрытий зависит от плотности тока i , продолжительности τ электролиза и, с учетом выхода по току $ВТ$ металла и его электрохимического эквивалента g , может быть вычислена по формуле:

$$d = i \tau g ВТ / \gamma, \quad (7)$$

где γ - плотность осаждаемого металла.

Расчет по формуле (7) дает лишь среднюю толщину покрытия. На практике ток распределяется по поверхности электрода неравномерно, поэтому фактическая плотность тока и толщина покрытия на различных участках катода различны: на одних - больше среднего значения, на других - меньше. Это может отрицательно сказаться на защитных способностях покрытия, поскольку на отдельных участках его толщина может быть меньше минимально допустимой.

Распределение тока и металла по поверхности катода зависит: от геометрических факторов - размера и формы электродов и ванны; расположения электродов относительно друг друга и стенок ванны; от электрохимических факторов - электропроводимости электролита и характера изменения катодной поляризации и выхода по току металла с изменением плотности тока.

Различают *первичное* и *вторичное распределение тока*. Первичное зависит только от соотношения геометрических параметров электролитической ванны. Оно наблюдается при отсутствии зависимости катодной поляризации от плотности тока и одинаково для геометрически подобных систем любого масштаба. Вторичное, или действительное, распределение тока отклоняется от первичного, как правило, в сторону большей равномерности. Оно зависит от поляризуемости катода dE/di , удельной электропроводимости раствора κ и геометрических размеров системы.

Способность электролита изменять первичное распределение тока называют *рассеивающей способностью РС электролита*. Обычно этот термин употребляют и для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложного профиля. Поэтому принято различать соответственно *рассеивающую способность по току* ($РС_T$) и *рассеивающую способность по металлу* ($РС_M$).

Методика проведения работы

Работа проводится поочередно с электролитами №1 и 2, состав которых приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав электролитов цинкования

Состав и параметры электролита	Содержание, г/л	
	электролит №1	электролит №2
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	200	100
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O	30	-
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	60	-
Декстрин (столярный клей)	10 (1,5)	-
NH ₄ Cl	-	200
CH ₃ COONa	-	25
Желатин	-	1,0
Температура	комнатная	комнатная
Д _к , А/дм ²	1,5	1,5

Установка для проведения опыта собирается по схеме, представленной на рис. 5.

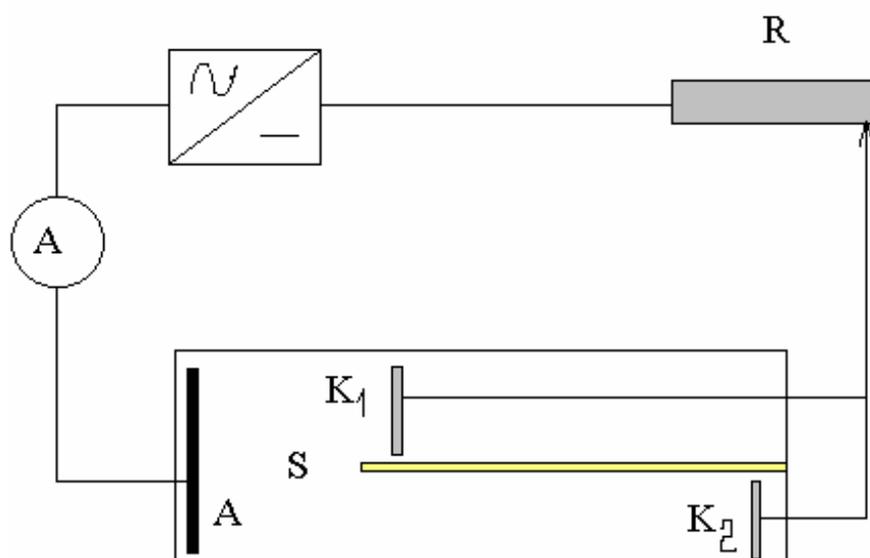


Рис. 5. Схема установки для определения рассеивающей способности

Подготовку электродов-катодов перед цинкованием проводят следующим образом: определяют ширину и длину электрода, рассчитывают площадь катодов с одной стороны. Затем зачищают электрод наждачной бумагой, обезжиривают венской известью, промывают в проточной воде, споласкивают дистиллированной, просушивают в термошкафу и взвешивают на аналитических весах. Подготовка электрода считается хорошей, если после обезжиривания вода равномерно, не задерживаясь, стекает с поверх-

ности электрода. Подготовка электродов имеет большое значение для получения качественного осадка.

Ванночку-электролизер промывают водой под краном, споласкивают дистиллированной водой. Катоды помещают в пазы, имеющиеся в продольных стенках сосуда S. В этом случае расстояние от анода до одного из катодов в два раза больше, чем до другого катода. Катоды присоединяют проводниками через амперметр к отрицательному полюсу источника тока, а анод - к положительному полюсу. После проверки преподавателем схемы и расчета силы тока включают выпрямитель, подают небольшое напряжение и после этого наливают электролит №1 (недопустимо нахождение электродов в электролитах без тока). Подают на ячейку необходимый ток с помощью реостата R и поддерживают его постоянным в течение одного часа.

По окончании опыта выключают ток и катоды, вынув из ванны, тщательно промывают водой под краном, влагу удаляют фильтровальной бумагой, катоды высушивают в сушильном шкафу и после охлаждения взвешивают на аналитических весах.

Далее то же проделывают со вторым электролитом, предварительно удалив цинковое покрытие с катодов (в травильном растворе).

По массе выделившегося цинка на ближнем катоде (m_{δ}) и дальнем катоде (m_{∂}) рассчитывают рассеивающую способность (T) электролитов цинкования по следующей формуле:

$$T = \frac{K - \frac{m_{\delta}}{m_{\partial}}}{K + \frac{m_{\delta}}{m_{\partial}} - 2} 100\%, \quad (8)$$

где K - отношение расстояний дальнего катода (l_{∂}) к ближнему катоду

$$(l_{\delta}): K = \frac{l_{\partial}}{l_{\delta}},$$

l_{δ} - расстояние от анода до ближнего катода;

l_{∂} - расстояние от анода до дальнего катода.

Отчет по работе включает схему установки, состав изучаемых электролитов, режим электролиза, расчет тока для него. Необходимо назвать электролиты исходя из их состава. По полученным результатам сделать обоснованные выводы. Перечислить другие известные методы определения рассеивающей способности электролитов.

РАБОТА № 4

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА КАЧЕСТВО НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Цель работы: изучить влияние блескообразующих и выравнивающих добавок на качество никелевых покрытий.

Общие сведения

Никель является электроотрицательным металлом (стандартный электродный потенциал $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25V$), но благодаря склонности к пассивированию он часто приобретает более положительный потенциал и достаточную стойкость к действию атмосферы, щелочей, некоторых кислот. В гальванической паре с железом никель является катодом и, следовательно, надежно защищает сталь от коррозии только при отсутствии пор в покрытии.

Для никелирования применяют сульфатно-хлоридные, сульфаматные, борфторидные, хлоридные электролиты. Наибольшее распространение получили сульфатно-хлоридные электролиты.

Электроосаждение никеля сопровождается значительной катодной и анодной поляризацией. Катодный и анодный процессы очень чувствительны к концентрации ионов водорода, которая должна соответствовать $pH = 2,8...5,8$. На катоде одновременно с никелем всегда выделяется водород. С уменьшением значения pH в объеме раствора (pH_0) выход по току никеля падает, при повышенных его значениях $ВТ_{Ni} = 95...96\%$. Из-за диффузионных ограничений по ионам гидроксония значение pH в прикатодном слое (pH_s) выше, чем pH_0 , и может достигать таких значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля. Последние включаются в катодный осадок и ухудшают его качество. Для поддержания постоянства pH и предотвращения образования гидроксида никеля в прикатодном слое в электролит никелирования вводят добавки, сообщающие ему буферные свойства, например борную кислоту. Более эффективными буферными добавками являются некоторые насыщенные дикарбоновые кислоты, такие, как янтарная кислота $(CH_2)_2(COOH)_2$ или ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

Для никелирования при повышенных катодных плотностях тока применяют электролиты (содержащие эффективные буферные добавки) с низким значением pH_0 (2,0...3,5) при повышенной температуре (50...60°C) и постоянном перемешивании.

Для увеличения электропроводимости электролитов никелирования вводят соли щелочных металлов, но при высоких D_k они могут быть причиной ухудшения качества никелевого осадка из-за увеличения подщелачивания прикатодного слоя. Выход по току никеля, кроме кислотности электролита, зависит от природы буферной добавки и температуры - он возрастает с ее повышением.

Особенность анодного процесса - легкая пассивируемость никелевых анодов. Её можно устранить, повышая концентрацию ионов водорода в растворе. Однако это приводит к снижению катодного выхода по току никеля. Поэтому обычно для активирования анодов в электролит вводят хлорид-ион в виде $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ или $NaCl$.

В присутствии специальных добавок в электролите можно получать блестящие никелевые осадки непосредственно из электролита без последующей полировки. Кроме блескообразующих добавок получили широкое применение специальные выравнивающие органические добавки.

Для устранения питтинга (не покрытых никелем точечных участков под прилипшими пузырьками водорода) в электролит вводят ПАВ, улучшающие смачивание катода, например лаурилсульфат натрия, диспергатор НФ, препараты ОП 7 и ОП 10.

Электролиты никелирования очень чувствительны к загрязнениям примесями некоторых металлов. Так, Cu , Zn , Fe , Pb ухудшают качество никелевых покрытий уже при малом содержании их в растворе. Медь, как более электроположительный металл, выделяется на катоде преимущественно перед никелем. Так как при малом содержании меди в растворе разряд ее ионов происходит на предельном токе, то осадки получаются губчатыми. Поэтому концентрация меди в электролите никелирования не должна превышать $0,01 \text{ г/дм}^3$. От меди электролит освобождают проработкой постоянным током при низких D_k и рН раствора.

Методика выполнения работы

Установку для нанесения никелевых покрытий и определения выхода никеля по току собирают по схеме, представленной на рис. 6.

Осаждают никель на стальную пластинку размером $20 \times 40 \text{ мм}$, предварительно зачищенную наждачной бумагой, обезжиренную венской известью, промытую, высушенную, взвешенную на аналитических весах. Анодом служат никелевые стержни - по два с обеих сторон стальной пластинки. Электролиз в электролите №1 (см. табл. 3) проводят при $D_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$ в течение 45 мин, при температуре электролита 50°C и постоянном перемешивании (при помощи магнитной мешалки с подогревом).

По окончании времени электролиза отключают источник тока, достают электроды из ячейки, промывают катод, просушивают фильтровальной бумагой и далее в сушильном шкафу, взвешивают. По массам выделившейся меди (в кулонометре) и никеля рассчитывают выход никеля по току ($ВТ_{Ni}$). Электролит сливают обратно в соответствующую склянку. То же самое проделывают с электролитом №2, но при $D_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$.

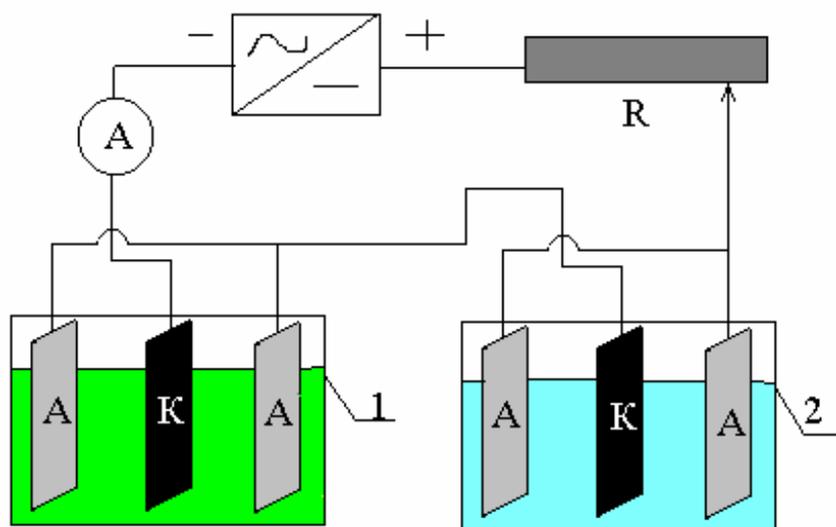


Рис. 6. Схема установки для нанесения никелевых покрытий:
1 - ячейка для электроосаждения никеля; 2 - медный кулонометр;
А - аноды из никеля; К - стальные образцы-катоды

Таблица 3

Состав электролитов никелирования

Состав и параметры электролита	Содержание, г/л	
	электролит №1	электролит №2
NiSO ₄ ·7H ₂ O	250	250
NaCl	15	15
H ₃ BO ₃	25	25
Выравнивающая добавка кумарин C ₉ H ₆ O ₂	-	4
Уротропин	0,4	-
Сахарин	0,4	-
Блескообразующая добавка - пара-толуол-сульфамид C ₇ H ₉ O ₂ NS	-	2
Антипиттинговая добавка - моющее средство «Прогресс»	-	0,1
рН электролита	5,5	5,5
Режим никелирования:		
Температура, °С	50	50
Плотность тока	2	4

Для определения количества протекшего через электролит электричества в схему подключают кулонометр. Расчеты BT_{Ni} , средней толщины покрытия и продолжительности электролиза основаны на законах Фарадея:

$$BT = \frac{m_{Ni}}{qg_{Ni}} 100\% = \frac{m_{Ni}}{I\tau g_{Ni}}, \text{ а } q = \frac{m_{Cu}}{g_{Cu}} = I\tau, \quad (9)$$

где $I\tau$ - количество протекшего электричества;

g - электрохимический эквивалент никеля или меди.

Если в системе использован кулонометр, то

$$BT = \frac{m_{Ni}g_{Cu}}{m_{Cu}g_{Ni}} 100\%. \quad (10)$$

Оценка качества полученных покрытий дается в результате их внешнего осмотра. Примерная характеристика покрытий может быть следующая: покрытие матовое, светлое или блестящее, осадок мелкокристаллический или грубый, крупнокристаллический. После такой оценки качества на обоих катодах определяют среднюю толщину покрытия (мкм) по формуле:

$$\delta = \frac{D_k \tau g BT}{\rho}, \quad (11)$$

где δ - толщина покрытия, мкм;

D_k - плотность тока, А/дм²;

τ - время электролиза, ч;

g - электрохимический эквивалент никеля, г/Ач (1,095);

BT_{Ni} - выход по току металла, %;

ρ - плотность металла, г/см³.

Форма таблицы для записи результатов работы:

№ катода	№ электролита	D_k , А/дм ²	Площадь катода, дм ²	I, А	Время электролиза τ , ч	Толщина покрытия δ , мкм	Характеристика качества катодного покрытия

Отчет по работе должен содержать схему установки для никелирования, состав электролитов, расчеты BT_{Ni} никеля и толщины никелевого покрытия, заполненную таблицу и выводы по полученным результатам.

РАБОТА №5

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАВ НА КАЧЕСТВО ОСАДКОВ И ПОТЕНЦИАЛ КАТОДА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ЦИНКА

Цель работы: ознакомиться с процессом электроосаждения цинка и методикой измерения потенциала в процессе формирования осадка на катоде; изучить влияние концентрации блескообразователя (столярного клея и др.) на потенциал катода и качество осадков цинка.

Общие сведения

Поверхностно активные вещества (ПАВ), вводимые в электролит в небольших количествах, оказывают существенное влияние на структуру и свойства катодных осадков. В зависимости от природы и концентрации добавок осадки получаются плотными, гладкими, блестящими либо наоборот - губчатыми и даже порошкообразными. Действие ПАВ связано с адсорбцией их молекул на поверхности электрода. Структура и свойства осадков зависят от относительных скоростей адсорбции ПАВ и осаждения металла. Если скорость адсорбции мала по сравнению со скоростью осаждения металла и блокируются лишь отдельные активные участки поверхности, то поляризация катода не изменяется сильно, увеличиваясь лишь незначительно за счет повышения плотности тока осаждения. В этом случае возможна периодическая адсорбция и десорбция ПАВ, приводящая к прекращению роста одних микроучастков катода и осаждению металла на других. Процессы эти чередуются по всей поверхности, вследствие чего покрытия получают однородными по структуре и иногда блестящими.

Методика выполнения работы

Необходимо провести электроосаждение цинка из электролитов, состав которых указан в табл. 4.

Цинк осаждают на стальную пластинку, которую перед опытом зачищают наждачной бумагой, обезжиривают венской известью, промывают проточной водой и споласкивают дистиллированной, просушивают фильтровальной бумагой.

Анодом служит цинковая пластина. Рассчитывают силу тока (I) с учетом площади поверхности катода, которая будет находиться в электролите:

$$I = D_{\text{к}} S. \quad (12)$$

Состав электролитов цинкования

Компоненты электролита и режим электролиза	Содержание компонентов в электролитах, г /л			
	№1	№2	№3	№4
Сернокислый цинк	250	250	250	250
Сернокислый аммоний	30	30	30	30
Столярный клей	0	0,5	1,0	2,0
$D_k, A/дм^2$	2	2	2	2
$T^{\circ}C$	15...25	15...25	15...25	15...25

С помощью амперметра (рис. 7) задают необходимую силу тока и выдерживают время электролиза (20 мин), измеряя ЭДС (с использованием хлорсеребряного электрода) сразу же после погружения электродов в электролит и установления необходимой силы тока, затем через каждые 2 мин. Значения ЭДС записывают по показаниям мультиметра, включенного на 2000 мВ. По окончании процесса выключают выпрямитель, достают катод из электролизера, споласкивают его водой, высушивают и описывают качество осадка. Рассчитывают потенциал катода относительно водородного электрода:

$$\varphi_{Ag, AgCl/Cl^-} = 0,22 B.$$

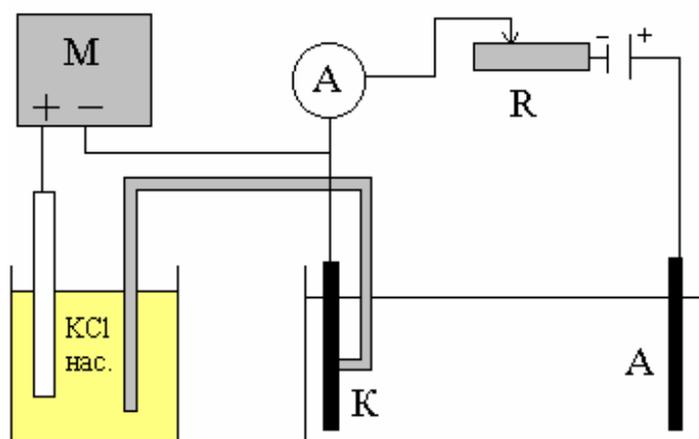


Рис. 7. Схема установки для электроосаждения цинка

Полученные результаты представляют в виде графиков зависимости потенциала катода от времени осаждения при каждой D_k и описания качества осадков (визуальный осмотр). Сделать вывод по результатам работы.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛЬНЫХ КАТОДОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КАДМИЯ

Цель работы: изучение процесса наводороживания стали при нанесении гальванопокрытий из электролитов, содержащих ингибиторы наводороживания и влияния режимов электролиза (D_k , δ , τ) на пластичность проволочных образцов из высокопрочной стали. Режимы электролиза указываются преподавателем.

Общие сведения

Электролитические покрытия (иначе - *гальванопокрытия*) широко используются в современной металлообрабатывающей, авиационной, радиотехнической, электронной промышленности как для защиты черных металлов от коррозии, так и для придания поверхности металлов специальных свойств (блеска, паяемости, износостойкости и пр.). При электроосаждении многих металлов на катоде одновременно с разрядом ионов металла происходит и разряд ионов гидроксония H_3O^+ , что вызывает наводороживание электролитического осадка и металла основы. Выделяющийся на поверхности катода водород в виде $H_{ад}$ абсорбируется приповерхностными слоями металла основы, вызывая нарушения его внутренней структуры, создавая «запорный слой» для диффузии в глубь металла основы и ухудшая все физико-механические свойства катодно обрабатываемого металла.

Вследствие наводороживания металла основы детали приобретают выраженную хрупкость, снижается пластичность стали, она становится менее долговечной при статических и циклических нагрузках («усталостная прочность»), возникают внутренние напряжения в слое металла покрытия (Ni, Cr), которые приводят к растрескиванию и отслаиванию отдельных его частей от основы.

Для уменьшения охрупчивания вследствие наводороживания при нанесении гальванических покрытий в заводской практике детали подвергают «отпуску» в печах в течение 1-4 ч при температуре 150...250°C. Термическая обработка деталей, как правило, не приводит к полному восстановлению механических свойств, а в некоторых случаях (например, хромирование) даже вызывает дальнейшее их ухудшение.

Для защиты металлов от наводороживания на кафедре физической и коллоидной химии КГУ созданы органические ингибиторы наводороживания, которые часто действуют и как хорошие ингибиторы электрокристаллизации металлов (блескообразователи).

Методика выполнения работы

Существуют различные методы изучения наводороживания стальной основы: методы вакуум-нагрева и вакуум-плавления металла, позволяющие определять лишь брутто-содержание водорода, усредненное по всему объему образца, разнообразные методы определения механических характеристик наводороженного металла.

В данной работе использован метод скручивания проволоочных образцов на машине К-5, который очень чувствителен к катодно введенному водороду, в отличие от вакуумных методов анализа, не позволяющих определить реальное распределение водорода по глубине катодно обработанного металла, обусловленное особым напряженно-деформированным состоянием приповерхностных слоев, аномально высокое наводороживание которых и определяет пластичность при скручивании относительно тонких образцов, поскольку именно они претерпевают наибольшие сдвиги при кручении.

Электроосаждение кадмия проводится из электролитов, состав которых указан в табл. 5.

Таблица 5

Состав электролитов кадмирования и режим электролиза

Компоненты электролита и режим электролиза	Содержание в электролите, г/л	
	№1	№2
$CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$	60	60
$(NH)_4SO_4$	30	30
$Al_2(SO_4)_3$	27	27
Столярный клей	-	1,0
pH	4,0...5,5	4,0...5,5
T°C	15...25	15...25
$D_K, A/дм^2$	По указанию преподавателя	

Собирается установка по схеме, представленной на рис. 8. Нарезаются образцы из проволоки $\varnothing 1$ мм стали марки У-10 длиной 12 см, которые зачищают наждачной бумагой, обезжиривают венской известью, промывают в проточной воде, споласкивают дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой.

В крышку ячейки с анодами монтируют 5 проволоочных образцов-катодов (рис.8) и погружают в электролит под током, рассчитанным по указанной плотности тока: $I = D_K \cdot S \cdot n$, где n - количество катодов (5).

Сначала определяют наводороживание стальных образцов в электролите №1 без добавок, затем в электролите №2 с добавкой. Наводороживание

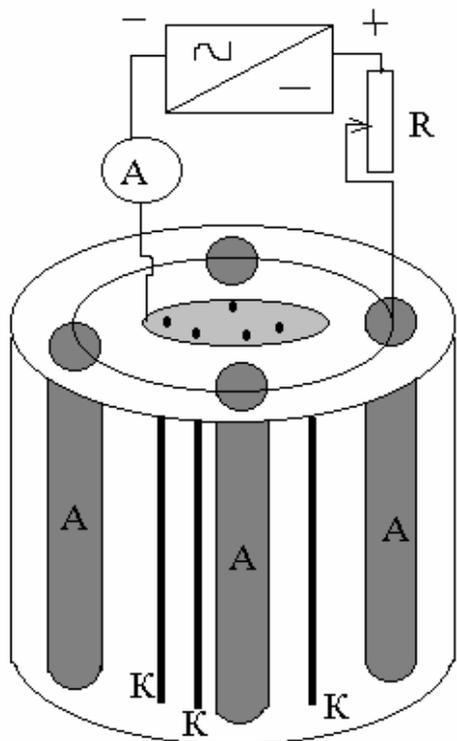


Рис. 8. Схема ячейки для нанесения покрытия на стальные проволочные образцы: А - аноды в виде стержней, закрепленные в крышке; К - проволочные образцы-катоды, смонтированные на крышке (контактная шайба и гайка для их крепления не показаны на рисунке)

определяют путем скручивания проволочных образцов на машине К-5. Относительную сохраненную пластичность проволочных образцов рассчитывают по формуле:

$$N = a/a_0 * 100\%, \quad (13)$$

где N - пластичность стальных проволочных образцов, %;

a - число оборотов при скручивании образцов с покрытием;

a₀ - то же в исходном состоянии (без покрытия).

По окончании эксперимента строится график зависимости пластичности стальных проволочных образцов от плотности тока или толщины покрытия (в зависимости от задания преподавателя). На основании результатов, полученных при выполнении работы, делают выводы.

РАБОТА № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПО КОЛИЧЕСТВУ ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ ВОДОРОДА

Цель работы: выяснить влияние состава металла на скорость коррозии в 10%-ном растворе серной кислоты по убыли массы образцов (гравитационный метод) и по объему выделившегося водорода с их поверхности.

Общие сведения

При коррозии металлов в кислых средах на катодных участках локальных коррозионных элементов происходит разряд ионов гидроксония H_3O^+ . Количество выделившегося водорода, являющееся в данном случае мерой

скорости коррозии, зависит от суммарного тока, возникшего в коррозионной системе. Если допустить, что токи, протекающие через локальные микроэлементы, приблизительно равны между собой, то объем выделившегося водорода будет пропорционален количеству микропар, возникающих на поверхности металла вследствие неоднородности его состава и структуры.

Величина тока, протекающего через каждый микроэлемент, пропорциональна (при одинаковых омических сопротивлениях) разности потенциалов, установившейся в процессе растворения, между анодными и катодными участками. Введение в сплав легирующих добавок, вызывающих пассивацию сплава, сдвиг потенциала анодных участков в положительном направлении или увеличение перенапряжения выделения водорода η_n на микрокатадах должны способствовать уменьшению скорости коррозии. Увеличение структурной неоднородности и появление микрокатодов с малым η_n должно вызвать облегчение (усиление) выделения водорода, т.е. увеличение скорости коррозии.

Технический металл, как правило, имеет в своем составе катодные и анодные примеси. Катодные примеси заметно увеличивают скорость электрохимической коррозии металла; небольшое количество анодных примесей слабо влияет на скорость коррозии металла.

Влияние катодных примесей зависит от условий, в которых корродирует металл. В неокисляющих кислотах (в соляной, уксусной, серной невысокой концентрации и др.) катодные примеси увеличивают скорость коррозии металла; в окисляющих кислотах при пассивирующих их концентрациях катодные примеси, облегчая условия пассивации (увеличение анодной поляризации), могут ускорить наступление пассивности и уменьшить коррозию металла.

С увеличением площади катодных участков на поверхности корродирующего металла возрастает скорость катодного процесса и общий ток коррозии, поэтому скорость коррозии металла может увеличиваться. Если на корродирующей поверхности образуется плотный слой вторичных продуктов коррозии, препятствующий контакту металла со средой, то коррозионный процесс может более или менее замедлиться.

Методика выполнения работы

Количество водорода, выделяющегося при коррозии металлов на катодных участках, можно определять различными способами. Один из них заключается в том, что образец помещают в среду и собирают выделяющийся водород в заполненный тем же раствором эвдиометр на основе бюретки (рис. 9).

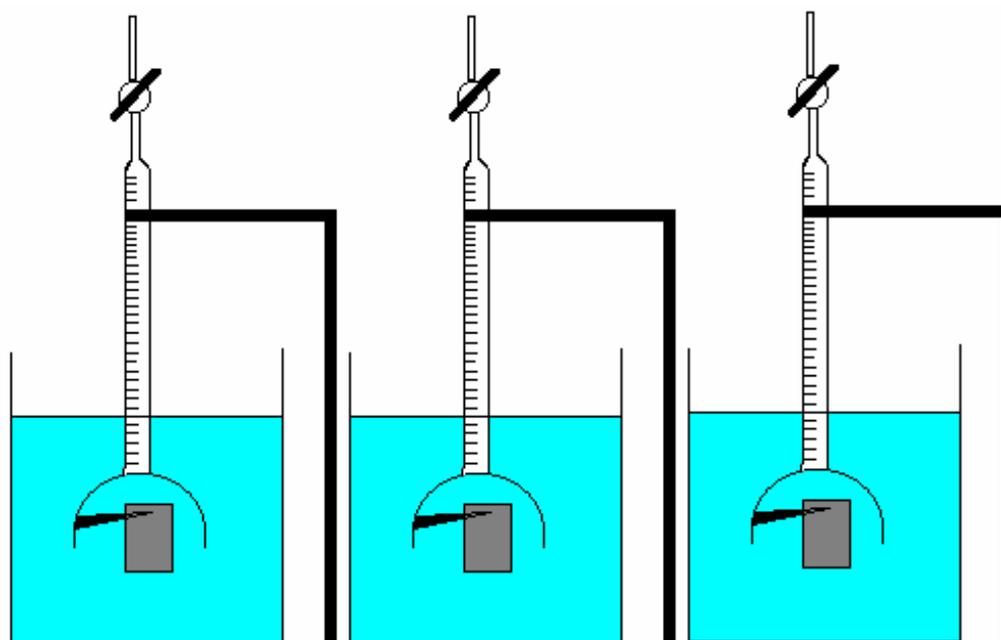


Рис. 9. Схема установки для определения скорости растворения трех металлов при их коррозии в растворах кислот по объему выделившегося водорода

Помимо простоты, точности и возможности измерять очень небольшие количества выделившегося газа определение скорости коррозии по количеству водорода также удобно тем, что позволяет непрерывно следить за изменением скорости коррозии во времени.

Определение скорости коррозии железных сплавов проводят в 10%-ном растворе серной кислоты. Образцами для испытания служат: серый чугун (структура: феррит + перлит + графит); углеродистая сталь; хромоникелевая сталь. Образцы с измеренной поверхностью зачистить наждачной бумагой, тщательно обезжирить венской известью, промыть проточной водой, высушить фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах.

Подготовленные образцы подвешивают на стеклянных крючках внутри бюреток. Загрузив таким образом все образцы, заполняют бюретки кислотой до необходимого уровня с помощью резиновой груши, записывают уровни жидкости в бюретках (этот момент и является началом опыта).

В дальнейшем в течение 100 мин запись повторяют каждые 20 мин. После окончания опыта открывают зажимы, выпускают кислоту из бюреток и снимают образцы. Образцы необходимо промыть водой под краном, высушить и взвесить.

Результаты эксперимента записывают в таблицу:

Ста- ли	S, см ²	m ₀ , г	m, г	Объем выделившегося водорода																
				см ³ , спустя τ мин					см ³ /см ² поверхн. обр.											
				20	40	60	80	100	20	40	60	80	100							

Результаты опытов, т. е. объем выделившегося водорода в см³, относят к единице поверхности образцов и выражают в см³/см². Кроме того, результаты опыта оформляют в виде гистограммы, показывающей зависимость количества выделившегося водорода с единицы поверхности образца (см³/см²) от продолжительности τ контакта со средой.

Зная объем водорода, выделившегося за время опыта, т.е. за 100 мин коррозии, можно вычислить весовые потери прокорродировавших образцов. При вычислении исходят из того, что при растворении одного грамм-эквивалента металла выделяется при нормальных условиях 11,2 л водорода. Условно принимается, что у взятых для испытания образцов происходит растворение только железа. Кроме того, необходимо охарактеризовать коррозионную стойкость испытанных образцов по шкале коррозионной стойкости, приведенной в табл. 6, а также рассчитать скорость коррозии (K) по убыли массы:

$$K = \frac{m_0 - m}{S\tau} \text{ [г/м}^2 \text{ ч]}, \quad (14)$$

где m₀ - масса образца до коррозии;

m - масса образца после коррозии.

Таблица 6

**Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов
(ГОСТ 5272-50)**

Группа стойкости	Скорость коррозии (проницаемость), мм/год	Балл
1. Совершенно стойкие	0,001	1
2. Весьма стойкие	0,001-0,005	2
3. Стойкие	0,005-0,010	3
4. Пониженно стойкие	0,010-0,050	4
	0,050-0,100	5
	0,100-0,500	6
	0,500-1,000	7
5. Малостойкие	1,000-5,000	8
	5,000-10,000	9
6. Нестойкие	10,000	10

Глубинный показатель коррозии Π , мм/год (проницаемость) вычисляется из потери массы металла по формуле:

$$\Pi = \frac{K8,76}{d100}, \quad (15)$$

где K - скорость коррозии, г/м² ч;
 $d = 8,3$ г/см³ - плотность стали.

Результаты работы представить в виде краткого описания выполненной работы, таблицы, гистограммы (или графика) зависимости $V_H = f(\tau, \text{мин})$; определить, к какой группе стойкости относятся исследуемые металлы по глубинному показателю (Π , мм/год). По полученным результатам сделать выводы.

РАБОТА № 8

ЗАЩИТА МЕТАЛЛА ОТ КОРРОЗИИ ИНГИБИТОРАМИ

Цель работы: изучить влияние нескольких ингибиторов коррозии чугуна или углеродистой стали на скорость коррозии по убыли массы образцов и количеству выделившегося с их поверхности водорода. Определить эффективность действия ингибиторов коррозии.

Общие сведения

Ингибиторами коррозии являются вещества, которые, будучи введены в коррозионную среду, снижают скорость коррозии. При таком общем определении понятие «ингибиторы» охватывает и такие вещества, которыми подщелачивают раствор с целью пассивации металла, как, например, Na_2CO_3 , а также вещества, поглощающие растворенный кислород, например гидразин. В более узком и точном понимании ингибиторами называют только такие растворенные в электролите вещества, которые адсорбируются (еще лучше, если хемосорбируются) из него на поверхности металла, в результате чего могут образовываться сплошные пленки на его поверхности. Техническое значение имеют только такие ингибиторы, которые сильно тормозят коррозионный процесс уже при очень малой концентрации в объеме раствора, например начиная с 10^{-3} моль/кг.

Из всех различных по своему действию типов ингибиторов, обобщение свойств и классификации которых выполнены Фишером, для защиты от

коррозии представляют интерес главным образом два: ингибиторы адсорбционного типа и ингибиторы типа пассиваторов. Ингибирование кислотной коррозии имеет большое техническое значение при травлении металлов, покрытых окалиной, когда ингибиторы должны предотвращать растворение в травильном растворе кислоты основного металла, находящегося под слоем окалины (отсюда название - «ингибиторы травления»). Ингибиторы кислотной коррозии применяются также при разработке нефтяных и газовых месторождений. В подобных случаях ингибиторы нужны не только для уменьшения потерь металлов вследствие коррозии, но и для предотвращения наводороживания металла образующимся при сопряженной катодной реакции водородом (травильная хрупкость).

Типичными ингибиторами кислотной коррозии являются органические соединения (ОС) с функциональными группами, взаимодействующими с поверхностью металла, обеспечивая адсорбцию. Согласно многочисленным данным, такими ОС являются: гетероциклические соединения, содержащие O, S и N, высокомолекулярные спирты и альдегиды, амины и амиды; сульфоновые кислоты, жирные кислоты и их производные; производные тиомочевины; тиазолы и тиоуреазолы; четвертичные азотсодержащие соединения; соединения фосфония; сильно ненасыщенные ароматические и алифатические системы; тиоамиды и тиосемикарбазиды; высокомолекулярные нитриды; сульфиды; тиазины и др. Меркаптаны и сульфоксиды, наоборот, стимулируют коррозию и наводороживание стали.

Методика выполнения работы

Коррозионной средой является 10%-ный раствор H_2SO_4 (1) без ингибитора; (2) с ингибитором №1; (3) с ингибитором №2 (ингибиторы указывает преподаватель). В качестве исследуемых образцов берут три одинаковых чугунных или стальных пластинки (по указанию преподавателя). Измеряют поверхность образцов, зачищают ее наждачной бумагой, обезжиривают венской известью, промывают проточной водой, споласкивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой, высушивают в термощкафу, охлаждают и взвешивают на аналитических весах. Подготовленные таким образом образцы завешивают в бюретки (рис. 10) на стеклянные крючки, заполняют бюретки кислотой (1-я бюретка - 10%-ный раствор H_2SO_4 , 2-я бюретка - 10%-ный раствор H_2SO_4 с ингибитором №1, 3-я бюретка - 10%-ный раствор H_2SO_4 с ингибитором №2) с помощью груши до нужного объема и записывают начальный уровень в бюретке (начало опыта), далее объем выделившегося водорода с поверхности образцов записывают через каждые 20 мин в течение 100 мин. Данные записываются в табличной форме.

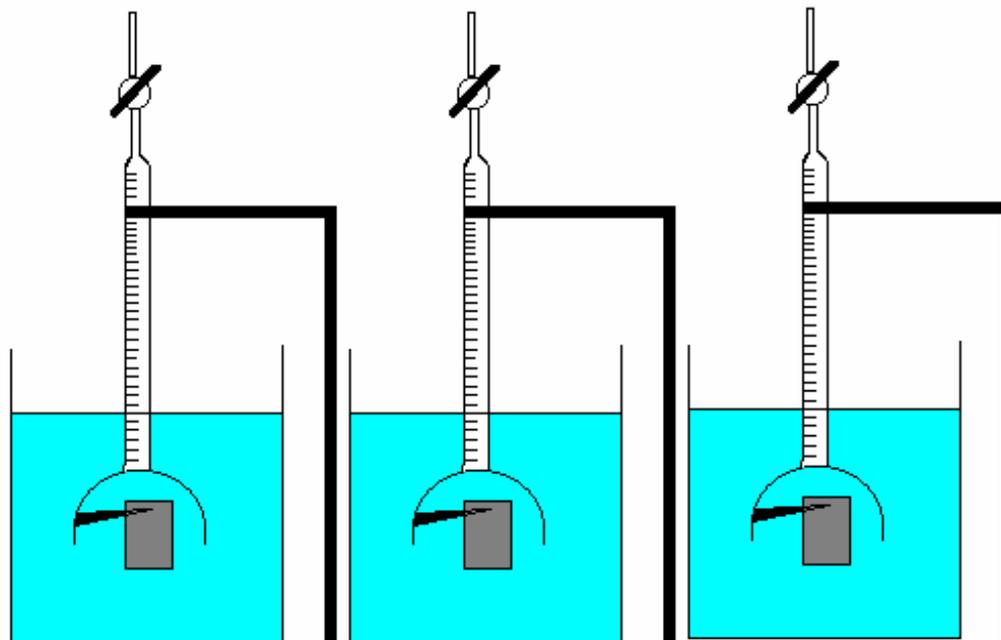


Рис. 10. Установка для определения скорости коррозии металлов по объему выделившегося водорода

По истечении указанного времени нужно спустить кислоту из бюреток, снять образцы, промыть их щеткой под проточной водой, просушить и взвесить на аналитических весах. По изменению массы образца (Δm) рассчитать скорость коррозии (K):

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau} \left[\text{г} / \text{м}^2 \text{ час} \right], \quad (16)$$

где Δm - уменьшение массы образца в результате коррозии, г;
 S - площадь поверхности образца, м^2 ;
 τ - время коррозии, ч.

По скорости коррозии определяют защитный эффект ингибиторов:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} 100\%, \quad (17)$$

где K_0 - весовой показатель коррозии в среде без ингибитора (бюретка №1);
 K - весовой показатель коррозии в среде с ингибитором (бюреток № 2, 3).

Результаты работы представляют в виде заполненной таблицы и графика, показывающего изменение количества выделившегося водорода с единицы поверхности во времени и защитный эффект ингибиторов Z . По полученным результатам сделать выводы.

Форма таблицы для регистрации результатов экспериментов

№ образ-ца	Ин-гиби-тор	S, см ²	m ₀ , г	m, г	Δm, г	Скорость коррозии, г/м ²	Измерения уровня раствора в бюретках через τ мин					Количество выделившегося водорода (см ³ /см ²) через τ мин от начала опыта								
							20	40	60	80	100	20	40	60	80	100				

РАБОТА № 9

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ АНОДНОГО ПРОТЕКТОРА

Цель работы: исследовать эффективность защиты сталей от коррозии в нейтральном электролите с помощью протекторов (Mg, Al, Zn), определить радиус их действия и дать качественную характеристику работы протекторов в зависимости от электропроводности электролита (коррозионной среды).

Общие сведения

Защита металлических конструкций от коррозии с помощью жертвенных протекторов является распространеннейшим способом электрохимической катодной защиты (например, так защищают наружную обшивку корпусов морских и речных судов). Суть способа состоит в следующем: на защищаемой металлической конструкции укрепляют протектор - пластину из металла или сплава, имеющего в данной коррозионной среде потенциал более электроотрицательный, чем потенциал защищаемой конструкции. Для защиты стальных конструкций от коррозии в морской воде или почве в качестве материала протекторов чаще всего применяют чистый цинк или сплавы цинка с алюминием, а также сплавы на основе магния. При правильном применении этого способа защиты коррозия металлической конструкции в электролите либо полностью прекращается, либо значительно уменьшается. Сам протектор в процессе защиты постепенно растворяется. После полного растворения протектора или потери его контакта с защищаемой конструкцией протектор необходимо возобновлять. Например, протекторы на корпусах судов рыболовного флота приходится обновлять обычно при каждом их доковании, т.е. каждые два года.

Электрохимическая защита применяется от коррозии металлов, находящихся в растворах электролитов. Радиус действия протектора (расстояние, на которое распространяется защитное действие протектора) тем больше, чем электропроводнее среда, в которой находится защищаемый металл. Чем больше разность потенциалов протектора и защищаемого металла, тем больше, при прочих равных условиях, радиус действия протектора.

Методика выполнения работы

Исследования проводят в растворах, указанных в табл. 7, удельную электропроводность электролитов берут из таблиц.

Растворы приготавливают следующим образом. Отвешенное на технических весах необходимое количество хлористого натрия высыпают в 1,5-литровую колбу. Затем в нее выливают 10 мл 10%-ного раствора красной кровяной соли и 1 л дистиллированной воды и перемешивают.

Таблица 7

Состав электролита для выполнения работы

Состав электролита (коррозионной среды): 1 л водопроводной воды содержит	Радиус действия протектора r, см		
	Протектор Mg	Протектор Zn	Протектор Al
1. 10% $K_3[Fe(CN)_6]$			
2. 0,1 % $NaCl + K_3[Fe(CN)_6]$			
3. 0,5 % $NaCl + K_3[Fe(CN)_6]$			
4. 0,8 % $NaCl + K_3[Fe(CN)_6]$			
5. 1,5% $NaCl + K_3[Fe(CN)_6]$			

Образцом служит стальной стержень $\varnothing 7-8$ мм, длиной 25 см, к одному концу которого на винте прикреплен цилиндр такого же диаметра, длиной 1 см - из цинка, алюминия или магния.

Стальной образец, защищаемый протектором, зачищают наждачной бумагой (вдоль образца), промывают в проточной воде со щеткой и вытирают фильтровальной бумагой. Помещают стальной стержень с прикрепленным к нему протектором в ванну на стеклянные подставки (рис. 11).

Через воронку, доходящую до дна, в ванну наливают раствор. Через 10...15 мин при помощи масштабной линейки определяют расстояние от места прикрепления протектора до первого синего пятна на стальном стержне. Результаты измерений записывают в табл. 7. Появление этого пятна указывает на образование турнбулевой сини при реакции красной кровяной соли с ионами железа Fe^{2+} , образующимися на незащищенных

участках поверхности стержня. Вылив раствор №1, вынимают образец и готовят его так же, как описано выше, для следующего опыта. Ванну и подставки ополаскивают водопроводной водой.

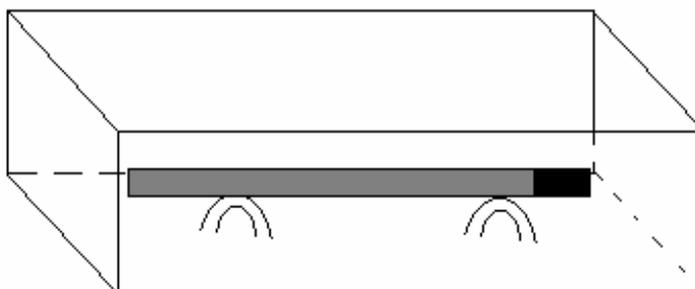


Рис. 11. Образец с протектором, помещенный в ванну

Радиус действия протектора в растворе №2 и в других растворах определяют так же, как и в растворе №1.

По окончании определения радиуса действия цинкового протектора берут стержень с прикрепленным протектором из алюминия и устанавливают аналогичным образом влияние электропроводности раствора на радиус действия алюминиевого, а затем и магниевых протекторов.

Результаты представляют в виде заполненной таблицы (табл. 7) и кривых, выражающих зависимость расстояния от протектора до появления пятен турбулевой сини от удельной электропроводности раствора. На основе полученных данных делают выводы.

РАБОТА № 10

СНЯТИЕ АНОДНОЙ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Цель работы: снятие поляризационных кривых прямым и обратным ходом в потенциостатическом режиме на медном электроде в нейтральном растворе электролита, изучение пассивности металла.

Общие сведения

Пассивность металла (сплава) - состояние повышенной коррозионной устойчивости его поверхности, наблюдаемое при некоторых условиях и связанное с торможением анодного процесса коррозии, наступление кото-

рого сопровождается резким смещением потенциала металла в положительную сторону. Явление пассивности металлов имеет большое практическое значение, так как коррозионная стойкость многих технических металлов и сплавов (Ti, Cr-Ni - «нержавеющие стали» и др.) определяется их пассивируемостью в определенных условиях.

При исследовании необратимых явлений на аноде, и в частности при изучении анодной пассивности, предпочтительнее потенциостатический метод снятия поляризационных кривых, при котором постоянным поддерживается потенциал электрода, а сила тока, изменяясь со временем, в конечном счете принимает некоторое установившееся значение. Полная кривая анодной поляризации меди, выбранной для иллюстрации явления пассивности, в нейтральном хлоридном растворе, полученная потенциостатическим методом, приведена на рис. 12.

Кривая характеризуется наличием трех отчетливо выраженных ветвей. Ветвь «а» охватывает область потенциалов, непосредственно примыкающих к стационарному потенциалу медного электрода со стороны более положительных значений. В этой области протекает анодный процесс, результатом которого в хлоридном растворе является образование ионов меди. Вдоль этой ветви поляризационной кривой сила тока возрастает вместе с увеличением потенциала анода. Однако после того как достигается некоторый максимум силы тока, последующее увеличение электродного потенциала сопровождается внезапным и резким падением силы тока вследствие перехода электрода в пассивное состояние.

Ветвь «в» отвечает пассивному состоянию поверхности и отличается постоянством силы тока в относительно широкой области потенциалов.

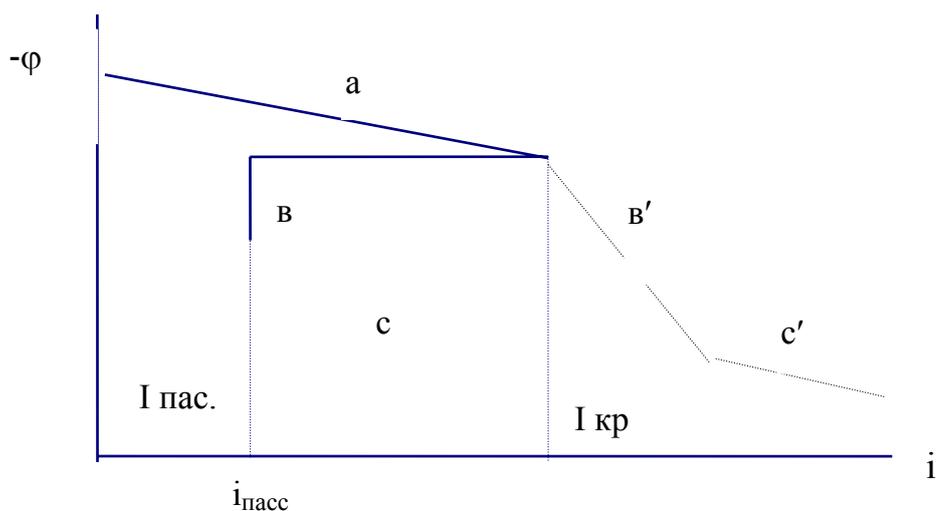


Рис. 12. Кривая анодной поляризации меди, снятая в потенциостатическом режиме

Эта ветвь оканчивается, как только потенциал электрода становится настолько высоким, что начинается новый анодный процесс электрохимического разложения воды с образованием кислорода:



Предельная сила тока, при которой возможен активный анодный процесс ионизации металла, называется критическим током $i_{\text{кр}}$. Скорость растворения металла в пассивном состоянии, пропорциональная силе тока пассивации $i_{\text{пасс}}$, обычно значительно меньше, чем $i_{\text{кр}}$. Поэтому переход металла в пассивное состояние сопровождается резким торможением скорости процесса ионизации. Схема установки приведена на рис. 13.

Методика выполнения работы

Электролит - 3%-ный раствор NaCl. Источником тока служит аккумулятор на 4 В, замкнутый на небольшое сопротивление $R \approx 5 \dots 10$ Ом. Поляризующая э.д.с. потенциометрически снимается с сопротивления и подается на ячейку. В качестве электролитической ячейки служит химический стакан. Катод берется большой поверхности (около 10 см^2) для уменьшения омического и поляризационного сопротивления, а анод - площадью не более 1 см^2 .

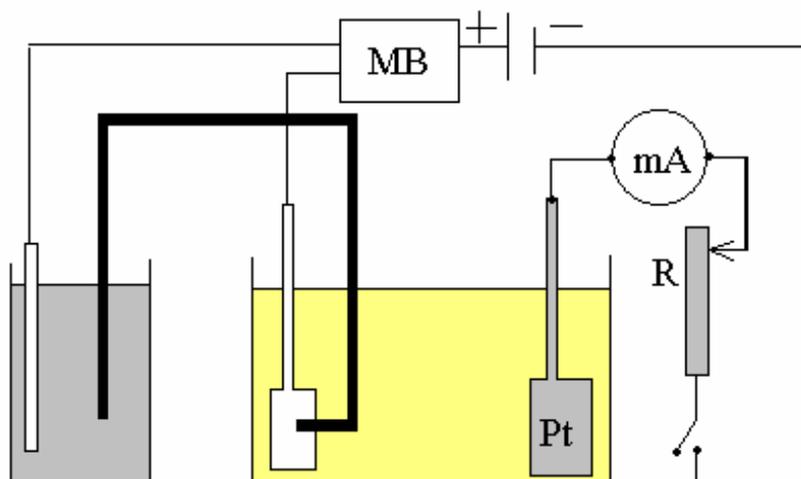


Рис. 13. Установка для снятия анодной поляризационной кривой потенциостатическим методом

Для поддержания постоянного поляризующего напряжения сила тока в цепи аккумулятора должна быть гораздо большей, чем ток, отбираемый на электролитическую ячейку. Действительно, при значительно большем токе I в цепи аккумулятора, чем сила тока i , подаваемого на изучаемый элек-

трод, изменения не будут сказываться на величине I . Поэтому при разных положениях подвижного контакта на реостате на ячейку будет подаваться каждый раз новое, но постоянное напряжение.

При прямом методе снятия потенциостатической кривой после обычной предварительной подготовки обеих поверхностей электродов и выдержки в растворе в отсутствие внешней поляризации потенциал поляризуемого электрода постепенно повышают, проходя последовательный ряд значений от стационарного потенциала до 2 В с интервалом в 0,1 В. Продолжительность выдержки на каждой точке целесообразно принять одинаковой, например 2 мин, 5 мин и т.д., регистрируя каждый раз силу тока i по показаниям микроамперметра. Более длительная выдержка необходима в области потенциалов, в которой происходит пассивация электрода (или при переходе от пассивного состояния в активное при обратном ходе снятия поляризационной кривой).

В результате снятия поляризационных кривых прямым и обратным ходом и графической обработки полученных данных в координатах анодный потенциал - плотность тока находим следующие характеристики анодного поведения меди:

- 1) потенциал пассивации;
- 2) критический ток пассивации;
- 3) потенциал активирования при обратном ходе снятия поляризационной кривой;
- 4) силу тока в пассивной области поляризационной кривой;
- 5) потенциал начала выделения кислорода.

Результаты представить в виде поляризационных кривых прямого и обратного хода. Кратко описать порядок выполнения работы, схему установки.

РАБОТА № 11

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА РАБОТУ МОДЕЛИ МИКРОЭЛЕМЕНТА (продувка воздухом, материал катода)

Цель работы: исследование модели микроэлемента, построение кривых поляризации его анода и катода и выяснение влияния различных факторов (продувки воздухом, материала катода) на его работу. Для изменения силы тока элемента изменяют омическое сопротивление в его цепи.

Общие сведения

Коррозия металлов в электролитах - это результат работы многочисленных микроскопических короткозамкнутых многоэлектродных гальванических элементов, возникающих на поверхности металла. Причина появления микроэлементов на поверхности металла, погруженного в электролит, - разность потенциалов, которая возникает в результате как структурной неоднородности металлов, так и различного состояния их поверхности (например, из-за различной степени пассивности). Различие в составе электролита, соприкасающегося с металлом, может вызывать возникновение разности потенциалов. Многие другие факторы (различие химического состава, скорости движения электролита по поверхности металла и его аэрируемости) также часто служат причиной образования коррозионных гальванических микроэлементов. Исследовать влияние различных факторов на работу гальванических элементов удобно на «модели микроэлемента», представляющей собой элемент с относительно большими электродами, включенный в измерительную схему, позволяющую производить различные измерения (в частности, снимать кривые поляризации электродов, т.е. определять зависимость между силой тока, протекающего через элемент, и потенциалами отдельных электродов). Схематически кривые поляризации, т.е. изменения потенциалов анода и катода при изменении силы тока, снятые на модели микроэлемента, показаны на рис. 14.

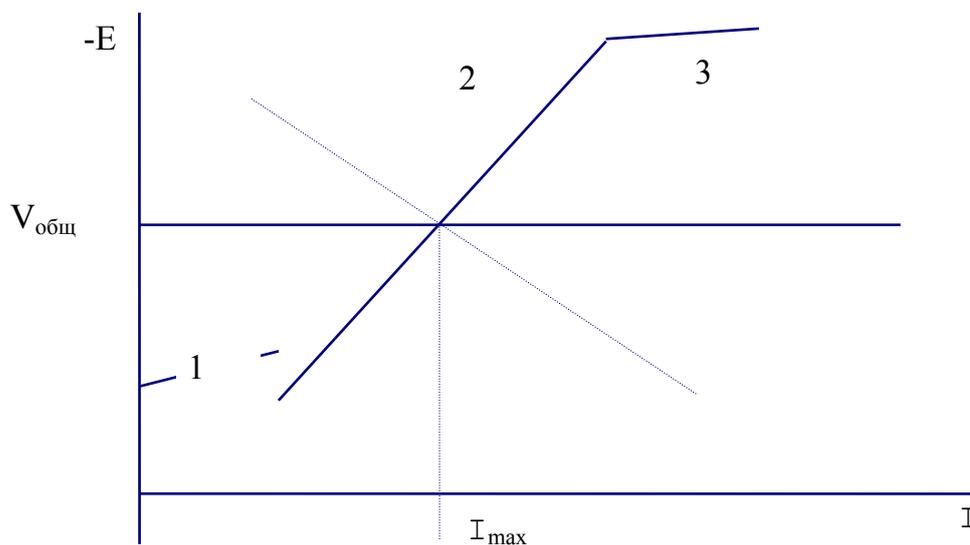


Рис. 14. Схематическая поляризационная диаграмма

Наклон анодной кривой (пунктир) показывает смещение потенциала анода в положительном направлении вследствие прохождения тока. Чем

круче наклон кривой, тем сильнее поляризуется анод. При больших плотностях тока она круто падает.

На кривой катодной поляризации (сплошная линия) имеются три участка. На участке 1 происходит процесс ионизации кислорода при достаточном количестве последнего. Поэтому с изменением тока не происходит значительного изменения потенциала катода. Однако при дальнейшем повышении силы тока кислорода для деполяризации уже становится недостаточно и на участке 2 происходит резкое смещение потенциала в отрицательном направлении, т.е. повышение поляризации катода. Деполяризация, протекающая на участке 2, происходит так же, как и на участке 1, вследствие ионизации кислорода, но при его недостаточном количестве. На участке 1 потенциал катода имеет уже настолько отрицательное значение, что может выделяться водород.

Место пересечения анодной и катодной кривых указывает ток, полностью поляризующий исследуемый гальванический элемент. Потенциал, при котором происходит пересечение, является общим потенциалом поляризационной системы и обозначается $V_{\text{общ}}$.

Методика выполнения работы

Все электроды, электролитические ключи, с которыми производятся измерения, укреплены в держателях, и к ним подводится капиллярный конец стеклянной трубки, через нее электрод соединяется со стандартным электродом. Электроды (Zn, Cu), осторожно протравленные в 10%-ном растворе серной кислоты, тщательно ополаскивают водой, вытирают фильтровальной бумагой и помещают в H-образный стеклянный сосуд, укрепленный на подставке. Средняя часть этого сосуда - для отделения катодного и анодного пространства - несколько сужена (рис. 15). При помощи клемм, имеющих на подставке, присоединяют электроды к измерительной схеме. H-образный сосуд, промежуточные сосуды и электролитические ключи заполняют 3%-ным раствором хлористого натрия. Представленную на рис. 15 схему можно разделить на две части. В первой находится магазин сопротивления M , миллиамперметр mA и выключатель Bk . При помощи этой части схемы элемент замыкается через различное сопротивление и производится измерение тока, который дает элемент в цепь. Другая часть схемы предназначена для измерения электродвижущих сил элементов:

- 1) катод / раствор NaCl - хлорсеребряный электрод;
- 2) анод / раствор NaCl - хлорсеребряный электрод.

При определении потенциалов электродов переключателем в измерительную схему периодически включается либо анод, либо катод в паре с

хлорсеребряным электродом. Из полученных значений э.д.с. вычисляют величины потенциалов анода и катода исследуемого элемента (рис. 15).

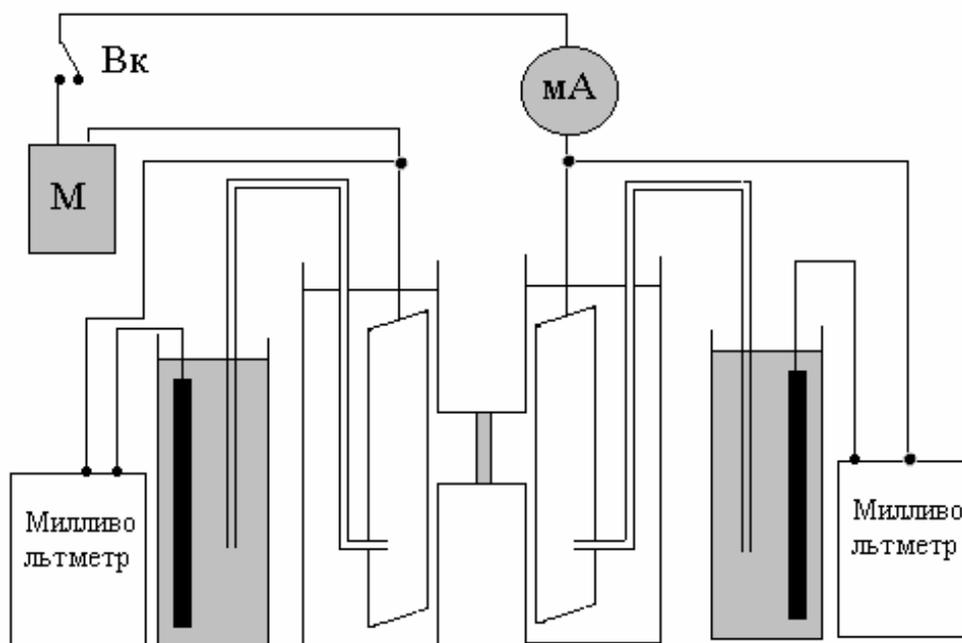


Рис. 15. Схема соединения приборов для определения потенциалов электродов

С помощью милливольтметра производится определение э.д.с. Первое измерение делается при разомкнутом выключателе Вк, то есть при разомкнутом элементе (начальные потенциалы). Поставив переключатель в положение 1, компенсируют э.д.с. пары анод - хлорсеребряный электрод и записывают показания милливольтметра, затем повторяют измерения при втором положении переключателя, то есть для пары катод - хлорсеребряный электрод. Взяв на магазине М сопротивление равное 10 000 Ом, замыкают выключатель Вк и через 3-4 мин измеряют таким же образом потенциалы анода и катода и записывают показания миллиамперметра. Затем производят измерения при других сопротивлениях внешней цепи. Результаты измерений записывают в табличную форму.

Форма для записи результатов эксперимента:

R, Ом	i, mA	Э.д.с., В		Потенциал, В			
		анод - х.с.э.	катод - х.с.э.	анода	катода	анода	катода
10000							
5000							
1000							
500							
100							
0							

Работу сначала производят с цинковым анодом и медным катодом в 3%-ном растворе хлористого натрия. После окончания измерений с этим элементом размыкают выключатель Вк, вводят сопротивление на магазине М, отключают медный катод от схемы, споласкивают его и вытирают. Медный электрод заменяют стальным и проводят измерения далее.

После того как измерения закончены, выясняют влияние продувания воздуха на силу тока, даваемую элементом, и на потенциалы его анода и катода.

С этой целью в отверстие, имеющееся в пробке-держателе, опускают тонкую стеклянную трубку, присоединенную к резиновой груше. Осторожно продувая воздух сначала около стенки ванны, а затем около катода, проводят указанные выше измерения.

После окончания работы электроды вынимают, споласкивают, вытирают фильтровальной бумагой, растворы из Н-образного и промежуточных сосудов выливают и споласкивают их.

Для получения хороших результатов необходимо следить, чтобы контакты как на соединительных клеммах, так и в магазине сопротивлений были защищены и плотно пригнаны. Сопротивление магазина нужно изменять, по возможности, плавно.

Результаты работы представляют в виде заполненной таблицы, схемы соединений и диаграмм поляризации. Дается объяснение полученных результатов. При этом необходимо указать причины, вызывающие изменение потенциалов и силы тока модели микроэлемента при продувании воздуха.

Приложение

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25°C

Электрод	φ° , В
K^+ / K	-2,924
Ca^{2+} / Ca	-2,866
Na^+ / Na	-2,714
Mg^{2+} / Mg	-2,363
Al^{3+} / Al	-1,663
Mn^{2+} / Mn	-1,179
Zn^{2+} / Zn	-0,763
Fe^{2+} / Fe	-0,440
Cd^{2+} / Cd	-0,403
Co^{2+} / Co	-0,277
Ni^{2+} / Ni	-0,250
Sn^{2+} / Sn	-0,136
Pb^{2+} / Pb	-0,126
H^+ / H_2	0,000
Bi^{3+} / Bi	0,215
Cu^{2+} / Cu	0,337
Cu^+ / Cu	0,520
I^- / I_2	0,536
Hg_2^{2+} / Hg	0,789
Ag^+ / Ag	0,799
Hg^{2+} / Hg	0,854
Br^- / Br_2	1,065
Pt^{2+} / Pt	1,188
Cl^- / Cl_2	1,395
Au^{3+} / Au	1,498
Au^+ / Au	1,692

Таблица 2

Стандартные электродные потенциалы редокс-систем в водных растворах

Система	φ° , В
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	0,151
$\text{Pb}^{4+} / \text{Pb}^{2+}$	1,694
$\text{Ti}^{4+} / \text{Ti}^{3+}$	0,060
$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	1,509
$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}$	1,507
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,783

Таблица 3

Электрохимические эквиваленты

Осаждаемый металл	Валентность	Электрохимический эквивалент	
		г/А-ч	мг/кл
Висмут	3	2,600	0,7200
Железо	2	1,042	0,2893
Железо	3	0,694	0,1928
Золото	1	7,370	2,0430
Золото	3	2,451	0,6810
Индий	3	1,427	0,3960
Кадмий	2	2,097	0,5820
Кобальт	2	1,099	0,3050
Марганец	2	1,025	0,2850
Медь	2	1,186	0,3294
Медь	1	2,372	0,6588
Никель	2	1,095	0,3040
Олово	4	4,432	1,2320
Олово	2	2,216	0,6160
Палладий	2	1,990	0,5530
Платина	2	3,640	0,5058
Родий	2	0,520	0,1440
Серебро	1	4,025	1,1180
Свинец	2	3,856	1,1440
Сурьма	3	1,514	0,4200
Хром	6	0,324	0,0898
Хром	3	0,648	0,1797
Цинк	2	1,220	0,3388

Таблица 4

Удельная электропроводность водных растворов при 25°C

Раствор	Химическая формула	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹ , при концентрации		
		1,0 н.	0,5 н.	0,1 н.
Соляная кислота	HCl	0,30	0,180	0,0380
Серная кислота	H ₂ SO ₄	0,17	0,100	0,0250
Плавиковая кислота	HF	-	0,008	0,0040
Уксусная кислота	HC ₂ H ₃ O ₂	0,0015	0,0011	0,0005
Хромовая кислота	HCrO ₄	0,3100	0,170	0,0370
Едкое кали	KOH	0,2000	0,100	0,0220
Едкий натр	NaOH	0,1720	0,100	0,0200
Хлористый калий	KCl	0,1100	0,0590	0,0128
Хлористый натрий	NaCl	0,0830	0,0450	0,0108
Сернокислый натрий	Na ₂ SO ₄	0,0588	0,0340	0,0090
Углекислый натрий	Na ₂ CO ₃	0,0525	0,0322	0,0083
Фосфат натрия	Na H ₂ PO ₄	0,0320	0,0190	0,0050
Хлористый аммоний	NH ₄ Cl	0,1070	0,0570	0,0128
Сульфат аммония	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,0800	0,0435	0,0106
Сульфат магния	MgSO ₄	0,0334	0,0202	0,0059
Сернокислая медь	CuSO ₄	0,0294	0,0178	0,0062
Сернокислый цинк	ZnSO ₄	0,0300	0,0188	0,0055
Сернокислый кадмий	CdSO ₄	0,0273	0,0161	0,0047
Сернокислый никель	NiSO ₄	0,030	0,0188	0,0051
Хлористый никель	NiCl ₂	0,0171	0,0400	0,0095
Борфтористый свинец	Pb(BF ₄) ₂	0,1090	-	-

Таблица 5

Физические константы металлов

Металл	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	ρ ,	λ ,	Теплопроводность, кал см · с · °С	НВ, кГ/мм ²
			$\frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	$\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{°С}}$		
Алюминий	2,70	658	0,028	0,215	0,530	15...25
Бериллий	1,82	1285	0,059	0,520	0,380	60...140
Ванадий	5,90	1720	0,190	0,120	-	260
Висмут	9,87	271	1,010	0,030	0,020	9
Вольфрам	19,3	3380	0,050	0,032	0,380	350
Железо	7,86	1530	0,097	0,108	0,174	60
Золото	19,30	1063	0,023	0,031	0,750	18,5
Индий	7,31	156	0,084	0,056	0,057	1
Иридий	22,6	2454	0,050	0,031	0,140	-
Кадмий	8,64	321	0,076	0,055	0,222	16
Кобальт	8,83	1492	0,062	0,093	0,170	125
Магний	1,74	650	0,045	0,243	0,410	35
Марганец	7,30	1247	1,850	0,121	0,120	-
Медь	8,93	1083	0,017	0,092	0,935	35
Молибден	10,2	2622	0,052	0,059	0,350	160
Никель	8,90	1452	0,068	0,107	0,215	80...120
Олово	7,28	232	0,115	0,054	0,160	40
Палладий	12,00	1555	0,109	0,054	0,160	-
Платина	21,45	1774	0,098	0,032	0,170	40...55
Рений	20,90	3170	0,198	0,033	-	-
Родий	12,44	1966	0,043	0,059	0,210	146
Рутений	12,30	2500	0,076	0,055	-	-
Свинец	11,34	327	0,207	0,031	0,085	4...7
Серебро	10,50	960	0,016	0,056	1,000	25
Сурьма	6,67	630	0,386	0,050	0,045	35...40
Тантал	16,60	3000	0,144	0,033	0,130	-
Титан	4,50	1820	0,800	0,113	0,090	160...260
Хром	7,90	1890	0,039	0,110	0,650	70
Цинк	7,13	419	0,055	0,092	0,300	35

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1975. 551 с.
2. Ротинян А.Л. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1974. 53 с.
3. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1968. 407 с.
4. Дамаскин Б.Б. Практикум по электрохимии. М.: Высшая школа, 1991. 288 с.
5. Каданер Л.И. Равномерность гальванических покрытий. Харьков: Изд-во ХГУ, 1961. 414 с.
6. Томашов Н.Д., Жук Н.П. и др. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия, 1961. 239 с.
7. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 410 с.
8. Радчев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982. 519 с.
9. Кудрявцев В.Н., Вырыпаева В.Н. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, 1990. 303 с.
10. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
11. Томашев Н.Д., Жук Н.П., Титов В.А., Веденеева Н.А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
12. Грилихес С.Я., Тихонов К.Н. Электрохимические и химические покрытия. М.: Химия, 1990. 288 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Обработка и оформление результатов измерений	3
Работа 1. Влияние соотношения площадей анодной и катодной зон поверхности корродирующего металла и расчет максимального тока коррозионного элемента	5
Работа 2. Определение кроющей способности электролитов при электроосаждении	7
Работа 3. Определение рассеивающей способности электролитов	10
Работа 4. Влияние состава электролита на качество никелевых покрытий	14
Работа 5. Влияние концентрации ПАВ на качество осадков и потенциал катода при электроосаждении цинка	18
Работа 6. Влияние органических добавок на наводороживание стальных катодов при электроосаждении кадмия	20
Работа 7. Определение скорости коррозии металлов по количеству выделившегося водорода и по изменению массы образцов	22
Работа 8. Защита металлов от коррозии ингибиторами	26
Работа 9. Защита стали от коррозии с помощью анодного протектора	29
Работа 10. Снятие анодной потенциостатической кривой	31
Работа 11. Влияние некоторых факторов на работу модели микроэлемента	34
Приложение	39
Список рекомендуемой литературы	43