

МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКО-РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Технологии металлов»

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

*Методические рекомендации к лабораторным работам
для студентов специальности 1-36 01 04 «Оборудование и технологии
высокоэффективных процессов обработки материалов»
дневной и заочной форм обучения*



Могилев 2020

УДК 620.193
ББК 34.66
К68

Рекомендовано к изданию
учебно-методическим отделом
Белорусско-Российского университета

Одобрено кафедрой «Технологии металлов» «24» января 2020 г., протокол № 6

Составитель канд. биол. наук И. А. Лисовая

Рецензент канд. техн. наук, доц. И. Д. Камчицкая

В методических рекомендациях содержатся описания лабораторных работ и методика их выполнения. Порядок следования работ соответствует очередности изложения тем в лекционном курсе и эффективно его дополняет. В описании каждой лабораторной работы представлен раздел «Вопросы для самопроверки», позволяющий студентам самостоятельно подготовиться к ее защите.

Учебно-методическое издание

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Ответственный за выпуск

Д. И. Якубович

Корректор

А. А. Подошевка

Компьютерная верстка

Е. В. Ковалевская

Подписано в печать 21.04.2020. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,81. Тираж 66 экз. Заказ № 176.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Межгосударственное образовательное учреждение высшего образования
«Белорусско-Российский университет»
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
исполнителя, распространителя печатных изданий
№ 1/156 от 07.03.2019.
Пр-т Мира, 43, 212022, Могилев.

© Белорусско-Российский
университет, 2020

Содержание

Введение.....	4
Лабораторная работа № 1. Электрохимическая коррозия.....	5
Лабораторная работа № 2. Исследование электрохимической коррозии металлов методом снятия поляризационных кривых.....	9
Лабораторная работа № 3. Перенапряжение выделения водорода на различных электродах.....	13
Лабораторная работа № 4. Перенапряжение выделения кислорода на различных электродах.....	17
Лабораторная работа № 5. Анодное оксидирование алюминия.....	21
Лабораторная работа № 6. Электрохимическое осаждение металлов.....	24
Лабораторная работа № 7. Электрохимическое полирование металлов.....	26
Список литературы.....	29

Введение

Лабораторные занятия при изучении курса «Коррозия металлов» преследуют следующие цели: подтверждение экспериментом теоретических положений и законов и обучение навыкам проведения лабораторных работ, при выполнении которых студенты осваивают технику обращения с химическими реактивами и приспособлениями, приемы проведения эксперимента, методы обработки опытных данных, учатся сопоставлять и анализировать результаты опытов и делать выводы.

Методические рекомендации составлены в соответствии с программой дисциплины «Коррозия металлов», которая является компонентом базовой части профессионального цикла и предусматривает изучение и исследование основных коррозионных процессов, методов и средств защиты различного технологического оборудования от коррозии и входит в основную образовательную программу подготовки специалистов по техническим специальностям государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования.

Методические рекомендации включают лабораторные работы, охватывающие все темы, входящие в рабочую программу дисциплины. Лабораторные работы содержат подробные методические указания по их выполнению и контрольные вопросы.

В ходе выполнения лабораторных работ студенты учатся структурировать знания, приобретают навыки быстрого поиска и присвоения нового знания, совершенствуют навыки логического мышления и понимания. Происходит мобилизация и актуализация предшествующего опыта и знаний.

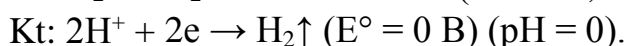
Лабораторная работа № 1. Электрохимическая коррозия

Цель работы: изучить процессы электрохимической коррозии металлов в различных средах, ознакомиться с процессами, протекающими при контакте двух различных металлов, или металла с неметаллом, оценить влияние активаторов и деформации металла на скорость коррозии.

Оборудование и реактивы: наждачная бумага, стальная, цинковая, медная пластинки, цинковая полоска, медная и алюминиевая проволока, газовая горелка, тигельные щипцы, согнутая под углом стеклянная трубка, гранулированный цинк, разбавленный раствор серной кислоты, растворы сульфата меди, $K_3[Fe(CN)_6]$ (гексацианоферрат (II) калия, красная кровяная соль), растворы солей ($NaCl$ или Na_2SO_4), фенолфталеина.

Пояснения к работе. Два контактирующих между собой металлических предмета, изготовленные из различных металлов или одинаковых металлов, но обладающие различными электрохимическими свойствами (например, один из них покрыт тонким оксидным слоем), находясь в растворе электролита образуют гальваническую пару, которая возникает без нашего участия и не используется как источник электрического тока. Более активный (с меньшим значением $E^\circ_{Me^{n+}/Me}$) металл этой пары подвергается анодному разрушению (окислению). Этот процесс и называется электрохимической коррозией.

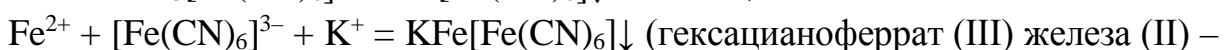
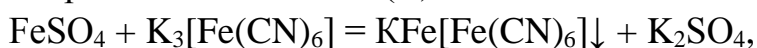
В отличие от гальванического элемента, при функционировании которого на катоде восстанавливаются катионы металлов, в гальванической паре, вследствие отсутствия таковых, окислителями становятся либо растворенный в воде кислород при $pH \geq 7$, либо катионы водорода при $pH < 7$. Таким образом, катодный процесс (Кт) можно описать так:



Опыт 1. Качественная аналитическая реакция на катион железа (II).

Поскольку железо занимает в технике лидирующее место среди металлов, то и наибольший ущерб проистекает от анодной коррозии железа. Во многих опытах данной лабораторной работы при коррозии железа образуются ионы Fe^{2+} , качественно обнаружить которые можно с помощью специального реактива – $K_3[Fe(CN)_6]$ (гексацианоферрат (II) калия, красная кровяная соль).

Насыпьте немного сухого сульфата железа (II) в пустую пробирку, растворите его в дистиллированной воде и добавьте к раствору несколько капель $K_3[Fe(CN)_6]$. Появление интенсивной синей окраски свидетельствует о наличии в растворе катионов железа (II):



калия, турнбулева синь).

Коррозия, возникающая при контакте двух различных металлов (реже полупроводников) – наиболее частый вид электрохимической коррозии.

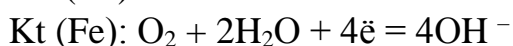
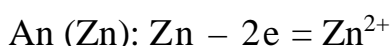
Опыт 2. Электрохимическая коррозия при контакте железа с более и менее активным металлом в нейтральной среде.

В две большие пробирки налейте до половины высоты нейтральный раствор соли (NaCl или Na₂SO₄) и прибавьте несколько капель раствора красной кровяной соли. В одну пробирку опустите закрепленный на железной скрепке кусочек цинка, а в другую пробирку – кусочек меди на скрепке. Примерно через полчаса будет отчетливо видно посинение раствора в той пробирке, в которой корродирует железо. Во второй пробирке раствор останется светло-желтым, но немного помутнеет из-за образовавшегося осадка гидроксида цинка.

Суммарные электродные процессы в этих системах (An – анод, Kt – катод):

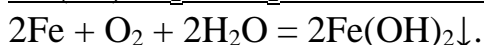
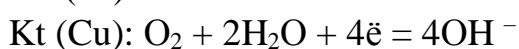
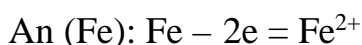
1) система Fe/Zn.

Из $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} (-0,76) < E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} (-0,44 \text{ В})$ следует:

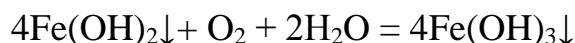


2) система Fe / Cu.

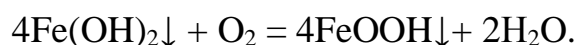
Из $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} (-0,44 \text{ В}) < E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (+0,34 \text{ В})$ следует:



В дальнейшем Fe(OH)₂ медленно окисляется до Fe(OH)₃ (а точнее до метагидроксида железа (III) FeOOH):



или



По такой схеме происходит образование ржавчины на железных деталях при их контакте во влажной среде с менее активными, чем железо, металлами.

Опыт 3. *Изменение характера среды в результате контактной коррозии в нейтральном растворе.*

Налейте в стакан нейтральный раствор соли (NaCl или Na₂SO₄) и прибавьте несколько капель фенолфталеина. Поместите в стакан предварительно зачищенные наждачной бумагой алюминиевую и медную проволоки, контактирующие между собой. Отметьте происходящие изменения и объясните их, указав анод, катод и процессы на их поверхности.

Опыт 4. *Электрохимическая коррозия железа, контактирующего с углеродом в нейтральной среде.*

Стальную пластинку с тщательно очищенной поверхностью соедините медной проволокой с графитовым стержнем и погрузите в раствор для коррозионных испытаний железных изделий, содержащий хлорид натрия, красную кровяную соль (реактив на Fe²⁺), фенолфталеин (индикатор высокой концентрации OH⁻), желатин (препятствует диффузионному размыванию окраски индикаторов).

Из сравнения окислительно-восстановительных потенциалов процессов Fe²⁺ + 2e = Fe (E° = -0,44 В) и CO₂ + 4H⁺ + 4e = C + H₂O (E° = +0,21 В) сделайте вывод о роли железа и графита в процессе электрохимической коррозии. С чем связано изменение цвета растворов у анода и катода?

Поскольку сталь и чугун содержат определенное количество углерода в виде цемента (Fe₃C) и в форме простого вещества, данный опыт наглядно показывает, как протекает в них электрохимическая коррозия.

Опыт 5. *Электрохимическая коррозия алюминия при контакте с медью в кислой среде.*

Налейте до половины стакана раствор разбавленной хлороводородной (соляной) кислоты и погрузите в него отдельно проволоки из алюминия и меди. При этом никаких визуальных изменений на меди не происходит. После соединения проволок убедитесь, что на поверхности медного электрода появляются пузырьки газа.

Объясните, почему медь не растворяется в хлороводородной кислоте. Запишите уравнения электродных процессов во второй части опыта (после соединения проволок).

Опыт 6. *Скорость выделения водорода на поверхности различных металлов.*

В пробирку с 2...3 мл раствора сульфата меди (II) опустите гранулу цинка. Через несколько минут слейте раствор и осторожно промойте омедненный цинк водой, затем прилейте к нему немного разбавленной соляной кислоты. В другую пробирку с той же кислотой опустите гранулу чистого цинка. Отметьте, как различаются скорости выделения водорода в первом и втором случае. Объясните это на основе перенапряжения водорода (отклонение значения

окислительно-восстановительного потенциала $E^\circ 2H^+/H_2$ от равновесного), которое является количественной мерой скорости выделения водорода на поверхности различных металлов. Составьте уравнения протекающих процессов.

Опыт 7. *Активация хлорид-ионом процесса разрушения оксидного слоя на поверхности алюминия при его электрохимической коррозии.*

В две пробирки поместите по кусочку алюминия и налейте растворы: в одну – сульфата меди (II), в другую – хлорида меди (II). Убедитесь, что во втором случае выделение меди и – особенно – газообразного водорода идет значительно быстрее, чем в первом. Затем в первую пробирку добавьте немного порошка или раствора хлорида натрия. После этого реакция в первой пробирке идет так же хорошо, как и во второй.

Несмотря на схожесть процессов, протекающих в обеих пробирках, в системе, содержащей хлорид-ион, растворение алюминия идет значительно быстрее по следующей причине. Алюминий покрыт очень прочным слоем оксида и процессу окисления алюминия катионами меди (II) или водорода должен предшествовать процесс разрушения Al_2O_3 кислотами, образующимися в процессе гидролиза $CuSO_4$ или $CuCl_2$. В растворе, содержащем только сульфат-ионы, разрушенный слой Al_2O_3 легко восстанавливается под действием растворенного в воде кислорода, поэтому растворение алюминия в растворе $CuSO_4$ протекает медленно. Хлорид-ионы обладают специфической адсорбцией к металлическому алюминию, а потому защищают его поверхность от вторичного образования слоя оксида, что и приводит к быстрому растворению алюминия в растворе $CuCl_2$.

Составьте уравнения процессов омеднения алюминия в растворах $CuSO_4$ и $CuCl_2$, гидролиза этих солей, а также электрохимического разрушения алюминия в кислой среде.

Опыт 8. *Электрохимическая коррозия механически обработанного железа в нейтральной среде.*

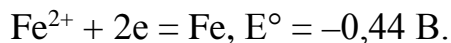
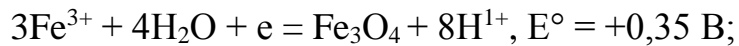
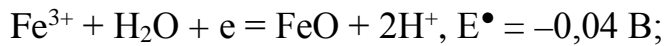
Механическая обработка и деформация металла (резка, сверление, изгибание и т. д.) способствуют увеличению его электрохимической активности за счет частичного разрушения оксидного слоя и увеличения поверхностной энергии. В присутствии электролита (например, во влажной среде) деформированные участки будут подвергаться электрохимической коррозии, играя роль анода гальванической пары, катодом которой будут служить механически незатронутые участки поверхности металла.

Сделайте напильником царапину на металлическом гвозде, поместите его в керамическую лодочку и залейте коррозионным раствором (см. опыт 4). Через некоторое время раствор вокруг царапины окрасится в синий цвет, а по бокам – в розовый.

Напишите уравнения процессов, идущих на аноде и катоде.

Опыт 9. Электрохимическая коррозия железа, вызванная неравномерной аэрацией его поверхности.

Аэрация (контакт с воздухом) металлических предметов приводит к образованию на их поверхности защитного слоя оксидов, препятствующего дальнейшей коррозии. Однако оксиды (по сравнению с чистыми металлами) обладают худшими восстановительными свойствами, что способствует понижению активности окисленного металла по сравнению с его неокисленными (или слабее окисленными) участками. Например, для оксидов железа и металлического железа



Таким образом, усиленная аэрация приводит к образованию катодных областей, а ослабленная – анодных областей на поверхности металла.

На зачищенную железную пластинку нанесите каплю диаметром около 1 см нейтрального раствора хлорида натрия, красной кровяной соли и фенолфталеина. Через некоторое время поверхность железа в центре капли и по краям окрасится.

Укажите цвета окраски, напишите электродные процессы.

Вопросы для самопроверки

1 Приведите уравнения основных катодных реакций, протекающих при электрохимической коррозии металлов.

2 Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото нет. Напишите уравнения анодной и катодной реакций. Ответ подтвердите расчетами.

3 Определите, будет ли корродировать медь в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе при $\text{pH} = 2$. Напишите уравнения анодной и катодной реакций.

4 Почему некоторые достаточно активные металлы, например, алюминий не корродируют на воздухе? Назовите другие металлы с аналогичными свойствами. Приведите уравнения реакций.

5 Почему железо слабо корродирует в растворах, для которых значение pH больше 10?

Лабораторная работа № 2. Исследование электрохимической коррозии металлов методом снятия поляризационных кривых

Пояснения к работе. В данной и последующих лабораторных работах используется прибор *Потенциостат Р8-нано*.

Назначение. Потенциостат Р8-нано регистрирует разность потенциалов между электродами сравнения и силу тока между рабочим и вспомогательным электродами. Информация вводится на компьютер. Одновременно с током и

разностью потенциалов регистрируется время. Также прибор задает определенную разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения. Пользователь может задавать программу, по которой изменяется эта разность потенциалов (потенциостатический режим). Также прибор может задавать разность потенциалов таким образом, чтобы поддерживать заданные значения тока между рабочим и вспомогательным электродом (гальваностатический режим).

Устройство. Потенциостат работает на основе аналогового усилителя с управлением от встроенного микропроцессора. Микропроцессор обеспечивает обратную связь между значениями параметра (тока или потенциала) электрохимической ячейки и разностью потенциалов между рабочим и вспомогательным электродом.

Электродные схемы. Потенциостат может работать по двух- и трёхэлектродной схеме. В приборе ток течёт между разъёмами «Work» (рабочий) и «Counter» (вспомогательный). При этом положительные значения тока соответствуют положительно заряженному разъёму «Work». Ток возникает за счёт того, что между этими электродами прикладывается разность потенциалов.

Между разъёмами «Ref» и «Comp» измеряется (но не прикладывается!) разность потенциалов. Ток между ними не течёт. Если прибор поддерживает или изменяет потенциал по какой-то программе, то он делает это на основании данных, которые получает с этих разъёмов.

Для протекания тока достаточно двух электродов: катода (–) и анода (+). Такая схема называется двухэлектродной. В двухэлектродной схеме измеряется и задаётся разность потенциалов между рабочим и вспомогательным электродом, принципиальной разницы между которыми в этой схеме нет. Однако, поскольку прибор пропускает ток через одну пару разъёмов, а измеряет разность потенциалов между другой парой, в двухэлектродной схеме соответствующие токовые разъёмы нужно замкнуть с разъёмами потенциалов: «Counter» с «Ref», а «Work» с «Comp».

В трёхэлектродной схеме измеряется потенциал рабочего электрода «Work» относительно электрода сравнения «Ref». Однако задаётся разность потенциалов по-прежнему между рабочим и вспомогательным электродом. В этой схеме нужно замкнуть только разъёмы «Work» и «Comp».

Такая схема позволяет исследовать свойства только одного электрода – рабочего, а не пары электродов.

Прибор также может работать как вольтметр, например, измеряя ЭДС внешнего источника тока. Для этого положительный полюс источника тока подключается к разъёму «Ref», а отрицательный – к разъёму «Comp».

Задача. Определить влияние состава электролита на электрохимическую коррозию цинка или стали методом снятия поляризационных кривых. Определить в них потенциалы коррозии и пассивации, величину области пассивации.

Оборудование. Потенциостат Р8-нано, штатив ШУ-98, графитовый электрод, хлорсеребряный электрод, стакан на 100 мл, стакан на 50 мл, скальпель, штангенциркуль.

Расходные материалы. Парафильм. В качестве рабочих электродов можно использовать:

- распрямленные стальные скрепки (среднего размера, без покрытия);
- железную проволоку;
- цинковые пластины $\sim 0,2 \times 10$ см;
- свинцовые стержни или пластины.

Реактивы (растворы готовит лаборант).

Раствор для обезжиривания: Na_2CO_3 – 20...30 г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 25...30 г/л.

Электролит 1: 0,05М КСl в 0,5М КОН.

Электролит 2: 0,05М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 0,5М КОН (рН = 12,3).

Электролит 3: 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 9,2).

Электролит 4: 0,05М NaClO_4 в 0,5М H_2SO_4 .

Электролит 5: 0,5М H_2SO_4 .

Спирт, ацетон.

План работы.

1 Обезжирить электроды.

2 Для разных электролитов получить график анодной $I-E$ зависимости (поляризационную кривую) от стационарного потенциала до 1600 мВ. Схема трехэлектродная, режим – развертка потенциала, пределы от стационарного до 1600 мВ, скорость 2 мВ/с.

3 На основании полученной кривой определить потенциал коррозии, потенциал пассивации и ток в области пассивного состояния. Сделать заключение о влиянии электролита на характеристики коррозии.

Подготовка электродов. В стакан на 100 мл наливают 50 мл раствора для обезжиривания и нагревают на электрической плитке или газовой горелке до $t = 60...70$ °С. Помещают электроды в стакан и продолжают нагревать еще 5...10 мин. Затем их вынимают и промывают дистиллированной водой, высушивают сжатым воздухом или промывают спиртом или ацетоном и кладут на листок фильтровальной бумаги.

Подготовленные таким образом электроды аккуратно, не касаясь руками очищенной поверхности, плотно обматывают пленкой парафильма. С той стороны, которая не подвергалась очистке, оставляют 2 см непокрытыми. С другого конца срезают парафильм на 2 мм. Если предполагается использовать электрод в электролите 3, срезают 1 см.

Проведение работы. Замыкают разъёмы потенциостата в соответствии с трёхэлектродной схемой. Собирают установку. Для этого в штативе ШУ-98 закрепляют графитовый и хлорсеребряный электроды (вкладыши диаметром 6 и 11 мм соответственно). Графитовый электрод подключают к разъёму «Counter» прибора, хлорсеребряный – к разъёму «Ref». К разъёму «Work» через кабель с зажимом «крокодил» подключают рабочий электрод. Электрод зажимают в штативе ШУ-98, вставляя «крокодил» во вкладыш с диаметром 7,5 мм. Все три электрода погружают в электролит 1. Угольный электрод должен быть погружен на 3...4 мм, у металлического электрода очищенная от парафильма сторона должна быть погружена полностью.

Запускают программу PS Pack 2. Нажимают кнопку «Включить мониторинг».

Ждут, пока значение текущего потенциала (отображается над левым графиком) установится и будет меняться не более, чем на 0,1 мВ за секунду (на это может уйти от 1 до 15 мин). Это значит, что установился стационарный потенциал. После этого выбирают тип эксперимента «Линейная развёртка».

В появившемся окне линейной развёртки на закладке «Основное» выбирают следующие установки:

- потенциостат;
- стартовый потенциал: списывают с окна, на котором отображается текущий потенциал;
- максимальный потенциал: 1600 мВ;
- минимальный потенциал: выставляют равным стартовому;
- конечный потенциал: выставляют равным максимальному;
- пройти конечный потенциал один раз;
- направление «+»;
- скорость развёртки: 3 мВ/с.

На закладке «Завершение» устанавливают «Отключить ячейку после завершения работы».

Проверяют, чтобы на закладке «Прибор» был установлен диапазон потенциала 15 В и диапазон тока 50000 мкА. Там же задают скорость регистрации данных одна точка в секунду.

Нажимают экранную кнопку «Применить» и «Выйти». Параметры измерения сохранены.

Включают ячейку (кнопка «Запуск» в основном окне программы). Когда разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения достигнет заданного значения (или когда значение тока превысит 50 мА) запись остановится.

Сохраняют результат в виде текстового файла (меню «Файл: Сохранить»). Открывают полученный текстовый файл в редакторе электронных таблиц (например, Excel или OpenCalc) и строят график зависимости силы тока от напряжения.

Эксперимент можно повторить с другими электролитами.

Обработка результатов. Для каждой кривой определяют потенциал коррозии, потенциал пассивации, величину области пассивации и ток пассивации. Делают вывод о влиянии аниона в электролите на коррозию.

Отчет. Отчет должен содержать план эксперимента, список приборов и реактивов, методику проведения эксперимента, графики $I-E$ зависимости. Кроме того, следует представить таблицу с указанием потенциала коррозии, потенциала пассивации, величины области пассивации и тока пассивации. В выводе указать, какой из электролитов пассивирует металл наиболее эффективно, какой – наименее.

Возможные вариации

1 Можно использовать и другие электролиты, в частности – морскую и/или водопроводную воду.

2 Вместо исследования природы электролита можно исследовать коррозию различных металлов в одном и том же электролите. При этом площадь электродов, находящихся в контакте с электролитом, должна быть одинакова для всех металлов.

3 Полученные результаты можно также использовать для расчета перенапряжения выделения кислорода.

Вопросы для самопроверки

1 Каково назначение и устройство потенциостата? Укажите режимы, в которых он может работать.

2 Какую информацию несет поляризационная кривая? Что есть потенциал коррозии и пассивации? Величина области пассивации.

3 Как влияет электролит на характеристики коррозии?

4 Что такое химическая и электрохимическая коррозия металлов и сплавов?

5 В чем отличие электрохимической коррозии от химической?

Лабораторная работа № 3. Перенапряжение выделения водорода на различных электродах

Теория. В водных растворах на катоде возможно протекание реакции



или (в нейтральной или щелочной среде)



Потенциал этих процессов, в соответствии с уравнением Нернста, зависит от рН. При 25 °С эта зависимость выглядит так:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (3)$$

Стандартный электродный потенциал $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ В}$. То есть уравнение (3) можно переписать в виде $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \cdot \text{pH}$.

Уравнение (2) определяет нижний предел термодинамической устойчивости воды (рисунок 1). На рисунке потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Если потенциал катода при соответствующем pH ниже, чем определено уравнением (2), на катоде может выделяться водород.

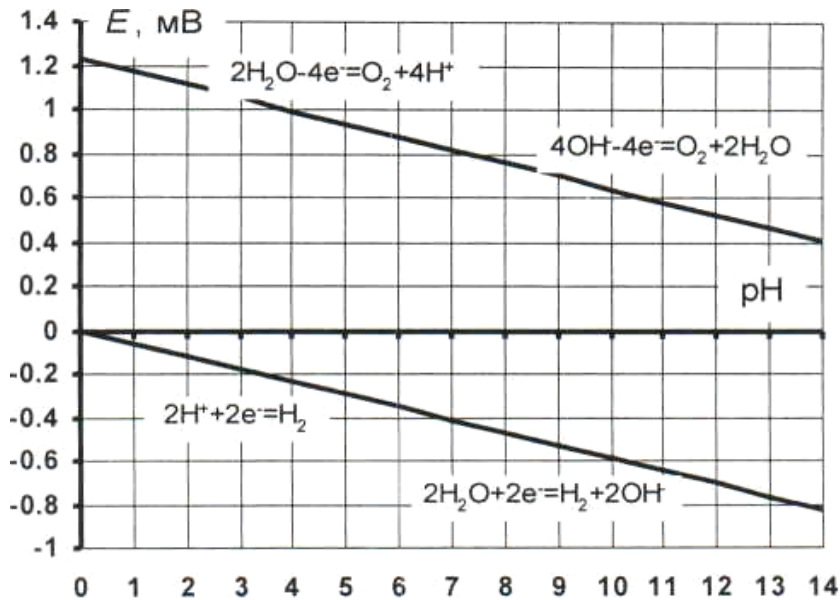


Рисунок 1 – Диапазон термодинамической устойчивости воды

Однако из кинетических соображений водород далеко не всегда начинает выделяться при потенциале катода, определенным уравнением (2). Часто для начала этого процесса потенциал катода должен быть значительно ниже. Разность между потенциалом, определенным по уравнению (2), и потенциалом, при котором реально начинает выделяться водород, называется перенапряжением выделения водорода. Перенапряжение выделения водорода зависит от материала катода, в меньшей степени – от природы электролита.

Для того, чтобы найти потенциал, при котором начинает выделяться водород, нужно постепенно снижать потенциал электрода (задавать катодную поляризацию) и записывать силу тока при этом. То есть для определения потенциала, при котором начинается выделение водорода, следует записать катодную поляризационную кривую. Начало выделения водорода сопровождается резким ростом силы тока на ней (рисунок 2). Иногда при потенциалах, больших чем потенциал выделения водорода, поляризационная кривая осложняется различными пиками, связанными с электрохимическим восстановлением оксидной пленки.

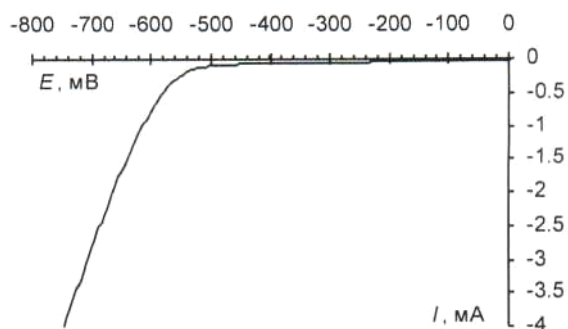


Рисунок 2 – Катодная поляризационная кривая ванадиевого электрода в 0,025М серной кислоте (начало выделения водорода – около –550 мВ)

Задача. Установить величину перенапряжения выделения водорода на разных электродах в одном и том же электролите или в разных электролитах на одном и том же электроде (по выбору преподавателя).

Оборудование. Потенциостат Р8-нано, штатив ШУ-98, графитовый электрод, платиновый электрод ЭРП-101, хлорсеребряный электрод, стакан на 100 мл, стакан на 50 мл, штангенциркуль.

Расходные материалы. В качестве рабочих электродов, помимо платинового, могут быть использованы:

- полоски нержавеющей стали $0,2 \times 7$ см;
- медная проволока диаметром $0,5 \dots 1$ см;
- свинцовые пластины или стержни диаметром до 5 мм;
- проволока и пластины из других не слишком активных металлов.

В кислотных электролитах нежелательно использовать железные и цинковые электроды, т. к. на них водород выделяется без дополнительного потенциала. При сравнении электродов между собой крайне желательно, чтобы среди электродов был платиновый.

Реактивы (растворы готовит лаборант).

Раствор для обезжиривания: Na_2CO_3 – 20...30 г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 25...30 г/л.

Электролит 1: 0,05М HCl (pH = 1,3).

Электролит 2: 0,015М KH_2PO_4 и 0,025М Na_2HPO_4 (pH = 6,9).

Электролит 3: 0,025М CH_3COONa и 0,025М CH_3COOH (pH = 4,6).

Электролит 4: 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH = 9,2).

Можно использовать другие буферные растворы с известным значением pH.

План работы.

- 1 Обезжирить электроды.
- 2 Записать катодную поляризационную кривую электрода в электролите. Электрод и электролит выбираются в зависимости от поставленной задачи. Схема трехэлектродная, режим – развертка потенциала (4 мВ/с).

3 Записывают катодную поляризационную кривую на других электродах или в других электролитах.

4 По полученной кривой определяют потенциал начала выделения водорода.

5 Рассчитывают теоретический потенциал начала выделения водорода при данном рН и по разности с предыдущим пунктом определяют перенапряжение.

Подготовка электродов. В стакан на 100 мл наливают 50 мл раствора для обезжиривания и нагревают на электрической плитке или газовой горелке до $t = 60...70$ °С. Помещают электроды в стакан и продолжают нагревать еще 5...10 мин. Затем их вынимают и промывают дистиллированной водой, высушивают сжатым воздухом или промывают спиртом или ацетоном и кладут на листок фильтровальной бумаги.

Получение поляризационной кривой. Замыкают разъёмы прибора для трёхэлектродной схемы. Собирают установку. Для этого в штативе ШУ-98 закрепляют графитовый и хлорсеребряный электроды (вкладыши диаметром 6 и 11 мм соответственно). Графитовый электрод подключают к разъёму «Counter» прибора, хлорсеребряный – к разъёму «Ref». К разъёму «Work» через кабель с зажимом «крокодил» подключают электрод. Электрод зажимают в штативе ШУ-98, вставляя «крокодил» во вкладыш с диаметром 7,5 мм. Все три электрода погружают в электролит примерно на 1 см.

Запускают программу PS Pack 2. Нажимают кнопку «Включить мониторинг».

Ждут, пока значение текущего потенциала (отображается над левым графиком) установится и будет меняться не более, чем на 0,1 мВ за секунду (на это может уйти от 1 до 15 мин). Это значит, что установился стационарный потенциал. После этого выбирают тип эксперимента «Линейная развёртка».

В появившемся окне линейной развёртки на закладке «Основное» выбирают следующие установки:

- потенциостат;
- стартовый потенциал: списывают с окна, на котором отображается текущий потенциал;
- максимальный потенциал: выставляют равным стартовому;
- минимальный потенциал: 1200 мВ (при работе в кислотных электролитах) или 1600 мВ (при работе в остальных электролитах);
- конечный потенциал: выставляют равным минимальному;
- пройти конечный потенциал один раз;
- направление «←»;
- скорость развёртки: 4 мВ/с.

На закладке «Завершение» устанавливают «Отключить ячейку после завершения работы».

Проверяют, чтобы на закладке «Прибор» был установлен диапазон потенциала 15 В и диапазон тока 50000 мкА. Там же задают скорость регистрации данных одна точка в секунду.

Нажимают экранную кнопку «Применить» и «Выйти». Параметры измере-

ния сохранены.

Включают ячейку (кнопка «Запуск» в основном окне программы). Когда разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения достигнет заданного значения (или когда значение тока превысит 50 мА) запись остановится.

Сохраняют результат в виде текстового файла (меню «Файл: Сохранить»). Открывают полученный текстовый файл в редакторе электронных таблиц (например, Excel или OpenCalc) и строят график зависимости силы тока от напряжения.

Повторяют эксперимент с другими электролитами.

Обработка результатов. Для каждого электролита рассчитывают потенциал выделения водорода по уравнению (3). По поляризационной кривой определяют потенциал реального начала выделения водорода. Эта величина определена относительно хлорсеребряного электрода, а по уравнению (3) рассчитывается потенциал относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Чтобы их корректно сравнить, нужно пересчитать потенциал реального начала выделения водорода относительно СВЭ, прибавив к нему потенциал хлорсеребряного электрода относительно СВЭ (0,21 В). По разности двух потенциалов определяют величину перенапряжения.

Отчет. В отчете указать, какие электроды и электролиты использовались, привести поляризационные кривые, в табличной форме представить величины расчетного потенциала выделения водорода, фактического потенциала выделения водорода и перенапряжения. Сделать вывод, на каком электроде перенапряжение максимально, на каком – минимально (если исследуется влияние электродов), или в каком электролите перенапряжение минимально, а в каком – максимально (если исследуются электролиты).

Вопросы для самопроверки

1 В чем отличие процессов коррозии с кислородной и водородной деполяризацией?

2 От каких факторов зависит скорость коррозии с водородной деполяризацией?

3 Опишите схему катодного процесса с водородной деполяризацией.

4 Какие особенности коррозии металлов с водородной деполяризацией?

5 Назовите методы защиты металлов при коррозии с водородной деполяризацией?

Лабораторная работа № 4 Перенапряжение выделения кислорода на различных электродах

Работу можно совместить с лабораторной работой № 3, т. к. они отличаются только дополнительной обработкой результатов.

Теория. По сути, эта работа аналогична предыдущей, но исследует верх-

ную границу термодинамической устойчивости воды (см. рисунок 1). В водных растворах на аноде возможно протекание реакции



или (в нейтральной или щелочной среде)



Потенциал этих процессов, в соответствии с уравнением Нернста, зависит от рН. При 25 °С эта зависимость выглядит так:

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,059 \cdot \text{pH}. \quad (6)$$

Стандартный электродный потенциал $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ В. То есть уравнение (6) можно переписать в виде $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH}$.

Уравнение (5), определяет верхний предел термодинамической устойчивости воды (см. рисунок 1). Если потенциал анода при соответствующем рН выше, чем определено уравнением (6), на катоде может выделяться кислород.

Однако, как и в случае с выделением водорода, из кинетических соображений кислород далеко не всегда начинает выделяться при потенциале анода, определенном уравнением (6). Часто для начала этого процесса потенциал анода должен быть значительно выше. Разность между потенциалом, определенным по уравнению (6), и потенциалом, при котором реально начинает выделяться кислород, называется *перенапряжением выделения кислорода*. Перенапряжение выделения кислорода зависит от материала катода, в меньшей степени – от природы электролита.

На анодах с высоким перенапряжением выделения кислорода часто возможны электрохимические синтезы очень сильных окислителей. При электролизе с использованием свинцовых анодов получают персульфаты $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E^\circ = +2,0$ В).

Для того, чтобы найти потенциал, при котором начинает выделяться кислород, нужно постепенно повышать потенциал электрода (задавать анодную поляризацию) и записывать силу тока при этом, т. е. записывать анодную поляризационную кривую. При этом следует использовать либо инертные аноды (платину, графит), либо аноды, пассивирующиеся в данном электролите, иначе вместо выделения кислорода будет происходить окисление анода. Таким образом, инструментально данная работа аналогична лабораторной работе № 3 – снимается та же анодная поляризационная кривая в тех же электролитах и на тех же электродах.

Начало выделения водорода сопровождается резким ростом силы тока на поляризационной кривой. Потенциал в этой точке и есть потенциал начала выделения кислорода.

Задача. Установить величину перенапряжения выделения кислорода на разных электродах в одном и том же электролите или в разных электролитах на одном и том же электроде (по выбору преподавателя).

Оборудование. Потенциостат Р8-нано, штатив ШУ-98, графитовый электрод, платиновый электрод ЭРП-101, хлорсеребряный электрод, стакан на 100 мл, стакан на 50 мл, штангенциркуль.

Расходные материалы. Парафильм. В качестве рабочих электродов, помимо платинового, можно использовать:

- распрямленные стальные скрепки (среднего размера, без покрытия);
- железную проволоку;
- свинцовый стержень диаметром до 5 мм.

Реактивы (растворы готовит лаборант).

Раствор для обезжиривания: Na_2CO_3 – 20...30 г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 25...30 г/л.

Электролит 1: 0,05М KCl в 0,5М KOH .

Электролит 2: 0,05М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 0,5М KOH (рН = 12,3).

Электролит 3: 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 9,2).

Электролит 4: 0,05М NaClO_4 в 0,5М H_2SO_4 .

Электролит 5: 0,5М H_2SO_4 .

Спирт, ацетон.

План работы.

- 1 Обезжирить электроды.
- 2 Записать анодную поляризационную кривую электрода в электролите. Электрод и электролит выбираются в зависимости от поставленной задачи. Схема трехэлектродная, режим – развертка потенциала (4 мВ/с) от стационарного.
- 3 Записать катодную поляризационную кривую на других электродах или в других электролитах.
- 4 По полученным кривым определить потенциал начала выделения водорода.
- 5 Рассчитать теоретический потенциал начала выделения водорода при данном рН и по разности с предыдущим пунктом определить перенапряжение.

Подготовка электродов. В стакан на 100 мл наливают 50 мл раствора для обезжиривания и нагревают на электрической плитке или газовой горелке до $t = 60...70$ °С. Помещают электроды в стакан и продолжают нагревать еще 5...10 мин. Затем их вынимают и промывают дистиллированной водой, высушивают сжатым воздухом или промывают спиртом или ацетоном и кладут на листок фильтровальной бумаги.

Подготовленные таким образом электроды аккуратно, не касаясь руками очищенной поверхности, плотно обматывают пленкой парафильма. С той стороны, которая не подвергалась очистке, оставляют 2 см непокрытыми. С другого конца срезают парафильм на 2 мм. Если предполагается использовать электрод в электролите 3, срезают 1 см.

Проведение работы. Замыкают разъёмы потенциостата в соответствии с трёхэлектродной схемой. Собирают установку. Для этого в штативе ШУ-98 закрепляют графитовый и хлорсеребряный электроды (вкладыши диаметром 12 и 11 мм соответственно). Графитовый электрод подключают к разъёму «Counter» прибора, хлорсеребряный – к разъёму «Ref». К разъёму «Work» через кабель с зажимом «крокодил» подключают рабочий электрод. Электрод зажимают в штативе ШУ-98, вставляя «крокодил» во вкладыш с диаметром 7,5 мм.

Если в качестве рабочего электрода используется платиновый, его вставляют во вкладыш 11 мм.

Все три электрода погружают в электролит по выбору преподавателя. Угольный электрод должен быть погружен на 3...4 мм, у металлического электрода очищенная от парафильма сторона должна быть погружена полностью.

Запускают программу PS Pack 2. Нажимают кнопку «Включить мониторинг».

Ждут, пока значение текущего потенциала (отображается над левым графиком) установится и будет меняться не более, чем на 0,1 мВ за секунду (на это может уйти от 1 до 15 мин). Это значит, что установился стационарный потенциал. После этого выбирают тип эксперимента «Линейная развёртка».

В появившемся окне линейной развёртки на закладке «Основное» выбирают следующие установки:

- потенциостат;
- стартовый потенциал: списывают с окна, на котором отображается текущий потенциал;
- максимальный потенциал: 1600 мВ;
- минимальный потенциал: выставляют равным стартовому;
- конечный потенциал: выставляют равным максимальному;
- пройти конечный потенциал один раз;
- направление «+»;
- скорость развёртки: 3 мВ/с.

На закладке «Завершение» устанавливают «Отключить ячейку после завершения работы».

Проверяют, чтобы на закладке «Прибор» был установлен диапазон потенциала 15 В и диапазон тока 50000 мкА. Там же задают скорость регистрации данных одна точка в секунду.

Нажимают экранную кнопку «Применить» и «Выйти». Параметры измерения сохранены.

Включают ячейку (кнопка «Запуск» в основном окне программы). Когда разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения достигнет заданного значения (или когда значение тока превысит 50 мА) запись остановится.

Сохраняют результат в виде текстового файла (меню «Файл: Сохранить»). Открывают полученный текстовый файл в редакторе электронных таблиц (например, Excel или OpenCalc) и строят график зависимости силы тока от напряжения.

Повторяют эксперимент с другими электролитами.

Обработка результатов. Для каждого электролита рассчитывают потенциал выделения водорода по уравнению (3). По поляризационной кривой определяют потенциал реального начала выделения водорода.

Эта величина определена относительно хлорсеребряного электрода, а по уравнению (3) рассчитывается потенциал относительно СВЭ. Чтобы их корректно сравнить, нужно пересчитать потенциал реального начала выделения водорода относительно СВЭ, прибавив к нему потенциал хлорсеребряного электрода относительно СВЭ (0,21 В). По разности двух потенциалов определяют величину перенапряжения.

Отчет. В отчете указать, какие электроды и электролиты использовались, привести поляризационные кривые, в табличной форме представить величины расчетного потенциала выделения кислорода, фактического потенциала выделения кислорода и перенапряжения. Сделать вывод, на каком электроде перенапряжение максимально, на каком – минимально (если исследуется влияние электродов) или в каком электролите перенапряжение минимально, а в каком – максимально (если исследуется влияние электролита).

Вопросы для самопроверки

- 1 Какие существуют виды деполяризации?
- 2 В чем особенность протекания электрохимического коррозионного процесса с кислородной деполяризацией?
- 3 При каком условии возможно протекание коррозии с кислородной деполяризацией?
- 4 В каких средах металлы корродируют с кислородной деполяризацией?
- 5 По какому критерию поверхность металла разделяют на катодный и анодный участки?

Лабораторная работа № 5. Анодное оксидирование алюминия

Задача. Изучить влияние состава раствора и режима оксидирования (плотность тока, температуры) на свойства оксидной пленки. Получить окрашенные оксидные пленки.

Оборудование. Потенциостат Р8-нано, штатив ШУ-98, угольный электрод, электроплитка или газовая горелка, пинцет, лупа, скальпель, штангенциркуль, стакан объемом 50 мл, два стакана на 100 мл.

Расходные материалы. Аноды из алюминиевой проволоки, размером $0,15 \times 10$ см.

Реактивы растворы (растворы готовит лаборант).

Раствор для обезжиривания Na_2CO_3 – 20...30 г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 25...30 г/л.

Раствор H_2SO_4 1М, спирт или ацетон.

Электролиты для оксидирования представлены в таблице 1 (по выбору преподавателя). Растворы окрашивания представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Составы электролитов и условия анодного оксидирования

Номер раствора	Компонент	Концентрация, г/л	t , °С	J , А/м ²	Q , А·ч/м ²
1	H_2SO_4	180...200	15...40	100...200	15...150
2	H_2SO_4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180...200 10...20	10...40	100...300	15...250
3	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40...60	15...25	100...300	15...300
4	H_2SO_4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2...4 25...35 90...100	15...25	100...300	15...300
5	CrO_3 H_3BO_3	30...35 1...2	20...45	50...150	15...150

Таблица 2 – Составы растворов для окрашивания оксидных пленок алюминия и окраски пленки

Номер раствора	Компонент	Концентрация, г/л	t , °С
<i>Окраска синяя</i>			
1а	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	10...15	20
1б	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10...100	20
<i>Окраска золотисто-коричневая</i>			
2а	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	50	50
2б	KMnO_4	30	30

План работы.

1 Подготовить анод: очистить его от оплетки на требуемую длину и обезжирить.

2 Провести электрохимическое оксидирование. Электрод выступает анодом система двухэлектродная, режим работы – гальваностатический, плотность тока – 100 А/м², время опыта – 30 мин.

3 Высушить электрод после оксидирования.

4 Провести окрашивание полученного покрытия.

Подготовка электрода. Рассчитывают длину электрода, которую следует погрузить в электролит для достижения плотности тока 100 А/м² при силе тока 20 мА. Счищают оплетку на эту длину с одного конца электрода. Зачищают также другой конец электрода, чтобы электрод можно было подсоединить к потенциостату.

Далее следует тщательно очистить поверхность стального катода от механических загрязнений, жировых и оксидных пленок, чтобы получить блестящие покрытия с хорошей адгезией к электроду. Для этого наливают 50 мл раствора для обезжиривания в стакан на 100 мл и нагревают на электрической плитке или газовой горелке до $t = 60...70$ °С. Электроды помещают в стакан соответ-

ствующим концом на 5...10 мин. Затем электроды вынимают и промывают при той же температуре дистиллированной водой. Электроды высушивают сжатым воздухом или промывают спиртом или ацетоном.

Проведение работы. Разъёмы потенциостата замыкают в соответствии с двухэлектродной схемой.

Собирают установку. В стакан на 50 мл наливают электролит, указанный преподавателем. В него помещают подготовленный алюминиевый анод, который зажимают «крокодилом» и закрепляют в штативе (вкладыш 6 или 7 мм). В том же штативе закрепляют угольный электрод (вкладыш 6 мм). Электроды подключают к потенциостату. Алюминиевый электрод подсоединяют к разъёму «Work», графитовый – к разъёму «Counter».

Запускают программу PS Pack 2. Выбирают тип эксперимента «Стационарные режимы».

В появившемся окне «Стационарный режим» на закладке «Основное» отмечают «Гальваностат» и устанавливают ток 20000 мкА.

На закладке «Завершение» устанавливают «По времени» 0,5 ч и отмечают «Отключить ячейку после завершения работы».

На закладке «Прибор» проверяют, чтобы был установлен диапазон потенциала 15 В и диапазон тока 50000 мкА. Устанавливают скорость регистрации данных 0,2 точки в секунду.

Нажимают экранную кнопку «Применить» и «Выйти». Параметры измерения сохранены.

Включают ячейку (кнопка «Запуск» в основном окне программы) и проводят электролитическое осаждение в течение 30 мин, после чего ячейку выключают (кнопка «Закончить»). Результаты сохраняют в файл (команда «Файл: Сохранить» в меню). По окончании электроосаждения электрод вынимают из ячейки, промывают дистиллированной водой, ацетоном или спиртом.

Повторяют опыт с другим электролитом или с другой плотностью тока (по выбору преподавателя).

Окрашивание оксидной пленки. Для непосредственного окрашивания оксидной пленки оксидированный в опыте 1 алюминий погружают в стакан с предварительно нагретым до 40...60 °С раствором $\text{FeNH}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ с концентрацией 8...10 г/дм³ и рН 5,0...5,5 на 5...20 мин. Получаются золотистые покрытия.

Для окрашивания оксидной пленки по реакции двойного обмена оксидированный алюминий погружают сначала в стакан с раствором для окрашивания 1а (или 2а, см. таблицу 2) на 15...20 мин, затем после промывки холодной водой в раствор 1б (или в раствор 2б). После выдержки в растворе в течение 5...30 мин образцы снова промывают холодной водой и высушивают на воздухе.

Отчет. Отчет должен содержать план эксперимента, список приборов и реактивов, методику проведения эксперимента, уравнения реакций на катоде и на аноде, уравнения реакций в порах оксидной пленки, приводящие к ее окрашиванию, вывод об оптимальных условиях оксидирования.

Вопросы для самопроверки

- 1 Какую пленку оксида можно окрашивать – пористую или плотную?
- 2 Как будет зависеть сила тока через алюминиевый анод от времени, если на аноде образуется плотная пленка?
- 3 Какие оксидные пленки обладают защитными свойствами?
- 4 Условие сплошности оксидной пленки.
- 5 Приведите примеры химической коррозии металлов, укажите условия возможности протекания химической коррозии.

Лабораторная работа № 6. Электрохимическое осаждение металлов

Задача. Электрохимически осадить цинк или никель (по выбору преподавателя) на сталь. Провести опыт при двух разных плотностях тока и сравнить качество получившегося покрытия.

Оборудование. Потенциостат, графитовый электрод, штатив ШУ-98, электроплитка, лупа или микроскоп, стакан на 50 мл, стакан на 100 мл, скальпель, штангенциркуль.

Расходные материалы. Стальные стержни ($0,3 \times 10$ см) или пластины шириной 1...2 мм и длиной 10 см, парафильм, фильтровальная бумага.

Реактивы растворы (растворы готовит лаборант).

Раствор для обезжиривания: Na_2CO_3 – 20...30 г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 25...30 г/л.

Раствор 1 для осаждения цинка: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 80 г/л, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л, декстрин – 8...10 г/л, $\text{pH} = 3,6...4,4$.

Раствор 2 для осаждения никеля: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л, H_3BO_3 – 40 г/л.

Спирт или ацетон; 0,1М H_2SO_4 .

План работы.

- 1 Обезжирить два стальных электрода с помощью раствора для обезжиривания.
- 2 Высушить электроды и подготовить их к работе.
- 3 Провести электрохимическое осаждение Zn (или Ni по выбору преподавателя) на стальном катоде. Схема двухэлектродная, режим работы – гальваностатический, плотность тока – 100 A/m^2 , время опыта – 30 мин.
- 4 Повторить пункт 3 с плотностью тока 500 A/m^2 .
- 5 Сравнить вид и цвет осадков, полученных при различных условиях и сделать вывод о влиянии условий осаждения на качество покрытия.

Подготовка электрода. Перед проведением электроосаждения следует тщательно очистить поверхность стального катода от механических загрязне-

ний, жировых и оксидных пленок, чтобы получить блестящие покрытия с хорошей адгезией к электроду. Для этого наливают 50 мл раствора для обезжиривания в стакан на 100 мл и нагревают на электрической плитке или газовой горелке до $t = 60 \dots 70$ °С. Электроды помещают в стакан одним концом на 5...10 мин. Затем электроды вынимают и промывают при той же температуре дистиллированной водой. Электроды высушивают сжатым воздухом или промывают спиртом или ацетоном.

Подготовленные таким образом электроды аккуратно, не касаясь руками очищенной поверхности, плотно обматывают пленкой парафильма, оставив 2 см стержня не покрытыми пленкой с той стороны, которая не подвергалась очистке.

Проведение работы. Первый опыт проводят при плотности тока $J = 100$ А/м². Задают силу тока 20 мА и рассчитывают площадь электрода, необходимую для достижения этой плотности тока при силе тока 5 мА. После чего рассчитывают, на какую длину l надо погрузить электрод, чтобы получить требуемую площадь контакта с раствором.

Для расчётов используют формулу площади поверхности цилиндра. Для цилиндра диаметром d и высотой l она составляет $S = \pi dl$ (площадью торцевых поверхностей пренебрегаем). Из этого следует, что длина проволоки, которую нужно погрузить, составляет $l = S/\pi d$.

Линейкой отмеряют эту длину от конца электрода, обмотанного парафильмом. Делают в этом месте надрез скальпелем. Аккуратно снимают скальпелем с кончика электрода парафильм, стараясь не касаться металла руками.

Замыкают выходы потенциостата для двухэлектродной схемы. Собирают установку. Очищенный кончик электрода погружают в стакан на 50 мл с электролитом, соответствующим металлу (№ 1 – для цинка, № 2 – для никеля). Чтобы закрепить электрод в штативе ШУ-98, целесообразно зажать его «крокодиллом», который закрепить во вкладыше 7,5 мм. В тот же стакан помещают графитовый электрод, который закрепляют во вкладыше 6 мм. Стальной электрод подсоединяют к разъему «Work» потенциостата, графитовый – к разъему «Counter».

Запускают программу PS Pack 2. Выбирают тип эксперимента «Стационарные режимы».

В появившемся окне «Стационарный режим» на закладке «Основное» отмечают «Гальваностат» и устанавливают ток 5000 мкА.

На закладке «Завершение» устанавливают «По времени» 0,5 ч и отмечают «Отключить ячейку после завершения работы».

На закладке «Прибор» проверяют, чтобы был установлен диапазон потенциала 15 В и диапазон тока 50000 мкА. Устанавливают скорость регистрации данных 0,2 точки в секунду.

Нажимают экранную кнопку «Применить» и «Выйти». Параметры измерения сохранены.

Включают ячейку (кнопка «Запуск» в основном окне программы) и проводят электролитическое осаждение в течение 30 мин, после чего ячейку выключают (кнопка «Закончить»). Результаты сохраняют в файл (команда «Файл: Со-

хранить» в меню). По окончании электроосаждения электрод вынимают из ячейки, промывают дистиллированной водой, ацетоном или спиртом.

Повторяют эксперимент при плотности тока $J = 500 \text{ А/м}^2$, на другом электроде, выставляя силу тока 25000 мА. Полученные покрытия визуально сравнивают и делают заключение о влиянии плотности тока на качество осадков металла.

Отчет. Отчет должен содержать план эксперимента, список приборов и реактивов, методику проведения эксперимента, уравнения катодной и анодной реакции, суммарное уравнение реакции, расчет площадей и длин погруженной части электродов и вывод об оптимальных условиях электролиза. К отчету должны быть приложены сохраненные файлы с результатами.

Вопросы для самопроверки

- 1 В растворе присутствуют сульфаты цинка и никеля в одинаковых концентрациях. Какой металл будет осаждаться на катоде раньше?
- 2 Почему нельзя брать за обезжиренный электрод пальцами?
- 3 Одинакова ли плотность тока на катоде и аноде?
- 4 Приведите примеры защиты металлов от химической коррозии.
- 5 Опишите методику эксперимента, принципы расчетов.

Лабораторная работа № 7. Электрохимическое полирование металлов

Задача. Определить режим анодного электрохимического полирования, сняв зависимость силы тока I от потенциала анода E . Выявить влияние различных параметров на полирование металла.

Оборудование. Потенциостат Р8-нано, стакан на 50 мл, штатив ШУ-98, графитовый электрод, хлорсеребряный электрод, микроскоп или лупа, электроплитка, стакан на 100 мл, штангенциркуль, скальпель.

Расходные материалы. Разогнутая скрепка (допускается ржавая) – 4 шт., фильтровальная бумага.

Реактивы (растворы готовит лаборант).

Раствор для обезжиривания: Na_2CO_3 – 20...30 г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 25...30 г/л.

Электролит 1 для полирования: H_3PO_4 с плотностью 1,4 г/мл.

Электролит 2 для полирования: 27 мл глицерина, 18 мл этиленгликоля, 27 мл H_3PO_4 концентрированный (плотность 1,71 г/мл), 10 г молочной кислоты, 15 мл воды.

Спирт или ацетон.

План работы.

1 Обезжирить аноды.

2 Качественно оценить вид поверхности электрода с помощью микроскопа или лупы.

3 Получить поляризационную кривую для электрода сначала в электролите 1, потом, заменив электрод, – в электролите 2 (трехэлектродная схема, развертка потенциала 1 мВ/с, пределы – от стационарного потенциала до 1000 мВ). На основе полученной зависимости выбрать потенциал для полировки электрода.

4 Провести электрохимическое полирование электродов в разных электролитах (трехэлектродная схема, режим потенциостатирования).

5 Качественно оценить вид поверхности полированных электродов с помощью микроскопа или лупы и сделать заключение о влиянии условий на полирование.

Подготовка электродов. В стакан на 100 мл наливают 50 мл раствора для обезжиривания и нагревают на электрической плитке или газовой горелке до $t = 60...70$ °С. Проволоку помещают в стакан и продолжают нагревать еще 5...10 мин. Затем ее вынимают и промывают дистиллированной водой, высушивают сжатым воздухом или промывают спиртом или ацетоном и помещают на листок фильтровальной бумаги.

Подготовленный таким образом электрод аккуратно, не касаясь руками очищенной поверхности, плотно обматывают пленкой парафильма, оставив 20 мм стержня не покрытыми пленкой с той стороны, которая не подвергалась очистке. Измеряют ширину или диаметр электрода и рассчитывают, какой длины должна быть часть, погруженная в электролит, чтобы площадь контакта составила 6...8 мм². Срезают парафильм на такую длину со второго конца электродов.

Получение анодной поляризационной кривой. Замыкают разъёмы прибора в соответствии с трёхэлектродной схемой. Собирают установку. Для этого в штативе ШУ-98 закрепляют три электрода. Графитовый электрод (в данном опыте служит катодом) закрепляют во вкладыше 6 мм и подсоединяют к разъёму «Counter». Хлорсеребряный электрод закрепляют во вкладыше 11 мм и подсоединяют к разъёму «Ref». Стальной электрод зажимают в зажиме «крокодил» со стороны, с которой парафильм счищен на 2 см. «Крокодил» вставляют во вкладыш диаметром 7,5 мм. Соответствующий провод подключают к разъёму «Work». Электроды погружают в стакан на 50 мл с электролитом 1. При этом графитовый электрод должен быть погружен не глубже, чем на 0,5 см.

Запускают программу PS Pack 2. Нажимают кнопку «Включить мониторинг». Ждут, пока значение текущего потенциала (отображается над левым графиком) установится и будет меняться не более, чем на 0,1 мВ за секунду (на это может уйти от 1 до 15 мин). Это значит, что установился стационарный потенциал. После этого выбирают тип эксперимента «Линейная развёртка».

В появившемся окне линейной развёртки на закладке «Основное» выбирают следующие установки:

– потенциостат;

- стартовый потенциал: списывают с окна, на котором отображается текущий потенциал;
- максимальный потенциал: 2000 мВ;
- минимальный потенциал: выставляют равным стартовому;
- конечный потенциал: выставляют равным максимальному;
- пройти конечный потенциал один раз;
- направление «+»;
- скорость развёртки: 3 мВ/с.

На закладке «Завершение» устанавливают «Отключить ячейку после завершения работы».

Проверяют, чтобы на закладке «Прибор» был установлен диапазон потенциала 15 В и диапазон тока 50000 мкА. Там же задают скорость регистрации данных одна точка в секунду.

Нажимают экранную кнопку «Применить» и «Выйти». Параметры измерения сохранены.

Включают ячейку (кнопка «Запуск» в основном окне программы). Когда разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения достигнет заданного значения (или когда значение тока превысит 50 мА) запись остановится.

Сохраняют результат в виде текстового файла (меню «Файл: Сохранить»). Открывают полученный текстовый файл в редакторе электронных таблиц (например, Excel или OpenCalc) и строят график зависимости силы тока от напряжения.

Выбирают значение потенциала на участке DE, при котором и следует проводить дальнейшие эксперименты.

Исследование влияния электролита на качество полирования стали.

Заменяют стальной электрод на свежий и снова погружают электроды в электролит 1. В программные установки по сравнению с предыдущим этапом вносят следующие изменения:

- выставляют максимальный и конечный потенциалы соответствующими середине найденного на предыдущем этапе отрезка DE;
- на закладке «Завершение» снимают галку с «Отключить ячейку после завершения работы».

Запускают развёртку кнопкой «Запуск». Через 1...2 мин после прекращения развёртки выключают ячейку кнопкой «Закончить».

Повторяют эксперименты с другим стальным анодом в электролите 2. Электроды вынимают, сушат, сравнивают с помощью лупы и делают заключение о влиянии электролита на качество полирования.

Отчет. Отчет должен содержать план эксперимента, список оборудования и реактивов, методику проведения эксперимента, графики $I-E$ зависимости, значение потенциала, выбранного для полировки, уравнения реакций на катоде и аноде, заключение о влиянии условий на полирование поверхности металла.

Возможные вариации

Эту работу можно делать с другими анодами (нержавеющей сталью, медью и т. п.) и/или другими электролитами. Можно также исследовать влияние режима (гальваностатический или потенциостатический) на результаты обработки. В гальваностатическом режиме можно исследовать влияние плотности тока при одинаковой силе.

Вопросы для самопроверки

- 1 Какие приборы используют при выполнении лабораторной работы?
- 2 Какие растворы применяют для проведения лабораторной работы?
- 3 Каким образом подготавливают образцы к выполнению лабораторной работы?
- 4 На какие группы делят методы защиты металлов от коррозии?
- 5 Назовите внутренние факторы электрохимической коррозии.

Список литературы

- 1 Анतिकоррозионная защита металлов / Н. Л. Федосова [и др.]. – Иваново: ИГАСУ, 2017. – 188 с.
- 2 **Лебедева, О. К.** Электрохимия / О. К. Лебедева, Д. Ю. Культин, Д. М. Жилин. – Москва: Научные развлечения, 2014. – 44 с.
- 3 **Семенова, И. В.** Коррозия и защита от коррозии: учебное пособие / И. В. Семенова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Физматлит, 2016. – 414 с.
- 4 **Неверов, А. С.** Коррозия и защита материалов: учебное пособие / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. – Минск: Вышэйшая школа, 2017. – 222 с.