

Приложение 5
КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ МЕДИ В РАХ $CuSO_4$

Концентрация $CuSO_4$, C	Коэффициент активности, f
1M	0.0423
0.1M	0.16
0.01M	0.41
0.001 M	0.74

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

А.Г.Паршин В.С.Пахомов Д.Л.Лебедев

**ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И
ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**
Лабораторный практикум

Под редакцией д-ра техн. наук А.А.Шевченко

Москва-1998

Рецензенты:

кафедра коррозии Московской государственной академии нефти и газа им. Губкина;
канд. техн. наук А.С.Абрамов, экологическая фирма "ШанЭко", Москва.

*Допущено в качестве учебного пособия редакционно-издательским советом
Московского государственного университета инженерной экологии.*

Паршин А.Г., Пахомов В.С., Лебедев Д.Л.

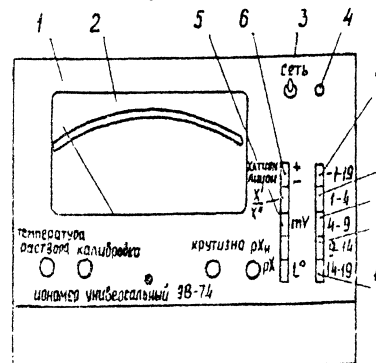
Х 46 Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: Лабораторный практикум / Под ред. А.А.Шевченко - М.:МГУИЭ, 1998.-80 с.; ил.8.
ISBN 5-230-11142-9

Практикум содержит четыре лабораторные работы по электрохимической коррозии и защите металлов: "Влияние структурной неоднородности на коррозию металлов при восстановлении ионов водорода", "Коррозия металлов с кислородной деполяризацией", "Электродные потенциалы", "Контактная коррозия и катодная защита металлов от коррозии". Изложены основные представления теории электрохимической коррозии металлов и методика проведения коррозионных исследований. Предназначен для студентов 3 и 4 курсов дневных факультетов, изучающих курс химического сопротивления материалов и защиты от коррозии.

2.5. Подключить измеряемый электрод там же к клемме "изм."

2.6. Нажать кнопку с зависимой фиксацией 5 "mV".

2.7. Нажать кнопку 7 для грубого определения величины Э.Д.С. Отсчет вести по грубой шкале "-1-19", умножая показания шкалы на 100. Если стрелка показывающего прибора зашкаливает влево, то следует с помощью кнопки 6 изменить полярность измеряемой э.д.с. на противоположную.



1- лицевая панель; 2- показывающий прибор; 3- выключатель; 4- индикатор включения прибора; 5- кнопка включения в режим милливольтметра; 6- переключатель полярности измеряемой Э.Д.С.; 7- кнопка включения грубого диапазона измерений; 8 - 11- кнопки включения точных диапазонов измерений

Рис.8. Внешний вид милливольтметра типа ЭВ-74

2.8. Нажать необходимую кнопку узкого (более точного) диапазона измерений э.д.с. (8-11), исходя из результатов, полученных на грубой шкале. Измерить потенциал исследуемого электрода с точностью до ± 5 мВ.

Для этого необходимо отсчет показаний проводить по точной шкале прибора ("0-5" или "-1-4"), руководствуясь цифровкой шкалы и выбранным диапазоном измерений (кнопки 8-11). Для облегчения определения измеряемой величины электродного потенциала следует пользоваться предлагаемой таблицей.

Пределы измерений по точной шкале прибора

Номер и обозначение кнопки предела измерений	Пределы измерения, мВ	Примечание
8 "-1 - 4"	от -100 до +400	Знаки пределов измерения соответствуют отжтому положению кнопки (6) "+/-"
9 "4 - 9"	от 400 до 900	
10 "9 - 14"	от 900 до 1400	При нажатии кнопки 6 знаки пределов меняются на противоположные
11 "14 - 19"	от 1400 до 1900	

протекает выходной ток усилителя $I_{\text{вых}}$. Падение напряжения $U_{\text{вых}}$ на сопротивлении R противоположно по знаку измеряемой Э.Д.С. E_X и на вход усилителя подается напряжение

$$U_{\text{RX}} = E_X - U_{\text{вых}} = E_X - I_{\text{вых}} \cdot R$$

При достаточно большом коэффициенте усиления напряжение $U_{\text{вых}}$ мало отличается от Э.Д.С. электродной системы E_X благодаря этому ток, протекающий через электроды в процессе измерения, весьма мал, а выходной ток $I_{\text{вых}}$, протекающий через сопротивление R , пропорционален Э.Д.С. электродной системы. Таким образом, измерение Э.Д.С. осуществляется компенсационным методом. Незначительная величина тока (не более 10^{-12} А), протекающего через электроды, позволяет избежать явления поляризации электродов.

Высокоомный милливольтметр ЭВ-74 (рис. 8) представляет собой лабораторный многоцелевой прибор, преобразователь которого размещен в металлическом корпусе. Элементы оперативного управления прибором и показывающий прибор выведены на наклонную лицевую панель 1. Под панелью расположены органы заводской настройки и регулировки.

Шкала показывающего прибора 2 оцифрована в единицах pX ("1-19" - для измерений на широком диапазоне и "0-5" на узких диапазонах), но может быть использована и для измерения потенциалов, (мВ). Для этого цифры на шкалах следует умножить на 100.

Прибор в сеть включают с помощью тумблера "сеть" 3, расположенного в правой верхней части лицевой панели, и контролируют индикатором 4. В правой части лицевой панели прибора расположены кнопки, предназначенные для включения прибора в режим милливольтметра "mV" 5, для измерения положительных (в отжатом положении) или отрицательных (в нажатом положении) потенциалов "+/-" 6, кнопка "-1-19" 7 служит для измерения потенциалов на широком диапазоне измерений (-/+ 100 ÷ +/- 1900 мВ). Кнопки точных пределов измерения (8-11) предназначены для измерения потенциалов на соответствующих узких диапазонах (-/+ 100 ÷ +/- 400 мВ; +/- 400 ÷ +/-900 мВ; +/- 900 ÷ +/- 1400 мВ; +/- 1400 ÷ +/-1900 мВ).

2. Проведение измерений

- 2.1. Подключить прибор к сети (- 220 В).
- 2.2. Включить прибор в сеть с помощью тумблера 2 и контролировать это индикатором 3.
- 2.3. Собрать установку для измерения электродных потенциалов.
- 2.4. Подключить хлорсеребряный электрод к клемме "всп." на подставке.

Предисловие

Лабораторный практикум написан в соответствии с программой курса "Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии", предусмотренного учебным планом ряда специальностей. В практикум вошли работы по электрохимической коррозии металлов, которые разработаны на кафедре "Композиционные материалы и защита от коррозии".

Каждая лабораторная работа начинается с теоретической части. Рассмотрены механизм, термодинамика и кинетика коррозии при катодном восстановлении ионов водорода, кислородной депольаризации, равновесные и неравновесные процессы на границе раздела металл-электролит, теория электродных потенциалов.

При изложении теоретических вопросов использованы современные электрохимические представления о механизме и кинетике коррозионных процессов.

Выполнение лабораторных работ позволяет студентам глубже усвоить основы учения о коррозии и защите металлов, а также прививает навыки проведения элементарных лабораторных коррозионно-электрохимических исследований.

Ведение лабораторного журнала

При выполнении лабораторных работ рекомендуется параллельно с экспериментом вести журнал, используя для этого время между наблюдениями. Журнал содержит:

- 1) название и цель работы;
- 2) схему установки;
- 3) таблицу с результатами опытов и их обработки (расчеты, графики);
- 4) выводы.

Вести журнал следует аккуратно и сразу начисто, т.е. так, как ведут записи всех научно-исследовательских работ и испытаний.

Схема установки должна быть наглядна и понятна без устных пояснений.

Необходимо привести условия опыта: испытываемые материалы, площадь поверхности образцов, состав и концентрация электролитов, температура и др.

Результаты испытаний следует записывать в заранее составленные таблицы, формы которых приведены в описании работ.

При записи различных величин необходимо указывать их размерность. Результаты измерений, как правило, подлежат дополнительной обработке - аналитической и графической (вычисление массового, объемного и глубинного показателей коррозии, потенциалов и др.). В этих случаях необходимо привести расчетную формулу и один расчет полно-

стью, т.е. с подстановкой в формулу опытных величин, а для остальных аналогичных расчетов - только конечные результаты.

На основании полученных и соответствующим образом обработанных результатов следует сделать краткие выводы о проделанной работе. По окончании журнал с экспериментальными данными представить на визу преподавателю.

Техника безопасности при выполнении лабораторных работ

При выполнении лабораторных работ используют растворы кислот, щелочей и окислителей, которые могут вызвать поражение кожного покрова и порчу одежды.

В лаборатории следует соблюдать следующие правила:

- 1) не работать без халата, не класть личные вещи на лабораторный стол, а убирать их в специально отведенные места;
- 2) не курить и не принимать пищу во время работы, не пробовать на вкус сухие реактивы и их растворы;
- 3) легко воспламеняющиеся жидкости, органические растворители (ацетон) следует беречь от открытого огня; при обезжиривании образцов пользоваться небольшими дозами этих веществ и немедленно закрывать склянку пробкой;
- 4) при переливании рабочих растворов из сосуда в сосуд использовать воронки, мензурки, мерные цилиндры; воронки после проведения опыта споласкивать водой;
- 5) раствор, разлитый на стол или пол, немедленно удалять сначала сухой тряпкой, а затем тряпкой, обильно смоченной водой;
- 6) при попадании на руки растворов кислот или щелочей нужно тщательно промыть руки водой с мылом, а при необходимости эти участки кожи обработать слабым раствором соды, если попала кислота, или слабым раствором уксусной кислоты, если попала щелочь;
- 7) во избежание поражений кожи нельзя брать руками непромытые образцы; для извлечения из растворов упавших образцов необходимо пользоваться специальными щипцами;
- 8) запрещается включать электрические рубильники (220 В) мокрыми руками;
- 9) о всех несчастных случаях следует немедленно сообщать дежурному преподавателю;
- 10) после окончания лабораторной работы рабочее место должно быть приведено в порядок.

Приложение 2

ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

t, °C	P, мм рт.ст.	t, °C	P, мм рт.ст.	t, °C	P, мм рт.ст.
10	9.2	20	17.5	30	31.8
11	9.8	21	18.7	31	33.7
12	10.5	22	19.8	32	35.7
13	11.2	23	21.1	33	37.7
14	12	24	22.4	34	39.9
15	12.8	25	23.8	35	42.2
16	13.6	26	25.2	36	44.6
17	14.5	27	26.7	37	47.1
18	15.5	28	28.3	38	49.7
19	16.5	29	30	39	52.4

Приложение 3

ДЕСЯТИБАЛЛЬНАЯ ШКАЛА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ (по ГОСТ 1381-68)

№ п/п	Группа стойкости	Скорость коррозии металла П, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0.001	1
2	Весьма стойкие	свыше 0.001 до 0.005	2
		свыше 0.005 до 0.01	3
3	Стойкие	свыше 0.01 до 0.05	4
		свыше 0.05 до 0.1	5
4	Пониженостойкие	свыше 0.1 до 0.5	6
		свыше 0.5 до 1.0	7
5	Малостойкие	свыше 1.0 до 5.0	8
		свыше 5.0 до 10.0	9
6	Нестойкие	свыше 10.0	10

Приложение 4

ИНСТРУКЦИЯ О РАБОТЕ С УНИВЕРСАЛЬНЫМ ИОНОМЕРОМ (МИЛЛИВОЛЬТМЕТРОМ) ТИПА ЭБ-74

1. Принцип действия и устройство прибора

Работа высокоомного милливольтметра основана на преобразовании Э.Д.С. (гальванического элемента) в постоянный ток, пропорциональный измеряемой величине. Преобразование Э.Д.С. электродной системы в постоянный ток осуществляется высокоомным преобразователем автокомпенсационного типа.

Электродвижущую силу E_x электродной системы сравнивается с падением напряжения на калиброванном сопротивлении R , через которое

меньше (чтобы перевешивал образец) и приступают к добавлению на правое коромысло весов десятых и сотых долей грамма.

6. Десятые и сотые доли грамма (миллиграммовый разновес) выполнены в виде колец 4, подвешенных на крючках, и с помощью специального механизма нагружают на правое коромысло весов поворотом большого 5 и малого 6 лимбов. Поворот большого лимба позволяет нагружать десятые доли грамма (сотни миллиграмм), а поворот малого лимба - сотые доли грамма (десятки миллиграмм). Количество нагруженных миллиграмм читают против указателя - стрелки 7. Вначале нагружают поворотом большого лимба, а затем, когда найдено максимальное возможное количество десятых долей грамма, чтобы еще перевешивал образец, нагружают с помощью малого лимба.

7. При каком-то очередном нагружении с помощью малого лимба оптическая шкала перестанет перемещаться и против риски на оптическом экране установятся определенные деления оптической шкалы. Крупные оцифрованные деления оптической шкалы соответствуют тысячным долям грамма (единицы миллиграмм), а самые мелкие деления ее соответствуют десятитысячным долям грамма (десятые доли миллиграмма).

Рекомендуется зафиксировать массу образца в положительной области оптической шкалы, тогда количество миллиграммов и долей миллиграмма можно прочесть на оптической шкале против риски оптического экрана. Если масса образца зафиксирована в отрицательной области оптической шкалы, то перевод его в область положительных значений осуществляют снятием с правого коромысла весов десяти миллиграммов с помощью малого лимба.

8. После окончания взвешивания образцов весы должны быть выключены поворотом арретира вправо до отказа, полностью разгружены и проверена установка риски оптического экрана на нуль.

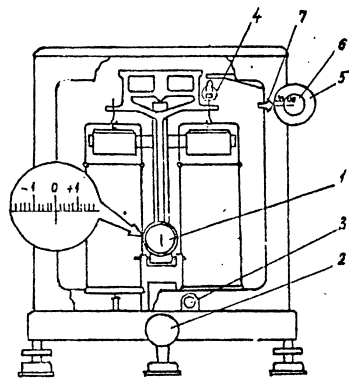


Рис. 7. Общий вид лабораторных аналитических весов ВЛА-200г-М

Лабораторная работа 1

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

1.1. Цель работы

Изучение влияния количества и качества структурных неоднородностей на скорость электрохимической коррозии металлов при восстановлении на них катионов водорода.

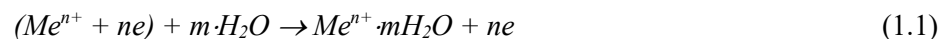
1.2. Теория вопроса

Коррозией металлов называют разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой.

Первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость их металлического состояния в окружающих условиях. При взаимодействии с агрессивной средой металлы самопроизвольно стремятся перейти из металлического состояния в окисленное, как термодинамически более устойчивое в данных условиях. Степень термодинамической устойчивости металла зависит как от свойств самого металла, так и от состава коррозионной среды и характеризуется изменением изобарно-изотермического потенциала (энергия Гиббса) при протекании соответствующего коррозионного процесса. Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в результате которых происходит уменьшение энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$.

При взаимодействии металлов и сплавов с растворами электролитов процесс коррозии обычно протекает по электрохимическому механизму. Характерной особенностью электрохимической коррозии является то, что взаимодействие металла с агрессивной средой разделяется на два сопряженных процесса:

1) анодный процесс (окислительный) - непосредственный переход ион-атомов металла из кристаллической решетки в раствор в виде гидратированных катионов, если энергия взаимодействия ион-атомов с полярными молекулами воды будет больше, чем энергия связи кристаллической решетки металла

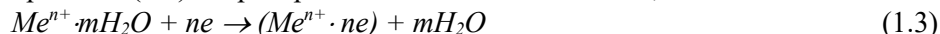


2) катодный процесс (восстановительный) - присоединение избыточных электронов, образующихся в анодном процессе, к какому-либо окислителю (атомам, молекулам или ионам раствора), который будет в результате этого восстанавливаться



Однако избыточные электроны могут присоединяться не только к окислительному компоненту раствора, но и к образовавшимся в анодном

процессе (1.1) гидратированным катионам металла, т.е.



В результате катионы металла из раствора вновь вернутся в кристаллическую решетку.

При выравнивании скоростей реакций окисления металла (1.1) и восстановления его ионов (1.3) наступит состояние динамического равновесия, и коррозия (преимущественно перенос металла из кристаллической решетки в раствор) прекратится. Следовательно, для протекания процесса коррозии необходимо, чтобы скорость прямой реакции (1.1) была больше скорости обратной реакции (1.3), т.е. в реакции восстановления участвует преимущественно окислитель раствора. Это условие может быть выполнено, если окислитель, имеющийся в растворе, обладает большим сродством к электрону, чем катионы растворяющегося металла. Окислительные свойства веществ определяют величиной их окислительно-восстановительного потенциала. Чем положительнее этот потенциал, тем большими окислительными свойствами (большим сродством к электрону) обладает то или иное вещество. Тогда необходимое условие термодинамической возможности электрохимической коррозии металла: $\varphi_{ок}^p$

$< \varphi_{ок}^p$ (1.4) где $\varphi_{м}^p$ - равновесный потенциал аноднорастворяющегося металла;

$\varphi_{ок}^p$ - равновесный потенциал окислителя, восстанавливающегося в катодном процессе.

Разность между равновесными потенциалами катодной и анодной реакции является начальной движущей силой коррозионного процесса:

$$E = \varphi_{ок}^p - \varphi_{м}^p \quad (1.5)$$

Анодная и катодная реакции могут протекать одновременно по всей поверхности корродирующего металла. Однако во многих случаях электродные реакции устойчиво локализуются на определенных участках поверхности, а именно там, где они наименее затруднены. В этом случае участки поверхности, на которых протекают анодная (1.1) и катодная (1.2) реакции, называют соответственно анодом и катодом.

Скорость процесса электрохимической коррозии, как и всех процессов в природе, прямо пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению (затрудненности) процесса

$$k \approx \frac{\varphi_{ок}^p - \varphi_{м}^p}{\sum R_i} \quad (1.6)$$

где R_i - сопротивление (затрудненность) отдельной сопряженной стадии

Приложение 1

ИНСТРУКЦИЯ О ПОЛЬЗОВАНИИ ЛАБОРАТОРНЫМИ АНАЛИТИЧЕСКИМИ ВЕСАМИ ВЛА-200г-М

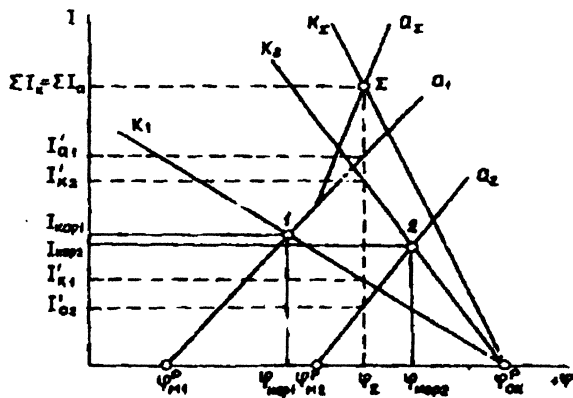
Лабораторные аналитические весы модели ВЛА-200г-М (рис.7) предназначены для точного ($\pm 0,0002$ г) определения массы веществ при проведении лабораторных анализов.

Порядок взвешивания на аналитических весах следующий:

1. Включить весы в электрическую сеть.
2. Установить риску оптического экрана на нулевую отметку оптической шкалы 1, для чего освободить коромысло весов от опор поворотом арретира 2 влево до отказа; совместить с помощью микрометрического винта 3 риску оптического экрана с нулевой отметкой оптической шкалы, после чего выключить весы плавным поворотом арретира вправо до отказа.
3. Приступить к взвешиванию, отодвинув левую боковую дверку весов, положить образец на левую чашку. Открыв правую боковую дверку весов, поместить на правую чашку весов гирьки из разновесов, соответствующих примерной массе образца в граммах (гирьки брать только пинцетом).
4. Плавным поворотом арретира влево до отказа включить весы и определить в какую сторону смещается оптическая шкала относительно риски оптического экрана. Если риска экрана будет за пределами крайней отметки оптической шкалы "+10", то масса образца больше массы выбранных гирек и на правую чашку весов нужно установить гирьки массой на один грамм больше (прибавить гирьки). Если риска оптического экрана оказывается за пределами другой крайней отметки оптической шкалы "-10", то масса образца меньше массы выбранных гирек и на правую чашку весов нужно установить гирьки массой на один грамм меньше (снять гирьки).

Внимание: все манипуляции с нагруженным и разгрузением весов следует проводить при выключенном арретире, т.е. необходимо повернуть его вправо до отказа (при этом отключится подсветка оптической шкалы). Разгрузка и нагрузка весов даже долями грамма при включенном арретире недопустимо, так как может привести к их порче.

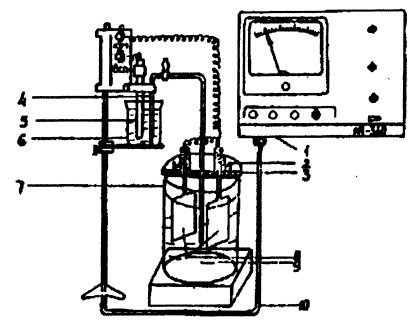
5. Последовательно (через один грамм) уменьшая или увеличивая массы гирек на правой чашке весов, добиваются изменения соотношения масс образца и гирек. Например, раньше перевешивал образец, а теперь при добавлении очередного грамма перевешивают гирьки (или наоборот). Это означает, что истинная масса образца заключена между последним набором гирек и набором их на один грамм меньше. Тогда вновь устанавливают на правую чашку весов количество гирек на один грамм



$\varphi_{M_1}^p; \varphi_{M_2}^p$ - равновесные потенциалы первого и второго металлов;
 $\varphi_{ок}^p$ - равновесный потенциал окислителя;
 $\varphi_{кор1}; \varphi_{кор2}$ - потенциалы коррозии первого и второго металлов без контакта;
 $I_{кор1}; I_{кор2}$ - скорости коррозии первого и второго металлов без контакта;

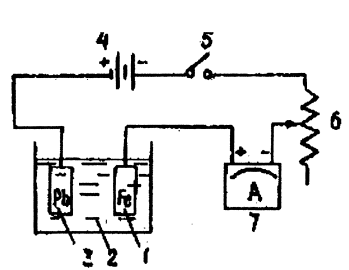
Рис. 4. Поляризационная диаграмма короткозамкнутой двух-электродной системы (гальванической макропары)

φ_{Σ} - компромиссный потенциал (общий потенциал пары),
 $I'_{a1}; I'_{a2}$ - скорости растворения первого и второго металлов при контакте;
 $I'_{k1}; I'_{k2}$ - скорости катодных процессов металлов при контакте.



1 - милливольтметр; 2 - контактная клемма; 3 - изолирующая пластина; 4 - электролитический мостик; 5 - хлорсеребряный электрод сравнения; 6 - раствор KCl; 7 - стеклянный стакан; 8 - рабочие электроды; 9 - рабочий раствор; 10 - коаксиальный кабель

Рис. 5. Схема установки для измерения потенциалов при контактной коррозии



1 - защищаемый образец; 2 - агрессивный раствор; 3 - вспомогательный электрод; 4 - источник тока (выпрямитель); 5 - ключ; 6 - реостат; 7 - амперметр

Рис. 6. Схема установки при электролите:

коррозионного процесса.

Необходимо отметить, что в большинстве случаев невозможно аналитически решить зависимость (1.6), т.к. сопротивление коррозионного процесса в свою очередь зависит от скорости коррозии, т.е. $\Sigma R_i = f(K)$.

Процесс электрохимической коррозии, как уже указывалось, состоит из двух основных сопряженных реакций - анодной и катодной, каждая из которых является совокупностью последовательно-параллельных стадий. Кроме того, коррозионный процесс включает в себя ряд стадий, имеющих чисто физическую природу (доставка и отвод компонентов реакций, перенос электрических зарядов внутри одной фазы и др.). Все сопряженные стадии коррозионного процесса при своей реализации испытывают те или иные затруднения и общее сопротивление включает в себя сопротивления отдельных стадий. Если затрудненность одной из многочисленных стадий коррозионного процесса будет значительно превосходить затрудненности отдельных стадий, то скорость именно этой, наиболее затрудненной (лимитирующей) стадии будет определять скорость всего коррозионного процесса в целом.

Количественно оценить степень затрудненности какой-либо стадии можно по величине ее перенапряжения. Перенапряжением той или иной стадии называют смещение потенциала электрода от равновесного значения при протекании тока, вызванное затрудненностью данной стадии процесса. Таким образом, перенапряжение характеризует степень затрудненности той или иной стадии процесса.

В кислых средах многие технические металлы корродируют с восстановлением на катоде ионов водорода. В этом случае роль окислителя выполняют катионы водорода, и катодный процесс заключается в восстановлении их до нейтрального состояния и идет в несколько стадий по следующей схеме:

1. Подвод ионов гидроксония $H^+ \cdot H_2O$ к поверхности катода за счет диффузии и миграции (направленного движения ионов под действием электрического поля).
2. Разряд иона гидроксония с образованием адсорбированного атома водорода $H^+ \cdot H_2O + e \rightarrow H_{адс} + H_2O$ (1.7)
3. Рекомбинация (молизация) водородных атомов с одновременной их десорбцией $H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2$ (1.8)
4. Отвод молекулярного водорода из прикатодной зоны за счет диффузии, образование пузырьков газообразного водорода, их отрыв от поверхности катода и выделение из раствора.

Как следует из условия (1.4) процесс коррозии металлов при восстановлении на катоде ионов водорода термодинамически возможен в том

случае, когда равновесный потенциал анодно растворяющегося металла отрицательнее равновесного потенциала восстановления ионов водорода в данном случае $\varphi_m^p < \varphi_n^p$ (1.9)

Реализация термодинамической возможности процесса коррозии металла при восстановлении ионов водорода связана, в основном, с преодолением затруднений катодного процесса, которые значительно превосходят перенапряжение анодного процесса. Наиболее затрудненной стадией процесса восстановления ионов водорода, в зависимости от природы материала, на поверхности которого происходит этот процесс, может быть реакция (1.7) или (1.8). Следовательно, затрудненность этих стадий и будет определять скорость коррозии металла при восстановлении ионов водорода.

Перенапряжением водорода называют смещение потенциала восстановления ионов водорода в отрицательную сторону от равновесного значения при протекании тока, вызванное затрудненностью разряда ионов гидроксония, или рекомбинации водородных атомов.

Необходимо подчеркнуть, что сам материал катода не принимает непосредственного участия в катодной реакции восстановления окислителя, но оказывает большое влияние на скорость этого процесса. Различная степень затрудненности протекания реакции восстановления ионов гидроксония на катодах из различных материалов приводит к возникновению отличных друг от друга по величине перенапряжений водорода на них и значительному изменению скорости всего коррозионного процесса.

Величина перенапряжения водорода (η) существенно зависит не только от материала катода, но и от катодной плотности тока согласно уравнению Тафеля

$$\eta = a + b \cdot \lg i_k, \quad (1.10)$$

где a - постоянная, зависящая от материала катода, состояния его поверхности, состава раствора и температуры;

b - постоянная, зависящая от температуры и природы затрудненной стадии катодной реакции;

i_k - плотность тока на катоде.

Скорость коррозионного процесса может быть выражена различными показателями. В случае равномерного характера разрушения металлической поверхности рационально выражать ее через массу металла, растворяющегося с единицы поверхности в единицу времени (массовый показатель коррозии, $г/(м^2 \cdot ч)$). Для этого необходимо определить потерю массы образца за время коррозии. Поскольку характер коррозии в этом

ментальные значения установившихся потенциалов железа и соответствующих им токов его растворения в различных условиях (табл. 4.2):

- без контакта (φ_{Fe-I_1})
- контакт с цинком ($\varphi_{Fe/Zn-I_2}$)
- контакт с медью ($\varphi_{Fe/Cu-I_3}$)
- электрозащита ($\varphi_{Fe \text{ э.з. } -I_4}$)

в) при построении катодных кривых для всех металлов принимают, что перенапряжение водорода (определяющее наклон катодных кривых) на цинке в два раза, а на меди в полтора раза выше, чем на железе, т.е. $\eta_{Zn} = 2\eta_{Fe}$; $\eta_{Cu} = 1,5\eta_{Fe}$;

г) при построении анодных кривых цинка и меди используют катодные кривые для этих металлов и экспериментальные значения их потенциалов коррозии без контакта (см. табл. 4.2).

6. Делают выводы об основных закономерностях контактной коррозии и катодной защиты:

а) изменение электродных потенциалов и скоростей коррозии металлов при контакте;

б) эффективность протекторной защиты и электрозащиты;

в) влияние электропроводности среды на эффективность катодной защиты.

4.5. Вопросы для самоконтроля

1. Как и почему изменяются потенциал и скорость коррозии меди при контакте ее со сталью (железом)?
2. Какие продукты выделяются на электродах при контактной коррозии и электрозащите в изученной системе?
3. Будут ли изменяться (если будут, то как и почему) потенциал и скорость коррозии стальной (железной) детали при увеличении размеров контактирующей с ней медной детали?
4. Как изменится потенциал и скорость коррозии железа в условиях электрозащиты при увеличении катодного тока, подводимого от внешнего источника?
5. С каким контролем протекает коррозия цинка, железа и меди в растворе серной кислоты в отсутствие контакта (определить по результатам работы)?
6. Можно ли применить медные заклепки в алюминиевом аппарате? (Наоборот?). Решение объяснить.

Библиографический список

1. Пахомов В.С. Коррозия и защита химической аппаратуры. Электрохимическая коррозия металлов: Учебное пособие. -М.: МИХМ, 1983. -80 с.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.:Металлургия, 1980. -С. 270-277; 287-299; 357-364.

$$\varphi_{H_2}^p = \varphi_{H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}}, \quad (4.5)$$

где $\varphi_{H_2}^p$ - равновесный потенциал водородного электрода. В;

$\varphi_{H_2}^0$ - стандартный потенциал нормального водородного электрода (при $a_{H^+} = 1$ и $P_{H_2} = 1$), В;

a_{H^+} - активность ионов водорода в растворе, моль/л;

P_{H_2} - парциальное давление водорода над раствором, атм;

n - число электронов, участвующих в реакции восстановления ионов водорода:



При температуре 25°C и парциальном давлении водорода в атмосфере воздуха $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-8}$ атм равновесный потенциал водородного электрода

$$\varphi_{H_2}^p = 0,215 - 0,059 \cdot pH, \quad (4.7)$$

где $pH = -\lg a_{H^+}$ - кислотный (водородный) показатель среды.

4. Рассчитывают и заносят в табл. 4.2 токовые показатели коррозии стали (железа) и токи растворения железа для всех случаев

$$i = \frac{K \cdot 26,8 \cdot n}{A}, \quad (4.8)$$

$$I = i \cdot S \quad (4.9)$$

где i - токовый показатель коррозии, А/м²;

K - массовый показатель коррозии, г/(м²ч);

n - валентность ионов металла, переходящих в раствор;

A - моль растворяющегося металла, г;

26,8 - количество электричества, необходимое для растворения 1 моль/п металла, А · ч;

I - ток растворения металла. А;

S - площадь поверхности корродирующего металла, м².

5. Строят полную коррозионную поляризационную диаграмму изученной системы в координатах ток (I) - потенциал (φ) аналогично представленной на рис.4.

При этом: а) применяют расчетные значения равновесных потенциалов цинка, железа, меди и водорода в качестве исходных точек для построения соответствующих анодных и катодных кривых;

б) для построения анодной кривой железа используют экспери-

случае равномерный, то, зная площадь поверхности образца, можно рассчитать среднюю толщину прокорродировавшего слоя металла за единицу времени (глубинный показатель коррозии, мм/год).

Кроме массового показателя скорости коррозии, нередко используют объемный, что возможно в случаях, когда коррозия металла сопровождается расходом или выделением газа. Так при коррозии металлов с восстановлением на катоде ионов водорода масса перешедшего в раствор металла в силу сопряженности анодного и катодного процессов будет пропорциональна объему выделившегося водорода (объемный показатель коррозии, см³/(см² · ч)).

Перед проведением работы следует знать следующие разделы курса:

1. Механизм электрохимической коррозии металлов.
2. Коррозия металлов при восстановлении на катоде катионов водорода.
3. Перенапряжение водорода и влияние его на коррозионный процесс.

1.3. Проведение работы

Настоящая работа имеет два варианта, одинаковых по методике, но различных по объектам исследования. Каждый студент проводит по указанию преподавателя работу по одному из вариантов.

Вариант 1. Исследуют коррозионное поведение сплавов системы "железо-углерод", содержащих различное количество углерода, в 10%-ном водном растворе серной кислоты. В зависимости от термообработки и содержания углерода сплавы могут иметь различную структуру. Структурные составляющие обладают разной термодинамической устойчивостью, имеют отличающиеся по величине электродные потенциалы и различное перенапряжение водорода.

По данному варианту исследуют следующие металлы:

1. Серый чугун (3,5% C) со структурой феррит + перлит + графит.
2. Углеродистая сталь (0,3% C) со структурой феррит + перлит.
3. Железо (0,04% C) со структурой феррит + небольшое количество перлита.

Вариант 2. Исследуют коррозионное поведение сплавов цинка, содержащих различные примеси, в 2%-ном водном растворе серной кислоты. В двух из испытываемых сплавов количество примесей одинаково, но качественно они различны. Примесные элементы имеют различные электродные потенциалы и перенапряжение водорода.

По данному варианту исследуют следующие металлы:

1. Цинк технический (содержание примесей до 0,1%: Fe, Sn, Pb и др.).
2. Сплав цинка с железом (0,5% Fe).

3. Сплав цинка со свинцом (0,5% Pb).

Работу начинают с подготовки образцов к испытаниям. Для этого их зачищают со всех Сторон (в том числе боковые поверхности) наждачной бумагой до появления металлического блеска. На зачищаемой поверхности допустимы глубокие раковины и царапины. После этого штангенциркулем определяют все размеры образцов (с точностью до $\pm 0,1$ мм), необходимые для последующих расчетов полной (с учетом боковых поверхностей) площади их поверхности. При этом наличие на образцах отверстия для их подвешивания не учитывают. Затем образцы обезжиривают ватным тампоном, хорошо смоченным в ацетоне, и высушивают на воздухе. Обезжиренные образцы взвешивают на аналитических полуавтоматических весах с точностью $\pm 0,0002$ г. Правила работы на аналитических весах приведены в приложении 1.

Объем водорода, выделившегося в процессе коррозии, определяют с помощью коррозиметра (рис.1), который представляет собой градуированную бюретку, имеющую кран в верхней части и колоколообразное расширение в нижней части. После заполнения коррозиметра раствором кислоты образец металла начинает коррелировать с выделением газообразного водорода. Поднимающиеся пузырьки газа скапливаются в верхней части коррозиметра и вытесняют из него кислоту. По изменению положения мениска жидкости можно определить объем парогазовой смеси, находящейся в коррозиметре.

Подготовленные и взвешенные образцы подвешивают на стеклянных крючках в расширенной части коррозиметра (см. рис.1). Ослабляя зажим муфты, удерживающей лапку с коррозиметром на штативе (не рекомендуется ослаблять зажим лапки, крепящей коррозиметр), опускают его расширенной частью в стакан так, чтобы между нижним краем и дном стакана оставался зазор 2-5 мм, и фиксируют коррозиметр в этом положении.

Проверив положение кранов в верхней части коррозиметров (должны быть закрыты), отмеряют мензуркой по 500 см соответствующий раствор серной кислоты и заливают в каждый стакан.

Для заполнения коррозиметров раствором кислоты необходимо воспользоваться водоструйным насосом. Водоструйный насос нужно подготовить к работе, для чего, медленно открывая вентиль водопроводной сети, регулируют напор воды так, чтобы в сферической части наблюдалось "кипение" при заполнении водой примерно на 2/3 объема. Далее, закрывая и открывая пальцем отверстие стеклянного наконечника линии всасывания насоса, убеждаются в его работоспособности.

Подготовив водоструйный насос к работе, приступают к заполнению

5. 1%-ный раствор красной кровяной соли.

6. Стеклопалочка, наждачная бумага, вата, фильтровальная бумага, ацетон.

б) Методика проведения эксперимента

Две стальные пластинки зачищают наждачной бумагой и протирают ватой, смоченной ацетоном. В отверстия, имеющиеся в стальных пластинках, вставляют небольшие кусочки цинковой проволоки и плотно закручивают для создания хорошего контакта цинка и стали.

В одну чашку Петри наливают дистиллированную воду, в другую 1%-ный раствор $NaCl$. В обе чашки из капельницы добавляют по 5 капель раствора красной кровяной соли $K_3Fe(CN)_6$ (индикатор на ионы железа Fe^{2+}) и перемешивают. Пластинки помещают на дно чашек.

Через 10-15 мин осматривают стальные пластинки с протекторами, не вынимая их из раствора. Измеряют расстояние от протектора до синих пятен, появившихся на поверхностях стальных пластинок, описывают их количество и расположение на образцах (зарисовывают).

Появление синих пятен вызвано образованием "турнбул-левой сини" вследствие реакции красной кровяной соли с двухвалентными ионами железа, появившимися в растворе в результате коррозии тех участков стального образца, на которые не распространяется защитное действие цинкового протектора.

Результаты наблюдений заносят в табл. 4.3. Образцы вынимают, промывают водой, высушивают фильтровальной бумагой. Растворы выливают в раковину, чашки споласкивают водой.

4.4. Обработка опытных данных

1. Рассчитывают по формулам (4.3) и (4.4) и заносят в табл. 4.1 показатели катодной защиты и контактной коррозии - защитный эффект (z), коэффициент защитного действия (k_z), для всех случаев (пары $Fe-Zn$, $Fe-Cu$, электрозащита). При этом скорость коррозии стали в различных условиях определяют по формуле (1.12).

2. Строят график изменения потенциалов электродов во времени для всех случаев $\varphi = f(\tau)$, предварительно пересчитав измеренные потенциалы относительно нормального водородного электрода по формуле (3.5).

3. Рассчитывают равновесные потенциалы цинка, меди, железа и водородного электрода, принимая концентрацию ионов металлов в растворах $[Zn^{2+}] = [Fe^{2+}] = [Cu^{2+}] = 10^6$ моль/л и, учитывая, что кислотный показатель среды 5%-ной H_2SO_4 $pH = 0,1$. Равновесные потенциалы металлов определяют по формуле (3.6).

Равновесный потенциал водородного электрода находят по формуле

8. Ключ-рубильник, соединительные провода.
9. Штангенциркуль.
10. Наждачная бумага, вата, фильтровальная бумага, ацетон.

б) Методика проведения экспериментов

Подготавливают стальной образец так же, как указано в п. 4.3.1. Значение измеренной массы образца заносят в табл. 4.1. Обработка свинцового образца аналогична обработке медного и цинкового. Подготовленные стальной и свинцовый образцы закрепляют в крышке стакана и подсоединяют через движковый реостат и амперметр к источнику тока. Защищаемый образец подключают к отрицательному полюсу (рис.4). Рассчитывают силу тока, которую необходимо установить для достижения плотности защитного тока $i_3 = 24 \text{ мА/см}^2$.

Наливают в стакан 5%-ный раствор серной кислоты до уровня, проходящего по ножкам образцов. Помещают образцы в раствор, замыкают ключом электрическую цепь, движковым реостатом устанавливают необходимую силу тока и фиксируют время начала испытаний. Проводят испытания в течение часа, измеряя потенциалы обоих электродов через 10, 25 и 45 мин после начала опыта.

По истечении часа источник тока отключают, измеряют потенциалы металлов при отключенном источнике и оценивают интенсивность газовой выделения на электродах при электрозащите и в отсутствие ее.

После завершения опыта стальной образец вынимают из раствора, удаляют продукты коррозии, промывают водой, вытирают фильтровальной бумагой, высушивают и взвешивают;

свинцовый электрод промывают водой и вытирают фильтровальной бумагой. Раствор переливают в бутылку, стакан ополаскивают водой. Все результаты наблюдений и измерений заносят в табл. 4.1. и 4.2.

4.3.3. Радиус действия протектора

Задача данной части работы - определить влияние электропроводности раствора на радиус действия цинкового протектора при защите стали Ст3 в нейтральной среде. Исследования проводят в дистиллированной воде и 1%-ном растворе хлористого натрия. Удельную электропроводность растворов необходимо определить по справочникам.

а) Объекты исследования и аппаратура

1. Образцы стали Ст3 (2 шт.) - пластинка 40x20x3.
2. Цинковый протектор (2 шт.) - полоска, проволока.
3. Агрессивные среды - дистиллированная вода, 1%-ный раствор NaCl .
4. Ванночки или чашки Петри (2 шт.),

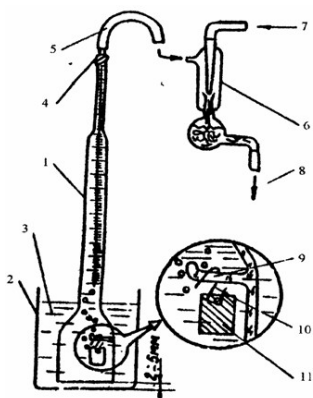
коррозиметров кислотой. Для этого необходимо открыть кран в верхней части коррозиметра и подсоединить его с помощью резинового шланга к линии всасывания насоса (см. рис. 1). После того как коррозиметр полностью заполнится кислотой (ниже крана не должно остаться пузырька воздуха), кран плотно закрывают и немедленно отсоединяют насос. Допускается превышение уровня кислоты над краном не более 0,5-1 см. Коррозиметры заполняют последовательно, после чего проверяют плотность закрытия крана, так как подсос воздуха через него может исказить результаты опыта.

Началом опыта следует считать момент заполнения последнего коррозиметра кислотой. Объем выделяющегося водорода фиксируют через 5, 10, 15, 20, 30 и 45 мин от начала опыта и значения его заносят в лабораторный журнал (табл. 1.1).

После окончания опыта открывают краны коррозиметров и спускают кислоту в стаканы, затем промывают водой вместе с находящимися в них образцами в следующей последовательности:

- 1) отвернув винт муфты на штативе, поднимают коррозиметры с образцами выше края стаканов с кислотой и фиксируют их в этом положении;
- 2) заменив один стакан с кислотой под коррозиметром на пустую мензурку, сливают из стакана кислоту через воронку в бутылку;
- 3) сполоснув стакан под водой, заполняют его на 3/4 водой и ставят под коррозиметр вместо мензурки;
- 4) повторяют операции по указанному в п.п. 2 и 3 со вторым и третьим коррозиметрами;
- 5) моют под водой воронку и мензурку;
- 6) готовят к работе водоструйный насос;
- 7) подсоединяют коррозиметр с помощью резинового шланга к водоструйному насосу (при открытом кране сверху);
- 8) поднимают стакан с водой под коррозиметром вверх так, чтобы в воду погрузилась колоколообразная часть, и заполняют его полностью водой;
- 9) как только вода достигнет крана в верхней части коррозиметра, опускают стакан с водой вниз, дав воде из коррозиметра стечь обратно в стакан;
- 10) еще два раза с тем же коррозиметром повторяют операции как указано в п.п. 8 и 9;
- 11) промыв таким же образом остальные два коррозиметра с образцами, сливают воду из стаканов в раковину и выключают водоструйный насос. После промывки всех коррозиметров извлекают из них образцы и удаляют продукты коррозии. Для этого их моют водой под краном, протирают хорошо намыленным ершиком и вновь тщательно промывают во-

дой. Чистые образцы тщательно высушивают фильтровальной бумагой, удаляя влагу также из отверстий для подвешивания образцов. После выдержки на воздухе в течение 3-5 мин образцы взвешивают на тех же аналитических весах, что и раньше. Рекомендуется начинать взвешивание с образцов, имеющих более гладкую поверхность.



1 - бюретка; 2 - стакан; 3 - раствор кислоты; 4 - кран; 5 - резиновая трубка к насосу; 6 - водоструйный насос; 7 - вода из водопроводной сети; 8 - вода в канализацию; 9 - крючок; 10 - стеклянная подвеска; 11 - образец

Результаты взвешивания заносят в табл. 1.1 и представляют ее на визу преподавателю, ведущему занятие.

После окончания работы необходимо проверить, чтобы бутылка с кислотой и склянка с ацетоном были закрыты пробками, и привести свое рабочее место в порядок. Образцы оставляют на рабочем месте, а использованную фильтровальную бумагу выбрасывают.

Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики электрохимической коррозии металлов объемным методом

1.4. Обработка опытных данных

Результаты опытов и произведенных на их основе вычислений заносят в табл. 1.1.

Рассчитывают объем водорода, выделившегося с единицы поверхности каждого образца и среднюю скорость коррозии для каждого металла за максимальное время испытаний по количеству выделившегося водорода (объемный показатель коррозии) по формуле

$$K_{об} = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - P_{H_2O})}{S \cdot \tau \cdot T \cdot 760}, \quad (1.11)$$

где V - объем водорода, выделившегося за время испытаний, $см^3$;

P - атмосферное давление при проведении испытаний, мм рт. ст.

P_{H_2O} - давление насыщенного водяного пара при температуре испытаний, мм рт. ст. (см. приложение 2);

S - площадь поверхности образца, $см^2$;

τ - время испытаний, ч;

T - температура испытаний, К.

Рассчитывают для каждого металла массовый показатель коррозии по следующей формуле

стаканов: в первый стакан помещают только стальной образец, во второй - стальной и цинковый, в третий - стальной и медный.

Во все стаканы наливают 5%-ный раствор серной кислоты на одинаковом уровне и помещают образцы в стаканы так, чтобы уровень раствора проходил по ножке образцов. Во втором и третьем стаканах замыкают клеммы с образцами проводами, создавая макропары $Fe - Zn$ и $Fe - Cu$, и фиксируют время начала испытания, которые проводят в течение часа, измеряя электродные потенциалы всех металлов через 10, 25 и 45 мин после начала опыта. Для этого поочередно подключают образцы к милливольтметру, помещая кончик электролитического ключа от хлорсеребряного электрода сравнения в соответствующий стакан с образцом. Порядок измерения потенциалов описан в инструкции о работе с милливольтметром (см. приложение 4).

Перед окончанием опыта отсоединяют закорачивающий проводник, замыкают пары $Fe - Zn$ и $Fe - Cu$ на миллиамперметр и измеряют силу тока соответствующей пары. Затем определяют электродные потенциалы всех металлов в отсутствие контакта и оценивают интенсивность газовой выделения на всех электродах при контакте с другими металлами и без него. Оценивая газовыделение можно применять условные показатели: "отсутствует", "очень слабое", "слабое", "среднее", "сильное", "очень сильное".

После окончания опыта (по истечении часа) все стальные образцы вынимают из раствора, удаляют продукты коррозии намыленным ершиком, промывают водой, протирают фильтровальной бумагой, высушивают 5 минут на воздухе и взвешивают на аналитических весах.

Медный и цинковый образцы вынимают из раствора, промывают водой и высушивают фильтровальной бумагой. Все растворы, кроме того, в котором находилась медь, сливают через воронку обратно в бутылку. Стаканы ополаскивают водой.

Результаты наблюдений и измерений заносят в табл. 4.1. и 4.2.

4.3.2. Защита внешним катодным током

а) Объекты исследования и аппаратура

1. Образцы стали Ст3 (1 шт.) и свинца (1 шт.).
2. 5%-ный раствор H^2SO_4 .
3. Стакан (500 см^3) и крышка с клеммами для крепления образцов (1 шт.).
4. Милливольтметр типа ЭВ - 74 (1 шт.).
5. Миллиамперметр на 1А (1 шт.).
6. Источник постоянного тока (выпрямитель) (1 шт.).
7. Движковый реостат (1 шт.).

морских судов и металлоконструкций, эксплуатирующихся в морской воде, а также технологического оборудования - конденсаторов, теплопроводников.

4.3. Проведение работы

Работа состоит из трех частей:

1. Определение скорости коррозии стали Ст3 в 5%-ном растворе H_2SO_4 при отсутствии контакта и при контакте ее с другими металлами (цинк, медь), а также электрохимических характеристик гальванических макропар - электродных потенциалов металлов в контакте и без контакта, силы тока работающих пар.

2. Изучение коррозии стали Ст3 и определение ее электродного потенциала в 5%-ном растворе серной кислоты при катодной защите внешним током.

3. Определение радиуса действия цинкового протектора при коррозии стали Ст3 в средах с разной электропроводностью (дистиллированная вода, 1%-ный раствор хлористого натрия).

Вторая часть работы проводится одновременно с первой, а третья - после того, как будут поставлены на испытания образцы в первой и второй частях работы - в перерывах между замерами электродных потенциалов.

4.3.1. Коррозия металлов в контакте

а) Объекты исследования и аппаратура:

1. Образцы стали Ст3 (3 шт.); меди (1 шт.); цинка (1 шт.).
2. 5%-ный раствор H_2SO_4 .
3. Стаканы (500 см³) и крышки с клеммами для крепления образцов (3 шт.).
4. Высокоомный милливольтметр ЭВ - 74 (1 шт.).
5. Миллиамперметр на 75 мА (1 шт.).
6. Соединительные провода с контактными зажимами (2шт.).
7. Штангенциркуль (1 шт.).
8. Наждачная бумага, вата, фильтровальная бумага, ацетон.

б) Методика проведения экспериментов

Определяют размеры стальных образцов и рассчитывают полную площадь их поверхности без ножки. Зачищают образцы наждачной бумагой; обезжиривают, протирая ватным тампоном, смоченным ацетоном; высушивают 5 мин на воздухе и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.0002 г. Правила взвешивания на аналитических весах приведены в приложении 1. Медный и цинковый образцы зачищают, протирают ватой, смоченной ацетоном, но не взвешивают.

Подготовленные образцы закрепляют с помощью клемм в крышках

$$K_{\text{мас}} = \frac{m_k - m_n}{S \cdot \tau} \quad (1.12)$$

где m_n - начальная масса образца, г;

m_k - конечная масса образца, г;

S - площадь поверхности образца, м²;

τ - время испытаний, ч.

Затем проверяют эквивалентность значений $K_{\text{об}}$ и $K_{\text{мас}}$, для чего определяют массовый показатель коррозии $K'_{\text{мас}}$ из $K_{\text{об}}$ по формуле

$$K'_{\text{мас}} = K_{\text{об}} \frac{2 \cdot A \cdot 1000}{22429 \cdot n}, \quad (1.13)$$

где $K_{\text{об}}$ - объемный показатель коррозии, см³/см²;

A - атомная масса металла, г;

22429 - объем 1 моль водорода, см³;

n - валентность растворяющегося металла

и сравнивают его с массовым показателем коррозии, рассчитанным по изменению массы образца по формуле (1.12). Глубинный показатель коррозии находят по формуле

$$П = K_{\text{мас}} \frac{24 \cdot 365}{\rho \cdot 1000}, \quad (1.14)$$

где $K_{\text{мас}}$ - массовый показатель коррозии, г/(м²·ч),

ρ - плотность металла: чугуна - 7,2 г/см³; стали и железа - 7,8 г/см³;

цинка и его сплавов - 7,1 г/см³.

Кроме того, коррозионную стойкость исследуемых металлов оценивают по десятибалльной шкале коррозионной стойкости (см. приложение 3).

Результаты работы представляют в виде заполненной табл. 1.1, а также в виде графика динамики коррозии исследуемых металлов, откладывая по оси ординат удельный объем выделившегося водорода (см³/см²), а по оси абсцисс - время коррозии в минутах. При построении указанной зависимости все три динамические кривые наносят на один график в одном масштабе.

1.5. Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнения анодной и катодной реакций, протекающих при коррозии сплавов железа и цинка в разбавленной серной кислоте.

2. Рассчитайте величину Э.Д.С. процесса коррозии железа в разбавленной серной кислоте.

3. С каким контролем протекает коррозия сплавов железа и цинка в разбавленной серной кислоте?

4. Что называется перенапряжением водорода, и от каких факторов оно

зависит?

5. Почему электроположительные примеси в сплавах могут существенным образом влиять на скорость коррозии при катодном восстановлении ионов водорода?

Библиографический список

1. Пахомов В.С. Коррозия и защита химической аппаратуры. Электрохимическая коррозия металлов: Учебное пособие. М.:МИХМ, 1983.-76 с.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1980. - С.149-188, 341-369.

Катодной электрохимической защитой можно добиться полного прекращения коррозии металла. Это происходит, если при присоединении протектора к металлу или при пропускании через него постоянного тока от внешнего источника электродный потенциал металла достигнет значения его обратимого (равновесного) потенциала (для сплава - равновесного потенциала наиболее электроотрицательной анодной составляющей сплава). Для стали таким потенциалом является равновесный потенциал железа в данных условиях.

Электрохимическую защиту применяют в случае коррозии металлов, находящихся в хорошо проводящих средах - растворах электролитов, поскольку, чем выше электропроводность среды, тем больше смещается потенциал металла в отрицательную сторону при его катодной поляризации.

В случае протекторной защиты радиус действия протектора, т.е. протяженность металлической конструкции, на которую распространяется защитное действие присоединенного протектора, при прочих равных условиях тем больше, чем выше электропроводность среды. Например, в морской воде он достигает нескольких метров, а в водопроводной ограничен несколькими сантиметрами.

При катодной защите внешним током выбор оптимальной плотности катодного тока производят с учетом высокого защитного эффекта при достаточно высоком коэффициенте защитного действия, т.е. значительного уменьшения коррозионных потерь на каждую единицу плотности защитного катодного тока.

Если при электрозащите плотность защитного тока можно регулировать в широких пределах, то при защите с помощью протектора степень ее зависит от его электрохимических характеристик: начального электродного потенциала, анодной поляризуемости (степени изменения потенциала при протекании внешнего тока), величины поверхности.

Катодная электрохимическая защита - эффективный и экономически выгодный метод защиты от коррозии металлических конструкций в морской воде, почве и других нейтральных агрессивных средах. В кислых средах металлы характеризуются малой катодной поляризуемостью (малым смещением потенциала в отрицательную сторону при протекании катодного тока). В таких условиях значительная часть защитного катодного тока тратится непроизводительно на катодное восстановление ионов водорода. В результате коэффициент защитного действия невелик. Применение катодной защиты в таких средах ограничено.

Катодная защита находит широкое применение в промышленности для защиты подземных трубопроводов, коммуникаций и резервуаров,

катодную защиту можно двумя способами.

Один из них заключается в присоединении к защищаемому металлическому изделию какого-либо другого металла, имеющего в данной агрессивной среде потенциал более отрицательный, чем потенциал защищаемого металла. Присоединяемый металл работает анодом в гальванической паре с защищаемым металлом и ускоренно растворяется. Этот способ называется "протекторной защитой", а присоединяемый электрод - протектором. Материалом для протекторов в случае защиты конструкций из нелегированной стали часто служит цинк или сплавы на основе алюминия и магния. В процессе защиты протекторы постепенно растворяются, поэтому их периодически заменяют новыми.

Второй способ электрохимической катодной защиты состоит в катодной поляризации защищаемого изделия от постороннего (внешнего) источника постоянного тока (выпрямителя, аккумуляторной батареи и т.п.), так называемая, "катодная защита внешним током" или "электрозащита". При этом защищаемый металл подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника, а к положительному полюсу присоединяют погруженный в агрессивную среду вспомогательный электрод из электропроводящего материала. В качестве материалов вспомогательных электродов применяют такие, которые или совсем не растворяются при анодной поляризации в данных условиях (графит), или растворяются с очень малыми скоростями из-за образования защитных слоев (*Pb*). На вспомогательных нерастворимых электродах в водных растворах протекает анодная реакция выделения из воды газообразного кислорода.

Эффективность катодной электрохимической защиты принято характеризовать двумя показателями: защитным эффектом

$$z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

и коэффициентом защитного действия

$$k_3 = \frac{\Delta g_0 - \Delta g_1}{i_3} \quad (4.4)$$

где z - защитный эффект, %;

K_0 - массовый показатель коррозии металла без защиты, г/(м²·ч);

K_1 - массовый показатель коррозии металла при применении катодной защиты, гДм^{^2}·ч);

k_3 - коэффициент защитного действия, г/А;

Δg_0 - массовые потери металла без катодной защиты, г/м²;

Δg_1 - массовые потери металла при катодной защите, г/м²;

i_3 - плотность защитного катодного тока, А/м².

Лабораторная работа 2

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

2.1. Цель работы

Изучение влияния доступа кислорода к аноду и катоду на силу тока модели коррозионного элемента, работающего с кислородной деполяризацией, а также качественное определение продуктов катодной и анодной реакций при коррозии железа в нейтральном растворе.

2.2. Теория вопроса

Электрохимические коррозионные процессы, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами с кислородной деполяризацией. Это самый распространенный вид коррозии, примерами которой являются разрушение железа во влажной атмосфере, нейтральных и щелочных растворах; коррозия нержавеющей сталей, меди в нейтральных и кислых средах.

Термодинамическая возможность электрохимической коррозии в данной среде определяется равновесными потенциалами процесса ионизации металла φ_{Me}^p и восстановления окислителя $\varphi_{ок}^p$

$$\varphi_{Me}^p < \varphi_{ок}^p \quad (2.1)$$

Самопроизвольное протекание коррозии металлов с кислородной деполяризацией возможно при условии

$$\varphi_{Me}^p < \varphi_K^p \quad (2.2)$$

где φ_K^p - равновесный потенциал кислородного электрода в данной среде.

Коррозионный процесс при кислородной деполяризации включает в себя следующие реакции:

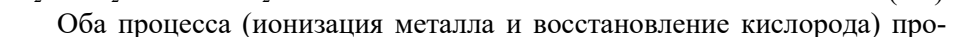
1) анодный процесс (окисление металла)



2) катодный процесс (восстановление кислорода) в нейтральных и щелочных средах протекает по реакции $O_2 + 2H_2O - 4e \rightarrow 4OH^-$



в кислых средах



Оба процесса (ионизация металла и восстановление кислорода) протекают одновременно и сопряжено (связанно), но подчиняются каждый свойственным ему закономерностям.

Скорость электрохимической коррозии в большинстве случаев определяется:

1) торможением электрохимических стадий электродных реакций (т.е. переходом заряда через границу металл-электролит), которое характери-

зуется электрохимическим перенапряжением (ионизации металла, кислорода и др.);

2) транспортными затруднениями, связанными с ограничением подвода окислителя (кислорода) к металлу или отводом продуктов реакции (анодной или катодной) и характеризующимися обычно перенапряжением диффузии.

Перенапряжение ионизации кислорода зависит от свойств и структуры металла, на поверхности которого восстанавливается кислород, температуры, pH раствора и др.

Перенапряжение диффузии кислорода зависит от концентрации кислорода в растворе и условий диффузии его к металлу.

В большинстве практических случаев коррозии металла с кислородной деполяризацией при отсутствии пассивации скорость процесса определяется скоростью катодной реакции (т.е. восстановлением кислорода), а для последней наиболее затрудненными (лимитирующими) стадиями являются: в неподвижных растворах - диффузия кислорода, а при больших скоростях движения электролита - переход заряда (перенапряжение ионизации кислорода). Это вызвано малой растворимостью и медленной диффузией кислорода в электролитах, а также дополнительными затруднениями диффузии кислорода в случае образования на поверхности металла пленок труднорастворимых продуктов коррозии.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией при замедленной диффузии кислорода определяется уравнением

$$I_{\text{оиф}} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot S_k \cdot \frac{C_{O_2}^0 + C_{O_2}}{\delta}, \quad (2.6)$$

где $I_{\text{оиф}}$ - скорость восстановления кислорода, выраженная в токовых единицах;

D_{O_2} - коэффициент диффузии кислорода;

δ - толщина диффузионного слоя;

$C_{O_2}^0$ - концентрация кислорода в растворе;

C_{O_2} - концентрация кислорода у поверхности металла (катода);

n - число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода;

F - число Фарадея;

S_k - площадь катода.

С увеличением $I_{\text{оиф}}$ значение C_{O_2} уменьшается и при $C_{O_2} \ll C_{O_2}^0$ достигается предельная скорость восстановления кислорода (и соответственно коррозионного процесса)

Для двухэлектродной системы внешние токи каждого из металлов равны по абсолютной величине и противоположны по направлению. В данном случае внешний ток металла "1" будет анодным, а металла "2" - катодным. Таким образом, в гальванической макропаре металл "1" работает анодом, а металл "2" - катодом. За счет внешнего тока и осуществляется соответствующая поляризация электродов.

В случае заметного омического сопротивления агрессивной среды рассматриваемая двухэлектродная система уже не является полностью заполяризованной - общий потенциал не устанавливается. Металлы макропары приобретают новые индивидуальные электродные потенциалы $\varphi''_{\text{кор1}}$ и $\varphi''_{\text{кор2}}$. При этом $\varphi_{\text{кор1}} < \varphi''_{\text{кор1}} < \varphi''_{\text{кор2}} < \varphi_{\text{кор2}}$. Разность потенциалов $\Delta\varphi = \varphi''_{\text{кор2}} - \varphi''_{\text{кор1}}$ пропорциональна омическому сопротивлению раствора и величине внешнего тока макропары.

Таким образом, коррозия металла в растворе электролита может быть замедлена с помощью контакта с более электроотрицательным металлом (анодный контакт) или ускорена вследствие контакта с более электроположительным металлом (катодный контакт). Сказанное справедливо для случаев коррозии металлов в активном состоянии. Если возможна пассивация основного металла, то катодный контакт может способствовать наступлению пассивного состояния основного металла и уменьшению его скорости коррозии. С другой стороны, для пассивного металла анодный контакт опасен, так как может привести к переходу из пассивного состояния в активное и увеличению скорости коррозии.

Контактная коррозия является причиной ускоренного разрушения конструкций, смонтированных из разнородных металлов.

Эффективность ускоряющего действия катодного контакта на коррозию основного металла в условиях активного растворения зависит от величины равновесного электродного потенциала катодного металла в данных условиях и затрудненности (перенапряжения) анодного и катодного процессов на катодном металле, а также от соотношения поверхностей катодного и основного (анодного) металлов ($S_2 : S_1$). Контактная коррозия тем интенсивней, чем более положителен равновесный потенциал катодного металла, чем выше перенапряжение его анодного растворения и чем меньше перенапряжение восстановления окислителя на его поверхности, а также чем больше отношение поверхностей катодного и основного металлов.

4.2.2. Катодная электрохимическая защита

На изменении скорости растворения металла при его катодной поляризации (смещение потенциала в отрицательную сторону) основана электрохимическая катодная защита металлов от коррозии. Осуществить

этого потенциала может быть найдена графически из условия стационарности электродного потенциала - сумма всех анодных токов должна быть равна сумме всех катодных токов

$$\Sigma I_a = \Sigma I_k \quad (4.1)$$

Для этого необходимо провести графическое суммирование парциальных анодных (линии a_1 и a_2) и катодных (линии K_1 и K_2) поляризационных кривых. Точка пересечения (Σ) суммарной анодной поляризационной кривой (a_Σ) и суммарной катодной поляризационной кривой (K_Σ) отвечает равенству (4.1), а ее абсцисса является искомым компромиссным потенциалом φ_Σ .

Установившийся в короткозамкнутой двухэлектродной системе компромиссный потенциал φ_Σ имеет значение, промежуточное между первоначальными потенциалами коррозии металлов $\varphi_{кор1} < \varphi_{кор2}$. Таким образом, в результате контакта происходит смещение потенциала коррозии более электроотрицательного металла "1" (анодного металла) в положительную сторону - анодная поляризация, и смещение потенциала коррозии более электроположительного металла "2" (катодного металла) в отрицательную сторону - катодная поляризация. Это приводит к соответствующему изменению скоростей анодных и катодных электродных процессов на контактирующих металлах. Действительно, при новом общем потенциале φ_Σ металл "1" будет растворяться (коррелировать) со скоростью Γ_{a1} , большей, чем скорость его коррозии до контакта $I_{кор1}$ - Металл "2", наоборот, при контакте растворяется со скоростью Γ_{a2} меньшей, чем скорость его коррозии до контакта $I_{кор2}$. Таким образом, растворение анодного металла увеличивается, а катодного - уменьшается.

Если общий потенциал макропары φ_Σ будет меньше равновесного потенциала катодного металла $\varphi_{M_2}^p$, то растворение (коррозия) этого металла "2" прекратится вовсе.

При установившемся потенциале макропары φ_Σ на изначально более электроотрицательном металле "1" скорость анодного процесса Γ_{a1} существенно больше скорости катодного процесса Γ_{k1} , а на изначально более электроположительном металле "2" скорость катодного процесса Γ_{k2} значительно больше скорости анодного процесса Γ_{a2} .

Разница в скоростях катодного и анодного процессов для каждого металла является внешним током, который данный металл направляет другому (или принимает от него), и представляет собой, по существу, поток электронов от анодного металла к катодному

$$I_2^{неш} = I'_{k2} - I'_{a2}; I_1^{неш} = I'_{k1} - I'_{a1} \quad (4.2)$$

$$I_{пред} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot S_k \cdot \frac{C_{O_2}^0}{\delta} \quad (2.7)$$

Повлиять на скорость электрохимического процесса легче всего путем изменения условий, определяющих скорость замедленной стадии. В частности, при замедленной диффузии кислорода скорость процесса можно повысить за счет уменьшения толщины диффузионного слоя (путем перемешивания раствора), за счет увеличения концентрации растворенного кислорода, в модели гальванического элемента за счет возрастания площади поверхности катода (увеличение фронта диффузии кислорода).

2.3. Проведение работы

При контакте двух металлов с разными электродными потенциалами образуется гальванический элемент, в котором анодный процесс ионизации металла обычно протекает с более отрицательным потенциалом, а катодный процесс восстановления окислителя с более положительным потенциалом. Внешний измеряемый ток элемента будет соответствовать скоростям электродных процессов, протекающих на электродах такого элемента (без учета скорости процессов саморастворения электродов).

В работе исследуют гальванический элемент $Zn/NaCl + H_2O + O_2/Cu$, для чего используют медные и цинковые электроды разных размеров. Форма электродов такова, что с изменением величины их поверхности условия доступа кислорода воздуха при погружении образцов в электролит не менялись.

Электроды с одной стороны очищают наждачной бумагой (другая сторона изолирована эмалью), измеряют площадь их поверхности и обезжиривают ацетоном зачищенную сторону.

Гальваническую цепь собирают согласно схеме, представленной на рис 2.

Поскольку равновесный потенциал цинка $\varphi_{Zn}^p = -0,76$ В, а меди $\varphi_{Cu}^p = +0,32$ В, то в гальванической паре они будут выполнять соответственно роль анода и катода.

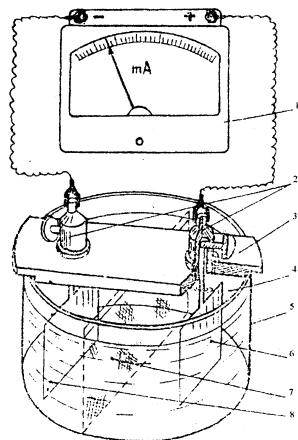
Образцы жестко укрепляют в клеммах текстолитовой пластинки и погружают в стеклянную ванночку с 3%-ным раствором $NaCl$. Уровень раствора должен быть приблизительно на 1 см выше края широкой части электродов.

а) Влияние площади поверхности анода и катода на силу тока гальванического элемента

Вначале в клеммах укрепляют самые маленькие из имеющихся цин-

ковых и медных электродов. Значение силы тока элемента записывают в табл. 2.1 пока ток не установится постоянным. Замеры ведут через каждые 2 мин до получения трех одинаковых значений.

Затем, оставляя один из электродов постоянным (например, катод) другой (анод) заменяют на электрод среднего размера и значение силы тока элемента записывают аналогично до установления постоянного значения.



1 - миллиамперметр; 2 - клеммы; 3 - пластина; 4 -раствор NaCl; 5 - ванна стеклянная; 6 - медный электрод; 7 - пористая перегородка; 8 - цинковый электрод

Рис.2. Схема установки для изучения кинетики коррозионного процесса с кислородной деполяризацией

После этого при том же катоде заменяют электрод среднего размера (анод) на такой же электрод большого размера и опять ведут запись тока до установления постоянного значения.

Получив зависимость влияния площади поверхности анода на силу тока элемента при постоянном катоде, приступают к изучению влияния площади поверхности катода на силу тока при постоянном аноде.

б) Влияние перемешивания электролита на силу тока элемента

Измерения можно проводить с электродами любых размеров, но удобнее взять ту пару, с которой проводили последний опыт при определении зависимости силы тока от площади поверхности электродов.

В прианодную зону следует осторожно опустить стеклянную палочку и перемешать электролит вблизи поверхности анода. Значения величины силы тока до перемешивания (установившаяся) и в момент перемешивания в анодной зоне (при максимальном отклонении стрелки прибора) записывают в табл. 2.2. После этого осторожно перенести стеклянную палочку в прикатодную зону и перемешать электролит

Лабораторная работа 4

КОНТАКТНАЯ КОРРОЗИЯ И КАТОДНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

4.1. Цель работы

Изучение явления контактной коррозии металлов, ознакомление с методом катодной электрохимической защиты с помощью протектора и поляризации от внешнего источника тока.

4.2. Теория вопроса

4.2.1. Контактная коррозия.

Контактной коррозией называют электрохимическую коррозию металлов, имеющих разные электродные (коррозионные) потенциалы и находящихся в растворе электролита в контакте друг с другом.

Металл, погруженный в раствор электролита, в котором он термодинамически неустойчив (т.е., если в растворе имеется окислитель, равновесный потенциал которого более положительный, чем равновесный потенциал металла в данных условиях), подвергается электрохимической коррозии. При этом на поверхности металла протекают анодная реакция растворения металла и катодная реакция восстановления окислителя. Коррелирующая поверхность приобретает некоторый компромиссный электродный потенциал (потенциал коррозии), при котором скорость растворения металла (анодный ток) равна скорости восстановления окислителя (катодный ток).

При замыкании в растворе электролита двух металлов, имеющих в данных условиях разные потенциалы коррозии, образуется гальваническая пара.

Для правильного понимания процессов, протекающих в такой паре, целесообразно провести анализ ее работы с помощью поляризационной диаграммы (рис.4). Пусть металлы "1" и "2", имеющие в данных условиях равновесные потенциалы $\varphi_{M_1}^p$ и $\varphi_{M_2}^p$, погружены в раствор, в котором присутствует окислитель с равновесным потенциалом $\varphi_{ок}^p$. Если электрического контакта между металлами нет, то точки (1 и 2) пересечения анодных (линии a_1 и a_2) и катодных (линии K_1 и K_2) поляризационных кривых для каждого из металлов отвечают условию стационарности коррозионного потенциала ($I_a = I_k$) и потому определяют величины исходных скоростей коррозии ($I_{кор1}$, $I_{кор2}$) и потенциалов коррозии ($\varphi_{кор1}$, $\varphi_{кор2}$) металлов.

Если металлы "1" и "2" коротко замкнуть, т.е. привести в контакт (электрически соединить), то в случае, когда омическое сопротивление раствора пренебрежимо мало, контактирующие металлы должны приобрести некоторый одинаковый компромиссный потенциал φ_c . Величина

ся 60 мин от начала опыта. Величины измеренных потенциалов с учетом их знаков заносят в табл. 3.1.

В 3, 4 и 5-й графах таблицы записывают измеренные значения потенциалов в милливольты по хлорсеребряному электроду. В 6, 7 и 8-й графах - вычисленные потенциалы металлов относительно водородного электрода.

3.4. Обработка опытных данных

Результаты работы представляют в табл. 3.1, а также в виде графика: экспериментальная и теоретическая (рассчитанная по формуле Нернста) зависимость величины потенциала медного электрода в растворах сульфата меди от логарифма активности ионов металла в электролите.

3.5. Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы в электрохимии называют равновесными?
2. В каких условиях возникают неравновесные (необратимые) потенциалы?
3. Как определить значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала системы по графику зависимости

$$\varphi_{Ox/Red} = f\left(\ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)?$$

4. Почему электродный потенциал железа в растворе $NaOH$ со временем становится более положительным, а потенциал меди в растворе практически не меняется во времени (см. экспериментальные результаты)?
5. Напишите электрохимические реакции, протекающие на железном электроде в растворе Nad . Какой при этом устанавливается потенциал - равновесный (обратимый) или неравновесный (необратимый)?

Библиографический список

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.:Металлургия, 1980. С. 149-188, 341-369.
2. Пахомов В.С. Коррозия и защита химической аппаратуры. Электрохимическая коррозия металлов: Учебное пособие. -М.: МИХМ, 1983.- 80 с.

вблизи катода, силу тока в момент перемешивания в катодной зоне записать в табл. 2.2.

При перемешивании раствора рекомендуется не задевать перегородку из стеклянной ткани и образцы.

После проведения работы раствор $NaCl$ из ванночки сливают в бутылку, из которой он был взят. Опытные образцы следует промыть и высушить фильтровальной бумагой.

в) Определение анодных и катодных участков на железе, коррелирующем в нейтральном растворе

При коррозии в нейтральном растворе, протекающей с кислородной деполаризацией, распределение анодных и катодных участков на поверхности металла большей частью обусловлено неравномерной аэрацией и неоднородностью поверхности.

Для того, чтобы обнаружить анодные и катодные участки при коррозии железа в нейтральном растворе (раствор хлористого натрия) к нему добавляют индикатор на ионы Fe^{2+} (красная кровяная соль $K_2Fe(CN)_6$), образующий с ионами Fe^{2+} темно-синюю малорастворимую соль, так называемую турнбуллевую синь $Fe_3[Fe(CH)_6]_2$ и индикатор на гидроксильные группы (фенолфталеин), образующий с ионами OH^- соединения малинового цвета.

Для выполнения опыта в чашку Петри наливают 1 %-ный раствор $NaCl$ и добавляют из капельницы 8-10 капель 1%-ного раствора $K_3Fe(CN)_6$ и 3 - 4 капли раствора фенолфталеина. Перемешав раствор стеклянной палочкой, помещают в него образец, предварительно зачищенный и протертый ватой, смоченной ацетоном. Через несколько минут около образца начинают появляться синие и малиновые участки. Чашку с образцом рекомендуется не встряхивать. В целях экономии времени опыт **в)** рекомендуется проводить параллельно с опытом **а)**.

После окончания работы полученные результаты необходимо представить на визу преподавателю.

2.4. Обработка опытных данных

Результаты работы по 1 и 2-й частям оформляют в виде заполненных таблиц и графика, показывающего зависимость установившейся силы тока исследуемого гальванического элемента от площади поверхности анода (при постоянном катоде) и площади поверхности катода (при постоянном аноде).

Расположение окрашенных участков на образце необходимо зарисовать и написать реакции, протекающие на анодных и катодных участках при коррозии углеродистой стали в растворе $NaCl$, и реакцию образования турнбуллевой сини.

2.5. Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается необходимое термодинамическое условие протекания электрохимической коррозии железа с кислородной деполаризацией?

2. Перечислите основные стадии катодного процесса восстановления кислорода.

3. Какие из этих стадий могут быть лимитирующими в неподвижных и перемешиваемых растворах?

4. Чем объясняется вид катодной поляризационной кривой восстановления кислорода в неподвижных растворах?

5. Что называют перенапряжением диффузии кислорода?

Библиографический список

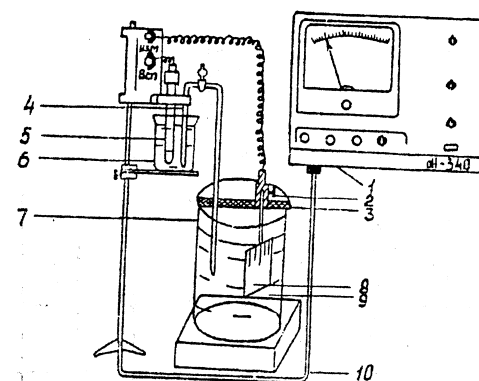
Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.:Металлургия, 1980. С 230-247.

алюминий: $\text{NaCl} - 0,5\text{M}$,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 0,5\text{M}$.

Электроды (кроме алюминия) очищают наждачной бумагой, протирают ватой, смоченной ацетоном, и закрепляют в клеммах, установленных в изолирующих пластинках.

Потенциалы измеряют с помощью универсального иономера типа ЭВ-74. Предварительно ознакомившись с работой иономера (приложение 4), для измерения потенциалов собирают гальваническую цепь (рис.3) из исследуемого электрода, опущенного в соответствующий электролит, и хлорсеребряного электрода, помещенного в насыщенный раствор KCl , соединив растворы сифоном, заполненным насыщенным раствором KCl . Величина Э.Д.С. составленного гальванического элемента одновременно является электродным потенциалом исследуемого металла по отношению к хлорсеребряному электроду.

Э.Д.С. составленных гальванических элементов измеряют, поочередно опуская рабочие электроды в раствор и подключая их к иономеру. Порядок измерения описан в инструкции (см. приложение 4).



1 - милливольтметр; 2 - контактная клемма; 3 - изолирующая пластинка; 4 - электролитический мостик; 5 - хлорсеребряный электрод сравнения; 6 - раствор KCl ; 7 - стеклянный стакан; 8 - рабочий электрод; 9 - рабочий электрод; 10 - коаксиальный кабель

Рис.3. Схема установки для измерения электродных потенциалов

После определения величины потенциала электрод отключают от измерительной схемы (но не вынимают из раствора), подключают следующий электрод и ведут измерение таким же образом.

При переносе сифона из одного раствора в другой конец его, погружаемый в раствор, нужно обмыть струёй дистиллированной воды, пользуясь промывалкой.

Для изучения кинетики изменения потенциалов исследуемых металлов измеряют их начальные потенциалы (сразу же после погружения образцов в электролит), затем, спустя 30 мин от начала опыта и вновь, спу-

числения абсолютных значений потенциалов (скачков зарядов в двойном электрическом слое), поэтому их определяют по отношению к другому электроду, называемому электродом сравнения. Величину потенциала металла, измеренную по отношению к электроду сравнения, называют электродным потенциалом.

Обычно в качестве электрода сравнения применяют водородный электрод, потенциал которого при любой температуре принимают равным нулю. Однако водородный электрод не удобен в работе и на практике чаще используют другие электроды сравнения, например, насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого точно измерен по отношению к водородному электроду и равен +200 мВ при комнатной температуре.

Для того, чтобы пересчитать потенциал металла, измеренный относительно хлорсеребряного электрода, по отношению к водородному электроду, достаточно к потенциалу металла, взятому со своим знаком, алгебраически прибавить потенциал хлорсеребряного электрода, т.е. +200 мВ:

$$\varphi_{M/H_2} = \varphi_{M/хл.сер} + \varphi_{хл.сер}. \quad (3.6)$$

где φ_{M/H_2} - потенциал металла по водородному электроду, мВ;

$\varphi_{M/хл.сер}$ - потенциал металла по хлорсеребряному электроду, мВ;

$\varphi_{хл.сер}$ - потенциал хлорсеребряного электрода (+200 мВ).

Перед проведением работы следует ознакомиться со следующими вопросами:

1. Измерение потенциалов металлов (методы и электроды сравнения).
2. Равновесные и неравновесные потенциалы; ряд стандартных электродных потенциалов.
3. Измерение потенциалов металлов в зависимости от состава и концентрации электролита.

3.3. Проведение работы

Электродные потенциалы меди, железа и алюминия определяют в следующих электролитах:

медь: CuSO_4 - 1М; 0,1М; 0,01М; 0,001М,
 H_2SO_4 - 0,5М,
NaOH - 0,5М,
 NH_4OH - 0,5М,
железо: NaOH - 0,5М,
NaCl - 0,5М,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - 0,5М,

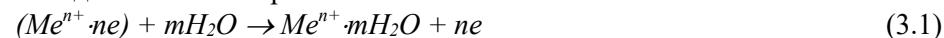
Лабораторная работа 3 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

3.1. Цель работы

Определение электродных потенциалов некоторых металлов в растворах электролитов, а также проверка возможности применения уравнения Нернста для расчета величин равновесных потенциалов.

3.2. Теория вопроса

При погружении металла в водный раствор электролита на поверхности металла протекает процесс взаимодействия его ион-атомов с полярными молекулами воды. Процесс гидратации ион-атомов металла сопровождается выделением энергии, за счет которой разрушаются связи ион-атомов металла в кристаллической решетке и они переходят в раствор в виде гидратированных катионов, а на поверхности металла остаются освободившиеся электроны



Силы электростатического взаимодействия между избыточными электронами на металлической поверхности и перешедшими в раствор катионами металла препятствуют удалению последних в глубь раствора. В результате поверхность металла заряжается отрицательно, а раствор электролита - положительно и на границе "металл-раствор" возникает двойной электрический слой, который может формироваться также при адсорбции на поверхности металла заряженных частиц раствора. При этом металл приобретает заряд одного знака, а около его поверхности образуется слой из ионов электролита с другим знаком.

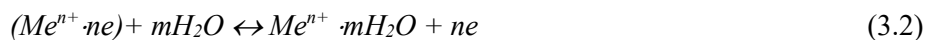
Между слоями зарядов устанавливается определенная разность потенциалов, так называемый, "скачок потенциала" или просто "потенциал". Значительное количество заряженных частиц (например, переходящих в раствор катионов металла) находится в непосредственной близости к металлической поверхности. Эти частицы формируют плотную часть двойного электрического слоя (слой Гельмгольца), в которой реализуется практически весь скачок потенциала (φ). По мере удаления от поверхности металла в раствор электролита концентрация данных заряженных частиц постепенно падает, достигая в конце концов значения, соответствующего их концентрации в объеме раствора. Эту часть называют "размытой" или диффузной частью двойного электрического слоя. Ее протяженность значительно превышает толщину слоя Гельмгольца, а реализуемый в ней скачок потенциала (ψ'), как правило, меньше по величине и градиенту, чем на гельмгольцевском участке двойного слоя.

Равновесные (обратимые) электроды обладают одной, общей для всех электродов, особенностью: в них протекает только одна электрохи-

мическая реакция с равной скоростью в двух противоположных направлениях (прямая и обратная реакции).

Существует несколько типов равновесных электродов:

1. Электроды первого рода - некоторые металлы в растворах своих солей, находящиеся в состоянии равновесия по отношению к одноименным ионам:



2. Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксиды или гидроксиды) и погруженный в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла. Схематически электрод второго рода можно представлять следующим образом: $Me^1 \parallel M^1A, Me^2$

3. Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды), представляющие собой инертный металл (например, платину) в контакте с электролитом, содержащим ионы разных степеней окисленности (например, $Fe^{2+}/Fe^{3+} \parallel Pt; SO_4^{2-} / S_2O_8^{2-} \parallel Pt$). При достижении равновесия значение потенциала металла становится постоянным, а его величина зависит от внешних условий (температуры, давления) и активности ионов металла в растворе и описывается уравнением Нернста

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}}, \quad (3.3)$$

где φ_M - равновесный потенциал металла, В;

φ_M^0 - стандартный потенциал металла, В, т.е. его потенциал в электролите, активность ионов данного металла в котором равна единице;

R - газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ (моль·град);

T - температура по абсолютной шкале, К;

n - количество электронов, принимающих участие в электродной реакции;

F - постоянная Фарадея, равная 96493 К;

a - активность ионов металла в растворе, моль/л;

$$a = f \cdot C, \quad (3.4)$$

где f - коэффициент активности (см. приложение 5);

C - аналитическая концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Для разбавленных растворов коэффициент активности близок к единице, и с некоторой ошибкой можно считать, что активность ионов металла приблизительно равна их аналитической концентрации в растворе.

Подставив в уравнение (3.3) значения постоянных для температуры 25°C и перейдя к десятичным логарифмам, получим уравнение Нернста в

следующем виде:

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.3) следует, что потенциал металла изменяется в зависимости от концентрации собственных ионов металла в электролите. При уменьшении концентрации ионов металла в электролите (например, связывание их в слабо диссоциирующие комплексы) потенциал его смещается в отрицательную сторону.

Если в процессе взаимодействия металла и электролита участвуют не только собственные ионы металла, но и другие ионы или атомы, то возникновение равновесного потенциала невозможно и тогда образуется неравновесный или необратимый потенциал. В этом случае потеря и приобретение электронов металлом осуществляются с участием различных веществ, и потенциал металла не характеризует наступление равновесия на поверхности электрода и называется необратимым.

Устойчивое значение необратимого потенциала, устанавливающееся при равенстве сумм скоростей анодных и катодных процессов, называется стационарным необратимым потенциалом. Величина его зависит от природы металла, состава и концентрации электролита, а также от внешних условий.

Необратимые потенциалы не подчиняются уравнению Нернста (3.3), следовательно, их нельзя рассчитать, а можно определить только опытным путем. Для решения вопроса, является ли потенциал металла в данном растворе обратимым или необратимым, следует сопоставить теоретическое, рассчитанное по уравнению (3.3), и опытные значения потенциала и сравнить зависимость его от активности собственных ионов в растворе, полученную теоретически и опытным путем.

Под влиянием различных факторов величина неравновесного потенциала металла может изменяться, смещаясь в ту или иную сторону. Большое влияние на его величину оказывают окислители, находящиеся в электролите, под действием которых на поверхности металла может образоваться защитная пленка, что приводит к смещению потенциала в положительную сторону. Защитные пленки могут образовываться также за счет отложения на поверхности металла труднорастворимых продуктов коррозии. Присутствие в растворе веществ, растворяющих или разрушающих защитные пленки (например, ионов-активаторов) приводит к смещению потенциала металла в отрицательную сторону.

Необходимо отметить, что в настоящее время нет достаточно надежных методов экспериментального определения или теоретического вы-