

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР
ПО ДЕЛАМ НАУКИ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

КУЙБЫШЕВСКИЙ ордена ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ имени АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ

Методические указания

САМАРА 1991

Составители: В. В. Ващенко, А. М. Фомичев

УДК 669.018.8.001

Лабораторные работы по коррозии и защите металлов: Метод. указания /Куйбышев. авиац. ин-т; Сост. В. В. Ващенко, Л. М. Фомичев; Самара, 1991. 32 с.

В методические указания включены рекомендации по изучению модели коррозионного гальванического элемента анодной пассивности металлов и анодированию алюминия. Даны обоснование выбора схемы установки, последовательность действий при проведении эксперимента и обработке результатов опытов.

Предназначены для студентов, изучающих курс общей и неорганической химии. Составлены преподавателями кафедры «Химия».

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Куйбышевского ордена Трудового Красного Знамени авиационного института имени академика С. П. Королева

Рецензенты: А. И. Заббаров, Н. П. Морозов, П. Л. Трахтенберг

Лабораторная работа I

АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Ц е л ь р а б о т ы: ознакомление с процессом анодного анодирования алюминия и изучение влияния режима электролиза на защитные свойства анодной пленки.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Алюминий и его сплавы вследствие хороших конструкционных свойств и достаточно высокой коррозионной стойкости нашли широкое применение, особенно в авиации. Алюминий – электроотрицательный металл, его стандартный потенциал $E^0 = -1,67$ В. Поэтому в активном состоянии он легко подвергается коррозии. Однако в обычной атмосфере или в растворах, содержащих кислород или другие окислители, на поверхности алюминия образуется тонкая оксидная пленка Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Толщина этой пленки обычно не превышает 0,005 – 0,02 мкм. Она защищает алюминий от коррозии во многих нейтральных и слабокислых растворах (например, органических кислотах), а также в обычных атмосферных условиях. Для защиты алюминия от коррозии в более агрессивных средах применяют методы искусственного наращивания толстых оксидных слоев на его поверхности.

Оксидирование алюминия можно проводить как химическим методом (погружением в специальные растворы), так и путем электрохимической обработки на аноде. Электролиты для анодного оксидирования (аноодирования) алюминия подразделяются на две группы:

1. Электролиты, в которых оксид алюминия практически нерастворим. К ним относятся водные и неводные растворы слабых неорганических и органических кислот (например, борной, винной, лимонной), а также солей (карбонаты и бикарбонаты, фосфаты, нитраты и др.). В этих электролитах можно получить плотные оксиды толщиной до 1 мкм, поэтому такое анодирование называется тонкослойным.

2. Электролиты, в которых оксид алюминия слабо растворим. К ним относятся водные растворы таких кислот, как серная, фосфорная, щавеле-

левая и некоторые другие, а также электролиты более сложного состава на основе этих кислот. В электролитах этой группы возможно получение оксидов в широком интервале толщины (от 1 до 300 мкм), пригодных для самых различных целей. Такие оксиды состоят из плотного беспористого прилегающего к металлу тонкого слоя, называемого барьерным, и толстой пористой наружной части. При обычном анодировании получают оксидные пленки толщиной от 1 до 20 мкм. Процесс получения анодных оксидных пленок толщиной свыше 50 мкм (обычно 50–150 мкм) называют толстослойным или твердым анодированием.

Механизм анодного окисления алюминия в растворах электролитов до настоящего времени не является однозначно установленным. Этот сложный процесс целесообразно подразделить на следующие три стадии:

1. Протекание реакции передачи кислорода от анионов или молекул раствора на анодируемый металл и возникновение первичного соединения алюминия с кислородом.

2. Формирование сплошной тонкой оксидной пленки (барьерный слой).

3. Рост утолщенной оксидной пленки пористого типа.

Тонкослойное анодирование ограничивается первыми двумя стадиями, а процессы обычного и толстослойного анодирования включают в себя все три указанные стадии.

Рассмотрим подробнее процесс тонкослойного анодирования, схема которого приведена на рис. 1.

В общем виде реакцию анодного окисления алюминия можно написать так:

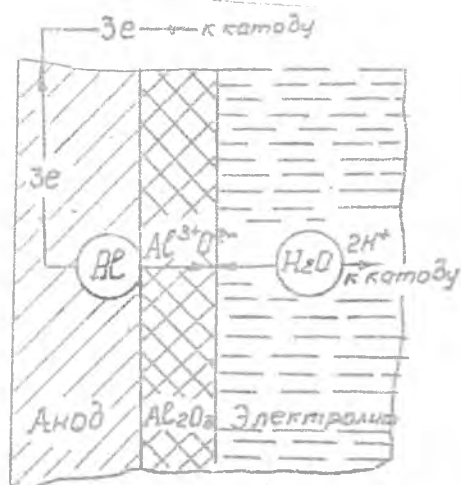
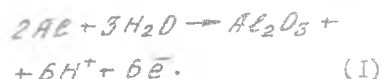


Рис. 1. Схематическое изображение процесса тонкослойного анодирования алюминия

Эта реакция является суммарной ряда частных процессов. Первым из них является анодный процесс ионизации алюминия, который происходит на границе раздела металл - барьерная оксидная пленка:



Образующиеся по реакции (2) электроны идут во внешнюю цепь, давая ток анодирования. Ионы алюминия мигрируют в электрическом поле в ионной решетке оксида к внешней поверхности барьерного слоя.

При анодировании алюминия заметного выделения кислорода не происходит, поэтому процесс передачи кислорода на алюминий, который протекает на границе раздела барьерный слой - электролит, следует представлять не как анодный процесс выделения кислорода по реакции



а непосредственно как процесс образования иона кислорода из воды на поверхности барьерного слоя:



Образующийся ион кислорода мигрирует в барьерном слое в электрическом поле по направлению к металлу навстречу иону Al^{3+} . Выделение же кислорода по реакции (3) может происходить лишь в незначительной степени.

Всережняя миграция ионов Al^{3+} и O^{2-} в ионной решетке оксида Al_2O_3 может происходить при комнатной температуре лишь в электрическом поле достаточно большой напряженности. Существует критическая напряженность электрического поля, ниже которой движение ионов алюминия и кислорода прекращается, а следовательно прекращается и рост оксидной пленки. Из опытных данных известно, что предельная толщина d оксидной пленки пропорциональна напряжению U (В) на электролизере:

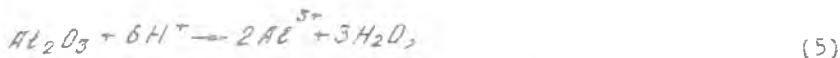
$$d = \alpha U,$$

где $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ см (В} = 14 \text{ \AA) В}$.

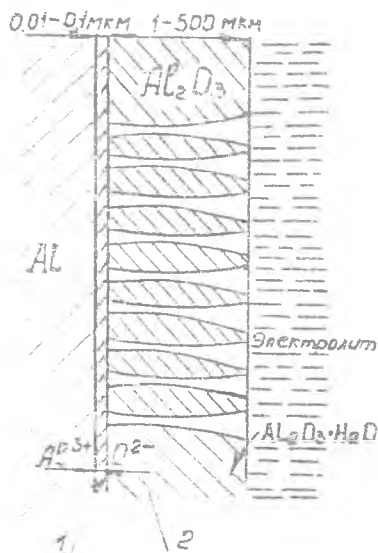
Очевидно, что обратная величина $E_{кр} = 1/\alpha = 7 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ и есть вышеуказанная критическая напряженность электрического поля в оксидной пленке Al_2O_3 . Пленка растет только пока $E > 7 \cdot 10^6 \text{ В/см}$.

Тонкослойное анодирование применяют для получения диэлектрика электролитических конденсаторов, для защиты поверхности алюминиевых зеркал от потускнения и придания им большей механической прочности, а также в микроэлектронике (диэлектрик тонкопленочных конденсаторов, защитные покрытия, полупроводниковые переходы).

Рост утолщенной оксидной пленки пористого типа в процессах обычного и толстослойного анодирования происходит следующим образом. Вначале на алюминии образуется беспористый барьерный оксидный слой. Так как внешняя сторона этого слоя подвергается растворяющему воздействию электролита по химической реакции:



то его толщина остается приблизительно постоянной в течение всего электролиза (0,01–0,1 мкм). При этом образуется и растет пористая часть оксидной пленки (рис. 2), которая представляет собой плотноупа-



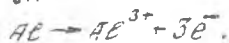
Р и с. 2. Схема образования оксидной пленки на алюминии в процессе обычного и толстослойного анодирования: 1—плотная часть пленки; 2—пористая часть пленки

кованные ячейки, направленные перпендикулярно к поверхности металла. Поры возникают в центре ячеек в виде цилиндрических каналов. Их основанием служит барьерный слой. Рост анодного оксида происходит под барьерным слоем за счет удлинения поры ячейки от подтравливающего действия электролита.

Данная модель роста пористой оксидной пленки при анодировании алюминия называется физико-геометрической. В настоящее время разрабатываются и другие теории анодирования — коллоидно-электрохимическая и плазменная.

Поскольку образование оксида представляет собой электрохимическую реакцию (1), то, с точки зрения расхода электричества, реакцию (5) можно рассматривать как реакцию анодного растворения алюминия, т.е. для (1) и (5) суммарным уравнением

будет:



(6)

Это уравнение совпадает по форме с уравнением (2), но означает переход ионов алюминия не в оксидную пленку, а в раствор.

Таким образом, следует считать, что на аноде протекают параллельно реакции (1) и (6), которым сопутствует также реакция выделения кислорода (3). Каждый из этих трех процессов характеризуется своим выходом по току.

На рис. 3 представлены теоретические зависимости массы негидратированного оксида $m_{ок}$, увеличения массы образца $m_{обр}$ за счет прореагировавшего кислорода и массы израсходованного в процессе анодного оксидирования алюминия $m_{расх}$ от количества прошедшего электричества q , рассчитанные по закону Фарадея $m = c q$. Электрохимические эквиваленты $c, e/(A \cdot z)$, равны $c_{Al_2O_3} = 0,634$; $c_{O_2} = 0,298$; $c_{Al} = 0,336$.

Схематические кривые 1 и 2 для реальных условий электролиза показывают, что, вследствие растворения оксидной пленки и выделения кислорода, существует некоторая предельная масса оксида (и соответственно толщина пленки), которая не может быть превышена за счет увеличения продолжительности процесса.

С ростом концентрации кислоты и при повышении температуры скорость растворения оксида увеличивается, следовательно толщина оксидной пленки, образуемая за определенное время электролиза, уменьшается и увеличивается пористость пленки. Поэтому наращивание толстых пленок, т.е. процесс толстослойного анодирования, проводят или в рас-

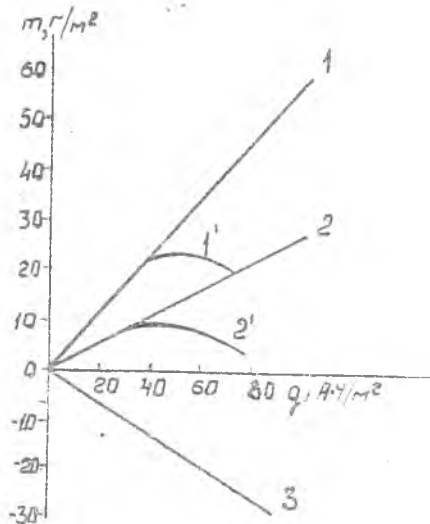


Рис. 3. Теоретические зависимости массы оксида $m_{ок}$ (1), увеличения массы образца $m_{обр}$ (2), массы прореагировавшего алюминия $m_{расх}$ (3) от количества прошедшего электричества q ; 1 и 2 — схематические кривые изменения $m_{ок}$ и $m_{обр}$ в реальных условиях электролиза

творе серной кислоты при низкой температуре (около 0°C), или при комнатной температуре в комбинированных электролитах (смеси растворов серной кислоты с более слабыми органическими кислотами), которые менее агрессивно действуют на пленку.

Скорость образования оксида должна возрастать пропорционально плотности тока. Однако с повышением плотности тока вследствие выделения джоулевой теплоты температура в зоне роста пленки повышается. Это приводит к повышению скорости растворения оксида, а следовательно, и к замедлению ускорения его роста.

Обычно применяют гальваностатический режим электролиза, т.е. при заданном постоянном токе (и, соответственно, при постоянной плотности анодного тока). Напряжение на электродах при этом монотонно возрастает, вначале быстро, а затем постепенно. Вследствие высокого омического сопротивления оксидной пленки основное падение напряжения сосредоточено на аноде и зависит от толщины и пористости оксида. Поэтому при обычном анодировании напряжение на электродах составляет 12-24 В, а в процессе толстослойного анодирования - до 90-120 В. возможно также анодирование при заданном напряжении на электродах, т.е. вольтстатический режим.

Свойства оксидных пленок. 1. Оксидные пленки имеют хорошее сцепление с основой. Эластичность же пленок невелика (при изгибе оксидированного образца появляются трещины) и с понижением температуры процесса обычно ухудшается.

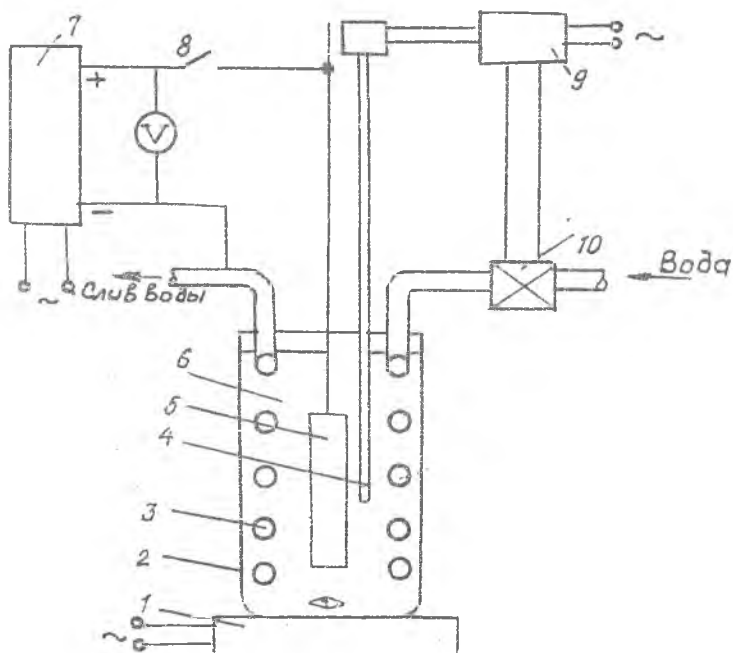
2. Оксидные пленки отличаются высокой твердостью и износостойкостью. С понижением температуры процесса твердость получаемых покрытий возрастает.

3. Электроизоляционные свойства пленок, характеризующиеся значением пробивного напряжения, зависят от их толщины и пористости.

4. Оксидные пленки пористы и обладают большой адсорбционной способностью. Эти свойства используют для повышения защитной способности пленок путем так называемого наполнения пленок: их обрабатывают пассиваторами, паром или горячей водой, вызывая гидратацию оксида и увеличение его объема, что приводит к уменьшению пористости. Особенно эффективна пропитка растворами хроматов и бихроматов при повышенной температуре, во время которой происходит не только гидратация оксида, но и адсорбция хромата с образованием соединений типа $(\text{FeO})_2 \cdot \text{CrO}_4$. Способность пленки окрашиваться органическими красителями и неорганическими соединениями также связаны с ее пористостью.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Схема установки для анодирования алюминия приведена на рис. 4.



Р и с. 4. Схема установки для анодирования алюминия:

- 1 - магнитная мешалка; 2 - фарфоровый стакан;
- 3 - змеевик из медной трубки, покрытой свинцом;
- 4 - контактный термометр; 5 - алюминиевый образец;
- 6 - электролит; 7 - источник постоянного тока;
- 8 - рубильник; 9 - реле; 10 - электроклапан

Электролитом служит раствор серной кислоты (200 г/л H_2SO_4). Установка позволяет проводить процесс анодирования при постоянной температуре. Так как при электролизе выделяется Джоулево тепло, то необходимо периодическое охлаждение электролита. Это достигается включением и выключением водяного охлаждения с помощью электроклапана 10, сигнал на который подается контактным термометром 4 через реле 9. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме, т.е. при определенной

величине тока, которая задается источником постоянного тока 7. Анодом является алюминиевый образец 5, а катодом — охлаждающий змеевик 3. Напряжение на электродах измеряется вольтметром.

Получение оксидной пленки. С помощью контактного термометра устанавливают заданную преподавателем температуру электролита в интервале 18–25°C. Подсчитывают площадь образца в см² и для заданной преподавателем плотности анодного тока i_a (в интервале 1,0–1,5 А/дм²) рассчитывают требуемое значение тока I_{mA} . Это значение устанавливается на источнике тока 7, при этом установленное напряжение должно быть больше напряжения, возникающего при электролизе, только тогда источник будет работать в режиме "ток" (см. загорание соответствующей сигнальной лампочки). Обычно устанавливают $U = 15–16$ В.

Алюминиевый образец помещают для обезжиривания в стакан с нагретым до 50°C раствором, содержащим 50 г Na_3PO_4 , 5 г $NaOH$ и 10 г жидкого стекла в 1 л воды. Обезжиривание ведут 3 мин, после чего образец промывают сначала теплой, а затем проточной холодной водой, одновременно протирая его щеткой. Далее образец полностью погружают в электролит, присоединяют к цепи и включают рубильник 8. Через 10 мин ток выключают, образец вынимают из электролита, промывают его холодной водой, сушат фильтровальной бумагой и в сушильном шкафу при 100–120°C. Аналогично проводят оксидирование еще трех алюминиевых образцов в течение 10, 20 и 30 мин. В процессе анодирования последнего образца (30 мин) необходимо регистрировать напряжение на электродах, изменяющееся во времени (вначале через 1 мин, а затем, когда оно почти устанавливается, через 5 мин).

В описанных опытах переменной величиной является время анодирования. Возможны еще два варианта опытов:

при постоянных температуре и времени анодирования переменной величиной является плотность анодного тока;

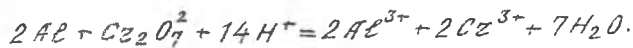
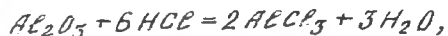
при постоянных плотности анодного тока и времени анодирования переменной величиной является температура электролита.

Необходимые режимы задаются в этих случаях преподавателем. При этом регистрацию напряжения на электродах в процессе анодирования необходимо проводить во всех опытах.

Уплотнение (наполнение) оксидной пленки. Один алюминиевый образец (после 10 мин анодирования) погружают в стакан с нагретой до 92–98°C дистиллированной водой и выдерживают его в ней при этой температуре 15 мин. После этого образец извлекают из стакана, сушат фильтровальной бумагой и в сушильном шкафу.

Определение защитных свойств оксидной пленки. Для этого используют раствор состава: 3 г $K_2Cr_2O_7$, 25 мл HCl ($d = 1,19$ г/мл), 75 мл H_2O . Одну-две капли раствора наносят пипеткой с одной стороны образцов в трех местах на некотором расстоянии друг от друга. Одновременно включают секундомер и наблюдают момент позеленения краев капли. Время, прошедшее от момента нанесения капли до появления зеленой окраски, характеризует качество пленки, т.е. ее коррозионную стойкость и защитные свойства: это время тем больше, чем больше толщина и меньше пористость оксидной пленки.

Переход оранжевой окраски капли в зеленую наступает в результате восстановления алюминием Cr^{6+} до Cr^{3+} после растворения пленки Al_2O_3 . Процесс протекает в две стадии по следующим реакциям:



В процессе испытания необходимо отмечать температуру, так как ее повышение способствует более интенсивному действию раствора. Чтобы капли не растекались по поверхности образца, целесообразно помещать их в ячейки сетки из перхлорвинилового лака, нанесенной тонкой кисточкой.

Защитные свойства оксидной пленки считают достаточными, если время, после которого наступает позеленение краев капли, составляет не менее 4 мин при температуре испытания 18-21°C, не менее 3 мин при 22-26°C и не менее 2 мин при 27-32°C.

Обработка опытных данных

Результаты трех опытов по определению защитных свойств оксидной пленки для каждого образца записывают в таблицу.

Марка алюминия.....
 Режим анодирования:
 состав ванны.....
 температура процесса.....
 плотность анодного тока.....

№ образца	Время анодирования, мин	Время от момента нанесения капли до ее позеленения, мин, на участке образца				Оценка защитных свойств оксидной пленки (по времени капельной пробы)
		верхнем	центральной	нижнем	среднее значение трех определений	

Результаты регистрации напряжения на электродах во время анодирования также записывают в таблицу произвольной формы.

На основании полученных данных строят графики зависимости защитных свойств оксидной пленки (по времени капельной пробы), а также напряжения на электродах от времени анодирования.

В выводах необходимо сделать анализ полученных графиков и их сопоставление, а также объяснить причину повышения защитных свойств пленки после ее уплотнения.

В случае, если переменной величиной является плотность анодного тока или температура электролита, вышеуказанные графики строят относительно этих переменных, а затем анализируют их.

Содержание отчета

1. Постановка задачи.
2. Опытные данные и их обработка.
3. Выводы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Чем отличаются процессы тонкослойного, обычного и толстослойного анодирования?
2. Описать механизм тонкослойного анодирования.
3. Описать рост пористой оксидной пленки в процессах обычного и толстослойного анодирования.
4. При анодировании образца из алюминиевого сплава в растворе серной кислоты током 1 А в течение 30 мин масса образца увеличилась

на 0,062 г. Рассчитать выход по току для процесса образования оксида алюминия. На какие еще процессы расходовался ток?

5. Как влияет концентрация и температура кислоты, а также плотность анодного тока при анодировании в растворах серной кислоты на толщину образующихся оксидных пленок?

6. Какой режим электролиза применяют при анодировании?

7. Какие свойства имеют оксидные пленки на алюминии, полученные в различных процессах анодирования?

8. Как определить защитные свойства анодной оксидной пленки на алюминии? Почему эти свойства улучшаются после операции обработки пленки в горячей дистиллированной воде?

Библиографический список

1. Шреидер А.В. Оксидирование алюминия и его сплавов. М.:Металлургиядзат, 1960. 220 с.

2. Практикум по прикладной электрохимии /Под ред.В.Н.Кудрявцева, В.Н.Вячеславова. Л.:Химия, 1990. С.79-90.

Лабораторная работа 2

КОРРОЗИОННЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Ц е л ь р а б о т ы: изучение природы и механизма возникновения коррозионного гальванического элемента. Уяснение сущности катодного и анодного процессов и факторов, влияющих на величину коррозионного тока и скорость коррозии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительная подготовка. Выполнению работы должно предшествовать изучение разделов: "Основы теории электрохимической коррозии металлов", "Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией", "Коррозионные процессы с водородной деполяризацией" [1].

должны быть усвоены понятия и закономерности:

коррозионные гальванические элементы;

природа анодного и катодных процессов в коррозионном гальваническом элементе;

поляризация электродов и причины электродной поляризации;

контролирующий фактор коррозионного процесса.

Электрохимическая коррозия происходит в результате работы коррозионного гальванического элемента. Коррозионные гальванические элементы возникают, когда в электролите находятся электроды, имеющие различные электродные потенциалы. Это могут быть фазы сплавов, детали узла, изготовленного из разных материалов, участки конструкции имеющие неодинаковую аэрацию, температуру и т.д.

Работа коррозионного гальванического элемента включает несколько стадий:

1. Анодный процесс. Окисление металла по реакции:



2. Перенос электронов от анода к катоду по проводнику первого рода.

3. Катодный процесс. Восстановление деполаризатора электронами, поступившими на катод от анода:



4. Перенос заряженных частиц - ионов в электролите для сохранения электронейтральности электролита (коррозионной среды). Суммарно процесс коррозии запишем:



Скорость процесса коррозии - разрушения металла анода - определяется количеством электричества, проходящего через анодные участки в единицу времени, т.е. током, протекающим в коррозионном гальваническом элементе.

Движущим фактором процесса коррозии является термодинамическая неустойчивость коррозионной системы, которая измеряется разностью потенциалов анода и катода:

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\kappa} \quad (4)$$

$i=0 \quad i=0$

где E_{α} - потенциал анода при разомкнутой внешней цепи элемента;

E_{κ} - потенциал катода при разомкнутой внешней цепи элемента.

Разность потенциалов затрачивается на преодоление затруднений (сопротивлений) необратимого протекания анодного процесса (поляризация анода ΔE_{α}), катодного процесса (поляризация катода ΔE_{κ}) и сопротивлений протекания электричества через электролит и по проводнику, соединяющему анод с катодом (ΔE_{DM}):

$$\Delta E = \Delta E_{\alpha} - \Delta E_{\kappa} + \Delta E_{DM} \quad (5)$$

где $\Delta E_{\alpha} = E_{\alpha} - E_{\alpha}^{i=0}$ - анодная поляризация, т.е. смещение потенциала анода при протекании через него тока, I ;

E_{α} - потенциал анода при протекании через него тока коррозии;

$E_{\alpha}^{i=0}$ - потенциал анода разомкнутой коррозионной пары;

$\Delta E_{\kappa} = E_{\kappa} - E_{\kappa}^{i=0}$ - катодная поляризация, I ;

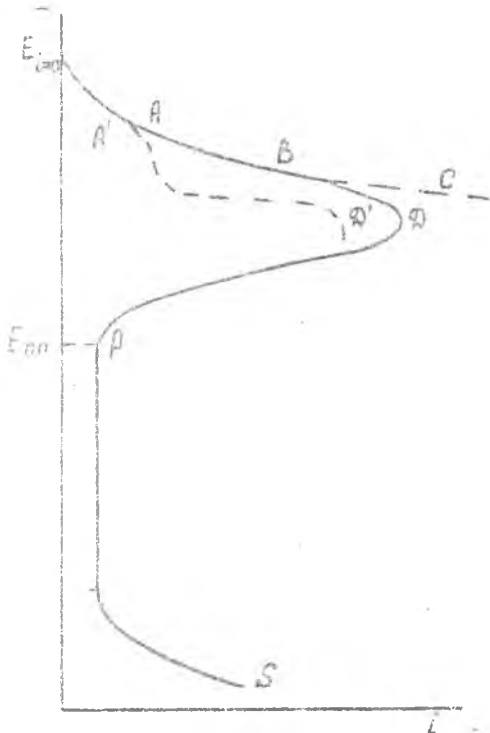
$E_{\kappa}^{i=0}$ - потенциал катода разомкнутой пары, I ;

E_K - потенциал катода при протекании тока, B ;

ΔE_{DM} - омическое падение напряжения, B . Оно складывается из омического падения напряжения на сопротивлении внешней цепи (проводник первого рода, соединяющий анод с катодом) и внутренней цепи (сопротивление электролита от анода до катода).

Поляризация анода может быть вызвана затруднениями протекания процесса ионизации металла (перенапряжение), затруднениями отвода ионов металла от анода (концентрационная поляризация) и пассивностью.

Зависимость потенциала анода от силы тока называется анодной поляризационной кривой. По форме поляризационной кривой делают заключение о природе поляризации. На рис. 1 приведена обобщенная анодная поляризационная кривая. Форма анодной поляризационной зависимости при окислении активного анода без значительного перенапряжения отвечает кривой $CAB\bar{B}$.



При концентрационной поляризации (образовании рыхлых осадков) - $CA'B'D'$. Если анод пассивируется, то анодная поляризационная кривая имеет форму $CB\bar{D}PS$. Подробнее с пассивности см. [1, гл. IX], а также методические указания к лабораторной работе "Пассивность".

Поляризация катода определяется природой катодного процесса. Наиболее распространенные катодные процессы:

1. Восстановление молекул кислорода:
 - а) растворенного в нейтральном или щелочном электролите

Р и с. 1. Поляризация анода коррозионного гальванического элемента



б) растворенного в кислом электролите



В этом случае говорят, что коррозионный процесс протекает с кислородной деполяризацией.

2. Восстановление ионов водорода:

а) в кислой среде (суммарный процесс)



б) в щелочной и нейтральной среде



В этом случае коррозия протекает с водородной деполяризацией.

Обратимый потенциал кислородного электрода φ_{O_2/OH^-} зависит от pH среды и парциального давления кислорода.

P_{O_2} , кН/м ² (атм)	pH среды		
	0	7	14
21,3 (0,21)	+1,218	+0,805	+0,391
101 (1)	+1,229	+0,815	+0,400

Обратимый потенциал водородного электрода φ_{2H^+/H_2} зависит от pH среды и парциального давления водорода.

P_{H_2} , кН/м ² (атм)	pH среды		
	0	7	14
5,1 (5 · 10 ⁻⁷)	+0,186	-0,228	-1,641
101 (1)	0,000	-0,414	-0,828

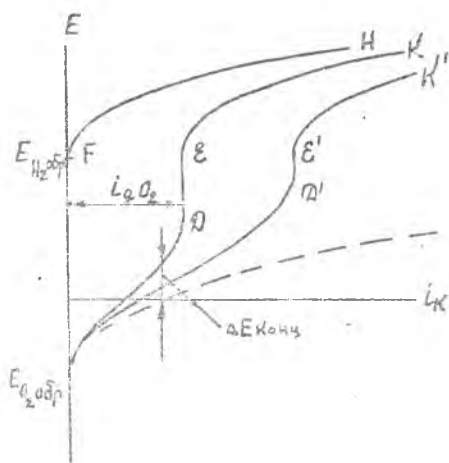
Процесс восстановления кислорода сопровождается перенапряжением и концентрационной поляризацией.

Перенапряжение зависит от природы материала катода [1, рис.66]. Концентрационная поляризация происходит из-за уменьшения концентрации растворенного кислорода в электролите у поверхности катода и обогащения этого слоя ионами гидроксила (подщелачивание). Последнее сказывается в нейтральных средах.

Процесс водородной деполяризации (8,9) также сопровождается перенапряжением и концентрационной поляризацией. Перенапряжение зависит от природы материала катода [1, рис.75].

Концентрационная поляризация происходит из-за уменьшения концентрации ионов водорода у поверхности катодов и обогащения этого слоя ионами гидроксила (подщелачивание). Последнее сказывается в нейтральных средах.

При окислении анодов из активных металлов возможна и кислородная и водородная деполяризация. Катодная поляризационная кривая приведена на рис. 2:



AB - перенапряжение ионизации кислорода;

$\Delta E_{конц}$ концентрационная поляризация восстановления кислорода;

i_{O_2} - предельный ток восстановления кислорода;

FN - перенапряжение восстановления ионов водорода;

ADEK - общая кривая поляризации катода.

При увеличении конвекции электролита предельный ток восстановления кислорода возрастает (A.D'E' K').

Р и с. 2. Кривые поляризации катодов при кислородной и водородной деполяризации

В гальваническом элементе потенциал анода более отрицательный чем потенциал катода.

При поляризации анода его потенциал становится более положительным, а потенциал катода - более чем отрицательным, т.е. потенциалы анода и катода сближаются.

Наиболее заторможенная ступень коррозионного процесса оказывает основное влияние на скорость коррозии и называется контролирующим фактором. Для определения контролирующего фактора рассчитывают степень контроля общего процесса каждой его ступенью, т.е. долю сопротивления этой ступени по отношению к общему сопротивлению всего процесса. Степень анодного, катодного и омического контроля (в процентах) рассчитывают по следующим формулам:

$$C_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta E} 100 \quad (10)$$

$$C_k = \frac{\Delta E_k}{\Delta E} 100 \quad (11)$$

$$C_{om} = \frac{\Delta E_{om}}{\Delta E} 100 \quad (12)$$

где C_a - степень анодного контроля,
 C_k - степень катодного контроля,
 C_{om} - степень омического контроля.

Общая поляризационная коррозионная диаграмма (рис.3) включает анодную и катодную поляризационную кривую, построенную в единой системе координат.

в зависимости от соотношения C_a, C_k, C_{om} различают:

анодный контроль

$$C_a \gg C_k + C_{om} \quad ,$$

катодный контроль

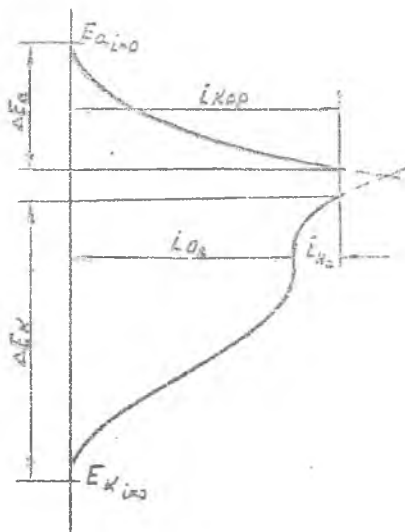
$$C_k \gg C_a + C_{om} \quad ,$$

омический контроль

$$C_{om} \gg C_a + C_k \quad ,$$

анодно-катодный

$$C_a \approx C_k \gg C_{om} \quad ,$$



Р и с. 3. Поляризация электродов коррозионного Гальванического элемента

анодно-омический

$$i_{a_0} \approx i_{om} \gg i_{k_0}$$

катодно-омический

$$i_{k_0} \approx i_{om} \gg i_{a_0}$$

анодно-катодно омический контроль

$$i_{k_0} \approx i_{a_0} \approx i_{om}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачи исследования: определение поляризации электродов модели коррозионного гальванического элемента, выяснение природы катодного и анодного процесса, влияния состава электролита и гидродинамических условий в электролите на скорость коррозионного процесса.

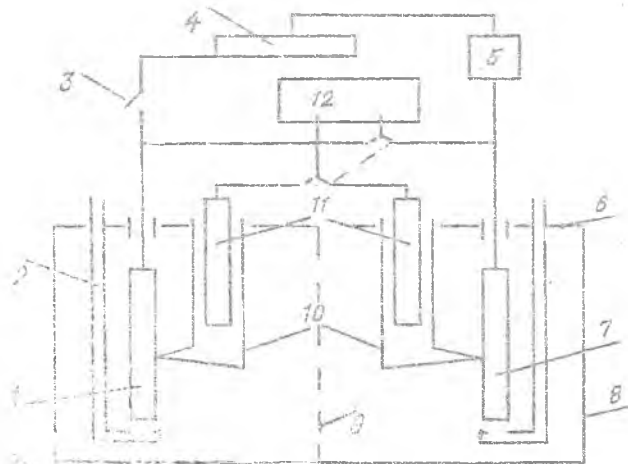
Содержание эксперимента. Составление модели коррозионного гальванического элемента и экспериментальной установки для определения поляризации его электродов.

Измерение потенциалов анода и катода при различном поляризующем токе в заданных коррозионных средах.

Определение влияния интенсивности перемешивания электролита в катодном и анодном пространстве.

Обработка результатов эксперимента.

Экспериментальная установка. Изучение модели коррозионного гальванического элемента проводить на экспериментальной установке (рис.4), включающей модель коррозионного гальванического элемента,



Р и с. 4. Схеме установки: 1-анод; 2-каналы продувки воздухом; 3-выключатель; 4-марафин сопротивления; 5-амперметр; 6-источник тока; 7-катод; 8-сосуд с электролитом; 9-крышка перевернутая; 10-ребер; 11-электроды сравнения; 12-потенциометр

состоящую из анода I и катода 7, помещенных в сосуд 8, в котором анодное и катодное пространства разделены стеклянной пористой перегородкой 9.

Потенциалы электродов измеряются относительно электродов сравнения II с помощью потенциометра I2. Поляризация электродов осуществляется путем изменения сопротивления с помощью магазина сопротивления 4 в цепи гальванического элемента. Ток измеряется амперметром 5.

Порядок выполнения работы

1. Получить у преподавателя задание на эксперимент.
2. Получить у лаборанта пластинчатые образцы - электроды исследуемой коррозионной пары.
3. Определить размеры поверхности электродов, незащищенной лаковым покрытием.
4. Зачистить указанную поверхность наждачной бумагой, промыть водой и просушить фильтрованной бумагой.
5. Вставить электроды в гнезда крышки сосуда.
6. Вставить хлорсеребряные электроды сравнения в геберы.
7. Залить в сосуд электролит (по заданному до указанного уровня).
8. Собрать электрическую схему установки согласно рис. 4.
9. При разомкнутом ключе 3 измерить потенциалы электродов I и 7, относительно электродов сравнения II потенциометром I2. Электроду, имеющей более отрицательный потенциал, в коррозионном элементе является анодом.
10. Установить на магазине 4 максимальное сопротивление, замкнуть ключ 3, выждать одну минуту и измерить потенциалы анода и катода.
11. Уменьшить сопротивление, выждать минуту и вновь измерить потенциалы электродов.
12. Повторить операции при меньших сопротивлениях, вплоть до короткого замыкания электродов. Общее количество экспериментальных позиций должно быть 10-12.
13. Исследовать влияние перемешивания электролита последовательно в катодном, затем в анодном пространстве, повторив операции п.п. 9 - 12.
14. По указанию преподавателя исследовать влияние ингибирующих, пассивирующих, депассивирующих добавок в электролиты или замены электролита.

15. Построить поляризационную коррозионную диаграмму в координатах коррозионный ток – потенциалы анода и катода. На диаграмме нанести две пары потенциалов относительно хлорсеребряного и водородного электродов.

16. Провести анализ коррозионных диаграмм. Определить контролирующий фактор, степень анодного и катодного контроля. Оценить влияние состава электролита и материала электродов на величину коррозионного тока. Высказать рекомендации по уменьшению интенсивности процесса коррозии при контакте этих металлов.

Содержание отчета

1. Постановка задачи.

2. Кратко изложить теоретические основы, методику эксперимента и дать схему экспериментальной установки.

3. Привести результаты эксперимента, поляризационные коррозионные диаграммы при различных влияющих факторах.

4. Выводы.

Лабораторная работа 3

АНОДНАЯ ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Ц е л ь р а б о т ы: изучение явления анодной пассивации металлов и факторов, влияющих на возникновение и устранение пассивного состояния.

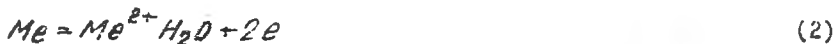
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительная подготовка. Выполнению работы должно предшествовать изучение раздела "Пассивность металлов" по теоретическим курсам [1 - 3].

Должны быть освоены понятия: пассивность, пассиваторы и депассиваторы, перепассивация, поляризация, поляризационная зависимость.

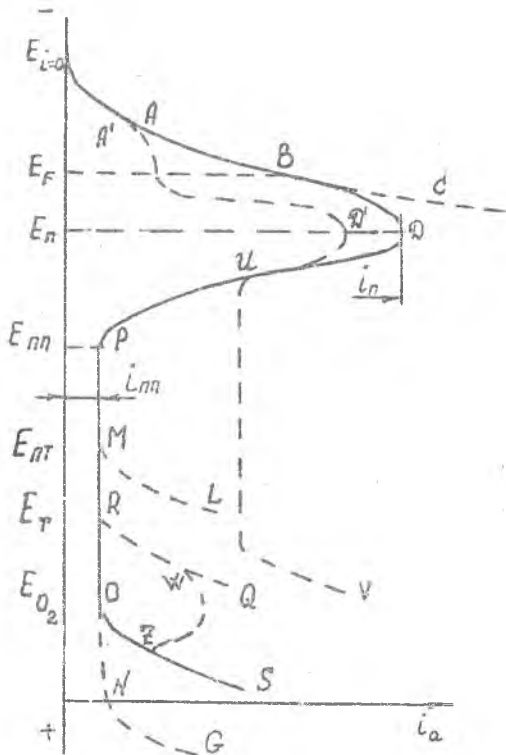
Необходимо изучить особенности анодной поляризационной зависимости пассивирующегося и активного металлов, освоить понятие анодной защиты и работы коррозионного гальванического элемента с пассивирующимися электродами.

Основные понятия и соотношения. Характерные особенности пассивирующихся коррозионных систем определяются кинетикой анодного процесса. Это наглядно видно из анализа зависимости между плотностью анодного тока и потенциалом электрода. На рис. 1 приведена обобщенная анодная поляризационная (потенциостатическая) кривая для случая, когда скорость саморастворения электрода невелика и внешний анодный ток может быть принят равным общей скорости растворения электрода. Отрезок кривой $E_{\xi=0}^D$ ABC соответствует активному анодному растворению металла, например, по реакции



логарифмической (тафельской) зависимости изменения потенциала от плотности тока. Точка В соответствует потенциалу E_F , при котором термодинамически возможен электрохимический процесс возникновения хлорсорбционной оксидной пленки, например, по реакции





Р и с. 1. Схема обобщенной анодной кривой при различных случаях пассивации

Скорость образования защитной пленки при этом потенциале вследствие перенапряжения, а также химического растворяющего воздействия среды, еще очень мала. По этой причине здесь не может произойти заметного покрытия поверхности адсорбционной оксидной пленкой. Начиная от этой точки, торможение анодного процесса будет определяться не только концентрационной поляризацией и перенапряжением активного процесса (2), но и анодным процессом (3) образования адсорбционной оксидной пленки и ее последующим действием. Это вызывает отклонение кривой от простой логарифмической зависимости и ускорение активного анодного процесса (с увеличением анодного потенциала) происходит все в меньшей степени.

В точке D при потенциале $E_{\text{п}}$ ускорение активного анодного растворения металла по реакции (2) точно равно замедлению этого процесса вследствие все ускоряющегося процесса образования защитной пленки по реакции (3). Дальнейшее увеличение скорости анодного растворения металла невозможно. Таким образом достигается предельный ток пассивации ($i'_{\text{п}}$). Очевидно, что термодинамический потенциал анодного образования хемосорбционной оксидной защитной пленки, который часто называют флэде-потенциалом, $E_{\text{ф}}$ в общем случае не совпадает с потенциалом $E_{\text{п}}$ начала видимой пассивации электрода. После прохождения точки D скорость анодного роста защитной пленки (3) уже превосходит скорость ее химического растворения и начинается формирование защитной пленки. Это как раз и является причиной появления на этом участке аномального хода анодной кривой (анодный ток при смещении потенциала в положительную сторону уменьшается). Формирование защитной пленки завершается в точке P при потенциале полной пассивности $E_{\text{п.п}}$, когда вся поверхность электрода оказывается покрытой сплошным адсорбционным слоем оксида. Каждому значению потенциала между $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{п.п}}$ соответствует определенная степень покрытия поверхности пассивирующей пленкой.

Начиная от точки P , когда формирование сплошной защитной пленки закончено, скорость анодного процесса на электроде уже мало зависит от потенциала, так как с повышением анодного потенциала наряду с ростом содержания кислорода в пассивной пленке происходит ее утолщение (переход от адсорбционной к барьерной). Анодные процессы роста пленки по реакции (3) и непосредственного анодного ионообразования металла по реакции (2) сквозь пассивную пленку замедляются. Часто анодный ток не зависит от потенциала. Вертикальный ход поляризационной кривой на этом участке объясняют выравниванием скоростей процессов анодного роста оксидной пленки и химического растворения защитной пленки. Однако такой ход анодной кривой будет продолжаться лишь до точки O , соответствующей потенциалу начала процесса анодного выделения кислорода по реакции



После того как потенциал выделения кислорода достигнут, анодная поляризационная кривая на участке OS будет иметь логарифмическую зависимость, определяемую перенапряжением анодного процесса выделе-

ния кислорода на внешней поверхности пленки. Поскольку для этой реакции необходимо только прохождение сквозь пленку электронов, проводимость которых у пассивных пленок ряда металлов (Fe, Ni, Cr) достаточно велика, этот процесс может протекать с относительно небольшим торможением.

В различных случаях, в зависимости от характера данного металла и конкретных условий возникновения пассивного состояния, могут быть отклонения от рассмотренной анодной поляризационной кривой:

1. В некоторых случаях, прежде чем будет достигнут потенциал анодного образования защитной пленки E_{II} , могут образовываться крошащиеся защитные пленки, вследствие вторичной химической реакции взаимодействия образовавшихся на аноде ионов металла с анионами раствора. Например, по следующим реакциям:



Продукты реакции после достижения предельной концентрации насыщения могут выделяться на поверхности металла в виде достаточно толстых, часто видимых, но обычно неплотных и лишь частично защитных крошащихся слоев. В этом случае анодная поляризационная кривая обычно вместо участка $E_{I=0}^0 A B D P$ на рис. 1 имеет участок $E_{I=0}^0 A' B' D' P$. Более сильная анодная поляризуемость на участке $A' B' I'$ в этом случае происходит вследствие экранирования части поверхности продуктами коррозии. Рост пористой пленки продолжается до тех пор, пока благодаря все усиливающейся истинной плотности тока в точке D' будет достигнут потенциал E_{II} начала образования хемосорбционной оксидной пленки, вследствие непосредственного анодного процесса по реакции (3). Предварительное возникновение толстого, пористого слоя продуктов коррозии будет облегчать наступление анодной пассивности благодаря сильному уменьшению истинной поверхности (сокращая общую плотность предельного тока насыщения от точки D к точке D'). В ряде случаев после пассивации и прекращения процесса коррозии пористая видимая пленка продуктов коррозии может, вследствие химического воздействия среды, опять раствориться.

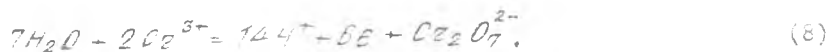
2. В отдельных случаях, если в растворе находятся активные по отношению к образующейся защитной пленке ионы (например, Se^-, Br^-, I^-

для пленок на сплавах $Fe, Ni, Al, Fe-Ni, Fe-Cr$, то может наступить так называемый пробой пассивной пленки или питтингообразование (точка М при потенциале $E_{пт}$). Это явление происходит при достижении определенного потенциала $E_{пт}$ и заключается в постепенном вытеснении кислорода из адсорбционной или барьерной окисной пленки ионами хлора. В результате этого защитная оксидная пленка на отдельных участках может заменяться растворимым соединением металла с галогидом. Защитный слой, образующийся ранее по реакции (3), будет теперь частично разрушаться вследствие реакции



Протекание этой реакции обычно не приводит к общей активации поверхности. Происходит лишь локальное анодное растворение с образованием питтингов.

3. Для некоторых металлов, типичным представителем которых является хром, возможно наступление нового активного анодного растворения элемента при достаточно положительных потенциалах $E_{п}$. Это явление, открытое Г.В.Акимовым совместно с М.М.Куртеловым и В.П.Батраковым, получило название перепассивации (или трансактивности). Оно состоит в том, что по достижении потенциала $E_{п}$ обычно ранее, чем начнется заметное анодное выделение кислорода, пассивная пленка на некоторых металлах окисляется с образованием оксидов высших валентностей, растворимых в данных условиях и, следовательно, не обладающих пассивирующими свойствами. После этого начинается анодное растворение металла с образованием катионов высших валентностей или соответствующих им комплексных анионов. На поляризационной кривой этот участок соответствует отрезку RQ . Например, в кислых растворах при потенциалах, начиная от +1,1 В, трехвалентный хром защитной пленки переходит в шестивалентный (образование анионов хромовой кислоты) по реакции



4. Для металлов и сплавов, склонных к перепассивации (например, для нержавеющей стали) в условиях дальнейшей анодной поляризации при еще более положительных потенциалах за областью перепассивации вновь наблюдается торможение анодного растворения (см. учас-

ток кривой i на рис. 1). Это явление получило название вторичной пассивности. В настоящее время, несмотря на целый ряд работ, посвященных исследованию вторичной пассивности, главным образом, нержавеющей сталей и никеля, механизм этого явления еще не вполне ясен.

5. Для металлов, типичными представителями которых являются алюминий и титан, при очень высоких положительных потенциалах (точка N) поверхность тонкой беспористой барьерной пассивной пленки с внешней стороны начинает разрыхляться (благодаря структурным изменениям типа рекристаллизации или воздействию внешней среды) и превращается в непрерывно утолщающийся пористый оксидный слой, который может достигнуть значительных толщин (в отдельных случаях 200–300 мкм). Этот процесс анодного окисления получил название анодирования и широко используется в технике. Такой анодно-окисленный слой представляет уже значительное омическое сопротивление и может при анодной поляризации давать большое смещение потенциала в положительную сторону (например, для алюминия до 100 и более вольт) без разрушения от электропробоя. На поляризационной кривой процессу анодирования соответствует участок NG .

6. Если скорость растворения пассивной пленки мала, то после полного пассивирования (точка P) плотность анодного тока незначительна. В некоторых случаях, однако, например в процессах электрополирования металлов, а также при пассивации нержавеющей сталей в смесях азотной и плавиковой кислот вследствие сильного воздействия электролита на пассивирующую пленку, анодный ток в пассивном состоянии может иметь значительную величину. При увеличении анодного потенциала ход кривой соответствует отрезку UV .

Экспериментальная часть

Задача исследования. Определение коррозионной устойчивости металлов и сплавов при анодной поляризации (анодная защита).

Содержание эксперимента. Экспериментальное определение анодной поляризационной зависимости для металла или сплава в электролитах различного состава.

Определение области потенциалов пассивного состояния (анодной защиты).

Экспериментальная установка. В установке (рис.2) включены: а) — электрохимическая ячейка, б) — блок поляризационных исследований.

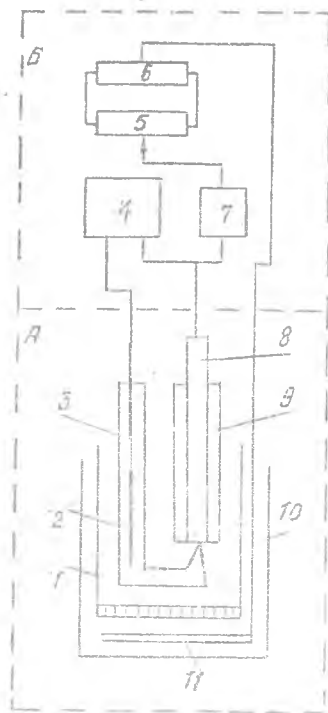
Электрохимическая ячейка. Электрохимическая ячейка представляет собой стакан 5, в который помещены вспомогательный электрод 4, и внутренний стакан с пористой стеклянной диафрагмой (дно) I. Во внутренний стакан опущен рабочий электрод из исследуемого металла 7, имеющий изоляцию по боковой поверхности. К торцу рабочего электрода подведен гебер 2. В гебер вставлен электрод сравнения 3. В гебер вставлен электрод сравнения 3.

Блок поляризационных исследований. В качестве блока исследования поляризации может быть использован потенциостат или установка, схема которой приведена на рис.2.

Напряжение от аккумулятора II подано на реостат 10, включенный по потенциметрической схеме. С движка реостата напряжение подается на исследуемый электрод ячейки. Ток поляризации измеряется миллиамперметром 9. Миллиамперметр должен иметь шкалу с нулем на середине шкалы или переключатель для изменения полярности.

Вспомогательный электрод подключается к клемме средней банки аккумулятора. Благодаря такому включению, рабочий электрод 7 можно поляризовать как положительным, так и отрицательным потенциалом.

Потенциал рабочего электрода измеряется относительно электрода сравнения 3 с помощью потенциометра (рп — метра) 8.



Р и с. 2. Схема установки: А—электрохимическая ячейка; Б—блок поляризации; I—разделительный стакан с пористой диафрагмой; 2—гебер; 3—электрод сравнения; 4—потенциометр; 5—реостат; 6—аккумулятор; 7—амперметр; 8—рабочий электрод; 9—изоляция; 10—стакан; II—вспомогательный электрод

Порядок выполнения работы

1. Рабочий электрод из исследуемого металла вставить в гнездо ячейки так, чтобы торец электрода находился в непосредственной близости от верхнего среза гебера.

2. Заполнить ячейку исследуемым электролитом. Электролит медленно вливать в пространство между внешним и внутренним стаканами.

3. Включить потенциометр 8 и питание системы поляризации 12.

4. Перемещая движок реостата, поставить его в положение, когда через рабочий электрод будет протекать слабый катодный ток (величину тока назначает преподаватель).

5. Измерить потенциал рабочего электрода с помощью потенциометра 8.

6. Уменьшая катодную поляризацию записать 2-3 значения потенциала при уменьшающихся токах катодной поляризации.

7. Уменьшить ток до 0 и далее увеличивать анодный ток, записывая потенциал электрода.

8. Наблюдать резкое изменение потенциала электрода и падение поляризующего тока при установлении пассивного состояния.

9. Увеличивая анодную поляризацию, записать значение потенциала электрода при различных возрастающих анодных токах.

10. Повторить операции при убывающих значениях анодного тока.

11. Построить график изменения потенциала и тока (поляризационную кривую).

12. Провести анализ поляризационной кривой. Определить область анодной пассивности, потенциал пассивации, плотность тока, выше которой наступает пассивное состояние. Назначить потенциал и плотность тока для обеспечения анодной защиты.

13. Повторить опыт с другим металлом или сплавом и электролитами (согласно индивидуальному заданию).

Содержание отчета

1. Постановка задачи.

2. Краткие теоретические положения, обеспечивающие решение поставленной задачи и задание на эксперимент.

3. Описание установки и последовательности выполнения эксперимента и результаты измерений.

4. Обработка результатов эксперимента.

5. Выводы.

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО КОРРОЗИИ
И ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ**

Составители: *Ващенко Владислав Вячеслаович*
Фомичев Анатолий Матвеевич

Редактор Л. Я. Чегодаева
Техн. редактор Н. М. Каленюк
Корректор Л. Я. Чегодаева

Подписано в печать 27.03.91. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага оберточная. Печать офсетная.
Усл. п. л. 1,2. Усл. кр.-отт. 1,3. Уч.-изд. л. 1,0. Т. 200 экз.
Заказ 93. Бесплатно.

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени
авиационный институт имени академика С. П. Королева.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

Участок оперативной полиграфии Куйбышевского
авиационного института. 443001 Самара, ул. Ульяновская, 18.