



高等学校教材

应用化学 专业实验

张艳 徐舸 孙硕 主编

YINGYONG HUAXUE ZHUANYE SHIYAN



化学工业出版社

高等学校教材

应用化学专业实验

张艳 徐舸 孙硕 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要包括应用化学专业电化学和精细化工的实验内容,共 82 个实验。分为五部分:第一部分为金属腐蚀与电化学测量,共 23 个实验;第二部分为材料防腐与控制,共 17 个实验;第三部分为日用化学品与表面活性剂,共 13 个实验;第四部分为精细有机合成,共 15 个实验以及第五部分为 14 个综合设计性实验。另外,对应用化学实验基础知识和电化学仪器的使用操作在附录中给予介绍。

本书可作为高等院校应用化学专业实验教材,也可作为化工、冶金等学科学生的参考书,并可供从事相关专业工作的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用化学专业实验/张艳,徐舸,孙硕主编. —北京:
化学工业出版社,2015.9
高等学校教材
ISBN 978-7-122-24895-4

I. ①应… II. ①张…②徐…③孙… III. ①应用化学-
化学实验-高等学校-教材 IV. ①O69-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 185642 号

责任编辑:李 琰 宋林青
责任校对:吴 静

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 13¼ 字数 352 千字 2015 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.80 元

版权所有 违者必究



前言

FOREWORD

《应用化学专业实验》是一门应用化学专业本科的专业课。按照应用化学专业人才实验技能培养的目标，厚基础、强能力、高素质、宽口径的要求，培养学生具备应用化学理论的基本技能及相关的工程技术知识和较强的实验技能，具有应用化学专业研究方面的科学思维和科学实验训练，编写了本书。

本书是根据沈阳工业大学理学院应用化学系电化学和精细化工课程的教学大纲，在历届教学实践的基础上，经过不断的总结，并结合我系各课题组研究成果，由各科研组的老师重新设计编制而成。同时，从科研文献资料中选择和改进了少量实验内容作为设计性综合实验。

由于应用化学范畴极其广泛，本书主要选择电化学和精细化工，包括 82 个实验，分为五部分：第一部分为金属腐蚀与电化学测量实验，共 23 个实验；第二部分为材料防腐与控制，共 17 个实验；第三部分为日用化学品与表面活性剂，共 13 个实验；第四部分为精细有机合成，共 15 个实验以及第五部分为 14 个综合设计性实验。另外，对应用化学实验基础知识和电化学仪器的使用操作在附录中给予介绍。全书实验内容以金属腐蚀与防护、日用化学品和表面活性剂及精细有机合成为重点，大部分的实验内容具有很强的应用性，学生可通过实验达到理论联系实际的目的，提高实验技能及分析问题和解决问题的能力。通过综合设计性实验，培养学生独立思考、创新能力以及团结协作精神，使其初步具有独立开展实验工作的能力，为今后从事生产和相关领域的科学研究与技术开发工作打下必要的坚实基础。

本书第一、二部分由张艳、孙硕和孙雅茹编写；第三、四部分由徐舸、唐红波和卢桂林编写，第五部分由张艳、徐舸、卢桂林和唐红波编写，全书由张艳进行最后修改定稿。本书在编写过程中得到了化学系于锦教授的热情支持和帮助，并提出了许多宝贵的意见和建议；在绘图、文字处理和资料提供方面得到了陈立风、李林林和付颖同学的帮助，对此表示衷心谢意。

由于编者水平有限，书中疏漏或不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2015 年 5 月

目 录

CONTENTS

第一篇 电化学实验

001

第一部分	金属腐蚀与电化学测量实验	2
实验一	金属的电化学腐蚀	2
实验二	重量法测定金属腐蚀速度	4
实验三	电偶腐蚀试验	7
实验四	借助指示剂研究点腐蚀	10
实验五	奥氏体不锈钢的晶间腐蚀	12
实验六	应力腐蚀试验——恒变形方法	15
实验七	高温下金属氧化速度的测定	18
实验八	氢在金属中的扩散	21
实验九	电化学试样的制备	23
实验十	塔菲尔直线外推法测定金属的腐蚀速率	25
实验十一	动电位扫描法测定金属的阳极极化曲线	27
实验十二	用线性化技术测定金属的腐蚀速率	29
实验十三	铁的极化和钝化曲线测量	31
实验十四	动电位法测定氯离子浓度对点腐蚀电位的影响	33
实验十五	应力腐蚀试验——慢应变速度方法	35
实验十六	电化学动电位再活化法 (EPR) 测定奥氏体不锈钢的晶间腐蚀	38
实验十七	阳极极化曲线的测定	41
实验十八	电位-时间曲线的测量	43
实验十九	交流阻抗法测试腐蚀体系的电化学参数	45
实验二十	铁氰化钾系统的循环伏安实验	48
实验二十一	循环伏安法测定 Ag 在 KOH 溶液中的电化学行为	50
实验二十二	电极过程动力学参数的测定	52
实验二十三	旋转圆盘电极	56
第二部分	材料防腐与控制实验	58
实验二十四	极化曲线法评选缓蚀剂	58
实验二十五	循环伏安法研究缓蚀剂性能	60
实验二十六	缓蚀剂的评选及缓蚀效率测定	61
实验二十七	碳钢的牺牲阳极保护	63
实验二十八	阴极保护	64
实验二十九	镀前处理工艺	66
实验三十	无氰镀锌与镀层评价	71

实验三十一	酸性硫酸盐镀铜	79
实验三十二	全光亮电镀镍溶液工艺条件选定及镀层孔隙率的测定	83
实验三十三	防护装饰性电镀铬	87
实验三十四	电镀锌镍合金	91
实验三十五	电镀液阴极电流效率的测定	94
实验三十六	脉冲电镀	97
实验三十七	化学镀镍及其溶液分析	103
实验三十八	ABS 塑料化学镀铜工艺	109
实验三十九	铝及铝合金的阳极氧化、着色及封闭处理工艺	113
实验四十	钢铁的磷化和氧化处理工艺	118

第二篇 精细化工实验 123

第三部分	日用化学品与表面活性剂实验	124
实验四十一	洗洁精的配制	124
实验四十二	洗衣液的配制	127
实验四十三	天然皂的制备	129
实验四十四	雪花膏的配制	131
实验四十五	乙酸丁酯的合成	133
实验四十六	环缩酮香料的合成	134
实验四十七	食品防腐剂丙酸钙的合成	135
实验四十八	固体酒精的制备和燃烧试验	137
实验四十九	月桂酸甲酯的合成	138
实验五十	月桂酸二乙醇酰胺的合成	139
实验五十一	十二烷基硫酸钠的合成	140
实验五十二	十二烷基二甲基苄基氯化铵的合成	141
实验五十三	十二烷基苯磺酸钠的合成	142
第四部分	精细有机合成实验	145
实验五十四	磷酸三丁酯的合成	145
实验五十五	2,6-二氯-4-硝基苯胺的合成	146
实验五十六	抗爆剂甲基叔丁基醚的合成	148
实验五十七	2-甲基苯并咪唑的合成	149
实验五十八	染料酸性橙 II 的合成及应用	151
实验五十九	对硝基苯甲酸的合成	153
实验六十	水杨酸甲酯(冬青油)的合成	154
实验六十一	苯甲醇的合成	156
实验六十二	羧甲基淀粉的制备	157
实验六十三	硝基苯的合成	158
实验六十四	邻苯二甲酸二异辛酯(DOP)的合成	160
实验六十五	苯甲酸的制备	161
实验六十六	乙酰化淀粉的制备及性能测定	163
实验六十七	2,5-二氯硝基苯的合成	166
实验六十八	间硝基苯胺的制备	167

第三篇 综合设计性实验 169

第五部分	综合设计性实验	170
------	---------------	-----

实验六十九	不锈钢表面刻蚀	170
实验七十	锌铁合金电镀及耐蚀性能测试	171
实验七十一	工件的电泳上色	172
实验七十二	塑料电镀	173
实验七十三	锡钴合金镀代替六价镀铬工艺探索	174
实验七十四	不锈钢的化学抛光	174
实验七十五	电化学抛光	175
实验七十六	微型铅酸电池的制造及其充放电性能研究	176
实验七十七	锂离子电池制作与测试	177
实验七十八	洗发香波的配制	178
实验七十九	絮凝剂的制备及印染废水处理	183
实验八十	交联酸解淀粉的制备	186
实验八十一	从植物中提取天然香料	188
实验八十二	微波绿色合成肉桂酸	189
附录		192
附录一	电位测量	192
附录二	腐蚀电流密度与单位面积减重/薄速率之间的换算表	193
附录三	均匀腐蚀的三个等级	194
附录四	试样的准备	194
附录五	试样的安放与封装	194
附录六	试验条件	195
附录七	腐蚀产物的清除	195
附录八	显微镜的简单构造、正确使用以及显微样品的制备	197
附录九	二次蒸馏水的制备	199
附录十	氢气和氮气的净化	199
附录十一	参比电极的选择	200
附录十二	电化学测量常用仪器的使用简介	201
参考文献		206

台階一級

化學科學史與實驗

第一篇 电化学实验

【前言】

本篇主要介绍电化学实验的基本原理和方法。

电化学实验是化学实验的重要组成部分。

【实验目的】

1. 了解电化学实验的基本原理和方法。
2. 掌握电化学实验的基本操作技能。
3. 了解电化学实验在化学研究中的应用。
4. 了解电化学实验在工业生产中的应用。
5. 了解电化学实验在环境保护中的应用。
6. 了解电化学实验在材料科学中的应用。
7. 了解电化学实验在医学中的应用。
8. 了解电化学实验在农业中的应用。
9. 了解电化学实验在能源领域中的应用。
10. 了解电化学实验在环境科学中的应用。

【实验原理】

电化学实验的基本原理是法拉第定律。

法拉第定律指出，电解过程中，电极上析出的物质的量与通过的电量成正比。

法拉第定律的数学表达式为： $m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{z}$

其中， m 为析出物质的质量， Q 为通过的电量， F 为法拉第常数， M 为物质的摩尔质量， z 为物质的化合价。

电化学实验的基本操作技能包括：电极的制备、电解池的搭建、电量的测量等。

第一部分

金属腐蚀与电化学测量实验

实验一 金属的电化学腐蚀

【实验目的】

1. 了解金属电化学腐蚀的基本原理及其影响因素。
2. 掌握吸氧腐蚀和差异充气腐蚀方法。

【实验原理】

金属在周围介质的作用下,因发生化学或电化学反应引起的破坏称为金属腐蚀。单纯因发生化学反应而引起的腐蚀称为化学腐蚀,当金属和电解质溶液接触时,因发生与原电池相似的电化学作用而引起的腐蚀称为电化学腐蚀。电化学腐蚀可以以电池的形式发生,即整块金属构成腐蚀电池的阳极,与其相联系的另一种材料(金属或碳等)构成阴极;更普遍的电化学腐蚀形式是形成微电池,即金属材料的某一局部的主体金属构成阳极,周围存在的杂质(另一种金属、碳或金属碳化物等)构成阴极。总之,在腐蚀电池中,总是较为活泼的金属充当阳极发生氧化反应而被腐蚀;活泼性较差的金属或其他杂质充当阴极,电解质中氧化性物质(离子或分子)在其表面获得电子发生还原反应。

对一定金属而言,影响其电化学腐蚀速度的主要因素是介质的温度和化学组成(如成分、浓度)。一般来说,电解质的温度升高,有利于离子或分子在其中的迁移,从而加快电极反应速度,即加速金属的电化学腐蚀速度。

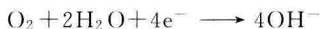
金属在酸性介质中通常发生析氢腐蚀,且酸性越强腐蚀速度越快, H^+ 在阴极还原为 H_2 析出:



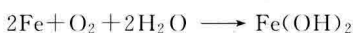
金属在弱酸性($pH \geq 4$)及中性介质中,主要发生的是吸氧腐蚀,反应为:



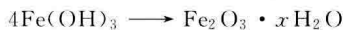
阴极(杂质):



总反应:

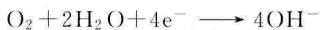


产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可进一步被 O_2 氧化:



以上反应伴随热量的产生。

差异充气腐蚀是吸氧腐蚀的一种形式,它是因金属表面电解质中氧气的浓度(分压)分布不均匀引起的。由电极反应式:



可得
$$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = E^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p(\text{O}_2)}{c^\ominus(\text{OH}^-)}$$

$p(\text{O}_2)$ 大的部位 $E(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ 也大; $p(\text{O}_2)$ 小的部位 $E(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ 亦小。于是就组成了一个氧的浓差电池: $p(\text{O}_2)$ 小处的金属成为阳极,发生氧化反应,被腐蚀; $p(\text{O}_2)$ 大处为阴极, O_2 (加 H_2O) 还原为 OH^- 。

桥梁断裂、地桩损毁、锅炉爆炸、仪表失灵等危及人们生命和财产安全的事故,很大程度上都是由于金属的吸氧腐蚀引起的。

【仪器、材料及试剂】

仪器及材料 电子天平(精度 0.1mg),毫伏表,水银温度计(0~100℃),铁电极(高 8mm、宽 5mm、厚 1~3mm),锌片(长 8mm、宽 5mm、厚 1~3mm),小铁钉,抽滤瓶(125mL),烧杯(50mL 和 100mL),试管 100mL,量筒(10mL 和 50mL),碱式滴定管(50mL),滴定管夹,铁架台,铁三脚架,石棉网,酒精灯,盐桥,研钵, U 型玻璃管,白棉布(10cm×10cm),粗棉线(15cm)。

试剂 H_2SO_4 (0.1mol·L⁻¹), HCl (0.1mol·L⁻¹), 乌洛托品(20%), NaCl (5%), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.1mol·L⁻¹), 酚酞(1%), 邻菲罗啉(0.1%), 活性炭(粒状, 20~50 目), 还原铁粉(分析纯)。

【实验步骤】

1. 吸氧腐蚀试验

(1) 按图 1-1 装好仪器。

(2) 检查装置是否漏气 松开抽滤瓶 7 的塞子,往水平管中注入适量的自来水,使量气管和水平管中的水量都在 25mL 左右。上下移动水平管,以赶尽附在橡皮管和量气管中的气泡,然后盖紧抽滤瓶的塞子,使装置密封。移动水平管,使其与量气管产生约 15cm 的液面差,固定水平管的位置,观察 2~3min,若两管液面保持恒定,说明装置不漏气;否则,要检查原因并采取措施直至不漏气。

(3) 称取 0.02~0.03g 活性炭和 1.0~1.1g 铁粉(准确记录铁粉质量),倒入研钵内研磨,使活性炭颗粒研磨成粉末并与铁粉混合均匀,然后将混合物倒入白棉布中央,在其上滴加 2~3 滴 5% 的 NaCl 溶液,滴完立即用带有橡胶塞的温度计轻轻搅匀(应呈豆沙状),再迅速用白棉布将此混合物包住温度计水银球,并用棉线扎紧使之不落下,随即温度将温度计放入抽滤瓶内,迅速盖紧塞子(保证密封不漏气),准

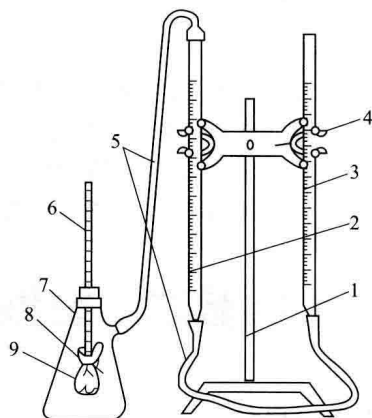


图 1-1 铁粉吸氧腐蚀实验装置图

- 1—铁架台; 2—量气管; 3—水平管;
4—滴定管夹; 5—橡皮管; 6—温度计;
7—带胶塞抽滤瓶; 8—捆扎棉线;
9—包有铁炭混合物的白棉布

确读出量气管的液面读数（取下水平管并平行靠拢量气管，上下移动调整其液面与量气管液面齐平时即可读数），同时记录一下温度计读数（填入表 1-1 中）。之后每隔 2min，读取一次量气管和温度计读数，直至温度降低接近初始温度，量气管读数基本不变为止。

（4）观察反应后混合物颜色与反应前相比有何变化，以量气管最终读数与初始体积之差计算吸氧量，并估算铁粉被腐蚀的百分率：

吸氧量 (cm^3) = _____ ； 铁粉被腐蚀的百分率 (%) = _____

2. 差异充气腐蚀试验

（1）腐蚀液的配制 在试管中加入 30mL 的 5% NaCl 溶液，再滴加 1 滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 1 滴 1% 酚酞，摇匀备用。

（2）取一块锌片，用去污粉擦净油污和氧化层，用水洗净，再用吸水纸拭干。在锌片上滴 1~2 滴腐蚀液，静置 3~5min，仔细观察液滴边缘和内部的颜色变化。

3. 温度、浓度对腐蚀速度的影响

（1）在两个 40mL 的烧杯中各加入 30mL 的 5% NaCl 溶液，将一个烧杯加热到约 70°C ，然后将两个烧杯以盐桥相连接，各插入一干净的铁电极组成原电池。电极与毫伏计相连，观察电极上发生的变化和毫伏计指针的偏转（或读数的变化）情况 2~3min，设法证明原电池的正、负极。

（2）取 A、B 两个 100mL 的烧杯，A 中加入 5mL 的 5% NaCl 溶液和 45mL 蒸馏水，B 中加入 50mL 的 5% NaCl 溶液。A 和 B 以盐桥相连，用洁净的铁片作电极，A 与毫伏计的负极相连，B 与毫伏计的正极相连，构成原电池。观察现象及毫伏计指针（或读数）变化的情况 2~3min 后，用两支干净的滴管分别吸取 A、B 两电极附近的溶液约 1mL，在两支试管中再各加入 5~6 滴 0.1% 邻菲罗啉溶液，摇匀，观察现象。

【实验结果记录】

表 1-1

时间/min	0	2	4	6	8	10	12	14	—
温度/ $^\circ\text{C}$									
量气管读数/ cm^3									

【思考题】

1. 为什么铁、锌等金属要在酸性介质中才会发生析氢腐蚀？
2. 干燥的铁粉和活性炭混合物在空气中能否反应？速度如何？滴加 NaCl 溶液起何作用？若 NaCl 溶液加量过多，以至于完全将铁炭混合物浸没，又将出现什么情况？
3. 在读取量气管读数时，为什么要移动水平管使其液面与量气管齐平？
4. 联系本实验，谈谈为什么在沿海地区不应使用不锈钢作为承重结构材料？

实验二 重量法测定金属腐蚀速度

【实验目的】

1. 通过本实验进一步了解金属腐蚀现象与原理、不同腐蚀介质和腐蚀介质浓度对金属腐蚀速度的影响。
2. 熟练掌握测定金属腐蚀速度的经典方法——重量法。

【实验原理】

金属材料在腐蚀介质中,一部分金属可被腐蚀而溶入溶液或逸出气相,使试样质量减少;也可能因腐蚀试验而产生的腐蚀产物固着在试样表面使其质量增加。如果部分腐蚀产物脱落,或溶解的金属部分又沉积在表面,试样就可能失重或增重。实际情况下,试样在腐蚀过程中可能同时经历着失重和增重两种相反过程,由于腐蚀的作用,材料的质量会发生系统的变化。那么,比较腐蚀前后试样的质量变化,就可确定该材料的腐蚀速度。

当腐蚀产物牢固地附着在试样上,几乎不溶于溶液,也不为外部物质所沾污时,可采用增重法。而失重法不要求腐蚀产物牢固地附着在材料表面,也不考虑腐蚀产物的可溶性,因为腐蚀暴露后必须从试样上清除全部腐蚀产物。失重法直接表示由腐蚀而损失的材料的的质量,不需要经过对腐蚀产物的化学组成分析和换算,因此适用于均匀腐蚀。

根据腐蚀产物容易除去或完全牢固地附着在试样表面的情况,可分别采用单位时间、单位面积上金属腐蚀后的质量损失来表示腐蚀速度。

$$v = \frac{m_0 - m}{S \cdot t} \quad (2-1)$$

式中 v ——腐蚀速度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (若 v 是负值,为增重);

m_0 ——腐蚀前的试样质量, g;

m ——腐蚀后的试样质量, g;

S ——试样面积, m^2 ;

t ——腐蚀时间, h。

金属的腐蚀速度在腐蚀过程中并非恒速地进行,也就是说,其瞬间腐蚀速度可能发生变化,因此用重量法计算腐蚀速度只是平均腐蚀速度。此外,由于各种金属材料的密度不同,即使是均匀腐蚀,这种腐蚀速度单位并不能表征腐蚀损耗深度,为此可将平均腐蚀速度换算成单位时间内的平均腐蚀深度,其计算公式如下所示:

$$v_d = \frac{24 \times 365}{1000} \times \frac{v}{d} = 8.76 \frac{v}{d} \quad (2-2)$$

式中 v_d ——年腐蚀深度, $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$;

d ——金属材料的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ 。

由于重量法试验结果比较真实可靠,至今仍然被广泛应用,甚至一些快速测定腐蚀速度也常常需要与其对照。它适用于室内外各种腐蚀试验,可用于评定材料的耐蚀性能、筛选缓蚀剂、改变工艺条件时检查防腐蚀效果等,因此重量法是测量金属腐蚀速度的一个基础方法和经典方法。

本实验选择普通碳钢在敞开的酸性溶液中进行全浸试验,用失重法测定其腐蚀速度。

【仪器、材料及试剂】

仪器及材料 Q235 钢样 (50mm × 25mm × 3mm), 游标卡尺, 分析天平 (精度 0.1mg), 托盘天平, 吹风机, 烧杯 (500mL), 烧杯 (1L), 量筒 (500mL), 砂纸 (240#, 360#, 600#, 800#, 1000#, 1500#)。

试剂 硫酸, 盐酸, 乙醇, 丙酮, 铬酐, 蒸馏水。

【实验步骤】

1. 试样的准备工作

(1) 取 6 块碳钢试样, 分别用 240#、360# 和 600# 至 1500# 水磨砂纸打磨至均匀光亮。

(2) 用钢印将试样打上号码, 用游标卡尺准确测量试样尺寸, 计算出试样面积, 并将数据记录在表 2-1 中。

(3) 试样表面用去污粉除油, 自来水冲洗干净, 并用滤纸吸干, 再用吹风机反复吹干, 使试样完全干燥冷却。

(4) 将干燥后的试样在普通天平上粗称, 再用分析天平精称, 精确度应达 0.1mg , 结果记录表 2-2 中。

2. 腐蚀试验

(1) 分别量取 400mL 20% H_2SO_4 , 20% HCl (质量百分比)

将其分别放在 6 个 500mL 预先洗净的烧杯中。

(2) 将试样按编号分成 6 组 (每组 1 片), 用尼龙绳悬挂, 分别浸入 6 个烧杯中。每个试样浸入距液面 20mm 处, 精确记录腐蚀时间 (腐蚀时间视各溶液中反应情况而定)。腐蚀期间观察试样表面状态及产生气体的情况。

(3) 腐蚀后的试样, 用清水洗净, 再与一块空白试样同时放入 80°C 铬酐 $150\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $1.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 除锈液内 $10\sim 20\text{min}$, 去除腐蚀产物, 水洗后, 用无水乙醇、丙酮脱水, 滤纸吸干, 吹干后, 称重。

【试样结果的评定】

1. 定性评定方法

(1) 观察金属试样腐蚀后的表面, 确定腐蚀是否均匀。

(2) 观察腐蚀产物的颜色分布情况及与金属表面结合是否牢固。

2. 定量评定方法

如果腐蚀是均匀的, 可根据式 (2-1) 计算腐蚀速度, 并可根据式 (2-2) 计算年腐蚀速度。

3. 试验结果记录

表 2-1

测量尺寸 编号	长 a/cm	宽 b/cm	厚 c/cm	孔径 F/cm	面积 S/cm^2
1					
2					
3					
4					
5					
6					

表 2-2

质量 编号	腐蚀前		腐蚀后		腐蚀时间/ min
	粗称/ g	精称/ g	粗称/ g	精称/ g	
空白					
1					
2					
3					
4					
5					
6					

【分析与讨论】

1. 根据实验与计算结果对试样在各腐蚀介质中的耐蚀性做出评级。
2. 如何提高重量法测定金属腐蚀速度的准确度?

实验三 电偶腐蚀试验

【实验目的】

1. 了解电偶腐蚀产生的原因、机理和特征。
2. 掌握电偶腐蚀的面积定则及电位测量方法。

【实验原理】

当两种不同的金属在腐蚀介质中相互接触时,由于腐蚀电位不相等,原腐蚀电位较负的金属(电偶对阳极)溶解速度增加,造成接触处的局部腐蚀,这就是电偶腐蚀(也称接触腐蚀)。应用极化图有助于更清楚地看到电极的电化学参数在耦合前后的变化,如图 3-1 所示。

假设有两个表面积相等的金属 A 和 B,金属 A 的电位比金属 B 的电位正,当它们各自放入同一介质(如酸溶液)中,未耦合时,金属 A 的腐蚀速度为 $i_{C,A}$,金属 B 的腐蚀速度为 $i_{C,B}$ 。然后,用导线连接金属 A 和金属 B,使之形成电偶对,此时腐蚀体系的混合电位为 $\varphi_{C,AB}$,金属 A 的腐蚀速度减少到 $i'_{C,A}$,金属 B 的腐蚀速度增加到 $i'_{C,B}$ 。根据混合电位理论,测定电偶腐蚀的电化学技术包括电位测定、电流测定和极化测定。通过测定短路条件下耦合电极两端的腐蚀电流即电偶电流的数值,就可以判断金属的耐接触腐蚀的性能。

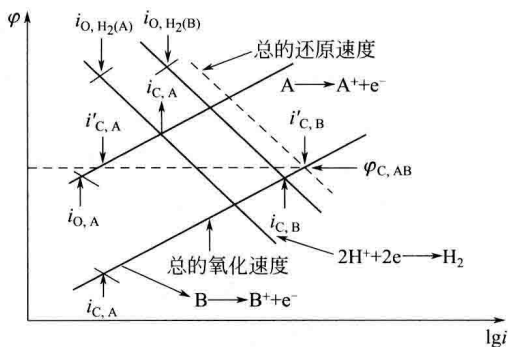


图 3-1 金属 A 和 B 形成电偶对的混合电位的性质

电偶电流与电偶对阳极金属的真实溶解速度之间的定量关系较复杂(它与不同金属的电位差、未耦合时的腐蚀速度、塔菲尔常数和阴阳极面积比等因素有关),但可以有如下的基本关系。

在活化极化控制条件下,金属腐蚀速度的一般方程式为

$$i = i_c \left[\exp \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{\beta_a} \right) - \exp \left(\frac{\varphi_c - \varphi}{\beta_c} \right) \right]$$

如果某金属与另一个电位较正的金属形成电偶,则这个电位较负的金属将被阳极极化,电位 φ 将正向移到电偶电位 φ_g , 它的溶解电流将由 i_c 增加到 i_a 。

$$i_a = i_c \exp \left(\frac{\varphi_g - \varphi_c}{\beta_a} \right)$$

电偶电流实际上是电偶电位 φ_g 处局部阳极电流和局部阴极电流之差。

$$i_g = i_a - i_c \exp\left(-\frac{\varphi_a - \varphi_c}{\beta_c}\right)$$

由上式可以获得两种极限情况

(1) 形成耦合电极以后, 若极化很大 (即 $\varphi_g \gg \varphi_c$), 则

$$i_g = i_c$$

在这种情况下, 电偶电流数值等于耦合电极阳极的溶解电流。

(2) 形成耦合电极以后, 若极化很小 ($\varphi_g = \varphi_c$), 则

$$i_g = i_a - i_c$$

在这种情况下, 电偶电流的数值等于耦合电极阳极的溶解电流在耦合前后之差。

对这两种极限情况的讨论, 有助于理解处于两种极限之间的状态。如果直接由电偶电流去求出溶解速度, 数值会不同程度地偏低。因此, 如果需要求出真实的溶解速度, 对电偶电流 i_g 进行修正是必要的。

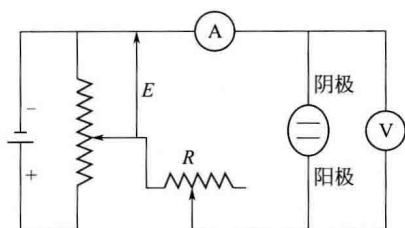


图 3-2 零电阻安培表的原理

测量电偶电流不能用普通的安培表, 要采用零电阻安培表的测试技术。零电阻安培表的原理如图 3-2 所示, 调节电压 E 或电阻 R , 使电偶对的阴阳极之间的电位差为零。此时, 电流表 A 中所通过的电流, 即为电偶电流 i_g 。但是, 这种手调的方法是很难测定的, 现代已用晶体管运算放大器制作零阻安培计, 如电偶腐蚀计就是进行电偶腐蚀测定的专用仪器。也可运用零阻安培计的结构原理, 将

恒电位仪改接而成测量电偶电流的仪器。

影响电偶腐蚀的因素很多, 其中阴阳极面积比对电偶腐蚀的影响最大。阳极面积减小, 阴极面积增大, 电偶腐蚀严重, 即为接触面积定则亦即氧汇集面积原理。

$$i_g \propto A$$

式中 i_g ——电偶电流;

A ——阴极面积。

【仪器、材料及试剂】

仪器及材料 ZRA-2 型电偶腐蚀计, 50mm×20mm×3mm 99.9% Zn 板 (5 块), 50mm×10mm×2mm、50mm×20mm×2mm 和 50mm×40mm×2mm 99.9% Cu 板 (棒), 导线 (1m), 电烙铁, 240#, 360#, 500~1000# 砂纸, 饱和甘汞电极, 盐桥, 分析天平, 托盘天平, 烧杯 (500mL), 烧杯 (1L), 量筒 (500mL), 游标卡尺。

试剂 10% 柠檬酸钠 + 3% NaCl 溶液 (3L), KCl 饱和溶液 (500mL), 乙醇, 丙酮。

【实验步骤】

1. 试样的准备工作

(1) 打磨试样至均匀光亮。

(2) 计算出试样面积, 称重, 结果记录入表 3-1 中。

2. 接触腐蚀试验

(1) 将 2cm² 锌和铜试样各一块悬挂 (两个试样不接触) 放入 400mL 10% 柠檬酸钠 + 3% NaCl 溶液中。准确记录放置时间 (约 2h), 通过试验前后的称重测定锌、铜的失重。同

时采用 ZRA-2 型电偶腐蚀计分别测量未接触时锌、铜的电位。结果记录入表 3-1 中。

(2) 组装电偶对, 依次研究下列面积比的情况:

Zn: Cu 为 2: 1 (10% 柠檬酸钠 + 3% NaCl 溶液)

Zn: Cu 为 1: 1 (10% 柠檬酸钠 + 3% NaCl 溶液)

Zn: Cu 为 1: 2 (10% 柠檬酸钠 + 3% NaCl 溶液)

电偶对中试样之间保持相同的距离。

(3) 电偶对浸入约 20min, 每隔 3min, 测量一次电偶电流, 结果记录入表 3-2 中。

(4) 电偶腐蚀计的使用方法

① 调零 接通电源, 打开电源开关, 仪器预热 10min。电极暂不连接, “点击输入”的接线柱。电源量程置于 $20\mu\text{A}$ 处, 按下 I_g 此时仪器应显示 0.000, 如有偏差调整仪器前面板上的“调零”的电位仪。

② 测量 用电极输入引线使工作电极和参比电极分别与仪器接线柱连接, 其中黑色接工作电极 I, 蓝色接工作电极 II, 红色接参比电极 III。

③ 按下 E_{K1} 键, 量程选择调至 2V 挡, 数字表显示的是电极 I 相对于参比电极的自然腐蚀电位 (但符号相反)。

④ 按下 E_{K2} 键, 量程选择调至 2V 挡, 数字表显示的是工作电极 II 相对于参比电极的自然腐蚀电位 (但符号相反)。

⑤ 按下 E_g 键, 量程选择调至 2V 挡, 此时数字表显示的是工作电极 I 和工作电极 II 偶接构成的电偶对相对于参比电极的电偶电位 (但符号相反), 也称混合电位。

⑥ 按下 I_g 键, 量程选择置于适当的电流量程处, 此时数字表显示的是电偶对中工作电极 I 和工作电极 II 之间的电偶电流 I_g 。为防止电流过载, 应先调到最大的电流挡 (200mA), 然后逐渐依次减小电流量程进行测试, 直至合适的电流量程。

注意事项:

- 测试完毕后, 应将全部按钮弹出, 置于零位状态。
- 测试过程中工作电极 I 和工作电极 II 和参比电极 III 三者之间不可相碰短路。
- 测试电流时, 一定先调到最大电流挡, 再逐渐减小量程。

【试样结果的评定】

1. 定性评定方法

观察锌、铜试样电偶腐蚀前后以及不同面积比的表面现象。

2. 定量评定方法

从化学和电化学的测量结果, 确定不同面积 Cu 材料接触 Zn, 对 Zn 腐蚀的影响, 即总腐蚀量、电偶电流所引起的腐蚀量及自腐蚀量。

总腐蚀是通过称重测出的失重来计算。按照下列关系式及表面积和试验持续时间, 由失重计算出金属溶解的阳极分电流密度:

$$1\text{A} \cdot \text{h} \approx 1.218\text{g}(\text{Zn}) \quad (3-1)$$

依赖上述关系式, 由电流-时间积分计算电偶电流引起的腐蚀。

自腐蚀是总腐蚀与电池电流引起的腐蚀之差。

电偶电流、自腐蚀引起的失重, 分别与称重测出的失重比值 q 表示为:

$$q_1 = \frac{\text{电偶电流引起的失重}}{\text{称重测出的失重}} \quad q_2 = \frac{\text{自腐蚀引起的失重}}{\text{称重测出的失重}}$$

3. 实验结果记录

表 3-1

项目			腐蚀前 质量/g	腐蚀后 质量/g	腐蚀时间 /min	腐蚀速度 / $\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	电位/V
10%柠檬 酸钠+ 3% NaCl	未接触	Zn Cu					
		2:1	Zn Cu				
	接触 (面积比)	1:1	Zn Cu				
		1:2	Zn Cu				

表 3-2

时间/min		3	6	9	12	15	18
10%柠檬酸钠 +3% NaCl (Zn-Cu 面积比)	电流/mA						
	2:1						
	1:1						
	1:2						

表 3-3

阴极面积 / cm^2	电偶电流密度的 平均值/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	失重/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$		自腐蚀失重 / $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	q_1	q_2
		电偶电流 引起的	称重 测出的			
5						
10						
20						

【分析与讨论】

1. 讨论阴极材料的影响, 并分别写出两种溶液腐蚀反应的阳极和阴极反应。
2. 绘出 Zn-Cu 金属偶上失重和电池电流与阴极面积的关系图, 得出结论。
3. 若结果偏离面积定则, 试讨论原因。



实验四 借助指示剂研究点腐蚀

【实验目的】

1. 掌握点腐蚀的表观形貌和氯离子浓度与点腐蚀敏感性的关系。
2. 了解溶液氧化还原电位的测量方法及其对点腐蚀发生的影响。