

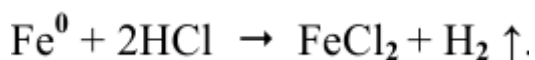
Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии

Задача 1

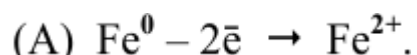
Железная пластинка погружается в разбавленный раствор HCl . Наблюдается выделение водорода с ее поверхности. Если дотронуться до этой пластинки медной проволокой, водород начинает выделяться с поверхности медной проволоки, хотя железо продолжает растворяться, причем более интенсивно. Объяснить это явление. Написать катодный и анодный процессы электрохимической коррозии. Указать продукт коррозии.

Решение:

При погружении железной пластинки в раствор HCl происходит гетерогенная ОВ реакция:



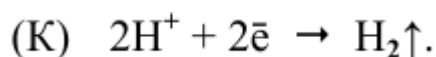
При касании железа медью образуется короткозамкнутый гальванический элемент, состоящий из железного и медного электродов, погруженных в раствор электролита. Медный электрод играет роль катода, так как он имеет более высокий электродный потенциал. На катоде должен протекать процесс восстановления, а на аноде — железной пластине — процесс окисления:



Таким образом, железо продолжает растворяться, причем скорость электрохимического процесса выше, чем скорость обычного окислительно-восстановительного процесса.

На катоде происходит деполяризация, т.е. процесс восстановления каких-либо частиц, называемых деполяризатором, избытком электронов.

В кислой среде роль деполяризатора играют катионы водорода:



Таким образом, водород выделяется с поверхности меди, несмотря на отсутствие взаимодействия HCl с ней. Продукт коррозии — FeCl_2 . Процессы, происходящие при электрохимической коррозии, представлены на рис. 5.

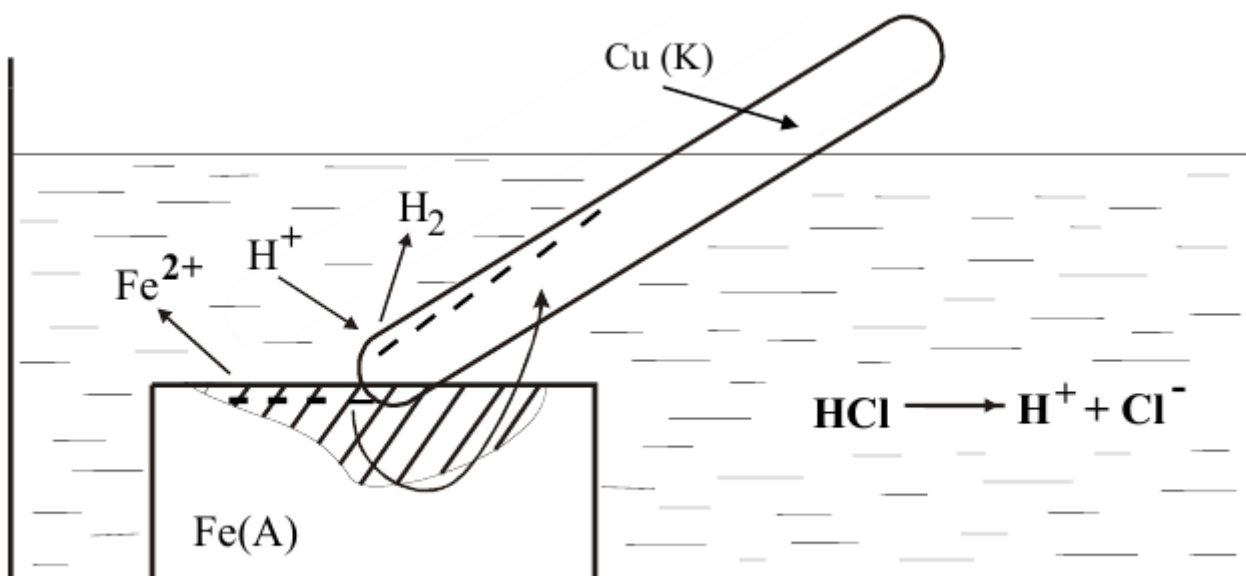


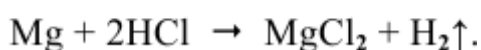
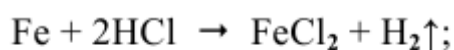
Рис. 5. Электрохимическая коррозия

Задача 2

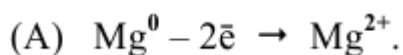
Две пластинки — одна железная, а другая магниевая -погружены отдельно в разбавленную соляную кислоту. Что изменится, если соединить обе пластинки?

Решение:

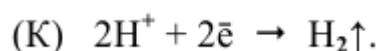
Обе пластинки, находящиеся отдельно в разбавленной HCl , будут реагировать с ней с выделением водорода, так как Fe и Mg находятся в ряду напряжений до водорода:



При объединении пластин образуется короткозамкнутый гальванический элемент, и протекает электрохимическая коррозия. Магний, будучи более активным металлом, играет роль анода. На аноде происходит процесс окисления:



На катоде — железной пластинке — будет происходить водородная деполяризация:



Таким образом, при соприкосновении двух пластин наблюдается усиление выделения водорода с поверхности железа, хотя разрушение железа резко уменьшается, а активизируется процесс разрушения магниевой пластины. Выделение водорода с поверхности магния резко сокращается.

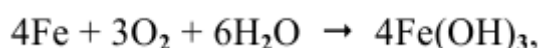
Задача 3

Кладут в один стакан, содержащий солевой раствор, кусочек чистого железа, а в другой стакан, содержащий такой же солевой раствор, — кусочек железа, соединенный с кусочком свинца. В оба стакана есть доступ кислороду воздуха. Через несколько дней определяют содержание ионов железа в обоих стаканах. В каком из стаканов концентрация ионов железа будет больше ?

Решение:

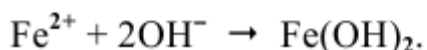
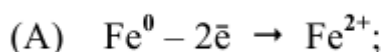
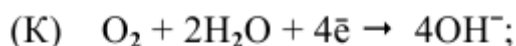
Кислород растворяется в водном растворе. Железо, погруженное в солевой раствор, в присутствии растворенного кислорода будет подвергаться коррозии, хотя и медленно, так как оно чистое, а чистые металлы медленно корродируют (обычно присутствие примесей в железе (чугуне) резко увеличивает скорость коррозии).

Процесс коррозии чистого железа может быть представлен следующей схемой:

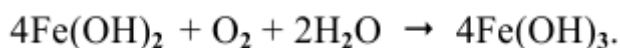


где $\text{Fe}(\text{OH})_3$, — один из компонентов ржавчины.

Железо в контакте с менее активным свинцом играет роль анода и подвергается электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией на свинцовом катоде:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таким образом, продуктом коррозии является $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Скорость электрохимической коррозии намного выше скорости химической коррозии, поэтому в стакане, содержащем железо, соединенное со свинцом, концентрация ионов железа Fe^{3+} будет выше, чем в стакане с чистым железом.

Задача 4

Описать процессы электрохимической коррозии, протекающие на оцинкованном железе при наличии трещин в защитном слое:

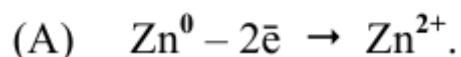
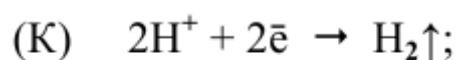
а) в кислой среде;

б) в нейтральной среде в присутствии кислорода.

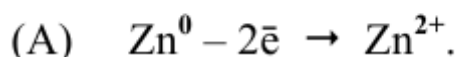
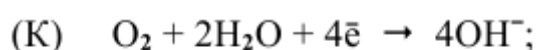
Решение:

Покрытие железа цинком относится к анодным покрытиям, так как металл покрытия более активный, чем защищаемый металл, а значит, в случае протекания электрохимической коррозии он играет роль анода.

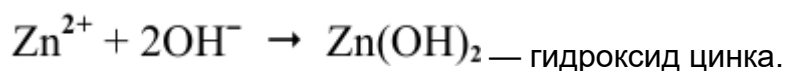
В кислой среде на поверхности катода, т.е. на поверхности железа, протекает водородная деполяризация (рис.6):



В нейтральной среде в присутствии кислорода на поверхности катода (железа) протекает кислородная деполяризация (рис.7):



Продукт коррозии, образующийся по реакции



Задача 5

Описать процессы электрохимической коррозии,

протекающей на хромированном железе при наличии трещин в защитном слое:

а) в кислой среде;

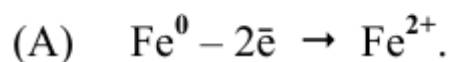
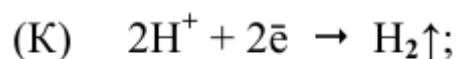
б) в нейтральной среде в присутствии кислорода.

Решение:

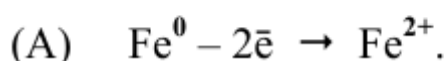
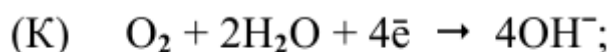
Покрытие железа хромом относится к катодным покрытиям, так как металл покрытия менее активный, чем защищаемый металл, а значит, в случае протекания электрохимической коррозии он играет роль катода.

Защищаемый металл играет роль анода, т.е. подвергается разрушению.

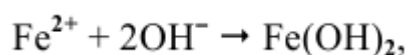
В кислой среде на поверхности катода, т.е. на поверхности хрома, протекает водородная деполяризация (рис.8):



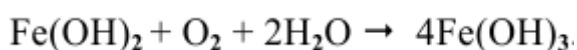
В нейтральной среде в присутствии кислорода на поверхности катода (хрома) протекает кислородная деполяризация (рис.9):



Продукт коррозии, образующийся по реакции



на воздухе окисляется:



Задача 6

Объяснить, почему в стальном сосуде застойная зона подвергается интенсивной коррозии (нейтральная среда в присутствии кислорода воздуха), тогда как в цинковом сосуде, наоборот, застойная зона подвергается коррозии в незначительной степени.

Решение:

Интенсивность (скорость) электрохимической коррозии зависит от ЭДС образующегося короткозамкнутого элемента: чем больше величина ЭДС, тем интенсивнее электрохимическая коррозия.

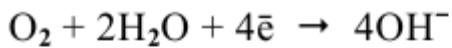
Для электрохимической коррозии ЭДС рассчитывается аналогично расчету ЭДС гальванического элемента:

$$ЭДС = E_{кат} - E_{анод},$$

где $E_{кат}$ — электродный потенциал электродной полуреакции деполяризации;

$E_{анод}$ — электродный потенциал металла, подвергающегося разрушению.

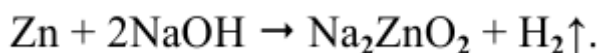
Для электродной полуреакции кислородной деполяризации



$$E_{\text{кат}} = E^0_{\text{кат}} + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^4}.$$

В зоне, подверженной воздействию кислорода, электродный потенциал катодных участков будет выше, чем в застойной зоне (концентрация кислорода в растворе находится в числителе). Таким образом, в начальный момент ЭДС микрогальваноэлементов в зоне, подверженной воздействию кислорода, будет выше, чем ЭДС микрогальваноэлементов в застойной зоне, а значит, коррозия анодных участков в зонах, подверженных воздействию кислорода, будет значительной. Эта коррозия в начальный момент приводит к накоплению анионов OH^- по реакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$, а следовательно, к увеличению pH. Известно, что в щелочной среде железо пассивирует. Таким образом, в следующий момент коррозия в зонах, подверженных воздействию кислорода, прекращается, тогда как в застойных зонах **а** (рис. 10) она продолжается. Вот почему застойные зоны стальных сосудов подвергаются интенсивной коррозии.

В сосуде из цинка коррозия зон, подверженных воздействию кислорода, всегда будет очень интенсивной, так как щелочная среда не пассивирует цинк, а наоборот, способствует его разрушению:



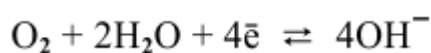
Поэтому застойная зона меньше подвергается коррозии, чем аэрируемая.

Задача 7

Показать необходимыми расчетами, что платина в контакте с золотом никогда не подвергается электрохимической коррозии, тогда как медь в контакте в золотом подвергается электрохимической коррозии только в присутствии кислорода в щелочной среде.

Решение:

Для процесса кислородной деполяризации



электродный потенциал определяется по формуле Нернста:

$$E_{\text{катода (кисл.депол.)}} = E^0_{\text{катода (кисл.депол.)}} + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^4};$$

$$E^0_{\text{катода (кисл.депол.)}} = 0,401 \text{ В.}$$

$$E_{\text{катода}} = 0,401 + \frac{0,058}{4} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} = 0,401 + \frac{0,058}{4} (-4 \lg[\text{OH}^-]) = \\ = 0,401 - 0,058 \text{ р ОН.}$$

В нейтральной среде (рН = 7, рОН = 7)

$$E_{\text{катода}} = 0,401 - 0,058 \cdot 7 = 0 \text{ В.}$$

В щелочной среде (рН → 14, рОН → 0)

$$E_{\text{катода}} \rightarrow 0,401 \text{ В.}$$

Для того, чтобы протекала электрохимическая коррозия, необходимо следующее:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0.$$

Отсюда

$$E_{\text{катода (кисл.депол.)}} > E^0_{\text{анода (разр.металл)}}$$

Таким образом, электродный потенциал металла (анода) должен быть ниже 0 В в нейтральной среде или ниже 0,401 В в сильно щелочной среде (рН=14). Если

находятся в контакте золото и платина, платина играет роль анода, но ее

стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0} = 1,19 \text{ В}$. Хотя в реальных

условиях из-за низкой концентрации катионов платины электродный потенциал платины будет ниже, чем ее стандартный потенциал, однако он остается выше,

чем 0,401 В, а значит, электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией не будет.

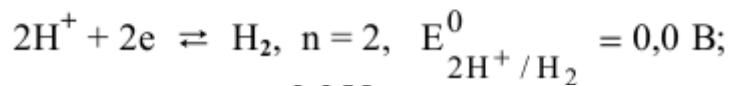
Медь в контакте с золотом может подвергаться электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией, особенно в щелочной среде, так

$$\text{как } E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = 0,337 \text{ В}, \text{ а это ниже } 0,401 \text{ В.}$$

Остается показать отсутствие электрохимической коррозии с водородной деполяризацией для обоих случаев.

Электродный потенциал водородной деполяризации выражается уравнением:

$$E_{\text{катода}} = E_{2\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{H}^+]^2;$$



$$E_{\text{катода}} = 0,0 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = -0,058 \text{ рН}.$$

В кислой среде $\text{рН} = 0$, $E_{\text{катода}} = 0 \text{ В}$.

В слабокислой среде $\text{рН} \rightarrow 7$, $E_{\text{катода}} \rightarrow -0,406 \text{ В}$.

Таким образом, металлы, имеющие электродный потенциал выше 0 В, в кислой среде не подвергаются электрохимической коррозии с водородной деполяризацией.