

## **Лабораторная работа**

### **Коррозия металлов**

#### **Цель работы**

Изучение электрохимического процесса – коррозии металла, видов коррозии, экспериментальное исследование условий возникновения коррозионных микроэлементов, влияния различных факторов на скорость электрохимической коррозии металлов; ознакомление с наиболее важными методами защиты металлов от коррозии.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### **Теоретические положения**

Коррозией называется самопроизвольный электрохимический процесс разрушения металлов и сплавов в результате их окисления под действием окружающей среды. По механизму процессов коррозию подразделяют на химическую, электрохимическую, электрокоррозию, биокоррозию

Значительно чаще встречается электрохимическая коррозия, которая протекает в среде электролитов или влажных газах. В аэрируемых растворах и во влажной атмосфере присутствуют два возможных окислителя: ионы водорода и кислород. Окислительно-восстановительный потенциал кислорода в кислой, нейтральной, щелочной средах больше соответствующего потенциала иона водорода. Поэтому в первую очередь роль деполяризатора при коррозии выполняет кислород. Однако в кислых растворах из-за высокой скорости коррозии и малой растворимости кислорода в растворах роль деполяризатора выполняют ионы водорода.

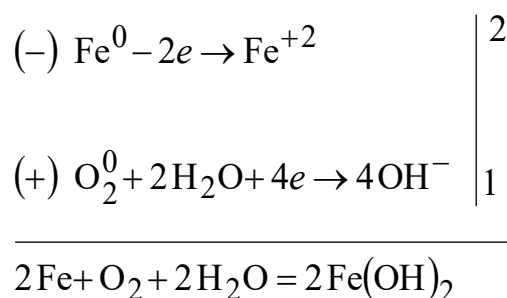
Растворенный кислород и ионы водорода – важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию. Так как окислители снимают избыточный отрицательный заряд с поверхности катода, уменьшая его деполяризацию, их называют в этом процессе деполяризаторами (табл. 23).

Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (коррозией с кислородной деполяризацией). Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода (коррозией с водородной деполяризацией).

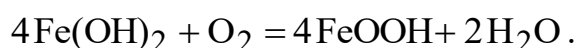
## Восстановление деполяризатора при коррозии

Деполяризатор; редокс-потенциал	Среда		
	Кислая pH<7	Нейтральная pH=7	Щелочная pH>7
H <sup>+</sup> $E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$	При $E_{2H^+/H_2} > E_{Me^{n+}/Me}$		
	$2H^+ + 2e = H_2$		$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$
O <sub>2</sub> $E_{O_2+4H^+/2H_2O} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$	При $E_{O_2+4H^+/2H_2O} > E_{Me^{n+}/Me} > E_{2H^+/H_2}$		
	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$		$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$

Наиболее распространена атмосферная коррозия металлов. Например, при конденсации влаги на поверхности железа возникает гальванический элемент: (-) Fe | H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> | Примесь (+). Железо является анодом, а примесь – катодом. При работе такого гальванического элемента железо окисляется и разрушается, а кислород, имеющийся в растворе, восстанавливается на поверхности катодных участков металла:



Ионы Fe<sup>2+</sup> соединяются с ионами OH<sup>-</sup>, образуя малорастворимый дигидроксид железа Fe(OH)<sub>2</sub>, который окисляется кислородом воздуха до оксидгидроксида:



Если процесс коррозии протекает в кислой среде, то роль окислителя при  $E_{2H^+/H_2} > E_{Me^{n+}/Me}$  выполняют ионы водорода:  $2H^+ + 2e = H_2$ .

Таким образом, электрохимическая коррозия протекает через сопряженные процессы анодного растворения металла и катодного

восстановления окислителя, обычно молекул кислорода или ионов водорода. Возможность протекания при коррозии того или иного катодного процесса определяется его потенциалом.

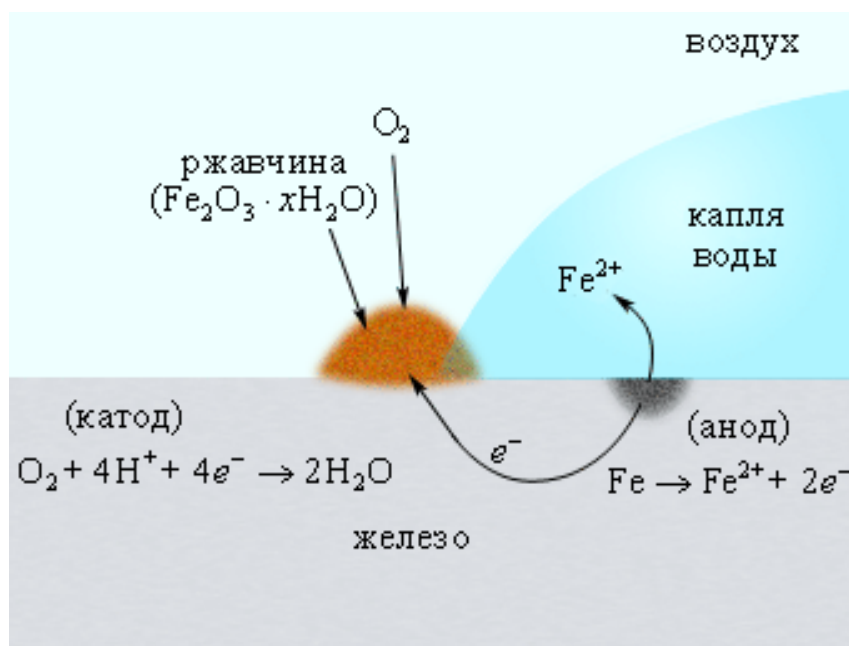


Рис. 17. Схема коррозионных процессов железа с кислородной деполяризацией

Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода, то коррозия металла невозможна. Это металлы высокой стабильности: Hg, Pd, Ir, Pt, устойчивы во влажной атмосфере в нейтральной среде. Металлом полной стабильности является золото, оно не может корродировать во всей области pH.

Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Это металлы промежуточной термодинамической стабильности: Bi, Sb, Re, Tc, Cu, Ag, Rh, устойчивы в любых кислых и нейтральных средах в отсутствии кислорода.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна как коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. Это группа металлов повышенной термодинамической нестабильности: Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы могут корродировать даже в нейтральных средах. Металлы термодинамически нестабильные имеют значения стандартных электродных потенциалов больше чем металлы предшествующей группы, но меньше нуля: Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, W, поэтому окисляться водой (pH = 7) они не могут,

но будут неустойчивыми в кислых средах и в любых средах в присутствии кислорода

Методы защиты металлов от коррозии разделяют на группы: а) защитные покрытия; б) изменение состава металла или среды; в) электрохимические методы; г) рациональное конструирование изделий.

Метод защитных покрытий заключается в изоляции защищаемого металла от окислителя. Материалы, используемые для защитных покрытий разнообразны: лаки, краски, смазки и т.д.

Продукты коррозии, образующиеся на поверхности металла в виде плотной пленки, также могут играть роль покрытия. Например, такие металлы, как алюминий, хром, бериллий, несмотря на их весьма отрицательные электродные потенциалы, корродируют очень медленно, так как надежно защищены плотными оксидными пленками.

Распространены металлические покрытия. Покрытие более активным металлом, обладающим меньшим потенциалом, чем защищаемый, называется анодным. Например анодным является покрытие железа ( $-0,44$  В) цинком ( $-0,76$  В) (рис. 18). При нарушении целостности покрытия возникает гальванический элемент, при работе которого корродирует анодное цинковое покрытие а на катоде – железе – протекает восстановление окислителя. Железо останется защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь цинковый слой.

Покрытие менее активным металлом, имеющим больший потенциал, чем защищаемый, называется катодным. Например, катодным является покрытие железа оловом ( $-0,14$  В) (рис. 19) В месте нарушения целостности протекает коррозия защищаемого металла, железа, так как возникает гальванический элемент, где железо является анодом, а покрытие катодом. Поэтому при нанесении катодных покрытий особое внимание должно быть уделено их качеству.

К электрохимическим методам относится протекторная и катодная защита. Метод протекторной защиты заключается в том, что к защищаемой металлической конструкции в некоторых местах присоединяют протекторы – пластины из более активного металла. В среде электролита образуются гальванические пары, где протектором является анод, а защищаемая металлическая конструкция – катодом. В результате работы гальванического элемента протектор разрушается, а защищаемая конструкция предохраняется от коррозии. Наиболее часто этот метод применяется для защиты от коррозии подводных частей судов, ворот шлюзов, лопастей турбин. В качестве материалов протектора для стальных конструкций чаще всего применяется цинк или сплавы магния (рис. 20).

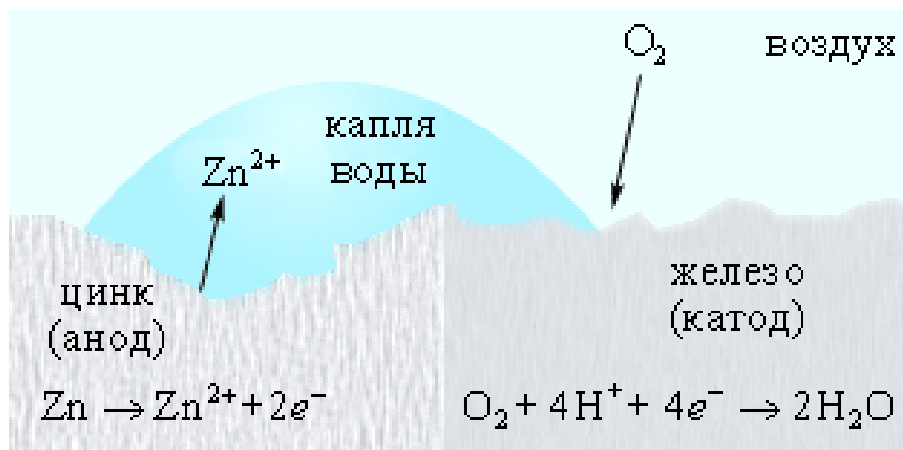


Рис. 18. Схема коррозионных процессов при нарушении катодного покрытия железа

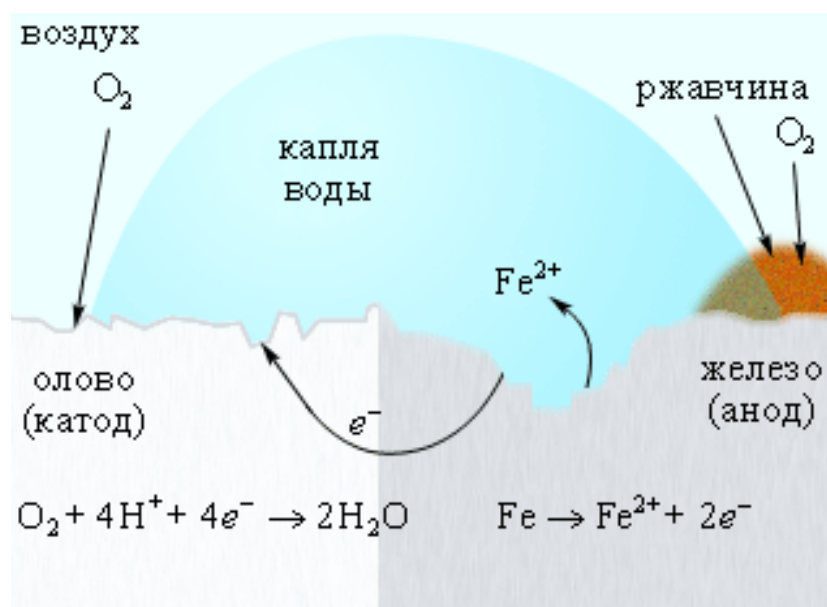


Рис. 19. Схема коррозионных процессов при нарушении катодного покрытия железа

Сущность катодной защиты состоит в том, что защищаемое сооружение присоединяют к катоду внешнего источника постоянного тока, а к его аноду – дополнительную конструкцию из металлического лома. При достаточной разности потенциалов начинается электролиз, при котором материал дополнительной конструкции окисляется, а на защищаемом сооружении восстанавливается окислитель. Чаще всего этот метод используется для защиты протяженных сооружений, расположенных во влажном грунте или растворе: подземных и морских трубопроводов, кабелей, коммуникаций химических заводов.

Рациональное конструирование изделий должно исключать наличие особо опасных, с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Таким образом, к настоящему времени благодаря изучению механизма коррозии разработаны разнообразные методы защиты от коррозии, выбор которых определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

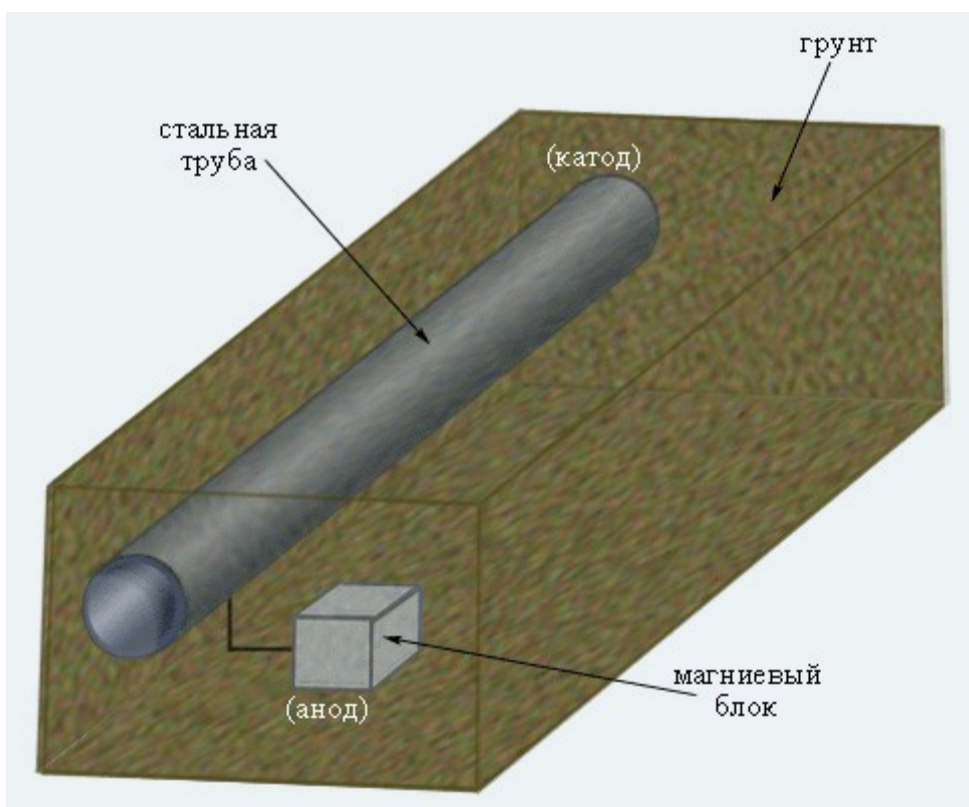


Рис. 20. Протекторная защита стальной трубы

### Задания для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Проработать соответствующие разделы учебной литературы [1, 2].
2. Изучить порядок выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на вопросы:
  - 3.1. Что называют коррозией металлов? Назовите основные признаки коррозии.
  - 3.2. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?
  - 3.3. Каковы причины возникновения коррозионных микрогальванических элементов?

### 3.4. Что такое протекторы, ингибиторы коррозии?

#### **Оборудование и реактивы**

При выполнении опытов необходимо следующее оборудование: пробирки, химические стаканы на 250 мл (2 шт.); источник постоянного тока устройство выпрямительное ВСА-5К-У3. В работе используются растворы серной, соляной кислот (2 н.), гидроксида натрия (2 н.), красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ , сульфата меди, хлорида натрия (0,5 н.); кусочек цинка, железная скрепка, железная скрепка, надетая на кусочек меди, кусочек цинка со скрепленной железной скрепкой, оцинкованное железо, луженное железо, железный и угольный стержни.

#### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- выполнить эксперимент по изучению контактной коррозии металлов и по исследованию методов защиты металлов;
- по данным опыта определить влияние природы контактирующих металлов на скорость коррозии железа, цинка;
- привести схемы изученных коррозионных элементов, указать продукты коррозии;
- подготовить отчет по работе.

#### **Методика и порядок выполнения работы**

##### **Опыт №1. Контактная коррозия цинка**

В две пробирки налейте по четверти 2 н. раствора серной кислоты, в одну пробирку добавьте немного раствора сульфата меди и в каждую положите чистый кусочек цинка (новый). Через несколько минут сравните интенсивность выделения водорода. Напишите уравнения реакции. Объясните наблюдаемое.

##### **Опыт №2. Контактная коррозия железа. Протекторная защита металлов**

В пробирку налейте половину объема воды (дист.), 1–2 мл 2 н. раствора соляной кислоты и 2–4 капли раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Раствор перемешайте и разделите на три пробирки. Одновременно положите в первую железную скрепку; во вторую – железную скрепку, надетую на

кусочек меди; в третью – кусочек цинка со скрепленной скрепкой. Отметьте изменение цвета раствора и интенсивность выделения пузырьков газа. При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодной, катодной и суммарной реакций, приведите схемы коррозионных микроэлементов. Укажите металл, который мог бы использоваться в качестве протекторной защиты для железа. Что такое протектор?

### **Опыт №3. Анодные и катодные защитные покрытия**

В две пробирки налейте половину объема дистиллированной воды, 1–2 мл 2 н. раствора серной кислоты и по 2–4 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – луженого железа. Через 5 мин отметьте изменение цвета раствора в пробирка. Объясните наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов. Представьте схемы работы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое – катодным.

Вылейте растворы из пробирок; полоски оцинкованного и луженого железа хорошо промойте под краном проточной водой и проделайте опыт с раствором щелочи: в две пробирки налейте половину объема дистиллированной воды, 1–2 мл 2 н. раствора гидроксида натрия и по 2–4 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; в одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – луженого железа. Наблюдения запишите и объясните также, как в случае с кислым раствором.

### **Опыт №4. Катодная защита металла**

В два стеклянных стакана на 250 мл налейте половину объема 0,5 н. раствора хлорида натрия и добавьте по 3–5 капель  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В один стакан поместите зачищенный и промытый железный стержень, в другой угольный стержень. Железный электрод соедините с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а угольный с положительным. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих в первом и втором случаях.

#### **Указания по оформлению отчета**

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткие сведения по теоретическим положениям работы;
- г) порядок выполнения работы;



д) **схемы коррозии железа, цинка с водородной деполяризацией, схемы работы коррозионных элементов при нарушении катодных и анодных покрытий;**

е) **схему коррозии железа с кислородной деполяризацией;**

ж) **выводы.**

### **Контрольные вопросы**

1. В чем сущность электрохимической коррозии металлов?
2. Опишите процессы водородной и кислородной деполяризации при электрохимической коррозии металлов.
3. На какие группы подразделяются металлы по их устойчивости к коррозии?
4. Составить схемы коррозионного гальванического элемента, образованного железом в контакте с медью: а) в кислой среде; б) во влажной атмосфере; в) в растворе соли меди. Напишите уравнения реакций, протекающих на катодном и анодном участках элемента.
5. Какие существуют методы защиты от коррозии? В чем сущность каждого метода?
6. Объясните сущность процессов коррозии железа, покрытого цинком, и железа покрытого оловом. Напишите соответствующие уравнения реакций.
7. Составьте схемы двух коррозионных гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, в другом – анодом. Приведите примеры и объясните сущность анодной и катодной защиты металлов от коррозии.