

Федеральное агентство по образованию
Томский государственный архитектурно-строительный
университет

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Методические указания к лабораторной работе

Составители Е.А. Вайтулевич,
Г.В. Лямина

Томск 2007

Коррозия металлов: методические указания / Сост.
Е.А. Вайтулевич, Г.В. Лямина. – Томск: Изд-во Том. гос. ар-
хит.-строит. ун-та, 2007. – 19 с.

Рецензент к.б.н. Т.М. Южакова
Редактор Е. Ю. Глотова

Методические указания к лабораторной работе «Коррозия металлов» по дисциплине «Общая химия». В работе представлено описание лабораторных опытов, отражающих коррозию железа и сталей в агрессивных средах. Приведены теоретические аспекты коррозии металлов в реальных средах. Описаны основные способы защиты металлов от коррозии.

Методические указания предназначены для студентов всех специальностей всех форм обучения.

Печатаются по решению методического семинара кафедры химии № 9 от 02.07.2006 г.

Утверждены и введены в действие проректором по учебной работе В. С. Плевковым

с 01.05.2008
по 01.05.2013

Подписано в печать
Формат 60х90/16. Бумага офсет. Гарнитура Таймс, печать офсет.
Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ №

Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал - макета в ООП ТГАСУ.
634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: Исследование влияния природы металла, внешних условий на процессы коррозии металлов и ознакомление со способами их защиты от коррозии.

Оборудование и реактивы на один комплект:

№ п/п	Наименование	Кол-во
1	Штатив для пробирок	1 шт.
2	Стеклянные пробирки	6 шт.
3	Раствор серной кислоты ($C = 0,1$ моль/л)	15 мл
4	Концентрированная азотная кислота ($\rho = 1,52$ г/см ³)	2 мл
5	Раствор гексацианоферрата (III) калия ($C = 1$ моль/л)	3 мл
6	Образцы металлов: цинк гранулированный медная проволока стальная пластина алюминиевая фольга свинец гранулированный пластина из легированной стали пластина луженого железа пластина оцинкованного железа	6 шт. 2 шт. 7 шт. 2 шт. 2 шт. 1 шт. 2 шт. 2 шт.
7	Дистиллированная вода	10 мл
8	Раствор уксусной кислоты ($C = 0,001$ моль/л)	2 мл
9	Раствор йодида калия ($C = 0,1$ моль/л)	1 мл
10	Насыщенный раствор соли двухвалентной ртути	3 мл
11	Фильтровальная бумага ($d = 5$ см)	2 шт.
12	Раствор сульфата меди ($C = 0,1$ моль/л)	1 мл

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

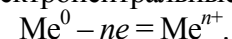
Коррозия (от лат. «corrodere» – разъедать) – это самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды.

Коррозия металлов – разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

Металлические материалы (металлы и сплавы), приходя в соприкосновение с окружающей средой (газообразной или жидкой), подвергаются разрушению. Скорость коррозии металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях определяется комплексным воздействием ряда факторов: наличием на поверхности адсорбированной влаги, загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными веществами, изменением температуры воздуха и металла, природой продуктов коррозии и т. д.

Коррозия характеризуется следующими признаками:

1. По своей химической природе коррозия – процесс окислительный, когда электронейтральные атомы окисляются



2. Коррозия – топохимический процесс. Он развивается на поверхности металла.

3. Коррозионные процессы возникают и протекают самопроизвольно $\Delta G < 0$ (самопроизвольно разрушаются под воздействием окружающей среды и неметаллические материалы: цемент, бетон, эмали)*.

Любой коррозионный процесс является многостадийным: подвод коррозионной среды или отдельных ее ком-

* Для большинства металлов ΔG реакции взаимодействия с кислородом меньше 0.

понентов к поверхности металла; взаимодействие среды с металлом; полный или частичный отвод продуктов от поверхности металла (в объем жидкости, если среда жидкая).

II. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

1. По типу разрушений

По типу разрушений коррозия бывает сплошной и местной (рис. 1). При равномерном распределении коррозионных разрушений по всей поверхности металла коррозию называют *равномерной* или *сплошной* (рис. 1, а). Она не представляет собой опасности для конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Её последствия могут быть сравнительно легко учтены.

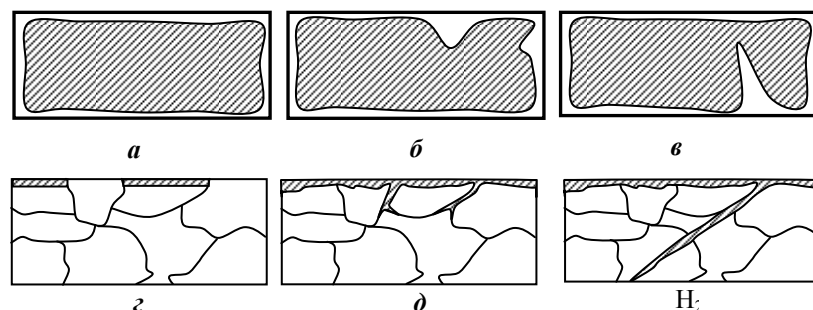


Рис. 1. Виды коррозионных разрушений.

макроскопические дефекты: а – равномерная коррозия; б – местная; в – питтинг; микроскопические дефекты: з – селективная коррозия; д – интеркристаллитная; е – транскристаллитная.

Если же значительная часть поверхности металла свободна от коррозии и последняя сосредоточена на отдельных участках, то ее называют *местной* (рис. 1, б). Она гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Её опасность состоит в том, что, снижая проч-

ность отдельных участков, она резко уменьшает надёжность конструкций, сооружений, аппаратов. Местной коррозии благоприятствуют морская вода, растворы солей, в частности галогенидных: хлоридов натрия, кальция, магния. Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия, который разбрасывают в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снежного слоя. В присутствии солей снег и лед плавятся, и образующиеся растворы стекают в канализационные трубы. Соли являются активаторами коррозии. В присутствии их происходит ускоренное разрушение металлов, в частности, металлических деталей транспортных средств и подземных коммуникаций.

Язвенная (в виде пятен различной величины), *точечная*, *щелевая*, *контактная*, *межкристаллическая коррозия* – наиболее часто встречающиеся в практике типы местной коррозии. Точечная – одна из наиболее опасных. Она заключается в образовании поражений, разрывающих поверхностный слой, то есть точечных полостей – *питтингов* (рис. 1, в – д).

Коррозионное растрескивание возникает при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений. В металле появляются трещины транскристаллитного характера, которые часто приводят к полному разрушению изделий (рис. 1, е).

2. По условиям протекания

– *Атмосферная коррозия*, протекающая на поверхности металла под действием сконденсированной влаги в атмосфере. Пленка влаги, образующаяся на поверхности металла, играет роль электропроводной среды. Присутствие таких газов, как кислород, углекислый газ, NO_2 , HCl , копоти, пыли усиливает интенсивность коррозии.

– *Газовая коррозия* (жидкий металл, при прокатке, штамповке и др.).

– *Жидкостная коррозия* – в растворах электролитов и

неэлектролитов.

– *Подземная коррозия*, протекающая при контакте металлов с грунтовыми водами (трубопроводы, кабели, рельсы);

– *Морская коррозия*, протекающая при контакте металлов с морской водой (обшивка судов, оборудование, применяемые в портах).

– *Почвенная коррозия*, протекающая в почве. Особой агрессивностью отличаются кислые почвы.

– *Коррозия блуждающими токами* – прохождение тока по непредусмотренным путям по проекту.

– *Коррозия под напряжением* – одновременное воздействие коррозионной среды и механического напряжения.

– *Контактная коррозия* – сопряжение разнородных электрохимических металлов в электропроводящей среде.

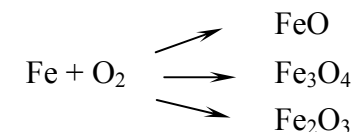
– *Микробиологическая коррозия* – результат жизнедеятельности бактерий.

3. По механизму коррозионного процесса

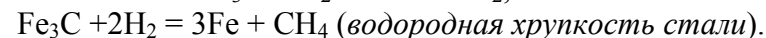
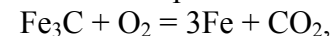
С позиции механизма окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности металлов, различают химическую и электрохимическую коррозию.

а) *Химическая коррозия* может протекать при взаимодействии с сухими газообразными окислителями и растворами неэлектролитов. С газами большинство металлов взаимодействует при повышенных температурах*. При этом на поверхности протекают два процесса: окисление металла и накопление продуктов окисления, которые иногда предотвращают дальнейшую коррозию.

Например, при температуре выше 300 °С железо окисляется с образованием смеси оксидов – окалины:



Если в железо включен углерод (стали), то под действием газообразных кислорода и водорода может происходить обезуглероживание поверхности:



Способы защиты от газовой коррозии: легирование металлов, создание защитных покрытий на поверхности и замена агрессивной газовой среды. Например, для придания жаростойкости в металлы и сплавы вводят алюминий, кремний, хром. Защитные металлические покрытия также изготавливают из хрома и алюминия. Их защитное действие обусловлено образованием на их поверхности тонкой, но прочной оксидной пленки (алитирование и термохромирование). Этими металлами насыщают поверхность при повышенных температурах.

б) *Электрохимическая коррозия металлов** развивается при контакте металла с растворами электролитов (все случаи коррозии в водных растворах, т. к. даже чистая вода является слабым электролитом, а морская вода – сильным). Основные окислители – это *вода, растворенный кислород и ионы водорода*.

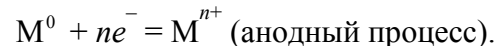
Сущность электрохимической коррозии состоит в том, что примеси в металлах создают *микрогальванические элементы*, в которых происходит перетекание электронов от анодных участков к катодным.

Участки с более электроотрицательным потенциалом выполняют анодную функцию и начнут растворяться, а на катодах происходит «захват» электронов. Поток электро-

* При высоких температурах устойчив к газовой коррозии никель, а его сплавы с хромом устойчивы при T выше 1000 °С.

* Электрохимической коррозии не подвергаются металлы высокой чистоты, так как на их поверхности не может возникнуть микрогальванический элемент.

нов направлен от более активного металла, с меньшей величиной электродного потенциала (анода). На анодных участках поверхности металла при коррозии протекают процессы окисления металла:



Окислители, принимающие электроны у катода, называются катодными деполяризаторами. Катодными деполяризаторами служат: ионы водорода (водородная деполяризация), молекулы кислорода (кислородная деполяризация).

На катодных участках поверхности происходит восстановление окислителей (катодный процесс):

№	Электрохимический процесс	Электродный потенциал, В	pH
1.	$2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2$	$E_{H_2/2H^+} = -0,413$	≈ 7
2.	$2H^+ + 2e^- = H_2$	$E_{H_2/2H^+} = 0$	0
3.	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	$E_{4OH^-/O_2+2H_2O} = 0,816$	≈ 7
4.	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	$E_{2H_2O/O_2+4H^+} = 1,229$	0

В соответствии с этими процессами по термодинамической неустойчивости металлы делят на пять групп:

1. Металлы *повышенной термодинамической неустойчивости* ($E^0 < -0,413$ В). Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы корродируют даже в нейтральных средах в отсутствие кислорода.

2. Металлы *термодинамически нестабильные* ($-0,413$ В $< E^0 < 0$ В) Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, W водой не окисляются, но корродируют в кислой среде, а также в нейтральной и кислой средах, содержащих кислород.

3. Металлы *промежуточной термодинамической стабильности* (0 В $< E^0 < 0,816$ В) Bi, Sb, Re, Tc, Cu, Ag, Rh устойчивы в кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода.

4. Металлы *высокой термодинамической стабильности* ($0,816$ В $< E^0 < 1,229$ В) Hg, Pd, Ir, Pt могут быть окислены в кислых средах при наличии кислорода.

5. Металлы *полной стабильности* ($E^0 > 1,229$ В) Au. Такие металлы не подвергаются коррозии.

Так как катодный и анодный процессы проходят на разных участках поверхности, т. е. разделены пространственно и не мешают друг другу, то электрохимическая коррозия протекает значительно быстрее, чем химическая.

Коррозия металла, содержащего включения другого металла

Рассмотрим коррозию на примере системы цинк (основной металл) – медь (металл включения). Металл может содержать большое (рис. 2, а) и маленькое (рис. 2, б) количество другого металла. Микрогальванические элементы, возникающие на поверхности металла, для двух этих случаев отличаются.

Медь более электроположительный элемент, чем цинк, т. е. является по отношению к нему катодом. Соответственно электроны от цинка перемещаются к меди. Участки цинка, обедненные электронами, заряжаются положительно (положительно поляризуются) и ионы цинка диффундируют в раствор. Если включения меди велики, то медь заряжается отрицательно (отрицательно поляризуется) и на ее поверхности проходят катодные процессы разрядки среды.

Если включения меди малы и находятся преимущественно в объеме кристалла, участвовать в ОВР на границе раздела медь не может. Поэтому один участок цинка поляризован отрицательно, другой положительно. Схемы гальванических элементов для этих двух случаев записываются следующим образом:

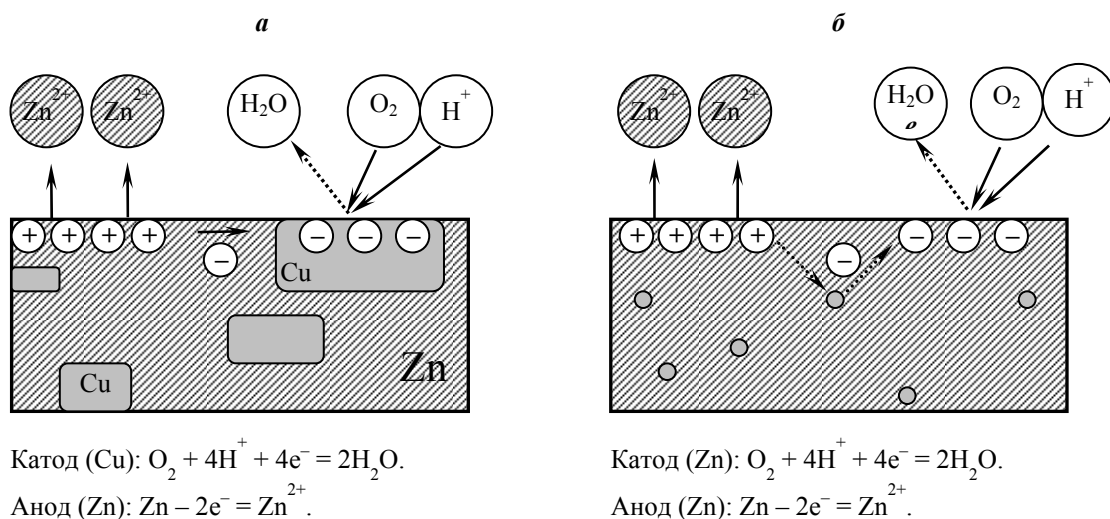


Рис. 2. Коррозия цинка, содержащего макро- (а) и микровключения (б) меди, в кислой среде с растворенным кислородом.

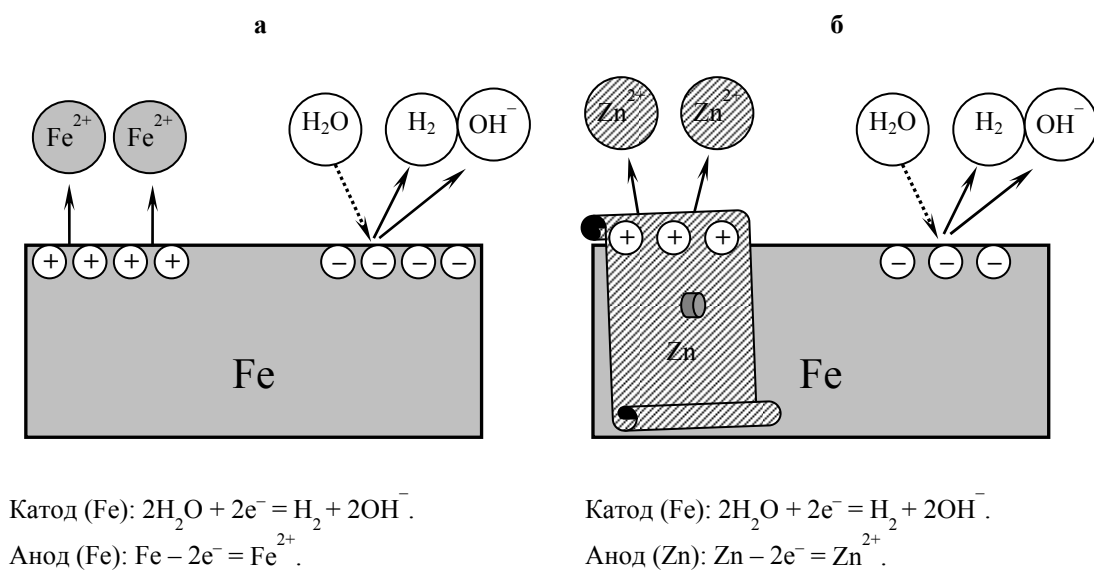


Рис. 3. Коррозия железа (а) и железа с протекторной защитой (б) в воде

$(-)Zn | H^+, O_2 | Cu(+)$ – макровключения меди в цинке;

$(-)Zn | H^+, O_2 | Zn(+)$ – микровключения меди в цинке.

III. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Для предупреждения коррозии используется комплекс противокоррозионных мероприятий, включающий защиту металлических поверхностей различными методами. В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае, а также экономической целесообразностью.

1. **Протекторная защита** – к защищаемому изделию присоединяют протекторы – более активные металлы. Защита будет действовать до тех пор, пока полностью не растворится анод – более электроотрицательный металл (рис. 3).

2. **Катодная защита** – защищаемое изделие соединяют с отрицательным полюсом источника постоянного тока, искусственно делают его катодом. Положительный полюс присоединяют к другому вспомогательному металлу, который помещают в ту же среду, что и защищаемое изделие. Впервые катодную защиту применил знаменитый английский ученый Дэви (1824). Для защиты медной обшивки морских судов он рекомендовал использовать «жертвенные» аноды из железа, которые присоединялись снаружи к корпусу судна.

3. **Легирование.** При легировании в состав сплава входят компоненты, вызывающие пассивирование металла. В настоящее время создано большое число нержавеющей сталей путем присадок к железу никеля, хрома, кобальта, вольфрама, кремния и др. Такие стали, действительно, не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия

происходит, хотя и с малой скоростью. Применяется в основном для защиты от газовой коррозии.

4. **Нанесение защитных покрытий**

– **Неметаллические покрытия:** лаки, краски, масла, полимеры, эмаль, восковые составы или кремнийорганические соединения.

– **Металлические покрытия:** цинкование, хромирование, лужение, никелирование, воронение, посеребрение, позолота (обычно металлические пленки создают из металлов, образующих прочные оксидные пленки).

Различают покрытия анодные и катодные.

– **Анодные** – более электроотрицательны по отношению к защищаемому металлу, в электрохимическом ряду напряжений стоят левее защищаемого металла.

– **Катодные** – более электроположительны по отношению к защищаемому металлу, то есть в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее защищаемого металла.

5. **Удаление растворенного кислорода** (только в ограниченных объемах жидкости).

6. **Введение ингибиторов** – замедлителей коррозии. Ингибиторы создают на поверхности металлов защитную пленку либо уменьшают агрессивность среды. В качестве ингибиторов коррозии применяют многие неорганические и органические вещества и разнообразные смеси веществ.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Коррозия в месте контактов металла

В две пробирки с раствором серной кислоты (2–3 мл) добавьте по 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль). Он является качественным реактивом на ионы Fe^{2+} , с которыми образует синее окрашивание (турнбулева синь). Опустите в пер-

вую пробирку канцелярскую скрепку с укрепленной на ней медной фольгой; во вторую – скрепку с цинковой фольгой. Отметьте, в какой пробирке появляется синее окрашивание.

Запишите наблюдения и составьте схемы коррозионных гальванических микроэлементов, напишите уравнения анодных и катодных процессов (табл. 1).

Таблица 1

	Схема элемента	Катодный процесс	Анодный процесс	Суммарный процесс

Запишите вывод к проделанному опыту.

Опыт 2. Химическая и электрохимическая коррозия цинка

В две пробирки прилейте 8–10 капель раствора серной кислоты. В первую пробирку опустите гранулу цинка. Отметьте образование пузырьков газа на поверхности гранулы. Напишите уравнение реакции взаимодействия цинка с кислотой.

Во вторую пробирку с кислотой опустите гранулу цинка и медную проволоку, так чтобы проволока коснулась гранулы цинка. Что изменилось? Какую функцию выполняет медная проволока? Запишите наблюдения в отчете. Напишите схему образовавшегося коррозионного медно-цинкового гальванического микроэлемента, уравнения анодного и катодного процессов при его работе и уравнение суммарного процесса.

Сделайте вывод о скорости химической и электрохимической коррозии.

Опыт 3. Влияние концентрации окислителя на скорость коррозии

В пробирку с 10 каплями серной кислоты добавьте дистиллированной воды, так чтобы разбавить раствор в два раза.

Прodelайте опыт, аналогичный опыту 2. Сделать вывод о влиянии концентрации H^+ -ионов на скорость коррозии.

Опыт 4. Электрохимическая коррозия оцинкованного и луженого железа

В две пробирки с раствором серной кислоты добавьте красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$, и опустите в первую кусочек жести, а во вторую – кусочек оцинкованного железа. Отметьте свои наблюдения в отчете. Протарапайте оба покрытия и вновь подействуйте на них кислотой. Запишите наблюдения и уравнения процессов (табл. 2).

Таблица 2

	Схема элемента	Катодный процесс	Анодный процесс	Суммарный процесс

Объясните, какое из покрытий является катодным, а какое – анодным. Какое из них и почему защищает железо от коррозии, а какое не защищает? Запишите вывод. Сделайте общий вывод по работе.

Опыт 5. Защита металла от коррозии с помощью протектора

В две пробирки налейте 2–3 мл разбавленного раствора уксусной кислоты и прибавьте несколько капель раствора йодида калия. В одну из них опустите полоску свинца, а в другую – полоску свинца с зажатой в ней гранулой цинка. Отметьте, в какой пробирке раньше появляется осадок PbI_2 , объясните причину его появления в растворе.

Напишите уравнение взаимодействия свинца с уксусной кислотой, схему образовавшегося коррозионного гальванического микроэлемента, уравнения анодного и катодного процессов при его работе и уравнение суммарного процесса.

Сделайте вывод о том, какой металл является протектором.

Опыт 6. Защитные оксидные пленки и их роль при коррозии (опыт проводить в вытяжном шкафу!)

6.1. Полоску алюминиевой фольги опустите в пробирку с водой. Запишите свои наблюдения. Дайте объяснение отсутствию (наличию) реакции между алюминием и водой.

6.2. Полоску алюминиевой фольги на несколько секунд поместите в раствор соли двухвалентной ртути, затем ополосните водой и осушите с помощью фильтровальной бумаги. Запишите свои наблюдения, как происходит коррозия алюминия на воздухе. Опустите полоску в воду. Отметьте свои наблюдения за процессом коррозии алюминия в воде. Напишите уравнения реакций: взаимодействия алюминия с солью ртути; окисления алюминия на воздухе и взаимодействия алюминия с водой.

Опыт 7. Защита металла от коррозии пленкой оксида, полученной при термообработке

Очистите наждачной бумагой поверхность двух стальных проволочек. Одну из них нагрейте в пламени до появления темной оксидной пленки. Как называется эта реакция в технике?

Опустите обе проволоки в пробирки с раствором сульфата меди (II). В отчете опишите наблюдения и составьте уравнения реакции железа с раствором сульфата меди. Сравнив скорости появления меди на поверхности проволоки, сделайте вывод о защитных свойствах полученной оксидной пленки.

Опыт 8. Пассивирование металлов (опыт проводить в вытяжном шкафу!)

Очистите наждачной бумагой две стальные проволочки. Одну из них опустите в пробирку с несколькими миллилитрами дымящей азотной кислоты, после чего тщательно промойте ее водой.

В две пробирки с 4 мл разбавленной серной кислоты

опускаем две железных проволоки: а) обработанную серной кислотой и б) необработанную.

В отчете запишите наблюдения, напишите уравнения реакций, сделайте вывод.

Опыт 9. Сравнение коррозии железа и легированной стали

В две пробирки с серной кислотой опустите: в одну – полоску обычной стали, в другую – легированной (нержавеющей) стали. Запишите уравнения реакции. Сравните скорость коррозии. В выводе объясните, чем объясняется устойчивость к коррозии легированной стали.

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры газовой, или химической коррозии металлов.

2. Какое железо называется лужёным, а какое оцинкованным?

3. Какие процессы протекают на катоде и аноде при коррозии оцинкованного железа в кислой среде?

4. Назовите металлы, которые используются для протекторной защиты железных изделий от коррозии.

5. Какой металл подвергается электрохимической коррозии, если железо содержит микровключения Mg, Cd или Ni? Ответ поясните электронно-ионной схемой.

6. Поясните, в чем разница между катодной и протекторной защитой от коррозии. Приведите схемы защиты.

Список рекомендуемой литературы

1. Васильева, З.Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии : учеб. пособие для студентов нехимич. вузов / З.Г. Васильева, А.А. Грановская, А.А. Тапелова. – 2-е изд., испр. – Л. : Химия, Ленинградское отд., 1986. – 286 с.

2. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л.Глинка – М: ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС, 2003. – 727 с.

3. Коровин, Н.В. Лабораторные работы по химии : учеб. пособие для технич. направл. и спец. вузов / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г.Рыжова; под. ред. Н.В. Коровина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1998. – 256 с.

4. Практикум по общей и неорганической химии : учеб. пособие для студентов вузов / В.И. Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова [и др.] ; под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2002. – 301 с.

5. Фролов, В.В. Химия / В.В. Фролов. – М. : Высш. шк., 1986. – 553 с.