

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

### **Цель работы**

Ознакомление с процессами химической и электрохимической коррозии, протекающими в различных средах, и некоторыми методами борьбы с коррозией.

### **Краткие теоретические сведения**

Металлы и изделия из них, соприкасаясь с воздухом, водой и различными агрессивными реагентами, постепенно подвергаются разрушению, коррозии.

**Коррозия** – это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуют продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

Коррозия протекает с уменьшением энергии Гиббса. Поэтому эти процессы протекают самопроизвольно. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается, в конечном счете, в окружающем пространстве.

Безвозвратные потери от коррозии составляют до 15 % от ежегодного производства металлов. Цель борьбы с коррозией – это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народно-хозяйственное значение.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

**Химическая коррозия** характерна для сред, не проводящих электрический ток. По условиям протекания коррозионного процесса различают: а) газовую коррозию – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах; б) коррозию в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях.

**Электрохимическая коррозия** характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия может протекать: а) в электролитах – в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве.

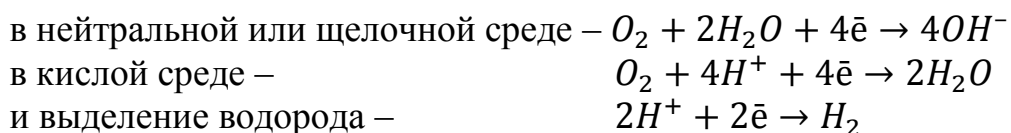
Особым видом электрохимической коррозии следует считать *коррозию за счет внешнего электрического тока*.

Наибольший вред наносит электрохимическая коррозия, причиной которой может быть неоднородность поверхности металла и различные металлические и неметаллические примеси.

В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают электрические процессы (перенос электронов от одного участка к другому).

**Механизм электрохимической коррозии.** Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через анодное окисление металла  $M - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$  и катодное восстановление окислителя  $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$

Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода, хлора, ионы водорода, железа (III), нитрат-ионы и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление кислорода:

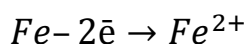


Коррозия с участием кислорода называется коррозией с *кислородной деполяризацией*; коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с *водородной деполяризацией*.

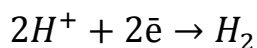
Кроме электрохимических реакций при коррозии обычно протекают вторичные химические реакции, например, взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций  $M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n$

Как видно, процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах. Основным отличием является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Схема электрохимической коррозии железа в контакте с никелем в среде электролита – серной кислоты приведена на рис. 12.1.

Железо как металл с меньшим значением стандартного электродного потенциала является анодом и, соответственно, окисляется:



На катодных участках (никель) происходит восстановление окислителя – ионов водорода:



Катодные и анодные участки в металле чередуются и имеют очень малые размеры, т.е. речь идет о *микроанодах* и *микрокатодах* и соответственно о коррозионных *микроэлементах*.

Скорость коррозии тем больше, чем дальше в ряду стандартных электродных потенциалов расположены те металлы, из которых образовался гальваническая пара.

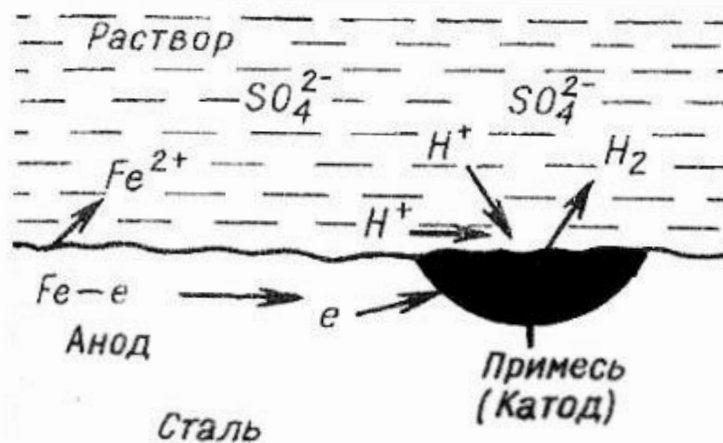


Рис. 12.1. Схема электрохимической коррозии железа в контакте с никелем в среде электролита – серной кислоты

На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем выше его кислотность (т.е. меньше  $pH$ ), а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с ростом температуры.

Некоторые металлы при соприкосновении с кислородом воздуха или в агрессивной среде переходят в *пассивное* состояние, при котором резко замедляется коррозия. Например, серная и азотная кислоты, концентрация которых близка к 100 %, легко пассивируют железо и оно практически не взаимодействует с кислотами. Причина заключается в том, что на поверхности металла образуется плотная оксидная пленка, которая препятствует контакту металла со средой.

Защитная пленка всегда имеется на поверхности алюминия. Подобные пленки в сухом воздухе образуются также на *Be, Cr, Zn, Ta, Ni, Cu* и других металлах. При определенных условиях кислород является наиболее распространенным пассиватором.

**Защита от коррозии.** Выбор способа защиты металлических изделий от коррозии определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (металлические и неметаллические); в) электрохимическая защита; г) изменение свойств коррозионной среды; д) рациональное конструирование изделий.

**Легирование металлов.** При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, алюминий и др. Введение некоторых добавок к сталям (титана, меди, хрома и никеля) приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии.

**Защитные покрытия.** Это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для защиты их от

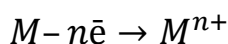
коррозии. Выбор вида покрытия чаще всего зависит от условий, в которых используется металл.

*Металлические покрытия.* Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, серебро и др.), так и их сплавы (латунь, бронза). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные. К **катодным** относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий стальных изделий можно привести медь, никель, серебро. При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород. **Анодные** покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стальных изделиях. В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует. Потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия.

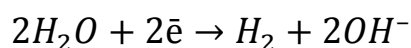
*Неметаллические защитные покрытия.* Они могут быть как органическими, так и неорганическими. Защитное действие этих покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве **неорганических** покрытий применяются неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К **органическим** относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

*Электрохимическая защита.* Метод основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала – *протектора*, а также *катодной* (катодная защита) или *анодной* (анодная защита) *поляризацией* за счет извне приложенного тока. Наиболее применима электрохимическая защита в коррозионных средах с хорошей ионной проводимостью. Катодная защита используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей; ее также применяют к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам и пр.

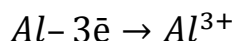
Сущность *катодной* защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод, который растворяется:



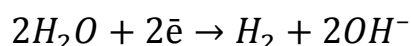
а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород:



При *протекторной* защите к изделию присоединяют металл или сплав, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала металла изделия – *протектор*. В качестве материала протекторов используют сплавы алюминия, магния и цинка. В коррозионной среде металл протектора растворяется:



а на изделии выделяется водород:



**Изменение свойств коррозионной среды.** Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах обычно протекает коррозия с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (гидразин, сульфиты и т.п.). Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов водорода. Для защиты от коррозии широко применяют *ингибиторы* – вещества, при добавлении которых в небольших количествах в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Ингибиторы применяют главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и последующем торможении анодных или катодных процессов.

**Рациональное конструирование изделий.** Оно должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях, а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

## Экспериментальная часть

### Опыт 1 Удаление защитной пленки с металла

Для проведения опыта вам понадобятся две стеклянные пробирки, в каждую внесите 1,5-2,0 мл дистиллированной воды и несколько крупинок металлического магния. Почему магний в этих условиях не взаимодействует с водой?

В одну из пробирок добавьте 6 капель насыщенного раствора хлорида аммония  $NH_4Cl$ . Объясните активное растворение магния в этой пробирке. Записать уравнения протекающей реакции.

### Опыт 2 Коррозия при контакте различных металлов

Согнутую под углом стеклянную трубку закрепите в штативе и заполните 0,01 н. раствором серной кислоты. В одно из отверстий трубки поместите медную пластину, в другое – цинковую так, чтобы пластины не соприкасались. Наблюдайте выделение водорода на поверхности цинка и его отсутствие на поверхности меди.

Приведите пластинки в контакт друг с другом. Чем объяснить появившееся выделение водорода на поверхности меди? Как влияет контакт с медью на коррозию цинка? Напишите схему действия возникшего гальванического микроэлемента.

### Опыт 3 Катодные и анодные защитные металлические покрытия

Две пробирки заполните наполовину дистиллированной водой, добавьте по 2-3 капли раствора серной кислоты и гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  – качественного реактива на ионы железа (II), растворы перемешать. В одну пробирку опустите полоску оцинкованного железа (железа, покрытого цинком), в другую – полоску луженого железа (железа, покрытого оловом). Через 1-2 мин наблюдайте изменение окраски раствора в пробирке с луженым железом. Синий цвет раствора обусловлен появлением в растворе ионов железа (II), которые с гексацианоферратом (III) калия образуют турнбулеву синь  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . Почему цвет раствора в пробирке с оцинкованным железом остался без изменения? Составьте схемы электрохимической коррозии, протекающей в обеих пробирках.

### Опыт 4 Коррозия железа в различных электролитах

Для проведения опыта вам понадобятся 5 стеклянных пробирок, наполовину заполненных растворами следующих электролитов: 1 – дистиллированной водой; 2 – водным раствором  $NaCl$ ; 3 – водным раствором  $MgCl_2$ ; 4 – водным раствором  $NaOH$ ; 5 – водным раствором  $HCl$ . В каждую из пробирок добавьте 2–3 капли гексацианоферрата (III) калия и поместить железную пластину (или гвоздь). Объясните происходящие процессы, сравните интенсивность коррозии железа в различных средах, запишите уравнения коррозионных процессов. Выводы оформите в виде таблицы:

Коррозионная среда	Индикатор коррозии железа	Окраска раствора с железной пластиной	Уравнения коррозионных процессов

### Опыт 5 Протекторная защита стали

В два стеклянных стаканчика налейте по 10 мл разбавленной (~10 %) серной кислоты и по 2-3 капли гексацианоферрата (III) калия. В один стаканчик опустите стальную пластинку, в другой – стальную пластинку, соединенную металлическим проводником с цинковой пластинкой. Объясните коррозию железа в одном из стаканчиков и ее отсутствие в другом.

## Опыт 6 Нанесение гальванического покрытия

*Никелирование меди.* Никелирование проводят в кислых растворах при  $pH = 5-5,5$ . Для проведения опыта вам понадобится электролизер, заполненный раствором электролита, содержащим  $NiSO_4$  (100 г/л),  $H_3PO_4$  (10 г/л),  $NaCl$  (15 г/л). Фосфорная кислота в электролите поддерживает необходимую для никелирования кислотность. Ионы  $Cl^-$ , адсорбируясь на поверхности никеля, препятствуют образованию оксидных пленок, тем самым предотвращают пассивацию анода.

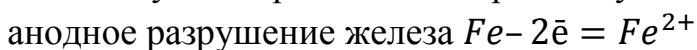
Растворимый никелевый анод и предварительно обезжиренный и промытый водой медный катод опустите в электролизер. Подсоедините электроды металлическим проводником к источнику постоянного тока. Оптимальная плотность тока при никелировании составляет 1-2 А/дм<sup>2</sup>. Наблюдайте осаждение никелевой пленки на медном катоде. Сделайте вывод об окончании процесса. Ответьте на вопросы. Почему на катоде осаждается никель, а не восстанавливается протон? Почему на аноде не выделяются газообразные продукты окисления? Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

### Примеры решения типовых задач

**Пример 1.** К какому типу относится оловянное покрытие на стали и на меди? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии луженых стали и меди при нейтральной реакции среды и 298 К? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

Решение. 1. Оловянное покрытие на стали будет катодным, т.к. стандартный электродный потенциал олова ( $E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14$  В) более положителен, чем потенциал железа ( $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$  В).

2. Покрытие из олова на меди будет анодным, т.к. потенциал олова ( $E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14$  В) более отрицателен, чем потенциал меди ( $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$  В). При атмосферной коррозии в нейтральной среде при 298 К будут протекать следующие реакции. В первом случае:



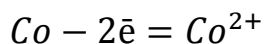
Во втором случае:



**Пример 2.** Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

Решение. 1. Катодными покрытиями для кобальта будут являться все металлы с большими значениями стандартных электродных потенциалов, т.е. те, которые в ряду напряжений металлов стоят справа от него. Например, никель, олово, свинец и т.д.

Во влажном воздухе при нарушении целостности катодного покрытия будет происходить окисление основного металла, т. е. кобальта:



а на катоде (например, из никеля) будет восстанавливаться окислитель окружающей среды:

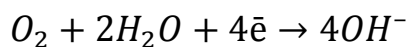
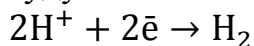


Схема коррозии кобальта в среде соляной кислоты будет отличаться от вышеупомянутой лишь тем, что в качестве окислителя выступают ионы водорода  $H^+$  среды, которые и будут восстанавливаться на катоде:



2. Анодными покрытиями для кобальта будут являться все металлы с более отрицательным значением стандартного электродного потенциала, т. е. стоящие в ряду напряжений металлов слева от кобальта. Например, кадмий, хром, алюминий и др.

При нарушении целостности анодного покрытия окислению подвергается металл покрытия и до тех пор, пока не разрушится покрытие, основной металл будет сохраняться.

Во влажном воздухе анодное окисление металла-покрытия, например, кадмия  $Cd - 2\bar{e} = Cd^{2+}$  и катодное восстановление окислителя  $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$ .

В среде соляной кислоты анодное окисление кадмия  $Cd - 2\bar{e} = Cd^{2+}$  и катодное восстановление ионов водорода  $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ .

### Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое коррозия металлов? Классифицировать коррозию по механизмам ее протекания.
2. Охарактеризуйте сущность электрохимической коррозии.
3. Что такое гальванические микроэлементы? Какие процессы протекают по анодному и катодному механизмам при коррозии в кислой и нейтральной средах.
4. Что такое кислородная и водородная деполяризация?
5. От каких факторов зависит скорость коррозии?
6. Почему в железной бочке можно хранить сильно концентрированную и нельзя хранить разбавленную серную кислоту?
7. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой – катодным? Составьте уравнения соответствующих процессов.
8. Перечислите известные методы защиты металлов от коррозии. Чем следует руководствоваться при их выборе?
9. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите,



содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

10. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при катодной защите стальных труб.