

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров»

Л.М. Апраксина, В.Я. Сигаев

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ
И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ИХ
ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
2008

УДК 620.193(075)

ББК34.66я7

A770

Апраксина Л.М., Сигаев В.Я. Коррозия металлов и методы оценки их химической стойкости: учебно-методическое пособие / ГОУВПО СПбГТУРП.-СПб., 2008.- с.

В настоящем учебно-методическом пособии изложены основные закономерности поведения различных металлов и сплавов в агрессивных средах.

Показано, как можно качественно и количественно определить скорость коррозии, влияние различных факторов.

Пособие предназначено для учащихся факультетов технических вузов, всех специальностей и всех форм обучения.

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. СПбГТУ Пронкин А.А.;

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., зам. тех. директора по экспертизе ЗАО «Росдиагностика» Агузумцян В.Г.

Утверждено Редакционно-издательским советом университета в качестве учебно-методического пособия.

Редактор и техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2008, поз. 106

Подписано к печати 29.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага тип №1.

Печать офсетная. Печ.л 3,0. Уч.-изд. л. 3,0. Тираж 100 экз.

Изд.№106 Цена «С». Заказ

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, ул. Ивана Черных, 4

© ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров
© Апраксина Л.М., Сигаев В.Я., 2008

Введение

Оборудование целлюлозно-бумажной промышленности изготовлено из очень широкого диапазона металлических материалов. Это оборудование подвергается воздействию окружающей среды, которая весьма разнообразна по составу: влажный воздух, пыль, песок и др. Безусловно, от перепада температур и состава агрессивных сред металлоконструкции подвергаются коррозии различных типов.

Коррозией металлов называется химическое разрушение, обусловленное взаимодействием металлических материалов с окружающей средой. В процессе коррозии протекают реакции окисления-восстановления, в которых окислителем является среда, соприкасающаяся с металлами.

При окислении происходит переход атомов металла из нейтрального состояния в положительно заряженные ионы, входящие в состав продуктов коррозии. С точки зрения термодинамики процесс окисления металла возможен в том случае, если он сопровождается понижением свободной энергии системы (металл - среда - продукты окисления); при этом продукты окисления являются наиболее устойчивыми.

Большинство металлов находится в природе в виде различных химических соединений (руд). Извлекают эти металлы из руд путем сложных реакций восстановления. Но при действии окислителей металлы, вследствие термодинамической неустойчивости, снова окисляются и переходят в более устойчивые для данных условий состояния.

Коррозия представляет собой процесс самопроизвольный, протекающий с различной скоростью в зависимости от ряда условий.

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называется коррозионной стойкостью. Ее можно оценивать качественными и количественными методами.

Продукты коррозии могут находиться в любом агрегатном состоянии и по-разному влияют на кинетику коррозионного процесса. Если они остаются на поверхности металла в виде сплошных непроницаемых тонких пленок, то затрудняют дальнейшее окисление, а в некоторых случаях полностью защищают металл от действия соприкасающейся с ним агрессивной среды. Такие пленки называются: защитными; металл, покрытый ими, находится в пассивном состоянии, поэтому они называются также пассивирующими.

Пассивность наблюдается, когда продукты коррозии (соли, гидраты), плохо растворимые в агрессивных средах, оседая на поверхности металла, образуют толстый сплошной слой. Высокая стойкость магния в щелочах или железа в концентрированной серной кислоте обеспечена окалиной. Пассивное состояние, возникающее в процессе коррозии металла, называется самопроизвольным.

Характер агрессивной среды влияет на тип коррозии:

- Химическая,
- Электрохимическая.

Химическая коррозия протекает в сухих газах и в жидких средах – не электролитах (бензин, спирт, толуол и т.д.).

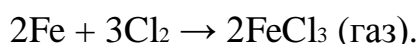
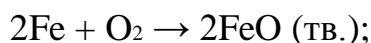
Электрохимическая коррозия – процесс взаимодействия металла с раствором электролита и влажным газом, при котором окисление

(переход ионов металла в раствор) и восстановление окислительного компонента раствора протекают:

- одновременно два процесса – окислительный и восстановительный,
- необходима граница раздела фаз,
- всегда сопровождается протеканием электрического тока между участками металла и по электролиту.

Электрохимическая коррозия протекает во влажных газах и в электролитах (вода, водные растворы кислот, основания, соли). Характерные типы: атмосферная, почвенная, контактная и при воздействии блуждающих токов.

При воздействии газа при высоких температурах образуются твердые или газообразные соединения:



При взаимодействии металлов с кислотами восстановительные свойства металлов определяются:

1. величиной стандартного восстановительного потенциала (чем меньше величина потенциала, тем активнее металл как восстановитель);
2. химической природой кислоты;
3. концентрацией кислоты.

Хлороводородная и разбавленная серная кислоты проявляют свои окислительные свойства за счет иона H, поэтому они взаимодействуют только с металлами, имеющими $E^\circ < 0$. Однако следует помнить, что на растворение металлов в кислотах влияют свойства образующихся при этом солей. В случае образования труднорастворимых солей, например, PbS, PbSO₄, образуется защитная пленка на поверхности металла и реакция взаимодействия металла с кислотой может прекратиться. Повышение температуры, как правило, приводит к увеличению скорости растворения металлов.

Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет атома серы в высшей степени окисления +6.

В зависимости от восстановительной силы металла могут образовываться различные продукты восстановления серы: H₂S, S, SO₂. Примерная схема взаимодействия такова:

H ₂ SO ₄	Металл		Продукты
	K, Na, Ca, Mg, Al, Zn - активные металлы; Fe, Co, Ni, Sn, Cu, Ag, Hg - малоактивные металлы	→	H ₂ S + соль + H ₂ O SO ₂ + соль + H ₂ O

Возможна также промежуточная ситуация с образованием элементарной серы. Образующиеся соли чаще содержат металл в высшей степени окисления (Fe⁺³, Cu⁺², Sn).

Азотная кислота проявляет свои окислительные свойства только за счет N, поэтому водород из азотной кислоты никогда не выделяется.

Природа продуктов восстановления разбавленной азотной кислоты определяется стандартным электродным потенциалом металла. Чем активнее металл, тем глубже идет восстановление азота вплоть до низшей степени окисления N^{3-} с образованием аммиака, который, в свою очередь, взаимодействует с азотной кислотой, образуя нитрат аммония. Схема взаимодействия такова:

HNO_3	Металл		Продукты
	К, Na, Ca, Mg, Al, Zn - активные металлы; Fe, Co, Ni, Sn, Cu, Ag, Hg - малоактивные металлы	→	$N^{3-}H_4, NO_3 + \text{соль} + H_2O$
			$NO + \text{соль} + H_2O$

В зависимости от концентрации кислоты и условий проведения реакций возможно также образование свободного азота N_2 и оксида азота N_2O .

Концентрированная азотная кислота является очень сильным окислителем и растворяет практически все металлы, за исключением самых благородных (Pt, Au, W, Ir и др.). Al, Fe, Cr, Ni, Co на холоде концентрированной азотной кислотой пассивируются, но при нагревании – растворяются. Как правило, в результате реакции образуется оксид азота (IV) – бурый газ NO_2 . Общая схема процесса такова:

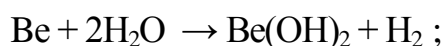


При растворении Ge, Sn, Ti в концентрированной азотной кислоте образуются не соли металлов, а продукты их гидролиза – нерастворимые кислоты: H_2GeO_3 , H_2SnO_3 , H_2TiO_2 , содержащие металл в высшей степени окисления +4.

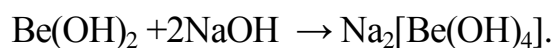
Взаимодействие металлов с растворами щелочей и солей

В растворах щелочей растворяются только те металлы, которые имеют отрицательный стандартный электродный потенциал, т.е. находятся левее водорода в ряду активности и при этом образуют амфотерные гидроксиды (Be, Al, Zn, Sn, Pb). Процесс растворения такого металла в щелочи состоит из двух стадий:

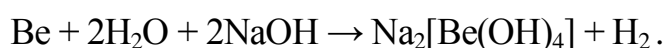
1. Лишенный оксидной пленки металл взаимодействует с водой:



2. Образующийся амфотерный гидроксид взаимодействует со щелочью:



Суммарный процесс выглядит следующим образом:

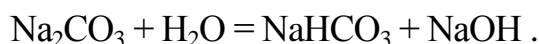


В растворах солей варианты поведения металлов могут быть различными:

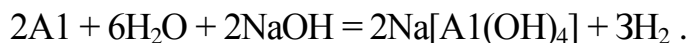
1. Металл с меньшим стандартным электродным потенциалом будет вытеснять, т.е. восстанавливать металл с большим стандартным потенциалом из его соли;
2. Многие соли в водных растворах сильно гидролизуются, что приводит к аналогичным реакциям активных металлов с кислотами или щелочами, являющимися продуктами гидролиза соли.

Например, при нагревании алюминия с раствором карбоната натрия наблюдается выделение водорода. Алюминий не может восстановить натрий, так как $\Delta E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^\circ) = -1,7 \text{ В} > \Delta E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}^\circ) = -2,71 \text{ В}$.

Карбонат натрия гидролизует по аниону, подщелачивая раствор:



Алюминий взаимодействует с водным раствором щелочи с выделением водорода:

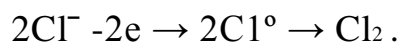
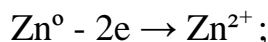


Суммарный процесс можно записать следующей реакцией:

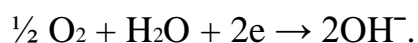
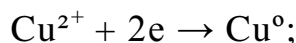


Окисление металлов в электролитах сопровождается появлением разности потенциалов на границе раздела металл - раствор, так как в раствор переходят положительно заряженные ионы металла, а отрицательно заряженные электроны остаются на металле, сообщая ему соответствующий заряд. Поэтому при электрохимической коррозии на поверхности раздела всегда существует двойной электрический слой.

Процессы, связанные с повышением валентности реагирующих веществ (образование катионов металла или его комплексных соединений, выделение кислорода, хлора и других газов из раствора), называются окислительными, или анодными. Например:



Процессы, связанные с понижением валентности реагирующих веществ (осаждение катионов из раствора, восстановление кислорода), называются восстановительными, или катодными:



Электроды, на которых протекают главным образом анодные процессы, называются анодами.

Электроды, на которых протекают главным образом катодные процессы, называются катодами.

Классификация коррозионных разрушений по внешнему виду и методы их оценки

В зависимости от характера агрессивной среды и особенностей воздействия ее на металлы, разрушение может быть равномерным или неравномерным.

Равномерная коррозия распространяется вглубь одинаково по всей поверхности и оценивается либо по потере в весе (или привесу) в граммах с квадратного метра поверхности металла за час ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$), либо по глубине коррозии в миллиметрах в год (мм/год).

Неравномерная коррозия бывает нескольких видов:

1. Местная коррозия пятнами, язвами или точками (питтинговая). Примером коррозии пятнами и точками является коррозия металлов в воде и некоторых водных растворах. Коррозия язвами наблюдается при действии различных конденсированных паров в паровых котлах, вулканизационных камерах, дефлегматорах и т. п. и является результатом образования на поверхности слоя электролита разной толщины и состава.
2. Местная коррозия оценивается по числу и размерам мест поражения на единице поверхности металла, а также по весовым потерям.
3. Интеркристаллитная коррозия происходит преимущественно по границам зерен сплавов, если эти границы значительно отличаются по химическому составу от основной массы зерна. Такое разрушение характерно для многих марок нержавеющей хромоникелевой стали и других сплавов.
4. Этот вид разрушения оценивается по изменению звука при ударе (появляется глухой тон), по потере пластичности, по снижению электропроводности металла.
5. Избирательная коррозия наблюдается в тех случаях, когда при действии реагента на сплав окислению подвергается преимущественно одна структурная составляющая или один компонент. Например, при коррозии латуни происходит преимущественное окисление цинка (обесцинкование), причем поверхность обогащается медью. Изделия, подвергшиеся такому разрушению, почти полностью теряют свои механические свойства.
6. Подповерхностная коррозия наблюдается в тех случаях, когда имеющаяся на изделии пленка не является сплошной и окисление металла происходит через поры под пленкой, что сопровождается обычно образованием пузырей на поверхности. Разрушение оценивается по внешнему виду.
7. Коррозионные трещины появляются при одновременном действии

напряжений и агрессивной среды. В зависимости от характера приложенных напряжений различают трещины коррозионной усталости (при действии знакопеременной нагрузки) и коррозионное растрескивание (при действии статических растягивающих напряжений).

На рис.1 показаны схемы отдельных видов коррозионного разрушения.

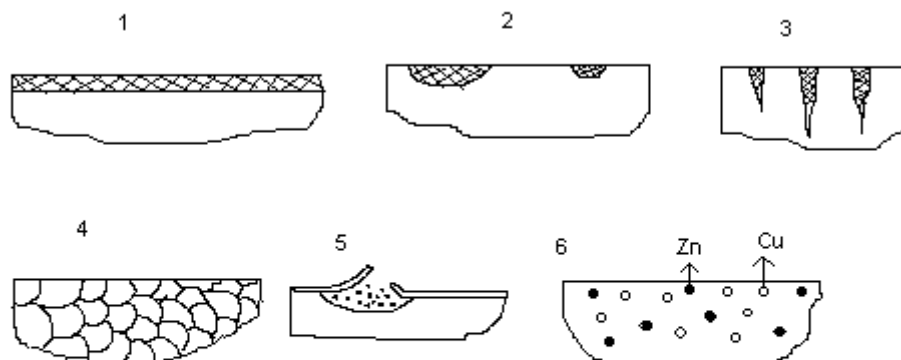


Рис.1. Виды коррозионного разрушения:

- 1 – равномерная коррозия; 2 – коррозия пятнами; 3 – точечная коррозия;
- 4 – интеркристаллитная коррозия; 5 – подповерхностная коррозия;
- 6 – избирательная коррозия латуни

Оценка химической стойкости металлов производится по десятибалльной шкале (табл. 1).

Таблица 1. Шкала коррозионной стойкости металлов
(ГОСТ 5272-90)

Группа стойкости	Стойкость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	0
Весьма стойкие	0,001-0,005	1
	0,005-0,01	2
Стойкие	0,01-0,05	3
	0,05-0,1	4
Пониженностойкие	0,1-0,5	5
	0,5-1,0	6
Малостойкие	1,0-5,0	7
Нестойкие	5,0-10,0	8
	Выше 10,0	9

Глубинный показатель (П) рассчитывается по формуле:

$$П = \frac{К}{\gamma} \cdot 8,76,$$

где П – скорость коррозии, мм/год; К – скорость коррозии, г/м²·ч;
γ – удельный вес.

Методы коррозионных испытаний

Оценка глубины коррозионного разрушения производится качественными и количественными методами.

Качественные методы оценки:

- визуальный осмотр,
- индикаторный метод,
- микроскопические исследования.

В табл. 2 приведены некоторые индикаторы.

Таблица 2. Характеристика некоторых индикаторов

Индикатор	Цвет индикатора в кислой среде	Цвет индикатора в щелочной среде	Интервал перехода окраски индикатора рН
Метиловый фиолетовый	желтый	фиолетовый	0,5-3,0
Тимоловый синий	красный	желтый	1,2-2,8
Тропеолин	«»	«»	1,3-3,0
Метиловый желтый	розовый	«»	2,9-4,0
Метиловый оранжевый	«»	«»	3,1-4,4
Смешанный индикатор	«»	зелено-голубой	4,4-5,9
Метиловый красный	красный	желтый	4,4-6,3
Лакмус	«»	синий	5,0-8,0
Бромтимоловый синий	желтый	«»	6,0-7,6
Нитрозиновый желтый	«»	«»	6,4-6,8
Тимоловый синий	«»	«»	8,0-9,6
Фенолфталеин	бесцветный	красный	8,0-9,8
Тимолфталеин	«»	синий	9,3-10,5
Ализариновый желтый	желтый	сиреневый	10,0-12,0
Индигокармин	голубой	желтый	12,0-14,0

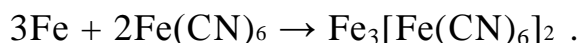
Количественные методы оценки коррозионного разрушения:

1. Весовой метод – изменение веса образцов;
2. Объемный метод – определение объема выделившихся газообразных продуктов или объема газа, поглощенного в процессе коррозии;
3. Электрометрический – определение силы коррозионного тока;
4. Аналитический – химический анализ раствора;
5. Определение глубины неравномерного разъедания;
6. Определение изменения механических свойств вследствие коррозии: пластичности (при растяжении и загибе), предела усталости, предела прочности;
7. Определение физических свойств (электросопротивления, отражательной способности и т. д.) до и после коррозии;
8. Определение структуры и состава продуктов окисления, определение толщины окалины и т. д.

Для обнаружения коррозии на различных участках изделия используют цветные индикаторы – вещества, различно окрашивающие раствор вблизи анодных и катодных участков.

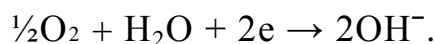
Коррозию железных сплавов в нейтральных водных растворах можно наблюдать при введении в электролит красной кровяной соли $K_3Fe(CN)_6$ и фенолфталеина. Если на железном изделии или образце в силу каких-то причин протекает неравномерная коррозия, то катодные и анодные участки будут разделены, и в этих местах появится различное окрашивание. Так, например, если согнуть железную или стальную пластинку и опустить ее в воду, то анодный процесс сосредоточится по месту изгиба, вокруг которого вода начнет обогащаться ионами

двухвалентного железа. После добавления в воду красной кровяной соли раствор вблизи места изгиба и металл окрашиваются в синий цвет, что и указывает на присутствие ионов двухвалентного железа:

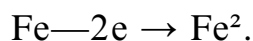


При неравномерной концентрации кислорода в водном растворе также создаются анодные или катодные участки, что приводит к неравномерному разрушению металла и может быть обнаружено также с помощью цветных индикаторов. В качестве примера можно привести коррозию стальной пластинки под каплей, где вследствие неодинаковой толщины по сечению капли создается неравномерная растворимость и соответственно неравномерная концентрация кислорода на различных участках.

На краях капли, где наблюдается повышенная концентрация кислорода, развивается преимущественно катодная реакция:



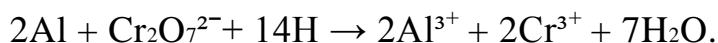
В середине капли развивается анодная реакция:



Это наглядно проявляется, если в каплю (через 20—30 мин, после ее нанесения на пластинку) осторожно ввести пипеткой маленькую капельку фенолфталеина. При этом ободок капли воды сразу же окрасится в малиновый цвет, что указывает на повышенную концентрацию ионов OH^- . Если добавить еще красной кровяной соли, то середина капли окрасится в синий цвет, что указывает на присутствие ионов Fe^{2+} .

Описанный метод применяется также при проверке сплошности искусственных покрытий пассивирующих пленок, полученных тем или иным способом. Для этого поверхность изделия смачивают раствором, содержащим цветной индикатор или покрывают смоченной в этом растворе фильтровальной бумагой и наблюдают за появлением окрашенных точек. Для железных сплавов в состав раствора всегда вводят красную кровяную соль с небольшими добавками соляной кислоты или хлористого натрия (Cl^-). Если покрытие имеет поры, то через 3 - 5 минут появляются синие точки.

Для проверки сплошности пассивирующей пленки на алюминии в состав раствора вводят бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) с соляной кислотой. Если пленка пористая, то через 2 - 4 минуты цвет раствора меняется от желтого до зеленого. Это указывает на протекание реакции окисления алюминия и восстановления хрома до трехвалентного иона:



Сплошность толстой оксидной пленки на таких металлах, как магний и алюминий, можно проверить с помощью солей ртути или самой ртути. В тех местах, где пленка повреждена или пориста, начинается бурное окисление металла в воздухе с образованием поросли окислов. Окисление металла сосредоточивается в тех местах, где ртуть контактирует с металлом, и на поверхности образуется амальгама. Атомы металла, растворяясь в амальгаме, оказываются незащищенными от внешней среды и легко вступают во взаимодействие с ней. На место ушедших из раствора поступают новые атомы из кристаллической решетки металла. Таким образом, окисление продолжается до тех пор, пока ртуть не исчезает в результате растворения в металле или испарения. Схема окисления металла под амальгамой показана на рис. 2.

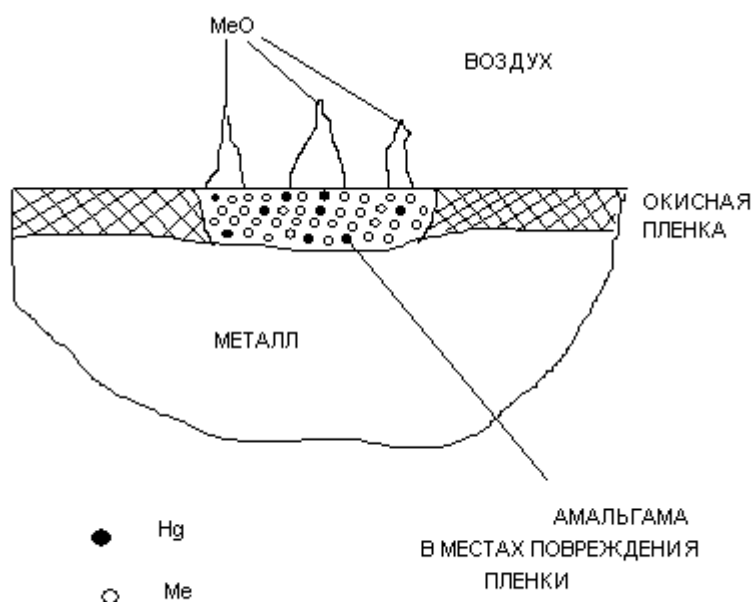


Рис.2. Схема окисления металла под амальгамой

Коррозия металлов под амальгамой носит неравномерный точечный характер.

При испытании металлов на интеркристаллитную коррозию наиболее простым методом является определение звука при ударе; металл, подверженный интеркристаллитной коррозии, теряет при этом характерный для него металлический звук. Это можно наблюдать на латуни при действия на нее растворов ртутных солей. Латунная пластинка, выдержанная в таком растворе в течение 20-30 минут при ударе теряет металлический звук, становится хрупкой, при изгибе ломается или дает трещины.

Чувствительность к интеркристаллитной коррозии нержавеющей сталей определяется кипячением в стандартном растворе следующего состава: 11 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 55мл H_2SO_4 (удельный вес – 1,84) на 1л воды.

Техника безопасности при выполнении лабораторных работ

При выполнении лабораторных работ используют растворы кислот и щелочей, которые могут вызвать поражение кожного покрова и порчу одежды. Поэтому при работе в лаборатории следует выполнять следующие правила:

1. Не работать без халата, не класть личные вещи на лабораторный стол, а убирать их в специально отведенные места;
2. Не курить и не принимать пищу во время работы, не пробовать на вкус сухие реактивы и их растворы;
3. Легко воспламеняющиеся жидкости, органические растворители (ацетон) следует беречь от открытого огня; при обезжиривании образцов пользоваться небольшими количествами этих веществ и немедленно закрывать склянку пробкой;
4. При переливании рабочих растворов из сосуда в сосуд пользоваться воронками. Воронки, мензурки, мерные цилиндры после проведения опыта споласкивать под водопроводным краном;
5. Раствор, разлитый на стол или пол, немедленно удалять сухой тряпкой, а затем тряпкой, обильно смоченной водой;
6. При попадании на руки растворов кислот или щелочей нужно тщательно промыть руки водой с мылом, а при необходимости эти участки кожи обработать слабым раствором соды, если попала кислота, или слабым раствором уксусной кислоты, если попала щелочь;
7. Во избежание поражений кожи нельзя брать руками непромытые образцы. Для извлечения из растворов упавших образцов необходимо пользоваться специальными щипцами;
8. Запрещается включать электрические рубильники (220 В) мокрыми руками;
9. Обо всех несчастных случаях следует немедленно сообщать дежурному преподавателю;
10. После окончания лабораторной работы рабочее место должно быть приведено в первоначальный порядок.

Лабораторная работа №1

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель работы

Цель работы - изучение различных аспектов электрохимической коррозии металлов (роль защитных пленок и их устойчивость в различных средах,

образование разнообразных видов гальванических пар и их влияние на скорость процесса) с привлечением качественных методов исследования.

Теория вопроса

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса электрохимической коррозии металла, как и химической коррозии металлов, определяется знаком изменения свободной энергии процесса. Возможно самопроизвольное протекание только тех коррозионных процессов, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, т. е.

$$\Delta G < 0.$$

Термодинамически возможен процесс электрохимической коррозии, для которого соблюдается условие:

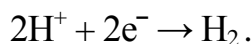
$$\Delta G = - n E_{кэ} F < 0,$$

где ΔG - изменение энергии Гиббса данного коррозионного процесса; n - число молей эквивалентов вещества; $E_{кэ}$ - ЭДС элемента, в котором обратимо осуществляется данный коррозионный процесс; F - число Фарадея.

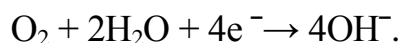
Таким образом, возможность протекания процесса электрохимической коррозии металла определяется соотношением обратимого потенциала металла и обратимого потенциала катодного процесса в данных условиях.

Если $\varphi_a < \varphi_k$ - возможно самопроизвольное протекание коррозионного процесса, т. е. для электрохимического растворения металла необходимо присутствие в электролите окислителя - деполяризатора, обратимый окислительно-восстановительный потенциал которого в данных условиях положительнее обратимого потенциала металлов. В этом случае $E_{кэ} > 0$, а $\Delta G < 0$.

Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода (коррозией с водородной деполяризацией) и протекает на катоде по реакции:



Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией) и протекает на катоде по реакции



Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением давления водорода и рН. Зависимость потенциала водородного электрода от рН раствора приведена на рис 3.

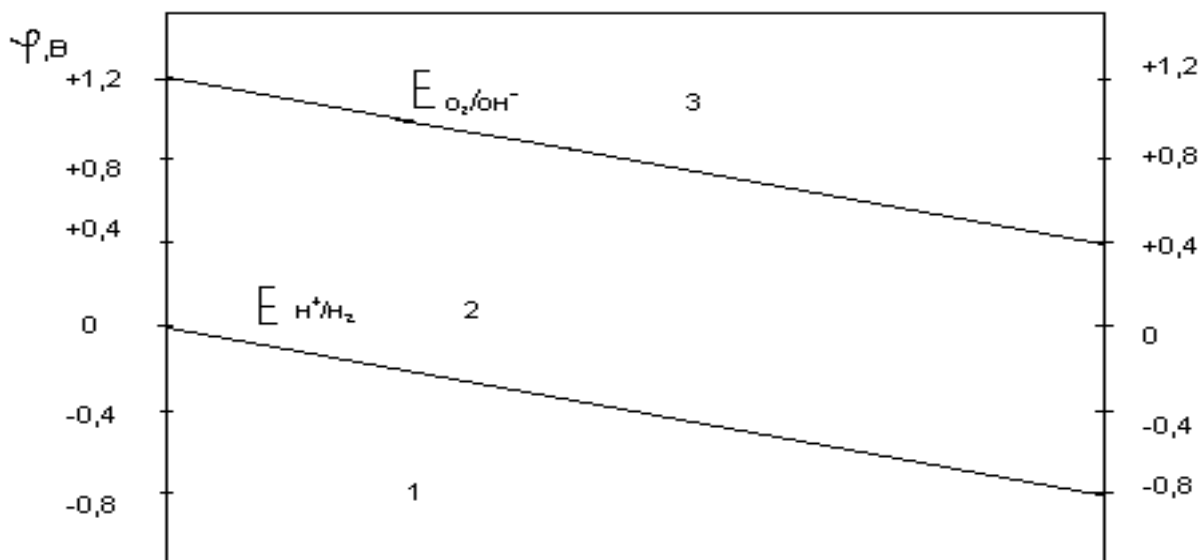


Рис. 3. Зависимости потенциалов водородного и кислородного электродов от pH среды

Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением pH (см. рис.3).

Если потенциал металла (см. приложение, табл. П.1) положительнее потенциала кислородного электрода (см. рис. 3, область 3), то коррозия металла невозможна. Потенциал золота, например, в отсутствие лигандов во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода (см. рис. 3, область 2), то коррозия возможна с поглощением кислорода и не возможна с выделением водорода. Потенциалы многих металлов лежат в области 2. Наконец, если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода (см. рис. 3, область 1). К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, цинк и др.

Анализируя характер зависимостей на рис. 3, можно отметить, что во всем диапазоне значений pH равновесный потенциал кислородного электрода положительнее равновесного потенциала водородного электрода на 1,23 В. Может сложиться впечатление, что при любых pH коррозия должна протекать с кислородной деполяризацией. Действительно, коррозия с водородной деполяризацией термодинамически менее вероятна. Однако реализация термодинамической возможности определяется кинетическими факторами, которые влияют на поляризуемость электрода или на перенапряжение электродных реакций.

Методы оценки коррозии

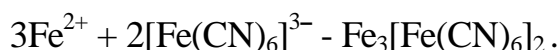
Существуют качественные и количественные методы оценки коррозионного процесса. Методы качественной оценки играют весьма существенную, хотя и вспомогательную роль, позволяя получить представление о характере и интенсивности процесса.

Качественная оценка. Сущность этих методов сводится к визуальному, а иногда к звуковому, контролю:

- состояния поверхности детали (определение степени равномерности коррозии, характера продуктов коррозии и прочности сцепления их с металлом и др.);
- состояния раствора, в который погружен испытуемый образец (появление продуктов коррозии в виде осадка, мути и др.);
- изменения цвета индикаторных растворов;
- характера изменения металлического звука, издаваемого образцом.

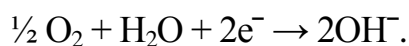
Для обнаружения коррозии на различных участках изделия используют цветные индикаторы - вещества, различно окрашивающие раствор вблизи анодных и катодных участков.

Коррозию железных сплавов в нейтральных водных растворах можно наблюдать при введении в электролит красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ и фенолфталеина. Если на железном изделии или образце в силу каких-то причин протекает неравномерная коррозия, то катодные и анодные участки будут разделены, и в этих местах появится различное окрашивание. Так, например, если согнуть железную или стальную пластинку и опустить ее в воду, то анодный процесс сосредоточится по месту изгиба, вокруг которого вода начнет обогащаться ионами двухвалентного железа. После добавления в воду красной кровяной соли раствор вблизи места изгиба и металл окрашиваются в синий цвет, что и указывает на присутствие ионов двухвалентного железа

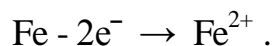


При неравномерной концентрации кислорода в водном растворе также создаются анодные или катодные участки, что приводит к неравномерному разрушению металла и может быть обнаружено также с помощью цветных индикаторов. В качестве примера можно привести коррозию стальной пластинки под каплей, где вследствие неодинаковой толщины по сечению капли создается неравномерная растворимость и соответственно неравномерная концентрация кислорода на различных участках.

На краях капли, где наблюдается повышенная концентрация кислорода, развивается преимущественно катодная реакция :



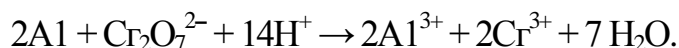
В середине капли развивается анодная реакция :



Это наглядно проявляется, если в каплю (через 20-30 мин после ее нанесения на пластинку) осторожно ввести пипеткой маленькую капельку фенолфталеина; при этом ободок капли воды сразу же окрасится в малиновый цвет, что указывает на повышенную концентрацию ионов OH^- . Если добавить еще красной кровяной соли, то середина капли окрасится в синий цвет, что указывает на присутствие ионов Fe .

Описанный метод применяется также при проверке сплошности искусственных покрытий пассивирующих пленок, полученных тем или иным способом. Для этого поверхность изделия смачивают раствором, содержащим цветной индикатор, или покрывают смоченной в этом растворе фильтровальной бумагой и наблюдают за появлением окрашенных точек. Для железных сплавов в состав раствора всегда вводят красную кровяную соль с небольшими добавками соляной кислоты или хлористого натрия (Cl). Если покрытие имеет поры, то через 3-5 минут появляются синие точки.

Для проверки сплошности пассивирующей пленки на алюминии в состав раствора вводят бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с соляной кислотой. Если пленка пористая, то через 2-4 минуты цвет раствора меняется от желтого до зеленого. Это указывает на протекание реакции окисления алюминия и восстановления хрома до трехвалентного иона:



Сплошность толстой оксидной пленки на таких металлах, как магний и алюминий, можно проверить с помощью солей ртути или самой ртути. В тех местах, где пленка повреждена или пориста, начинается бурное окисление металла в воздухе с образованием поросли окислов. Окисление металла сосредоточивается в тех местах, где ртуть контактирует с металлом, и на поверхности образуется амальгама. Атомы металла, растворяясь в амальгаме, оказываются незащищенными от внешней среды и легко вступают во взаимодействие с ней. На место ушедших из раствора поступают новые атомы из кристаллической решетки металла. Таким образом, окисление продолжается до тех пор, пока ртуть не исчезает в результате растворения в металле или испарения. Коррозия металлов под амальгамой носит неравномерный точечный характер.

Проведение работы

Работа состоит из ряда взаимно дополняющих друг друга опытов, в которых проявляются различные аспекты электрохимической коррозии, рассмотренные в теоретическом разделе.

- влияние доступа деполяризатора на место локализации катодных и анодных участков;
- определение роли защитных пленок металлов и их устойчивости в различных средах.

Опыт 1. Коррозия как результат различного доступа кислорода

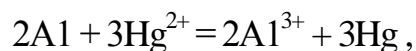
Хорошо очистить стальную пластинку наждаком, промыть ее и вытереть фильтровальной бумагой. На поверхность пластинки нанести большую каплю специально приготовленного реактива. Реактив состоит из 3% -го раствора хлорида натрия, нескольких капель гексацианоферрата(III) калия и фенолфталеина. В продолжении 30 - 40 минут наблюдать появление окрашивания капли. Чем оно вызвано? Составить схему коррозионного процесса, написать уравнения реакций.

Опыт 2. «Устойчивость» защитной пленки Al в щелочных растворах

Положить в пробирку кусочек алюминиевой стружки, залить ее водой и взболтать. Убедиться в том, что реакция не происходит. Добавить в пробирку 4-5 капель раствора едкого натрия (NaOH) и прогреть раствор над спиртовкой, доведя его до кипения. После этого жидкость слить, алюминиевую стружку несколько раз промыть водой для удаления щелочи и оставить ее постоять с водой. Выделение какого газа наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 3. Разрушение защитной пленки Al солями ртути

Алюминий способен проявлять высокую химическую активность, если с его поверхности снять защитную оксидную пленку. Чтобы удалить оксидную пленку, опустить алюминиевую пластинку в раствор щелочи, промыть водой и осушить фильтровальной бумагой. Затем поместить на 1 минуту в раствор соли ртути (II) и вновь промыть пластинку водой. При этом идет реакция



и на поверхности алюминия образуется амальгама — его раствор в металлической ртути. На амальгамированном алюминии оксидная пленка не удерживается и поверхность металла на воздухе быстро покрывается хлопьями. Снять хлопья фильтровальной бумагой и поместить пластинку в пробирку с водой. Написать уравнения соответствующих реакций. Ускоряющее влияние на коррозию алюминия оказывает также возникающая гальванопара Al - Hg. Написать схему ее действия.

Опыт 4. Сравнение эффективности разрушения защитной пленки различными анионами

Опустить в каждую из двух конических пробирок с растворами солей хлорида и сульфата меди (II) по одной небольшой алюминиевой пластинке. Наблюдать протекающие в пробирках процессы. Замерить pH исходных растворов. Если есть разница в протекании процессов, объяснить её. Какой газ выделяется? Каким образом он получается? Написать уравнения реакций и схему происходящих процессов.

Опыт 5. Удаление защитной пленки с магния

Внести в каждую из двух конических пробирок по 1,5-2 мл дистиллированной воды и по несколько крупинок магния. Содержимое одной из них нагреть на водяной бане до кипения и кипятить в течение 2 мин. При этом не наблюдается растворения магния вследствие того, что он

покрыт защитной пленкой гидроксида. Во вторую пробирку добавить 6 капель насыщенного раствора хлорида аммония и наблюдать быстро протекающие процессы. Какой газ выделяется? Каким образом он получается? Написать уравнения реакций и схему происходящих процессов.

Обработка опытных данных

1. Рассчитывают начальную ЭДС коррозионного элемента, равновесные анодные и катодные потенциалы, принимая концентрацию ионов металлов в растворах (например, $[Al^3]$ и др.) равной 10^{-6} моль/л и учитывая, что кислотный показатель среды $pH = 7$ (в тех опытах, в которых он не измерялся).

Расчеты равновесных потенциалов металлов проводят по формуле

$$\varphi_{M^+/M} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,3 \lg[M^+].$$

Расчет равновесного потенциала водородного электрода проводят по формуле

$$\varphi_H = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,3 \lg \frac{a_H}{p_{H_2}},$$

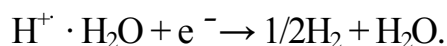
где φ_H – равновесный потенциал водородного электрода, В;

φ_0 - стандартный потенциал нормального водородного электрода (при $a = 1$ и $p = 1$), В;

a_H - активность ионов водорода в растворе, моль/л;

p_{H_2} - парциальное давление водорода над раствором, атм;

n - число электронов, участвующих в реакции восстановления ионов водорода.



При $25^\circ C$ и парциальном давлении водорода в атмосфере воздуха ($p_H = 5 \cdot 10^{-8}$ атм) равновесный потенциал водородного электрода

$$\varphi = 0,215 - 0,059 pH,$$

где $pH = -\lg a_{H^+}$ - кислотный показатель среды.

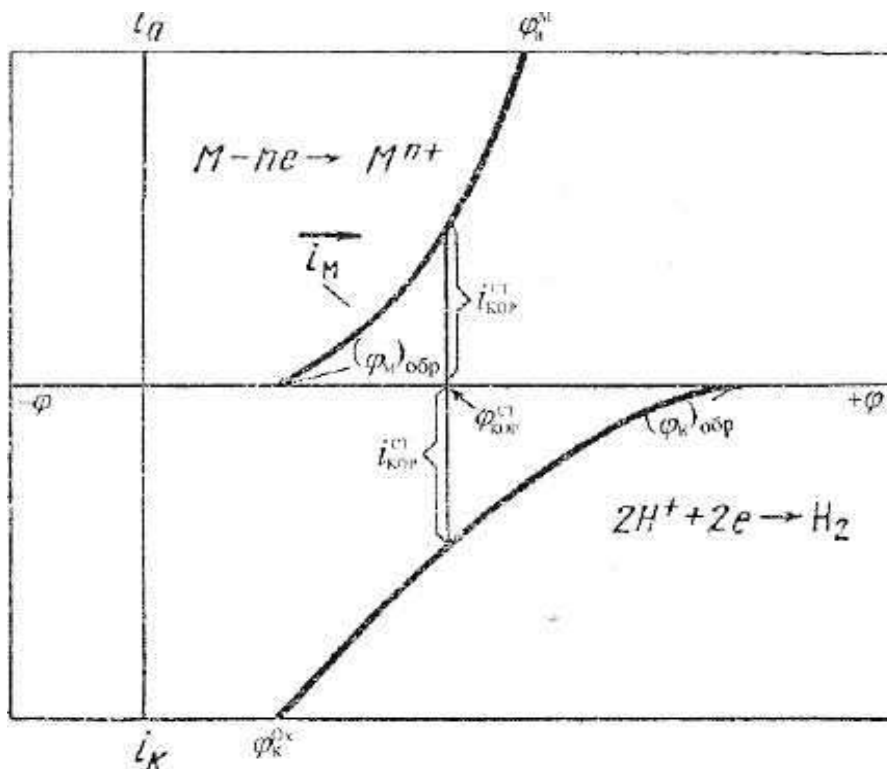


Рис.4. Упрощенный вид поляризационной диаграммы

2. Строят полную коррозионную поляризационную диаграмму изученной системы в координатах ток (i) - потенциал (φ) типа представленной на рис.4.

При этом:

- а) используют расчетные значения равновесных потенциалов железа, меди и других металлов, водорода и кислорода в качестве исходных точек для построения соответствующих анодных и катодных кривых;
- б) при построении катодных кривых для всех металлов учитывают перенапряжение водорода (определяющее наклон катодных кривых, см. табл. П.2), полагая, например, что оно на меди в полтора раза выше, чем на железе, т.е.

$$\eta_{Cu} = 1,5 \eta_{Fe}.$$

3. Подробно описывают протекание опыта. Оценивая газовыделение, можно применять условные показатели: "отсутствует", "очень слабое", "слабое", "среднее", "сильное", "очень сильное".

Таблица 3. Перенапряжения водорода (η_H) и ионизация кислорода (η_O) на различных металлах

Металл	η_H , В	η_O , В
Платина	0,02	0,71
Железо	0,35	1,08
Никель	0,25-0,37	1,09
Медь	0,48	1,05
Серебро	0,57	0,97
Алюминий	0,58	-
Цинк	0,72	1,75
Олово	0,7-0,86	1,22
Свинец	1,16	1,45

Лабораторная работа №2

КОНТАКТНАЯ КОРРОЗИЯ И КАТОДНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Цель работы

Цель работы - изучение явления контактной коррозии металлов, ознакомление с методом катодной электрохимической защиты с помощью протектора.

Теория вопроса

Контактная коррозия

Контактной коррозией называется электрохимическая коррозия металлов, имеющих разные электродные (коррозионные) потенциалы и находящихся в растворе электролита в контакте друг с другом.

Металл, погруженный в раствор электролита, в котором он термодинамически неустойчив (т.е. если в растворе имеется окислитель, равновесный потенциал которого положительнее равновесного потенциала металла в данных условиях), подвергается электрохимической коррозии. При этом на поверхности металла протекают анодная реакция растворения металла и катодная реакция восстановления окислителя. Корродирующая поверхность приобретает некоторый компромиссный электродный потенциал (потенциал коррозии), при котором скорость растворения металла (анодный ток) равна скорости восстановления окислителя (катодный ток).

При замыкании в растворе электролита двух металлов, имеющих в данных условиях разные потенциалы коррозии, образуется гальванический макроэлемент.

Для правильного понимания процессов, протекающих в таком макроэлементе, целесообразно провести анализ его работы с помощью поляризационной диаграммы (рис. 5). Пусть металлы "1" и "2", имеющие в данных условиях равновесные потенциалы φ_1 и φ_2 , погружены в раствор, в котором присутствует окислитель с равновесным потенциалом $\varphi_{ок}$

Если электрического контакта между металлами нет, то точки (1 и 2) пересечения анодных (линии A1 и A2) и катодных (линии K1 и K2) поляризационных кривых для каждого из металлов отвечают условию стационарности коррозионного потенциала ($i_A = i_K$) и потому определяют величины исходных скоростей коррозии ($i_{кор1}$, $i_{кор2}$) и потенциалов коррозии металлов ($\varphi_{кор1}$, $\varphi_{кор2}$).

Если металлы "1" и "2" замкнуть накоротко, т.е. привести в контакт (электрически соединить), то в случае когда омическое сопротивление раствора пренебрежимо мало, контактирующие металлы должны приобрести некоторый одинаковый компромиссный потенциал φ_{Σ} . Величина этого потенциала может быть найдена графически из условия стационарности электродного потенциала - сумма всех анодных токов должна быть равна сумме всех катодных токов.

Для этого необходимо провести графическое суммирование парциальных анодных (линии A1 и A2) и катодных (линии K1 и K2) поляризационных кривых. Точка пересечения (Σ) суммарной анодной поляризационной кривой (A_{Σ}) и суммарной катодной поляризационной кривой (K_{Σ}) отвечает равенству:

$$\Sigma i_A = \Sigma i_K.$$

Абсцисса кривой является искомым компромиссным потенциалом φ_{Σ} .

Установившийся в короткозамкнутой двухэлектродной системе компромиссный потенциал φ_{Σ} имеет значение, промежуточное между первоначальными потенциалами коррозии металлов $\varphi_{кор1}$, $\varphi_{кор2}$.

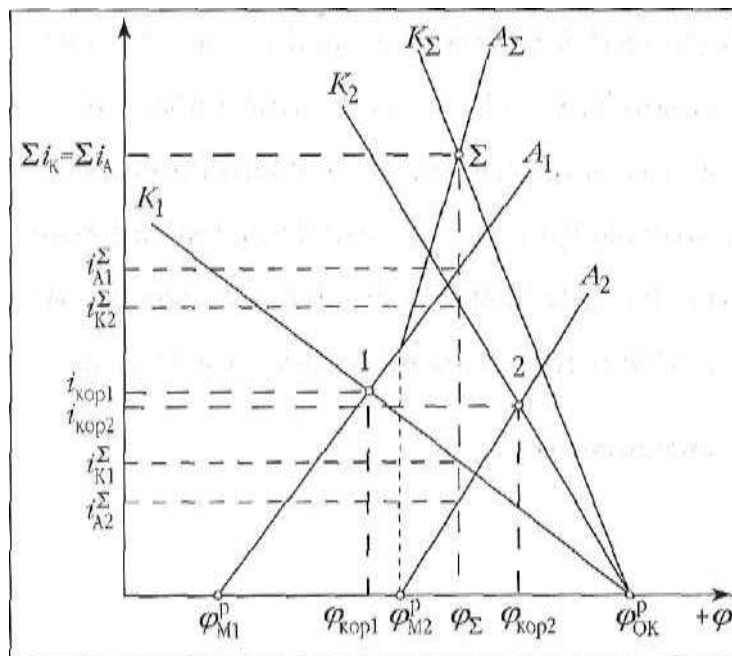


Рис. 5. Поляризационная диаграмма короткозамкнутой двухэлектродной системы (гальванической макропары)

Таким образом, в результате контакта происходит смещение потенциала коррозии более электроотрицательного металла "1" (анодного металла) в положительную сторону - анодная поляризация и смещение потенциала коррозии более электроположительного металла "2" (катодного металла) в отрицательную сторону - катодная поляризация. Это приводит к соответствующему изменению скоростей анодных и катодных электродных процессов на контактирующих металлах. Действительно, при новом общем потенциале φ_{Σ} металл "1" будет растворяться (корродировать) со скоростью $i_{кор}$ большей, чем скорость его коррозии до контакта. Металл "2", наоборот, при контакте растворяется со скоростью $i_{кор1}$ меньшей, чем скорость его коррозии до контакта. Таким образом, растворение анодного металла увеличивается, а катодного - уменьшается.

Если общий потенциал макропары φ_{Σ} будет меньше равновесного потенциала катодного металла, то растворение (коррозия) этого металла "2" прекратится вовсе.

При установившемся потенциале макропары φ_{Σ} на изначально более электроотрицательном металле "1" скорость анодного процесса существенно больше скорости катодного процесса, а на изначально более электроположительном металле "2" скорость катодного процесса значительно больше скорости анодного процесса.

Разница в скоростях катодного и анодного процессов для каждого металла создает внешний ток, который данный металл направляет другому (или принимает от него), и представляет собой по существу поток электронов от анодного металла к катодному.

Для двухэлектродной системы внешние токи каждого из металлов равны по абсолютной величине и противоположны по направлению. В нашем случае внешний ток металла "1" будет анодным, а металла "2" - катодным. Таким образом, в гальванической макропаре металл "1" работает анодом, а металл "2" - катодом. За счет внешнего тока и осуществляется соответствующая поляризация электродов.

Таким образом, коррозия металла в растворе электролита может быть замедлена с помощью контакта с более электроотрицательным металлом (анодный контакт) или ускорена вследствие контакта с более электроположительным металлом (катодный контакт). Сказанное справедливо для случаев коррозии металлов в активном состоянии. Если возможна пассивация основного металла, то катодный контакт может способствовать наступлению пассивного состояния основного металла и уменьшению его скорости коррозии. С другой стороны, для пассивного металла анодный контакт опасен, так как может привести к переходу из пассивного состояния в активное и увеличению скорости коррозии.

Контактная коррозия является распространенной причиной ускоренного разрушения конструкций, смонтированных из разнородных металлов.

Эффективность ускоряющего действия катодного контакта на коррозию основного металла в условиях активного растворения зависит от величины равновесного электродного потенциала катодного металла в данных условиях и затрудненности (перенапряжения) анодного и катодного процессов на катодном металле, а также от соотношения поверхностей катодного и основного (анодного) металлов. Контактная коррозия тем интенсивней, чем положительнее равновесный потенциал катодного металла, чем выше перенапряжение его анодного растворения и чем меньше перенапряжение восстановления окислителя на его поверхности, а также чем больше отношение поверхностей катодного и основного металлов.

Катодная электрохимическая защита

На изменении скорости растворения металла при его катодной поляризации (смещение потенциала в отрицательную сторону) основана электрохимическая катодная защита металлов от коррозии. Осуществить катодную защиту можно двумя способами.

Один из них заключается в присоединении к защищаемому металлическому изделию какого-либо другого металла, имеющего в данной агрессивной среде потенциал более отрицательный, чем потенциал защищаемого металла. Присоединяемый металл работает анодом в гальванической паре с защищаемым металлом и ускоренно растворяется. Этот способ называется "протекторной защитой", а присоединяемый электрод - протектором. Материалом для протекторов в случае защиты конструкций из нелегированной стали часто служит цинк или сплавы на основе алюминия и магния. В процессе защиты протекторы постепенно растворяются, поэтому их периодически заменяют новыми.

Второй способ электрохимической катодной защиты состоит в катодной поляризации защищаемого изделия от постороннего (внешнего) источника постоянного тока (выпрямителя, аккумуляторной батареи и т.п.) - так называемая "катодная защита внешним током" или "электрозащита". При этом защищаемый металл подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника, а к положительному полюсу присоединяют погруженный в агрессивную среду вспомогательный электрод из электропроводящего материала. В качестве материалов вспомогательных электродов применяются такие, которые или совсем не растворяются при анодной поляризации в данных условиях (графит), или растворяются с очень малыми скоростями из-за

образования защитных слоев (Pb). На вспомогательных нерастворимых электродах в водных растворах протекает анодная реакция выделения из воды газообразного кислорода.

Эффективность катодной электрохимической защиты принято характеризовать двумя показателями: защитным эффектом

$$Z = (K_0 - K_1)/K_0 \cdot 100.$$

и коэффициентом защитного действия:

$$k_3 = (\Delta m_0 - \Delta m_1) / i_3,$$

где Z - защитный эффект, %;

K_0 - массовый показатель коррозии металла без защиты, (г/м²·ч);

K_1 - массовый показатель коррозии металла при применении катодной защиты, (г/м²·час);

k_3 - коэффициент защитного действия, г/А;

Δm_0 - массовые потери металла без катодной защиты, г/м²;

Δm_1 - массовые потери металла при катодной защите, г/м²;

i_3 - плотность защитного катодного тока, А/м².

Катодной электрохимической защитой можно достичь полного прекращения коррозии металла. Это происходит, если при присоединении протектора к металлу или пропускании через него постоянного тока от внешнего источника электродный потенциал металла достигнет значения его обратимого (равновесного) потенциала (в случае сплава - равновесного потенциала наиболее электроотрицательной анодной составляющей сплава). Для стали таким потенциалом является равновесный потенциал железа в данных условиях.

Электрохимическая защита применяется в случае коррозии металлов, находящихся в хорошо проводящих средах - растворах электролитов, поскольку чем выше электропроводность среды, тем значительно смещается потенциал металла в отрицательную сторону при его катодной поляризации.

В случае протекторной защиты радиус действия протектора, т.е. протяженность металлической конструкции, на которую распространяется защитное действие присоединенного протектора, при прочих равных условиях тем больше, чем выше электропроводность среды. Например, в морской воде он достигает нескольких метров, а в водопроводной воде ограничен несколькими сантиметрами.

При катодной защите внешним током выбор оптимальной плотности катодного тока производится из необходимости достижения высокого защитного эффекта при достаточно хорошем коэффициенте защитного действия k_3 , т.е. значительного уменьшения коррозионных потерь на каждую единицу плотности защитного катодного тока.

Если при электрозащите плотность защитного тока может регулироваться в широких пределах, то при защите с помощью протектора степень защиты зависит от его электрохимических характеристик: начального электродного потенциала, анодной поляризуемости (степени изменения потенциала при протекании внешнего тока), величины поверхности.

Катодная электрохимическая защита - эффективный и экономически выгодный метод защиты от коррозии металлических конструкций в морской воде, почве и других нейтральных агрессивных средах. В кислых средах металлы

характеризуются малой катодной поляризуемостью (малым смещением потенциала в отрицательную сторону при протекании катодного тока). В таких условиях значительная часть защитного катодного тока тратится непроизводительно на катодное восстановление ионов водорода. В результате коэффициент защитного действия k_3 невелик. Применение катодной защиты в таких средах ограничено.

Катодная защита находит широкое применение в промышленности для защиты подземных трубопроводов, коммуникаций и резервуаров, морских судов и металлоконструкций, эксплуатирующихся в морской воде, а также технологического оборудования - конденсаторов, теплопроводников.

Проведение работы

Работа состоит из ряда взаимно дополняющих друг друга опытов, в которых проявляются различные аспекты электрохимической коррозии, рассмотренные в теоретическом разделе:

- влияние возможности возникновения гальванических пар на скорость коррозии,
- катодная защита.

Опыт 1. Роль гальванопары, возникающей в процессе растворения металла, на его скорость

- А. Внести в пробирку 15-16 капель разбавленного раствора H_2SO_4 , предварительно замерив значение рН раствора, и гранулу цинка. Отметить выделение водорода. Коснуться медной проволокой гранулы цинка. На каком металле будет наблюдаться выделение водорода? Записать схему коррозионного медно-цинкового гальванического элемента с водородной деполяризацией на катоде.
- Б. В две конические пробирки налить по 10 капель 2н раствора серной кислоты (замерить значение рН раствора) и внести примерно равные кусочки цинка. Наблюдать медленное выделение водорода в пробирках. В одну пробирку добавить 1-2 капли раствора сульфата меди. Что наблюдается? Почему возросла скорость выделения водорода при прибавлении раствора сульфата меди?

Опыт 2. Контактная коррозия металлов

- А. Две конические пробирки заполнить наполовину дистиллированной водой и добавить в каждую по 2 - 3 капли 2 н. раствора серной кислоты (замерить значение рН раствора) и по 2 - 3 капли раствора гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Перемешать растворы стеклянной палочкой.

Взять две железных проволоочки (скрепки), хорошо очищенные наждаком. Одной скрепкой плотно зажать небольшую цинковую пластинку, другой - оловянную. Опустить пластинки в пробирки с растворами. Через некоторое время наблюдать синее окрашивание в растворе, где находится оловянная пластинка в контакте с железом. Чем оно вызвано? Почему синее окрашивание в другой пробирке появляется очень медленно?

Объяснить, как влияет образование гальванических пар на коррозию металлов. Как будет протекать коррозия у следующих пар металлов: медь - железо, железо - алюминий, медь - олово?

Б. В две пробирки налить 1/2 их объема дистиллированной воды, добавить в каждую по 2 - 3 капли разбавленного раствора серной кислоты и раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (замерить значение pH раствора). Последний является реактивом на ионы Fe^{2+} , с которыми он дает интенсивно синее окрашивание. Растворы перемешать стеклянной палочкой. В одну пробирку опустить полоску оцинкованного железа, в другую - луженого железа. В какой пробирке появляется синее окрашивание по краям металлической пластинки? Объяснить причину появления ионов Fe^{+} в растворе. Составить уравнения реакций анодных и катодных процессов при действии гальванопар Fe - Zn и Fe - Sn с водородной деполяризацией. Для сравнения составить схему действия гальванопары Fe - Sn с кислородной деполяризацией.

Опыт 3. Протекторная защита

В пробирку с разбавленным раствором уксусной кислоты (замерить значение pH раствора) прибавить несколько капель раствора KI и поместить в неё пластины цинка и свинца в контакте друг с другом. Ионы I играют роль индикатора на ионы Pb^{2+} , образуя с ними малорастворимое соединение PbI_2 желтого цвета. Для сравнения в пробирку с таким же раствором поместить только свинец. В каком случае скорее образуется иодид свинца? Какой металл играет роль протектора?

Обработка опытных данных

Проводится в соответствии с п. 2.4 лабораторной работы № 2. Построить коррозионные диаграммы в соответствии с рис. 3.1.

Сделать выводы об основных закономерностях контактной коррозии и катодной защиты:

- а) изменение электродных потенциалов и скоростей коррозии металлов при контакте;
- б) эффективность протекторной защиты;
- в) влияние электропроводности среды на эффективность катодной защиты.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ И ЩЕЛОЧАХ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

Действие кислот и щелочей на разные металлы различно в зависимости от реакционной способности металла и концентрации кислоты или щелочи.

В разбавленных кислотах и щелочах металлы с более отрицательным потенциалом окисляются ионом водорода, вытесняя его из растворов. При этом протекают следующие реакции окисления – восстановления:



Эти реакции протекают с одинаковой скоростью, взаимно обуславливая друг друга, и могут быть реализованы как на одной и той же поверхности металла (и даже в одной материальной точке поверхности), так и на разных металлах, если они находятся в контакте. В последнем случае анодный процесс (реакция а) будет протекать на металле с более отрицательным потенциалом, а катодный процесс (реакция б) будет протекать преимущественно на металле с более положительным потенциалом.

В технических металлах и сплавах видимого разделения участков с анодными и катодными процессами не наблюдается, если поверхность однородна с точки зрения чистоты обработки, наклепа, наличия загрязнений и т.д. При погружении таких металлов в кислоту происходит выделение водорода со всей поверхности, объем которого эквивалентен количеству растворенного металла. Концентрированные кислоты (особенно горячие) являются более сильными окислителями, поэтому в них не устойчивы благородные металлы. Так, например, окисление в концентрированной серной кислоте может протекать до различной степени восстановления ее, в зависимости от реакционной способности металла, с выделением SO₂ и даже H₂S.

Азотная кислота в зависимости от концентрации и реакционной способности металла проходит следующие стадии восстановления:



Судить о количестве растворенного металла в таких кислотах по объему выделившихся газообразных продуктов трудно, так как состав газовой фазы является сложным и не остается постоянным в процессе окисления металла, поскольку некоторые газы хорошо растворяются в воде (SO₂, NO₂), а другие образуют комплексные соединения.

Для некоторых металлов концентрированные кислоты менее опасны, чем разбавленные. Например, серная кислота для железа, свинца и алюминия. Потому что на их поверхности образуются нерастворимые соли, играющие роль защитных покрытий. В сильно разбавленных щелочах ввиду малой концентрации ионов водорода окисление происходит, главным образом, за счет кислорода по реакции (для двухвалентного металла):



Эта реакция идет с поглощением кислорода из воздуха.

Стойкость металлов в щелочах зависит от характера образующейся гидроокиси. Если гидроокись амфотерна, и может образовывать с гидроксид-ионом растворимый комплексный продукт, то металл будет неустойчив в щелочи. Такие гидроокиси образуют алюминий, цинк, олово, свинец и др.

Если гидроокиси металлов не амфотерны (гидроокиси никеля, магния), то они не растворяются в щелочных растворах, и поверхность металла пассивируется гидроокисной пленкой, предохраняющей его от окисления. В этом случае водород перестает выделяться, и коррозия не протекает.

Явление самопроизвольной пассивности наблюдается и при действии разбавленных кислот на некоторые сплавы, например, при действии серной кислоты концентрацией до 20 % на высокохромистые чугуны с добавками титана или соляной кислоты на высокохромистые чугуны с добавкой молибдена и т.п. Для этих сплавов характерным является интенсивное растворение (и, соответственно, обильное выделение водорода). В первые периоды испытания:

замедление и даже прекращение процесса через некоторое время. Время до наступления пассивного состояния зависит от состава сплава и концентрации раствора. Это время легко установить по прекращению выделения водорода, а также по изменению знака потенциала.

Объемный метод широко используют в лабораторной практике, когда нужно установить кинетику коррозионного разрушения металла или сплава в кислотах или щелочах, окисляющих ионом водорода. Измеряя объем водорода через равные промежутки времени, можно выяснить характер изменения скорости коррозии и установить способность металла к самопроизвольному пассивированию в данных условиях.

Наблюдения за объемом выделяющегося водорода можно производить с помощью бюретки, опущенной в стакан. В первом случае нижняя часть бюретки соединяется с воронкой, под которую помещаем испытуемый образец. Раствор наливаем в стакан с помощью водоструйного насоса, засасываем его в бюретку до метки. Затем бюретку отключаем от насоса и производим запись показаний уровня жидкости в ней через 10 минут.

Проведение работы и оценка полученных результатов

Опыт производят на двух образцах. Желательно иметь сплавы с различной способностью к самопроизвольному пассивированию. Взвешенные на аналитических весах образцы помещают в стакан, куда наливают раствор.

Можно начинать опыт, отсчитывая объем выделяющегося водорода. Длительность испытания – 1,5 часа. По окончании испытания образцы необходимо взвесить на тех же аналитических весах и с той же точностью. Потерю в весе выразить в $г/(м^2 \cdot ч)$, произвести оценку стойкости металла по 10-бальной шкале. В том случае если сплав перешел в пассивное состояние в процессе испытания, необходимо определить время коррозии, а весовые потери разделить не на все время испытания, а на то, в течение которого происходило растворение.

По данным наблюдений построить графики:

1. Объем водорода, отнесенный к единице поверхности S – время в мин.
2. Изменения относительного объема водорода во времени V – время в мин.

Для построения первого графика необходимо объем водорода, полученный за каждый отсчет, разделить на поверхность образца.

Для построения второго графика необходимо найти разницу показаний относительно объема водорода между ближайшими отсчетами и разделить на время между отсчетами (10 мин).

По общему объему водорода, выделившегося за время опыта, можно вычислить весовые потери в граммах, пользуясь уравнением:

$$X = \frac{M \cdot V_0}{n \cdot 11.2 \cdot 1000} ;$$

$$V_{H_2} \cdot P \cdot 273$$

$$V_0 = \frac{M}{760 (273 + t)},$$

где M – атомный вес Me ;

V_0 – объем выделившегося водорода, мл;

n – валентность Me ;

V_{H_2} – измеренный объем водорода, мл;

P – давление, Па;

t – температура раствора, С.

В отчете описать все процессы, которые Вы наблюдали.

Оценить стойкость металла в данной агрессивной среде в соответствии с ГОСТ 5272-90.

Сделать заключение о целесообразности использования данного сплава в агрессивной среде, в которой проводили испытания.

Лабораторная работа № 4

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При повышении температуры увеличивается скорость химических процессов и усиливается газовая коррозия. Пленки начинают утолщаться за счет взаимной диффузии металла и реагента через ранее образовавшийся слой продуктов коррозии.

Увеличение толщины пленки на различных металлах протекает по различным законам (в зависимости от природы образующихся окислов и сплошности покрытия):

1. По прямолинейному, согласно уравнению $y = K_1 \tau$;
2. По параболическому, согласно уравнению $y^2 = K_2 \tau$;
3. По логарифмическому, согласно уравнению $y = K_3 \lg \tau$.

Здесь y – толщина пленки; τ – время; K_1 , K_2 , K_3 – константы, зависящие от температуры и природы образующихся окислов.

Окисление по первому закону происходит в том случае, если образующаяся пленка окиси не предохраняет металл от окисления. Это имеет место при окислении таких металлов, на которых образуются несплошная пленка (щелочные и щелочноземельные) или летучие продукты окисления (при этом у характеризует потерю в весе).

Основные типы кривых окисления, в соответствии с указанными выше законами, изображены на рис. 6.

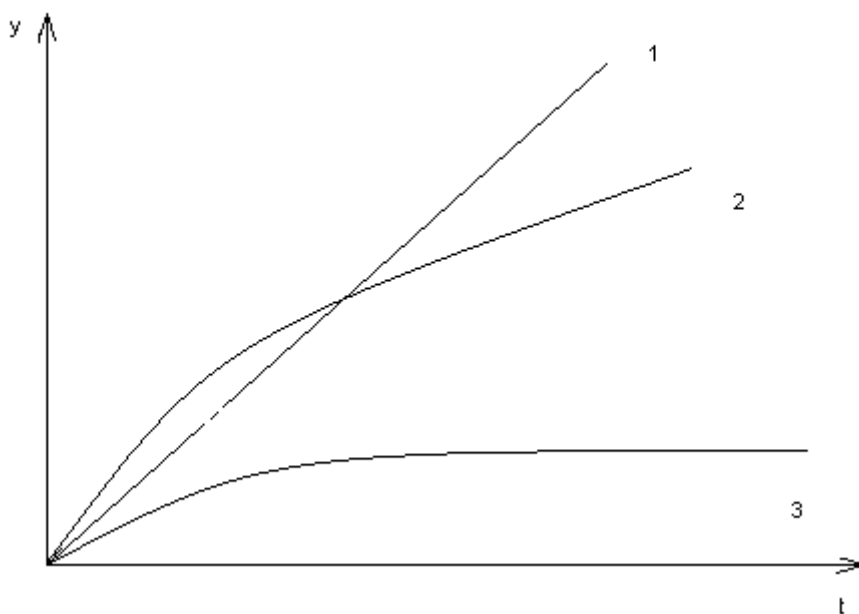


Рис. 6. Основные типы кривых окисления металлов:
 1 - $y = K_1 \tau$; 2 - $y^2 = K_2 \tau$; 3 - $y = K_3 \tau$

Однако окисление металлов по тому или иному закону в чистом виде обычно не происходит. При изменении температуры наблюдается изменение закона окисления почти для всех металлов. При более низких температурах окисление часто происходит по логарифмическому закону, при более высоких температурах — по параболическому. Для некоторых металлов (молибден, вольфрам) при высоких температурах окисление следует закону прямой линии, когда образующиеся окислы становятся летучими. При длительном испытании некоторых металлов и сплавов, содержащих эти металлы (хром, алюминий, кремний), при определенных температурах также наблюдается искажение основного закона окисления—кривые обращаются в прямые линии, почти параллельные оси времени. В этом случае процесс газовой коррозии практически прекращается, и константа скорости окисления становится близкой к нулю.

Отклонения от того или иного закона находятся в тесной связи со строением образующихся продуктов окисления, с их прочностью и сплошностью.

С повышением температуры интенсивность окисления металлов и сплавов сильно возрастает, так как повышается скорость диффузии, что приводит к увеличению константы скорости окисления. Температурная зависимость константы скорости окисления подчиняется экспоненциальному закону:

$$K = A e^{-\frac{Q}{RT}},$$

где A — константа, зависящая от металла и среды;

Q - энергия активации, или теплота разрыхления, зависящая от температуры, металла и среды, *кал/моль*;

R - газовая постоянная ($R \approx 2 \text{ кал/(град} \cdot \text{ моль)}$);

T – абсолютная температура, К.

Наиболее вредные газы - хлор и хлористый водород, так как при повышении температуры хлориды многих металлов становятся летучими. В этом случае на поверхности металла отсутствует защитный слой, и металл окисляется с большой скоростью по закону прямой линии.

Изучение кинетики окисления металлов можно производить, различными методами:

1. Путем непрерывного нагрева и взвешивания испытуемого металла в процессе выдержки при заданной температуре;
2. Путем периодического нагрева образцов, выдерживания их в течение определенного времени при заданной температуре и охлаждения до нормальной температуры с последующим взвешиванием.

Наиболее точные результаты дает первый метод. Однако если учесть то обстоятельство, что в практике оборудование часто эксплуатируется в условиях непрерывной смены температур (например, оборудование печей конвейерного типа), второй метод исследования также представляет интерес.

Скорость газовой коррозии определяется по изменению веса (обычно по привесу) в единицу времени, выраженному в $\text{г/л}^2 \cdot \text{ч}$. Эта величина не может оставаться постоянной, если окисление идет по параболическому или логарифмическому законам. Поэтому для определения закона окисления необходимо произвести аналитическое исследование полученных экспериментальных данных.

Определение скорости окисления металлов

при высоких температурах

Целью настоящей работы является установление закона окисления для различных металлов (железа, меди, алюминия, магния) при высоких температурах.

Проведение работы и оценка

полученных результатов

Исследование окисления заданного металла производится при непрерывном нагреве и периодическом взвешивании образца. Для испытания применяются образцы размером $10 \times 15 \times 1$ или $10 \times 15 \times 2$ мм, подготовленные по указанной методике. В период выдержки образца при высокой температуре идет окисление его с той или иной скоростью, в зависимости от температуры нагрева и состава взятого металла. В процессе

окисления металла происходит изменение веса, которое даже при небольших выдержках можно заметить при тщательном взвешивании (с точностью до четвертого знака). После взвешивания опыт при данной температуре можно прекратить. Образец следует вынуть, осмотреть и, если возможно, изучить состав и структуру окарины.

По результатам опыта для каждой температуры нужно построить графики в координатах относительный привес — время: $P - \tau$, $P^2 - \tau$, $P - \lg \tau$.

Если график в координатах $P - \tau$ отвечает прямой линии, то это означает, что окисление происходило по прямолинейному закону.

Если прямая линия получается для графика в координатах $P^2 - \tau$, то это означает, что окисление происходило по закону параболы.

График в координатах $P - \lg \tau$ представляет прямую линию, если окисление металла следовало логарифмическому закону.

Установив, таким образом, закон окисления, необходимо определить значение константы скорости окисления K при каждой температуре.

Определив значение K при различных температурах, можно вычислить величины Q и A и таким образом получить уравнение окисления данного металла. Имея такое уравнение, можно с известной точностью определить срок службы металла при любых температурах (в пределах исследованных и близких к ним).

Расчет величины Q и A [уравнение (1)] производится следующим образом. Обозначим константы скорости окисления, полученные при температурах t_1 , t_2 , t_3 соответственно через K_1 , K_2 , K_3 . Для удобства расчета уравнение (1) представим после логарифмирования.

Тогда

$$\ln K_1 = \ln A - Q/RT_1 ;$$

$$\ln K_2 = \ln A - Q/RT_2 ;$$

$$\ln K_3 = \ln A - Q/RT_3 ,$$

где $T_1 = t_1 + 273$, $T_2 = t_2 + 273$ и $T_3 = t_3 + 273$.

Таким образом, для определения двух неизвестных имеются три уравнения.

Значение Q можно получить по разности логарифмов констант окисления. Например:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = Q/R \cdot (1/T_2 - 1/T_1) ;$$

$$Q = \frac{(\lg K_1 - \lg K_2) 2.3R}{1/T_2 - 1/T_1} .$$

Так как $1/T$ малая величина, то для удобства умножим числитель и знаменатель на 10^3 и подставим значение для R .

Для проверки следует произвести такие же расчеты, используя разности $\ln K_1 - \ln K_3$ и $\ln K_2 - \ln K_3$, для которых значение Q будет соответственно равно:

$$Q = \frac{(\lg K_1 - \lg K_2) 4,6 \cdot 10^3}{1000/T_2 - 1000/T_1} .$$

Для проверки следует произвести такие же расчеты, используя разности $\ln K_1 - \ln K_3$ и $\ln K_2 - \ln K_3$, для которых значение Q будет соответственно равно:

$$Q' = \frac{(\lg K_1 - \lg K_3) 4,6 \cdot 10^3}{1000/T_3 - 1000/T_1} ;$$

$$Q'' = \frac{(\lg K_2 - \lg K_3) 4,6 \cdot 10^3}{1000/T_3 - 1000/T_2} .$$

Из полученных трех значений Q нужно взять среднее. Если опыты и расчеты были произведены тщательно, то эти величины должны быть близки между собой.

Вычислив Q , можно определить значение константы A из уравнения:

$$\ln A = \ln K + Q/RT \quad ; \quad (4.1)$$

или

$$\lg A = \lg K + Q/2,3 RT \quad . \quad (4.2)$$

Для получения более точного результата уравнение (4.2) следует решить для трех значений K и T и взять среднее из них, подставляя в каждом случае среднее значение Q . Здесь также не будет заметных расхождений, если опыты и расчеты были произведены правильно.

Полученные данные для Q и A нужно подставить в уравнение:

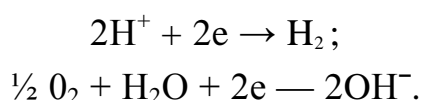
$$\ln K = \ln A - Q/RT.$$

- Для отчета о проведенной работе нужно представить:
- 1) решения уравнений для определения Q и A;
 - 2) полное уравнение окисления изучаемого металла.

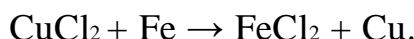
Лабораторная работа № 5

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ НА МЕТАЛЛЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В сильно разбавленных растворах кислот катодный процесс может осуществляться двумя реакциями:



В растворах солей с кислой реакцией окисление металла может происходить при протекании трех катодных реакций — восстановления водорода, кислорода и катиона соли более благородного металла. Например,



В растворах цианистых солей (KCN, NaCN) некоторые металлы образуют комплексные соединения. Например, медь и серебро, окисляясь, переходят в раствор в виде комплексных ионов $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ или $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. В растворах аммиака медь также неустойчива, так как образует растворимое комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$.

В разбавленных растворах кислот и в растворах средней концентрации окисление металлов, имеющих потенциал ниже водородного, происходит главным образом ионами водорода. Металлы с более высоким потенциалом в таких кислотах могут окисляться только в присутствии кислорода. Например,



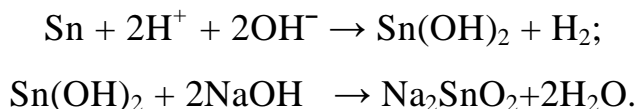
При этом окисление меди не сопровождается выделением водорода. Поэтому наиболее опасной для меди является азотная кислота. Окисление меди в азотной кислоте сопровождается выделением окислов азота:



В концентрированных кислотах окисление металлов более значительно, если при этом не образуются защитные солевые пленки. В серной кислоте

окисление происходит за счет восстановления шестивалентной серы: $S^{6+} \rightarrow S^{4+} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{2-}$ в азотной кислоте - за счет восстановления пятивалентного азота: $N^{5+} \rightarrow N^{4+} \rightarrow N^{2+} \rightarrow N^+ \rightarrow N^0 \rightarrow N^{3-}$.

Окисление металлов в растворах щелочей происходит за счет водорода и образования комплексных анионов в случае металлов с амфотерными свойствами (SnO_2 , ZnO_2 , PbO_2 , AlO_2). Например,



Магний в щелочах не растворяется, хотя его потенциал значительно ниже окислительного потенциала водорода. Это объясняется тем, что магний образует гидрат с основными свойствами, нерастворимый в щелочи; покрываясь тонкой пленкой этого гидрата, магний становится пассивным.

Такие металлы, как железо, хром, медь и особенно никель, являются устойчивыми в щелочах вследствие пассивации.

В растворах солей с щелочной реакцией окисление происходит так же, как и в щелочных растворах.

Проведение работы и оценка полученных результатов

Испытать в отдельных стаканах образцы следующих металлов: алюминий, цинк, железо, никель, медь в растворах серной, соляной и азотной кислот различной концентрации. Эти же металлы испытать в растворах едкого натра или едкого калия и аммиака различной концентрации.

Определить скорость коррозии весовым методом (время испытания 2 часа) и произвести оценку химической стойкости металлов по 10-бальной шкале. Написать реакции окисления – восстановления для каждого из металлов в каждой среде. Описать характерные особенности процессов и объяснить полученные результаты.

Лабораторная работа №6

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТЕКТОРНОЙ ЗАЩИТЫ

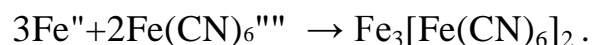
Протекторами называются такие металлы, которые, будучи присоединены к другому металлу (более электроположительному) защищают его от коррозии в данном электролите. Такая защита называется электрохимической, или протекторной, и осуществляется в нейтральных водных растворах.

Эффект действия протектора определяется расстоянием от места соединения с ним металла до ближайшего очага коррозии. Предполагается, что это расстояние должно быть одинаковым во все стороны от протектора (если он находится где-то посередине), — поэтому оно называется радиусом действия протектора. В связи с тем, что при электрохимической коррозии имеют место обмен ионами на границе металл — раствор и передвижение ионов в растворе, эффект действия протектора зависит от электропроводности раствора, а следовательно, и от концентрации его. При увеличении концентрации соли в воде повышается электропроводность раствора, и радиус действия протектора становится больше. Однако прямой зависимости между концентрацией раствора и радиусом действия протектора нет. При небольших изменениях концентрации соли вначале наблюдается значительное изменение радиуса действия протектора, но дальнейшее увеличение концентрации не вызывает сильного изменения.

Помимо концентрации раствора, радиус действия зависит от рода металла-протектора, т. е. от его потенциала и поляризуемости в данном растворе. Чем больше разница потенциалов между защищаемым металлом и протектором и чем меньше поляризация протектора в водных растворах, тем больше радиус его действия.

Протекторная защита стальных и железных конструкций широко используется в морской воде или растворах солей в воде и мало пригодна в речной воде. Протекторами для железа и стали являются цинк, алюминий и магний, а также сплавы на основе этих металлов, например сплав магния с 6 % Al и 3 % Zn, сплав алюминия с 5 % Zn и сплав цинка с 5 % Al. Из указанных протекторов наиболее эффективным является магниевый сплав, потенциал которого в морской воде мало изменяется и равен—1,2 В. Худшие результаты дают алюминий и его сплавы, так как при этом возникает более высокий потенциал (—0,67 В), который в дальнейшем еще повышается вследствие поляризации; через некоторое время такой протектор может вообще прекратить свое действие. Цинк и цинковые сплавы занимают промежуточное положение. На цинковом сплаве в морской воде устанавливается потенциал, равный — 0,78 В, который с течением времени облагораживается и приближается к потенциалу железа, но не так близко, как алюминий.

Начало ржавления железа, т. е. появление в растворе ионов двухвалентного железа, можно обнаружить с помощью введения в воду красной кровяной соли $K_3Fe(CN)_6$. При этом на поверхности появляются синие пятна там, где начался процесс окисления железа, так как протекает реакция образования турнбулевой сини:



Расстояние от места контакта с протектором до ближайшего синего пятна на поверхности испытуемого образца и является радиусом действия протектора.

Проведение работы и оценка полученных результатов

Изучение эффективности протекторной защиты производится на стальных стержнях длиной 250 мм и диаметром до 10 мм, погруженных в воду с добавкой различного количества поваренной соли 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 весовых процентов. В качестве протектора можно взять цинк, алюминий и магний или сплавы на основе этих металлов. Эффективность протекторной защиты оценивается по радиусу действия протектора.

Испытание проводится в стеклянных или пластмассовых (прозрачных) ваннах размером 300X200X100 мм.

Образцы и протекторы предварительно тщательно зачистить и обезжирить в спирте или бензине. Затем налить в ванну испытуемый раствор и опустить образцы с протектором, надетым или наплавленным на один конец стального стержня. Образец положить на специальные подставки, изготовленные из стекла или пластмассы так, чтобы он был полностью погружен в раствор. К раствору добавить 40 мл 10 % раствора красной кровяной соли и вести наблюдение за поверхностью образца. При появлении синих пятен через 10—15 минут измерить расстояние от протектора до ближайшего пятна. Затем раствор вылить, образец промыть и повторить то же для другого раствора или протектора.

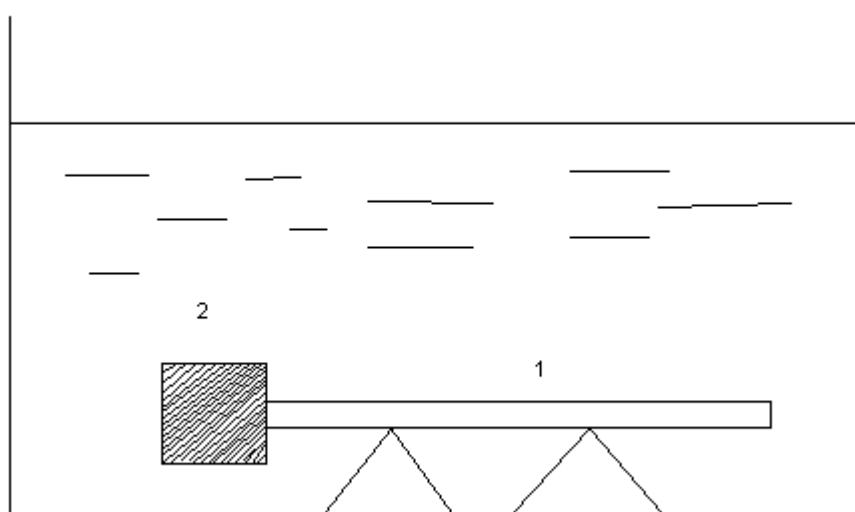


Рис. 7. Схема установки для определения эффективности протекторной защиты

Результаты наблюдения свести в таблицу (форма 6.1) и построить график в координатах: радиус действия (мм) — концентрация соли в растворе (%).

Форма 6.1

Номер образца	Концентрация NaCl в воде, вес. %	Радиус действия протектора, мм		
		цинк	алюминий	магний

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы. – Л.: Машгиз, 1994.
2. Терентьев В.И., Караван С.В., Павловец Н.М. Борьба с коррозией в системах водоснабжения. – М.: Первая типография, 2007.
3. Сухотин А.М., Зотиков В.С. Химическое сопротивление материалов. – М.: Химия, 1975.
4. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – М.: Химия, 1969.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П.1. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах при 25°C

Электрод	$\varphi^{\circ}_{M^+/M}, B$	Электрод	$\varphi^{\circ}_{M^+/M}, B$	Электрод	$\varphi^{\circ}_{M^+/M}, B$
Li/Li ⁺	-3,01	Ti/Ti ³⁺	-1,21	½ H ₂ /H ⁺	0,000
Rb/Rb ⁺	-2,98	V/V ²⁺	-1,18	Sn/Sn ⁴⁺	+0,007
K/K ⁺	-2,925	Mn/Mn ²⁺	-1,18	Bi/Bi ³⁺	+0,215
Cs/Cs ⁺	-2,92	Nb/Nb ³⁺	-1,099	Sb/Sb ³⁺	+0,24
Ra/Ra ²⁺	-2,916	Cr/Cr ²⁺	-0,913	As/As ³⁺	+0,3
Ba/Ba ²⁺	-2,905	V/V ³⁺	-0,876	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Sr/Sr ²⁺	-2,888	Zn/Zn ²⁺	-0,761	Tc/Tc ²⁺	+0,400
Ca/Ca ²⁺	-2,866	Cr/Cr ³⁺	-0,744	Co/Co ³⁺	+0,438
Na/Na ⁺	-2,714	Ga/Ga ³⁺	-0,53	Cu/Cu ⁺	+0,521
Ac/Ac ³⁺	-2,6	Ga/Ga ²⁺	-0,456	Rh/Rh ²⁺	+0,60
La/La ³⁺	-2,522	Fe/Fe ²⁺	-0,440	Tl/Tl ³⁺	+0,723
Y/Y ³⁺	-2,372	Cd/Cd ²⁺	-0,403	Pb/Pb ⁴⁺	+0,784
Mg/Mg ²⁺	-2,363	In/In ³⁺	-0,343	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,788
Sc/Sc ³⁺	-2,077	Tl/Tl ⁺	-0,336	Ag/Ag ⁺	+0,799
Be/Be ²⁺	-1,847	Mn/Mn ³⁺	-0,283	Rh/Rh ³⁺	+0,80
U/U ³⁺	-1,789	Co/Co ²⁺	-0,277	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Hf/Hf ⁴⁺	-1,70	Ni/Ni ²⁺	-0,250	Pd/Pd ²⁺	+0,987
Al/Al ³⁺	-1,663	Mo/Mo ³⁺	-0,2	Ir/Ir ³⁺	+ 1,156
Tl/Tl ²⁺	-1,63	Sn/Sn ²⁺	-0,136	Pt/Pt ²⁺	+1,188
Zr/Zr ³⁺	-1,529	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Au/Au ³⁺	+ 1,498
U/U ⁴⁺	-1,50	Fe/Fe ³⁺	-0,037	Au/Au ⁺	+ 1,691

Таблица П.2. Важнейшие кислоты и их анионы

	Формула	Название	
		Кислоты	Анионы
1	HF	Фтороводородная	Фторид
2	HCl	Хлороводородная (соляная)	Хлорид
3	HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
4	HClO ₂	Хлористая	Хлорит
5	HClO ₃	Хлорноватая	Хлорат
6	HClO ₄	Хлорная	Перхлорат
7	H ₂ MnO ₄	Марганцовистая	Марганат
8	HMnO ₄	Марганцовая	Перманганат
9	HBr	Бромоводородная (бромистая)	Бромид
10	HBrO	Бромноватистая	Гипобромит
11	HBrO ₃	Бромноватая	Бромат
12	HI	Йодоводородная (йодистая)	Йодид
13	HIО	Йодноватистая	Гипойодит
14	HIО ₃	Йодноватая	Йодат
15	HIО ₄	Йодная	Пермодат
16	H ₂ S	Сероводородная	Сульфид
17	H ₂ SO ₃	Сернистая	Сульфит
18	H ₂ SO ₄	Серная	Сульфат
19	H ₂ S ₂ O ₃	Тиосерная	Тиосульфат
20	H ₂ S ₂ O ₇	Пиросерная	Пиросульфат
21	H ₂ CrO ₄	Хромовая	Хромат
22	H ₂ Cr ₂ O ₇	Двуххромовая	Дихромат (бихромат)
23	HNO ₃	Азотная	Нитрат
24	HNO ₂	Азотистая	Нитрит
25	H ₃ PO ₄	Ортофосфорная	Ортофосфат
26	HPO ₃	Метафосфорная	Метафосфат
27	H ₄ P ₂ O ₇	Пирофосфорная	Пирофосфат
28	H ₃ AsO ₄	Ортомышьяковая	Ортоарсенат
29	H ₃ SbO ₄	Ортосурмяная	Ортоантимонат
30	HBiO ₂	Висмутовая	Висмутат
31	H ₂ CO ₃	Угольная	Карбонат
32	CH ₃ COOH	Уксусная	Ацетат
33	H ₂ SiO ₃	Метакремниевая	Силикат
34	H ₂ VO ₃	Метаванадиевая	Метаванадат
35	H ₃ BO ₃	Ортоборная	Ортоборат
36	H ₂ B ₄ O ₇	Четырехборная	Тетраборат
37	HCSN	Родановодородная	Роданид

Таблица П.3. Схемы окислительно-восстановительных превращений

Окислители	Условия превращений	Продукты превращения
Окислители - простые вещества		
O_2	+ red	$2O^{2-}$ (H_2O, OH^-)
$F_2, Cl_2, Br_2, I_2 \rightarrow [Hal]_2$		$2F^-, 2Cl^-, 2Br^-, 2I^- \rightarrow 2[Hal]^-$
кислородсодержащие кислоты		
H_2S, O_4 (конц.)	+ red (слабый)	$S^{+4}O_2$
	+ red (средний)	S^0
	+ red (сильный)	$(H_2S^{2-})^0; S^{2-}$
$HN^{+5}O_3$ (конц.)	+ red	$N^{+4}O_2$
$HN^{+5}O_3$ (разб.)		$N^{+2}O; N_2^0$ (при нагревании)
$HN^{+5}O_3$ (оч. разб.)		$(N^{-3}H_4)^+; N_2^+O; (N^{-3}H_3)^0$
$HN^{+5}O_3$	+ red (неметалл)	$N^{+2}O$
анионы кислородсодержащих кислот		
$Mn^{+7}O_4^-$	+ red (кислая)	Mn^{2+}
	+ red (сл. кислая)	$Mn^{+4}O_2^0$
	+ red (щелочная)	$(Mn^{+6}O_4)^{2-}$
$Mn^{+6}O_4^{2-}$	+ red	$Mn^{+4}O_2^0$
$Cr^{+6}O_7^{2-}$	+ red (кислая)	Cr^{3+}
	+ red (щелочная)	$Cr^{3+}(OH)_3$
$Cr^{+6}O_4^{2-}$	+ red (кислая)	Cr^{3+}
	+ red (щелочная)	$(Cr^{+3}O_2)^-$
$[Hal]O^- [Hal]O_3^-, [Hal]O_4^-$	+ red (слабый)	$[Hal]_2^0$
	+ red (сильный)	$2[Hal]^-$
ионы металлов и их оксиды в высшей степени окисления		
Fe^{3+}	+ red	Fe^{2+}
$Pb^{4+}; PbO_2$		Pb^{2+}
$Mn^{4+}; MnO_2$		Mn^{2+}
Sn^{4+}		Sn^{2+}

Окислители	Условия превращений	Продукты превращения
Восстановители - простые вещества и оксиды		
H_2°	+ red	H^+, H_2O, OH^-
C°		$C^{2+}O; C^{+4}O_2$
Me°	+ red ($H^+; [Hal]_2^{\circ}$)	Me^+
	+ red (O_2)	Me_2O_n
CO	+ red	CO_2
анионы кислот или слабые кислоты		
$2[Hal]^-$	+ ox	$[Hal]_2$
	+ ox (сильный)	$[Hal]O^-, [Hal]O_3^-$,
$(H_2S^{2-})^{\circ}; S^{2-}$	+ ox (сильный)	$(S^{+6}O_4)^{2-}$
	+ ox (средней силы)	$S^{+4}O_2$
	+ ox (слабый)	S°
$S_2O_3^{2-} \rightarrow (S^{+6} (S^{2-}) O_3)^{2-}$	+ ox (сильный)	$(S^{+6}O_4)^{2-}$
	+ ox (средней силы)	$S^{+4}O_2$
	+ ox (слабый)	S°
катионы металлов в низшей степени окисления		
Mn^{2+}	+ ox (H^+)	$(Mn^{+7}O_4)^-$
	+ ox (OH^-)	$(Mn^{+6}O_4)^{2-}$
Cr^{3+}	+ ox (H^+)	$(Cr^{+6}O_7)^{2-}$
	+ ox (OH^-)	$(Cr^{+6}O_4)^{2-}$

Таблица П.4. Схема окислительно-восстановительных реакций для веществ, обладающих двойственностью

Продукт	Восстановитель	Вещество	Окислитель	Продукт
Вещества, обладающие двойственностью*				
$(H_2S^{2-})^{\circ}; S^{2-}$	+ red	S°	+ ox	$(S^{+6}O_4)^{2-}; SO_2$
PH_3		$P^{\circ} \rightarrow$		PO_4^{3-}
$2[Hal]^-$		$\leftarrow [Hal]_2$		$[Hal]O^-, [Hal]O_3^-$, $[Hal]O_4^-$
$NH_4^+; N_2O; NO$		$\leftarrow NO_2$		NO_3^-
$NH_4^+; N_2O$		NO		$NO_2; NO_3^-$
$H_2S; S^{\circ}$		SO_2		$(S^{+6}O_4)^{2-}$
H_2O, OH^-		$\leftarrow H_2O_2$		O_2

* - Вещества, обладающие двойственностью окислительно-восстановительных свойств, часто предпочитают проявлять какие-либо в большей степени. Это преимущество указывается стрелкой.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Взаимодействие металлов с растворами щелочей и солей.....	5
Классификация коррозионных разрушений по внешнему виду и методы оценки.....	7
Методы коррозионных испытаний.....	9
Техника безопасности при выполнении лабораторных работ.....	13
Лабораторная работа № 1. Изучение электрохимической коррозии металлов с использованием качественных методов исследования.....	13
Лабораторная работа № 2. Контактная коррозия и катодная защита металлов от коррозии.....	21
Лабораторная работа № 3. Определение скорости коррозии металлов в кислотах и щелочах объемным методом.....	27
Лабораторная работа № 4. Изучение кинетики окисления металлов при высоких температурах	30
Лабораторная работа № 5. Изучение действия на металлы водных растворов электролитов.....	35
Лабораторная работа № 6. Изучение эффективности протекторной защиты.....	36
Библиографический список.....	39
Приложения.....	40

Учебное издание

Людмила Михайловна Апраксина
Вячеслав Яковлевич Сигаев

**КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ
И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ**

Учебно-методическое пособие

Редактор и техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2008, поз. 106

Подписано к печати 29.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага тип №1.

Печать офсетная. Печ.л 3,0. Уч.-изд. л. 3,0. Тираж 100 экз.

Изд.№106 Цена «С». Заказ

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного
технологического университета растительных полимеров, 198095, ул. Ивана
Черных, 4