

Министерство общего и профессионального
образования Российской Федерации

Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С.П.Королева

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Методические указания
к лабораторной работе

Самара 1997

Составители: Г.Д. Мальчиков,
Г.А. Алемаскина, В.А. Векслина

УДК 543.063

Коррозия и защита металлов: Метод, указания к лаб.
работе /Самар. гос. аэрокосм. ун-т; Сост. Г.Д. Маль-
чиков, Г.А. Алемаскина, В.А. Векс-
лина. Самара, 1997. 12 с.

В теоретической части рассматриваются механизм воз-
никновения электрохимической коррозии и возможные
электродные процессы, а также показан способ измерения
стационарного электродного потенциала. Экспериментальная
часть работы содержит четыре варианта, в каждом из кото-
рых определяются электродные потенциалы различных метал-
лов и изучается контактная коррозия металлической пары.
На примерах луженого и оцинкованного железа изучаются ка-
тодное и анодное защитные покрытия.

Предназначены для студентов первого курса всех спе-
циальностей, изучающих дисциплину "Химия". Выполнены на
кафедре химии.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Самарского государственного аэрокосмического универси-
тета имени академика С.П. Королева

Рецензент д-р техн. наук, проф. К о з и й С.И.

Ц е л ь р а б о т ы - изучение природы и механизма возникновения коррозионного гальванического элемента и коррозионного поведения основных конструкционных металлов и сплавов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

К о р р о з и е й называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Коррозия металлов протекает всюду, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические изделия и конструкции, при этом изменяется внешний вид изделия, цвет, масса и механические свойства.

Причина коррозии - термодинамическая неустойчивость металлов, вследствие чего в природе они находятся в окисленном состоянии.

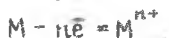
По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозии.

При химической коррозии металл разрушается в результате химической реакции в средах, не проводящих электрического тока. Этот вид коррозии наблюдается в сухих газах при высоких температурах (газовая коррозия) или в жидкостях, не проводящих электрического тока (жидкостная коррозия в неэлектролитах). Химическая коррозия возможна при операциях металлургического производства, при термической обработке металлов, при работе деталей конструкций в турбореактивных и ракетных двигателях, в энергетических установках и т.д.

Электрохимическая коррозия наблюдается в растворах электролитов и сопровождается переносом электричества от анода к катоду. Электрохимическая коррозия происходит в результате работы гальванического элемента. Коррозионные гальванические элементы возникают, когда в электролите находятся электроды, имеющие различные электродные потенциалы. Это могут быть фазы сплавов, детали узла, участки конструкции, имеющие неодинаковую аэрацию, температуру и т.д.

Работа коррозионного гальванического элемента включает несколько стадий:

1. Анодный процесс. Окисление металла по реакции



2. Перенос электронов от анода к катоду по проводнику первого рода.

3. Катодный процесс. Восстановление деполяризатора (Д) электронами, поступившими на катод от анода:



4. Перенос заряженных частиц (ионов) в электролите для сохранения электронейтральности электролита (коррозионной среды).

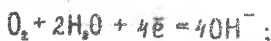
Суммарно процесс можно записать так:



Наиболее распространены следующие катодные процессы:

1. Восстановление молекул кислорода, растворенного:

а) в нейтральном и щелочном электролите



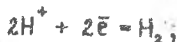
б) в кислом электролите



В этом случае говорят, что коррозионный процесс протекает с кислородной деполяризацией. Это происходит, например, во влажной атмосфере, воде, водных растворах солей, почве.

2. Восстановление ионов водорода:

а) в кислой среде



б) в нейтральной среде



Это коррозия с водородной деполяризацией. Например, коррозия аппаратуры химических и нефтехимических предприятий, цистерн для перевозки кислот, оборудования травильных отделений гальванических цехов и т.д.

Величины потенциалов водородного и кислородного электродов зависят от pH среды. В таблице приведены значения потенциалов водорода и кислорода при различных pH.

pH	$E_{\text{вср}}$	$E_{\text{кисл}}$
0	0	+1,23
7	-0,41	+0,82
14	-0,82	+0,41

Скорость процесса коррозии - разрушение металла анода - определяется количеством электричества, проходящего через анодные участки в единицу времени, т.е. током, протекающим в коррозионном гальваническом элементе.

Движущим фактором процесса коррозии является термодинамическая неустойчивость коррозионной системы, которая измеряется разностью потенциалов катодного и анодного процессов

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} \quad (1)$$

и которая связана с энергией Гиббса уравнением

$$-\Delta G = \Delta E n F, \quad (2)$$

где F - число Фарадея = 96500 Кл,

n - число электронов, участвующих в реакции.

В процессе работы любого гальванического элемента потенциалы электродов изменяются. Изменение величины электродных потенциалов при прохождении электрического тока называется **поляризацией**.

Величина поляризации $\Delta E_{\text{п}}$ равна разности между потенциалом электрода под током $E_{\text{т}}$ и его равновесным потенциалом $E_{\text{р}}$ (см. приложение):

$$\Delta E_{\text{п}} = E_{\text{т}} - E_{\text{р}}. \quad (3)$$

Вследствие поляризации потенциал анода смещается в сторону положительных значений, а потенциал катода - в сторону отрицательных. Таким образом, потенциалы анода и катода сближаются.

Поляризация электрода связана непосредственно с наиболее замедленной стадией электрохимической реакции, обязательными стадиями которой являются три последующие стадии:

- 1) подвод реагента к электроду;
- 2) реакция окисления или восстановления на электроде и соответствующие ей процессы;
- 3) отвод продуктов реакции от электрода.

Если причиной поляризации является замедленность стадий (1) и (3),

то поляризация называется концентрационной, а если стадии (2), то электрохимической. Кроме того, возможна химическая поляризация, вызываемая изменением химической природы электрода.

Общая поляризация электрода равна сумме указанных выше видов поляризации.

Снижение или устранение поляризации электродов при работе элемента называется депольризацией.

Электродные потенциалы металлов

Электродные потенциалы металлов, находящихся в равновесии с собственными ионами в растворе, называются обратимыми или равновесными электродными потенциалами.

Стандартным электродным потенциалом называется равновесный потенциал металла, находящегося в растворе собственных ионов с активностью ионов, равной 1 моль/л.

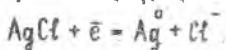
Потенциал электродов, у которых в процессе взаимодействия металла и электролита участвуют не только собственные, но и другие ионы и атомы, являются необратимыми или неравновесными электродными потенциалами. Они не подчиняются уравнению Нернста, их нельзя рассчитать, а можно определить только опытным путем. Устойчивое значение необратимого электродного потенциала металла, устанавливающееся при равенстве сумм скоростей анодных и катодных процессов, называется стационарным электродным потенциалом.

Величина стационарного электродного потенциала зависит от природы металла, состояния его поверхности, природы и концентрации электролита, физических условий и т.д.

Для определения электродного потенциала того или иного электродного процесса нужно составить гальванический элемент из испытуемого электрода и электрода сравнения и измерить ЭДС этого элемента.

В качестве электродов сравнения чаще всего применяют хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра (AgCl) и погруженную в раствор соляной кислоты или ее соли. При замкнутой цепи на нем протекает реакция



При 25° С величина потенциала хлорсеребряного электрода равна 0,22 В.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Измерение стационарных электродных потенциалов

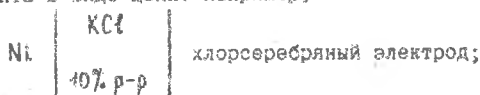
Методика измерения потенциалов

Металлический электрод (рис. I) тщательно зачистить наждачной бумагой, промыть проточной водой под краном, а затем дистиллированной водой. В сосуд примерно на 2/3 его объема налить раствор электролита и погрузить в него хлорсеребряный и исследуемый электроды. Присоединить их к клеммам прибора и через 3-5 минут измерить ЭДС. Показания прибора записать.

После окончания измерений схему разобрать, электролит вылить обратно с соответствующую склянку, хлорсеребряный электрод погрузить в раствор KCl .

При оформлении отчета написать, что называется обратимым потенциалом, стандартным потенциалом, необратимым потенциалом, стационарным потенциалом, а также:

- 1) нарисовать схему установки;
- 2) записать схему гальванического элемента в виде цепи. Например,

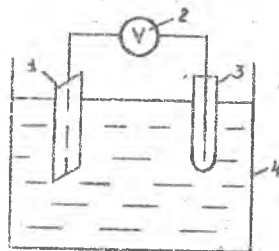


- 3) записать измеренную величину ЭДС ($E_{изм}$);
- 4) вычислить величину стационарного потенциала по водородной шкале, по уравнению

$$E_{стационар} = E_{изм} + E_{э-да\ сравнения}; \quad (1)$$

- 5) сравнить найденную величину стационарного потенциала со стандартным равновесным потенциалом данного металла и вычислить величину поляризации металлического электрода по уравнению (3), где

$$E_i = E_{стационар}$$



Р и с. I. Схема установки: 1 - исследуемый электрод; 2 - прибор для измерения ЭДС; 3 - электрод сравнения; 4 - сосуд с раствором электролита

Варианты заданий

Вариант 1. Измерить электродные потенциалы цинка и меди в 10% растворе хлорида калия.

Вариант 2. Измерить электродные потенциалы алюминия и меди в 10% растворе хлорида калия.

Вариант 3. Измерить электродные потенциалы алюминия и железа в 10% раствора хлорида калия.

Вариант 4. Измерить электродные потенциалы алюминия и железа в 10% растворах хлорида, нитрата и сульфата калия, а также в 1% раствора фторида натрия.

При оформлении отчета кроме выполнения пунктов 1-5 ответить на вопрос: влияет ли природа аниона на величину стационарного потенциала и как влияет? (для каждого металла).

2. Контактная коррозия

Контактной коррозией называется электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные электродные потенциалы в данном электролите. При этом возникает коррозионный гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии одного из контактирующих металлов.

Методика выполнения лабораторной работы

В стакан емкостью 200 мл налить раствор электролита примерно на 1/2 объема, добавить несколько капель индикатора фенолфталеина, раствор перемешать, а затем погрузить в него металлическую пару (две металлические пластинки, соединенные между собой проводником). Через некоторое время около одной из пластин появится малиновое окрашивание.

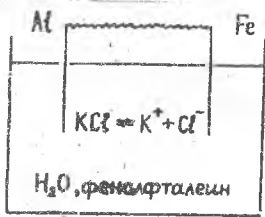
При оформлении отчета:

- 1) написать, что такое контактная коррозия;
- 2) нарисовать схему коррозионного гальванического элемента. Например, рис. 2.
- 3) исходя из измеренных в I части работы стационарных электродных потенциалов, обозначить на рисунке анод и катод, учитывая, что анодом является металл с меньшим потенциалом;
- 4) записать анодный и катодный процессы;
- 5) объяснить появление малиновой окраски у одного из электродов. (какого)? (фенолфталеин - индикатор, имеющий малиновую окраску только в щелочной среде, т.е. в присутствии избытка ионов OH^-);

6) вычислить ЭДС коррозионного гальванического элемента по уравнению (1);

7) написать суммарную химическую реакцию, протекающую в гальваническом элементе. Для этого сложить катодный и анодный процессы, предварительно уравнив их по числу отданных и принятых электронов;

8) вычислить энергию Гиббса по уравнению (2).



Р и с. 2. Схема контактной коррозии пары алюминий - железо

Варианты заданий ¹⁾

Вариант 1. Изучить процесс контактной коррозии пары цинк - медь в 10% растворе хлорида калия.

Вариант 2. Изучить процесс контактной коррозии пары алюминий - медь в 10% растворе хлорида калия.

Вариант 3. Изучить процесс контактной коррозии пары алюминий - железо в 10% растворе хлорида калия.

Вариант 4. Изучить процесс контактной коррозии пары алюминий - железо в 10% растворе сульфата калия.

3. Металлические защитные покрытия

Одним из способов защиты от коррозии является нанесение металлических покрытий. Металлические покрытия по характеру защиты делятся на катодные и анодные.

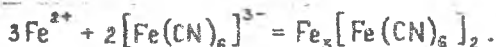
К а т о д н ы м и называют такие покрытия, электродный потенциал которых больше, чем потенциал основы. В случае нарушения покрытия корродировать будет металл основы, так как в образовавшемся гальваническом элементе он будет анодом. Катодные покрытия защищают основной металл от коррозии механически при отсутствии пор, трещин, царапин.

А н о д н ы м и называются такие покрытия, электродный потенциал которых меньше, чем потенциал основы. При нарушении такого покрытия в образовавшемся гальваническом элементе металл покрытия является анодом и подвергается разрушению. Анодное покрытие защищает основной металл электрохимически.

¹⁾ Номер варианта должен быть тот же, что и в первой части работы.

Коррозия луженого и оцинкованного железа

Опыт 1. В стакан емкостью 100 мл налить подкисленный серной кислотой раствор гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. На поверхности образца луженого железа сделать несколько царапин и погрузить его в стакан с раствором. Через некоторое время можно наблюдать появление синего осадка в местах, где сделаны царапины, что указывает на появление ионов железа (II) и образование турбулевой сини по реакции



Объяснить появление ионов железа (II). Для этого нарисовать схему коррозионного гальванического элемента, состоящего из металла основы и металла покрытия. Используя электродные потенциалы, помещенные в таблице, указать анод и катод, написать электродные процессы и реакцию образования турбулевой сини.

Каким будет рассмотренное покрытие (катодным или анодным)?

Опыт 2. В другой стакан налить такой же раствор, что и в опыте 1. В раствор погрузить образец оцинкованного железа также с предварительно нанесенными на нем царапинами. Наблюдается ли появление синего осадка в местах царапин?

Составить схему коррозионного гальванического элемента. Написать электродные процессы. Каким является цинковое покрытие на изделии из железа?

Контрольные вопросы

1. Олово спаяно с серебром. Какой из элементов будет окисляться, если эта пара металлов попадает в щелочную среду? Ответ дайте на основании работы гальванического элемента. Напишите электродные процессы. Вычислите ЭДС.

2. Железо покрыто никелем. Какой из металлов будет корродировать в случае разрушения поверхности покрытия. Составьте схему гальванического элемента, если образец находится в кислой среде. Напишите электродные процессы. Дайте характеристику покрытия.

3. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае разрушения поверхностного слоя в атмосфере влажного воздуха? Составьте схему гальванического элемента, напишите электродные процессы. Дайте характеристику покрытия.

4. Для изделия из бронзы (сплав меди и олова) подберите подходящий протектор, т.е. металл, который будет защищать изделие электрохимически. Правильность выбранного металла подтвердите на основе работы образованного гальванического элемента, если изделие эксплуатируется в морской воде ($H_2O, NaCl, Na_2SO_4, O_2$).

Приложение

Стационарные потенциалы металлов

Металл	$E_{стпц}, В$	$E_p, В$
Mg	-1,45	-2,30
Al	-0,63	-1,67
Mn	-0,05	-1,05
Zn	-0,83	-0,76
Cr	-0,02	-0,71
Fe	-0,50	-0,44
Pb	-0,26	-0,13
Ni	-0,02	-0,25
Co	-0,17	-0,28
Sn	-0,25	-0,14
Cu	+0,05	+0,34
Ag	+0,20	+0,80

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Составители: М а л ь ч и к о в Геннадий Данилович,
А л е м а с к и н а Галина Алексеевна,
В е к с л и н а Валентина Алексеевна

Редактор Т.К.К р е т и н и н а
Техн. редактор Г.А.У с а ч е в а
Корректор Т.И.Щ е л с к о в а

Подписано в печать 4.08.1997. Формат 60x84/16.

Печать офсетная. Бумага газетная.

Усл.печ.л.0,7. Усл.кр.-отт. 0,82. Уч.-изд.л. 0,75.

Тираж 200 экз. Заказ 146. Арт. С-48/97.

Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С.П.Королёва.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

ИПО Самарского государственного аэрокосмического
университета. 443001 Самара, ул. Молодогвардейская, 151.