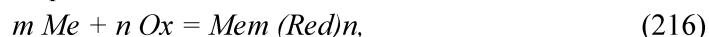


### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И В ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Процесс самопроизвольного окисления металлов при их контакте с окружающей средой, вредное для промышленной практики, называется *коррозией* (от лат. *corrodere* – разъедать). Коррозия бывает химической и электрохимической. При *химической коррозии* металлы подвергаются действию различных газов, паров воды (при высокой температуре) и действию жидкостей, не проводящих электрического тока.

*Первопричиной химической коррозии металлов* является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при определенных внешних условиях, то есть возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое (окисленное) состояние в результате реакции:



где Me – металл;

Ox – окислительный компонент коррозионной среды;

Red – восстановленная форма окислительного компонента.

При этом уменьшается термодинамический потенциал системы. Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения *изобарно-изотермический потенциал* системы  $\Delta G$ .

*Коррозия*, захватившая всю поверхность металла, называется *сплошной*, в зависимости от глубины коррозионного разрушения на разных участках, она делится на *равномерную* и *неравномерную*. В зависимости от степени локализации различают *коррозионные пятна, язвы (питтинг)* и *точки*. Наиболее опасные виды местной коррозии – *межкристаллитная (интеркристаллитная)*, которая, не разрушая зерен металла, продвигается вглубь по их менее стойким границам, и *транскристаллитная*, пересекающая металл трещиной прямо через зерна. Стойкость материала против межкристаллитной коррозии повышают выбором режима термообработки, снижением содержания примесей, легированием элементами, предотвращающими образование нежелательных фаз по границам зерен.

*Электрохимическая коррозия* происходит под действием растворов различных электролитов. Схематически коррозию в растворах электролитов можно рассматривать как результат действия микроскопических гальванических элементов, у которых катодами могут быть посторонние примеси, а анодом – сам металл (рис. 45).

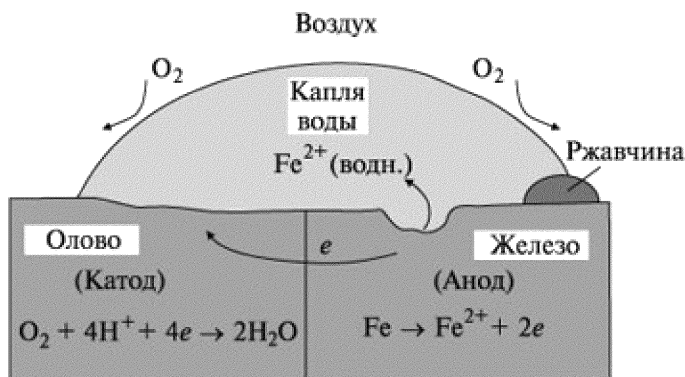
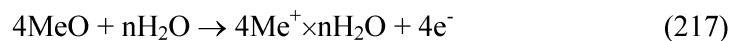


Рис. 45. Схематическое изображение коррозии железа в контакте с оловом во влажной среде

*Коррозия в воде и нейтральных водных растворах* в присутствии кислорода протекает на аноде:



на катоде происходит следующий процесс:



*Интенсивность коррозии* выражают в виде количественных показателей потери массы, глубинного или объемного металлических образцов за единицу времени при коррозионном процессе.

*Показатель изменения массы* - изменение массы образца в результате коррозии, отнесенное к единице площади поверхности металла  $S$  и к единице времени  $\tau$  (например,  $\text{г}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ ). Различают два вида этого показателя:

а) отрицательный показатель:

$$K_{-m} = \Delta m_1 / (S \tau), \quad (219)$$

где  $\Delta m_1$  – убыль массы чистого металла за время испытаний (определяют после удаления продуктов коррозии с поверхности образца);

б) положительный показатель:

$$K_{+m} = \Delta m_2 / (S \tau), \quad (220)$$

где  $\Delta m_2$  – увеличение массы образца за время испытаний (определяют массу образца с продуктами коррозии металла).

*Объемный показатель коррозии* - это объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа (например,  $\text{O}_2$ ), приведенный к нормальным условиям ( $0^\circ\text{C}$ , 1 атм) и отнесенный к единице поверхности образца и единице времени,  $\text{см}^3/(\text{см}^2 \text{ ч})$ :

$$K_{\text{об}} = \Delta V / (S \tau). \quad (221)$$

*Глубинный показатель*  $K_{\text{п}}$  - средняя или максимальная глубина коррозионного разрушения металла  $\Pi$  в единицу времени (например  $\text{мм}/\text{год}$ ):

$$K_{\text{п}} = \Pi / \tau \quad (222)$$

Этот показатель пригоден как для равномерной, так и неравномерной и местной коррозии и удобен для сравнения скоростей коррозии различных металлов. По величине *глубинного показателя* металлы делят на *три группы*:

а) металлы, скорость коррозии которых не превышает  $0,15 \text{ мм}/\text{год}$  (металлы обладают высокой коррозионной стойкостью, они могут быть использованы для изготовления ответственных деталей, на пример, клапанов, валов и поршней насосов, пружин);

б) металлы, скорость коррозии которых составляет от  $0,15$  до  $1,5 \text{ мм}/\text{год}$  (металлы могут применяться при изготовлении емкостей, трубопроводов, вентилях, болтов);

в) металлы, скорость коррозии которых больше  $1,5 \text{ мм}/\text{год}$  (такие металлы практически не используются, их можно применять только для неответственных изделий).

*В целях защиты* стальных изделий *от коррозии* их покрывают цинком или оловом. Первый процесс называется *цинкованием*, а второй – *лужением*. Различают следующие методы защиты металлов от коррозии:

1. Металлические и неметаллические покрытия металлов.

2. Обработка внешней среды, например, дегазация воды, питающей котельные установки; введение в жидкую среду веществ-замедлителей, задерживающих процесс растворения металлов в растворе электролитов и неэлектролитов, введение в среду газов, образующих на поверхности металлов защитные пленки (летучие ингибиторы).

### 3. Электрохимические методы защиты: протекторная защита, электродренажная.

Для защиты металлов от коррозии часто к растворам электролитов добавляют в небольших количествах вещества, в присутствии которых резко уменьшается скорость растворения металлов – *травильные присадки* или *ингибиторы коррозии*.

Процесс растворения металлов в кислых средах протекает по электрохимическому механизму, в основе которого лежат две сопряженные реакции: анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя с ассимиляцией электронов.



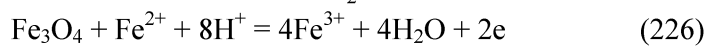
При введении ингибитора наблюдается не только снижение скорости растворения металла, но и смещение электродного потенциала, изменение физико-химических свойств поверхности. Частицы ингибиторов адсорбируются на поверхности металла, образуя защитную пленку, и затрудняют переход металла в раствор.

Возможные *пути торможения коррозионного процесса* ингибиторами: 1) увеличение поляризуемости катодного парциального процесса (катодные ингибиторы); 2) увеличение поляризуемости анодного парциального процесса (анодные ингибиторы); 3) увеличение поляризуемости обоих электродных процессов (смешанные ингибиторы).

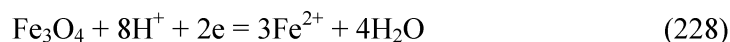
Кислотным способом удаляют окалину с поверхности металла и добавление ингибиторов в травильную ванну с кислотой резко снижает растворение металла.

При удалении окалины протекают следующие электрохимические реакции.

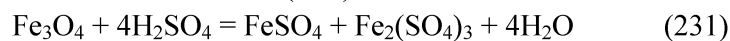
- *анодные процессы*:



- *катодные процессы*:



Растворение составляющих окалины и металла в серной кислоте можно представить следующими реакциями:



*Коррозия металлов в кислых средах* характеризуется следующими особенностями:

а) значительная зависимость скорости растворения металла от кислотности раствора, так с уменьшением pH скорость коррозии в неокислительных кислотах возрастает;

б) зависимость скорости коррозии сталей и сплавов от их структуры, наличия примесей, дефектов, остаточных деформаций;

в) появление водородной хрупкости за счет поглощения металлом значительного количества водорода;

г) зависимость кислотной коррозии от перемешивания несколько меньшая, чем для других видов коррозии.

Скорость коррозионного процесса определяется скоростями катодного ( $i_k$ ) и анодного ( $i_a$ ) процессов:

$$i_k = k_1 C_{ок}^n \exp(-\alpha z F \phi / RT), \quad (235)$$

$$i_a = k_2 \exp[(1-\alpha) z F \phi / RT], \quad (236)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей катодной и анодной реакций;

$C_{ок}$  – концентрация окислителя;

$n$  – порядок катодной реакции;

$\alpha$  – коэффициент переноса;

$z$  – число электронов, участвующих в реакции;

$F$  – постоянная Фарадея;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, К;

$\phi$  – потенциал электрода.

Интенсивность коррозионного процесса измеряется анодной *плотностью тока*  $i$  ( $A/cm^2$ ) – это число прореагировавших частиц на поверхности корродирующего металла в единицу времени.

Наглядно скорости катодного и анодного процессов представляют в виде *поляризационных кривых* или зависимостью плотности тока от потенциала электрода (рис. 46).

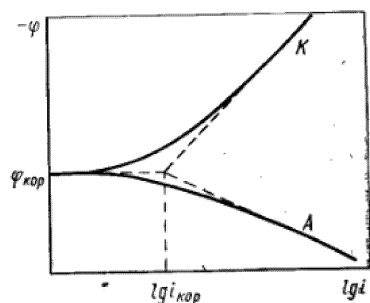


Рис. 46. Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах:

А – анодная кривая; К – катодная кривая;

$\phi_{кор}$  – стационарный потенциал коррозии;

$i_{кор}$  – сила тока коррозии

В области достаточно высоких значений поляризации, когда скоростями обратных реакций можно пренебречь, выполняется *уравнение Тафеля*:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (237)$$

где  $\eta$  – перенапряжение катодного или анодного процесса, равное

$\Delta\phi = \phi_i - \phi_p$  ( $\phi_i$  – потенциал электрода под током,  $\phi_p$  – равновесный потенциал);

$a$  и  $b$  – константы.

Существуют различные количественные показатели оценки эффективности действия ингибиторов. Наиболее распространенный – по потере массы металла в единицу времени с единицы поверхности. В этом случае эффективность защиты оценивают коэффициентом торможения (*ингибиторным эффектом*)  $\gamma$  или *степенью защиты*  $Z$ .

Ингибиторный эффект  $\gamma$  показывает, во сколько раз ингибитор замедляет растворение металла в кислотах и вычисляется по формуле:

$$\gamma = \frac{p_0}{p}, \quad (238)$$

где  $p_0$  – скорость растворения металла в чистой кислоте;

$p$  – скорость растворения металла в кислоте с ингибитором.

Степень защиты характеризует полноту коррозии и вычисляется в % по формуле:

$$Z = \frac{P_0 - P}{P_0} \times 100 (\%). \quad (239)$$

Эти способы выражения эффекта действия ингибиторов [19] связаны между собой следующими соотношениями:

$$Z = 100[1 - (1/\gamma)] \quad (240)$$

$$\gamma = \frac{1}{1 - \frac{Z}{100}} \quad (241)$$

В таблице 52 представлена шкала оценки эффективности защиты ингибиторов коррозии металлов в кислых средах.

Таблица 52

**Шкала эффективности защиты металлов в кислых средах**

Эффективность			$\gamma$	Z, %
Группы	Оценки	Баллы		
I	Отличная	1	$1000 < \gamma$	$99,9 < Z$
II	Очень хорошая	2	$450 \leq \gamma \leq 1000$	$99,8 < \gamma \leq 99,9$
		3	$200 \leq \gamma \leq 450$	$99,5 < \gamma \leq 99,8$
III	Хорошая	4	$90 \leq \gamma \leq 200$	$98,9 < \gamma \leq 99,5$
		5	$40 \leq \gamma \leq 90$	$97,5 < \gamma \leq 98,9$
IV	Удовлетворительная	6	$18 \leq \gamma \leq 40$	$94,4 < \gamma \leq 97,5$
		7	$8 \leq \gamma \leq 18$	$87,5 < \gamma \leq 94,4$
V	Посредственная	8	$3,6 < \gamma \leq 8$	$72,2 < \gamma \leq 87,5$
		9	$1,6 < \gamma \leq 3,6$	$37,5 < \gamma \leq 72,2$
VI	Плохая	10	$1 < \gamma \leq 1,6$	$0,0 < \gamma \leq 37,5$

Оценивают также и *технологические свойства ингибиторов*: температурный интервал действия ингибитора, устойчивость и стабильность во времени, чувствительность к солям тяжелых металлов, эффективность в присутствии окислителей ( $O_2$ ,  $Fe^{3+}$ ), пенообразующая способность, растворимость, последствие.

В качестве *летучих ингибиторов* или *ингибиторов атмосферной коррозии* применяют амины, нитриты аминов, сложные органические эфиры карбоновых кислот и карбонаты аминов. Особенность этих ингибиторов заключается в том, что некоторые из них защищают только черные металлы, а другие – только цветные.

*Цель работы*: исследование электрохимических процессов коррозии металлов в нейтральных средах.

*Учебные задачи*:

1) провести опыты, позволяющие наблюдать явление коррозии металлов; 2) научиться обнаруживать катодные и анодные участки при контакте двух металлов.

*Приборы и реактивы*: U-образная стеклянная трубка; цинковая и железная пластины размером 20×50×2 мм; проволока: медная, цинковая, железная; фарфоровая чашечка; 3 % раствор NaCl; фенолфталеин; раствор 0,2 г  $K_3[Fe(CN)_6]$  в 200 см<sup>3</sup> воды; наждачная бумага.

**Порядок выполнения работы**

1. Заполнить U-образную стеклянную трубку 3 %-ным раствором хлорида натрия. Погрузить в нее медную и цинковую пластинки, предварительно зачищенные наждачной

бумагой и соединенные медной проволокой. В оба колена трубки добавить по 2-3 капли фенолфталеина и оставить на 30 – 60 минут. Наблюдаемые изменения записать в отчет.

2. В фарфоровую чашку налить 3 %-ный раствор хлорида натрия и добавить 5-6 капель фенолфталеина. Медную проволоку почистить наждачной бумагой, обвить цинковой проволокой и погрузить в нее на 2-3 минуты. На что указывают появившиеся изменения окраски раствора?

3. На железный гвоздь плотно накрутить цинковую проволоку и опустить в раствор хлорида натрия в фарфоровой чашке. Где именно изменяется окраска раствора?

4. К 3 %-ному раствору NaCl добавить несколько капель раствора красной кровяной соли и 5-6 капель фенолфталеина. Опустить туда медный стержень, обвитый железной проволокой на 2-3 минуты. Наблюдения записать в отчет и объяснить с помощью уравнения реакций.

К каждому опыту необходимо написать уравнения реакций и сделать вывод.

### ***Контрольные вопросы***

1. Что такое коррозия металлов? Какие известны виды коррозии? Какое условие, обеспечивающее расхождение образующихся при анодных процессах электронов, необходимо для развития коррозии?

2. Напишите реакцию, протекающую при водородной деполяризации, при кислородной деполяризации. Чем количественно характеризуется явление поляризации?

3. Какие кривые используются при расчетах скорости коррозии металла? Как выражают общую скорость коррозии?

4. Назовите принципиальное отличие защиты железа лужением и цинкованием. Что получается при повреждении защитной пленки?

5. В каких случаях целесообразно использовать для предотвращения коррозии анодную защиту?

6. Напишите и объясните уравнение Тафеля.

7. Объясните появление малиновой окраски в системе: железо – медь, медь – цинк, железо – цинк, погруженных в электролит в присутствии фенолфталеина.

8. В чем сущность ингибиторного действия некоторых веществ, добавляемых к кислотам? Каким образом выражают эффективность действия ингибиторов?

9. Укажите практическое применение ингибиторов и их значение в народном хозяйстве. Объясните разницу между катализаторами и ингибиторами. Что представляют собой ингибиторы атмосферной коррозии или летучие ингибиторы?

10. Чем вызывается водородная хрупкость металла? Как можно устранить водородную хрупкость?

### ***Задачи***

1. С целью защиты от коррозии цинковое изделие покрыли оловом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнение атмосферной коррозии данного изделия при нарушении целостности покрытия. Оценить коррозионную стойкость алюминия в серной кислоте, если убыль массы алюминиевой пластины размером 70×20×1 мм составила после 8 суток испытания 0,0348 г.

2. Сплав содержит железо и никель. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного

процессов. Оценить коррозионную стойкость цинка на воздухе при высоких температурах. Образец цинка размером 50x30x1 мм после 180 часов окисления и снятия продуктов коррозии весил 10,6032 г.

#### **ЗАДАНИЕ**

1. Внимательно прочитать теоретический материал и порядок выполнения лабораторной работы.
2. Письменно ответить на 10 контрольных вопросов.
3. Решить задачи.
4. Оформить отчет по лабораторной работе.