

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА

Кафедра "Общая и неорганическая химия"

**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ  
ОТ КОРРОЗИИ**

Методические указания к лабораторным и практическим занятиям по  
курсу общей химии для студентов химических и нехимических  
специальностей дневных, вечерних и заочных факультетов

Нижний Новгород 2011

Составители: В.И.Наумов, Ж.В.Мацулевич, Ю.В.Батталова

УДК 54 (07)

Коррозия и защита металлов от коррозии: Метод. указания к  
лабораторным и практическим занятиям по курсу общей химии/  
НГТУ им. Р.Е. Алексеева

Сост.: В.И.Наумов, Ж.В.Мацулевич, Ю.В.Батталова.

Н.Новгород, 2011. 42 с.

Предложены теоретическая часть, вопросы и задачи для домашних и  
практических занятий, а также описание лабораторных работ по теме  
"Коррозия металлов".

Научный редактор: Паничева Г.А.

Редактор

Подп. к печ.    Формат 60x84 1/16. Бумага газетная. Печать офсетная.  
Печ. л.    . Уч.-изд. л.    . Тираж 1500 экз. Заказ

---

Нижегородский государственный технический университет  
Типография НГТУ. 603600, Н.Новгород, ул. Минина, 24.

© Нижегородский государственный технический университет, 2011

## Теоретическая часть

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды. Первопричиной коррозии является термодинамическая нестойкость подавляющего числа металлов в различных средах при данных условиях ( $\Delta G < 0$ ).

Ущерб от коррозии связан не только с потерей больших количеств металла, но и с порчей и выходом из строя металлических конструкций и оборудования, так как вследствие коррозии они теряют прочность, пластичность, герметичность, тепло- и электропроводность, отражательную способность и т.д. С коррозией связаны потери воды, газа, нефти и других технологических жидкостей и газов в результате протечки труб и резервуаров.

Например, в США в 2005 г. ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составили 276 млрд. долларов. В Германии ущерб составил 2,8 % от ВВП. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют до 20 % годового производства стали, т.е. каждая 5-я домна работает на восполнение потерь от коррозии.

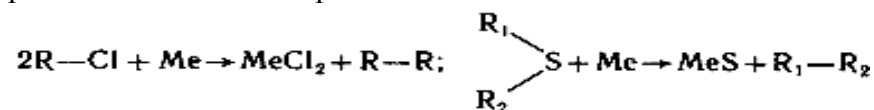
Различают два вида потерь: прямые и косвенные. Прямые - безвозвратные потери металла, стоимость замены оборудования и металлоконструкций, расходы на противокоррозионную защиту. Косвенные - простой и снижение мощности оборудования, снижение качества продукции и расход металла на утолщения стенок труб.

Отличительной чертой коррозионных процессов является их многостадийность. Обычно коррозионный процесс состоит, по меньшей мере, из трех основных стадий: 1) переноса реагирующих веществ (окислителей) к поверхности раздела фаз металл - окружающая среда; 2) реакции, протекающей на поверхности раздела фаз (окисление металла); 3) отвода продуктов коррозии из реакционной зоны. Каждая из этих стадий в разных условиях может быть лимитирующей и определять скорость процесса коррозии в целом.

## Классификация коррозионных процессов

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов:

1) **химическая коррозия** – это взаимодействие металлов с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических (электродных) процессов. Чаще всего химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с сухими газами при высоких температурах (газовая коррозия) и в растворах неэлектролитов, где коррозия металла представляет собой обычные гетерогенные химические реакции:



Где R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> – фрагменты органических молекул.

2) **электрохимическая коррозия** - возникает во влажных средах и связана с возникновением коррозионного гальванического элемента. При электрохимической коррозии анодным процессом является окисление металла, а катодным – в большинстве случаев – восстановление растворенного в воде кислорода или ионов водорода.

По условиям протекания коррозии различают:

1) **газовую коррозию** - коррозия металлов в газах при высоких температурах (например, в атмосфере дымовых или выхлопных газов);

2) **атмосферную коррозию** - коррозия металлов в атмосфере воздуха;

3) **жидкостную коррозию** - коррозия металлов в жидкой среде: в неэлектролите (органический растворитель, бром, расплавленная сера, бензин, мазут) и в электролите (кислая или щелочная среда, морская и речная вода, растворы солей);

4) **биохимическую коррозию** - это разрушение металлов под действием микроорганизмов, использующих металлы в качестве питательной среды, или выделяемых бактериями газов (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>), кислот, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Этот вид коррозии обычно протекает в сточных и застойных водах, болотах, различных биомассах, где много бактерий.

По характеру коррозионных разрушений различают следующие виды коррозии (рис.1):

1) **сплошную** или общую коррозию, охватывающую всю поверхность металла. Сплошная коррозия бывает:

а) равномерной, протекающей с одинаковой скоростью по всей поверхности металла;

б) неравномерной;

2) **местную коррозию**, охватывающую отдельные участки поверхности металла. Местная коррозия бывает:

а) избирательной (селективной), при которой разрушается один компонент сплава, например, обесцинкование латуни (сплав Cu-Zn) в морской воде, где локально вытравливается цинк. К этому виду коррозии также относят случаи, когда коррозии преимущественно подвергаются отдельные грани кристаллов, выходящие на поверхность металла или сплава. При этом другие грани кристалла не подвергаются коррозии или окисляются (растворяются) с меньшей скоростью;

б) язвенная разрушение, характеризующееся большой глубиной проникновения локального типа коррозии в металл (например, коррозия стали в грунте);

в) точечная или питтинговая коррозия (в силу разных причин приводит к точечному, неглубокому разрушению);

г) межкристаллитная, распространяющаяся по границам зерен отдельных кристаллов. Границы зерен это наиболее «рыхлые» и наименее прочные участки поверхности, по которым легче проникать окислителю (например,  $O_2$  или  $H^+$ ) вглубь металла. Это опасный вид коррозии, так как внешне он не заметен и ведет к быстрой потере металлом прочности и пластичности;

д) ножевая (транскристаллитная), локальная коррозия металла, имеющая вид надреза ножом в зоне сварных и сильно нагруженных соединений в агрессивных средах. Сварные швы особенно опасны, так как содержат большое количество примесей приводящих к возникновению коррозионных гальванических элементов и увеличению скорости коррозии в этом месте. Примесями являются остатки обмазки сварочных электродов и наличия металлов другой природы, входящих в их состав.

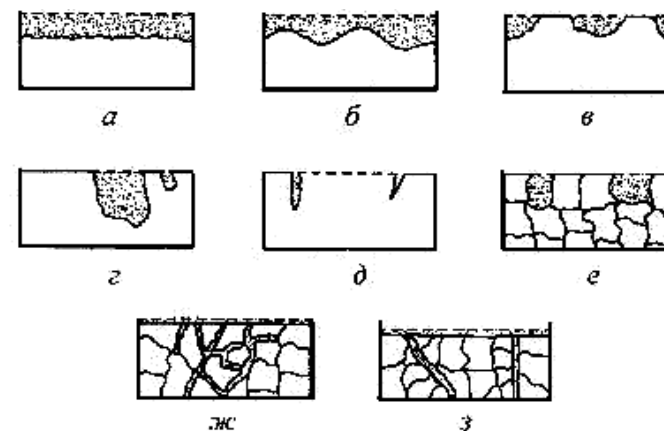


Рис. 1. Основные виды коррозионных разрушений: а) равномерная коррозия; б) неравномерная; в) пятнами; г) язвами; д) питтинг; е) селективная коррозия; ж) межкристаллитная; з) транскристаллитная

### Электрохимическая коррозия металлов

Этот вид коррозии всегда сопровождается возникновением гальванических пар и подразделяется на два вида: коррозия в растворах электролитов и атмосферная коррозия.

Термодинамически возможен процесс электрохимической коррозии, для которого соблюдается условие

$$\Delta G = -nFE < 0 \quad (1)$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса для процесса, кДж/моль;  $n$  – число электронов, принимающих участие в коррозионном, окислительно-восстановительном процессе;  $F = 96500$  Кл – число Фарадея;  $E = E_k - E_a$  – ЭДС гальванического элемента, в котором протекает данный коррозионный процесс ( $E_k$  и  $E_a$  – потенциалы катодного и анодного процессов соответственно, в вольтах).

Таким образом, возможность протекания электрохимической коррозии металла определяется ЭДС или соотношением потенциалов анодного (окисление металла) и катодного (восстановление окислителя) процессов в данных условиях.

Ионы и молекулы раствора, обеспечивающие протекание катодного процесса, называются **деполяризаторами**. Чаще всего в качестве деполяризаторов выступают растворенные в электролите или воде молекулярный кислород или ионы водорода, либо то и другое вместе (рис.2).

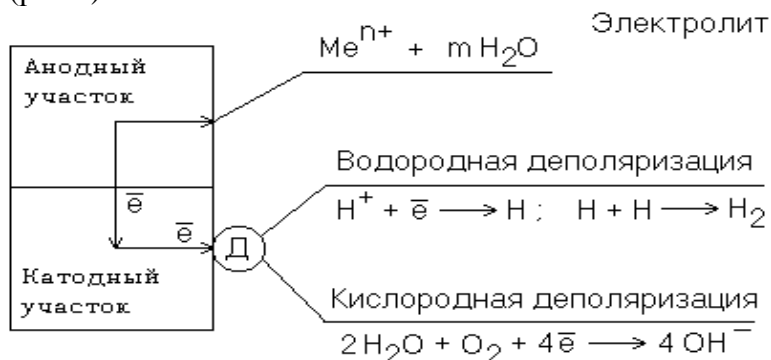


Рис. 2. Схема коррозионного процесса. Д – деполяризатор

Вследствие этого следует различать два вида электрохимической коррозии: с водородной (1) и кислородной деполяризацией (2):

- 1) анодный процесс:  $Me - 2e = Me^{2+}$   
катодный процесс:  $2H^+ + 2e = H_2$  (медленная стадия)
- 2) анодный процесс:  $Me - 2e = Me^{2+}$   
катодный процесс:  $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$  (медленная стадия)

Анодный и катодный процессы всегда являются сопряженными.

Катодный процесс в обоих случаях является самым медленным и определяет скорость всего коррозионного процесса в целом.

Коррозия с водородной деполяризацией наблюдается в кислых средах, где содержание  $H^+$  достаточно велико ( $pH \leq 6$ ); При большем  $pH$ , коррозия протекает с кислородной деполяризацией. Первый случай - наиболее опасный, так как водород, растворяясь в стали, повышает хрупкость металла (водородное охрупчивание).

Следует иметь в виду, что потенциалы водородного и кислородного электродов зависят от  $pH$  раствора по уравнениям:

$$E(H^+/H_2) = -0,059 \cdot pH, \text{ В}; \quad E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,059 \cdot pH, \text{ В}$$

Эти зависимости в графическом варианте называются диаграммами Пурбэ (рис.3, кр.1 и 2).

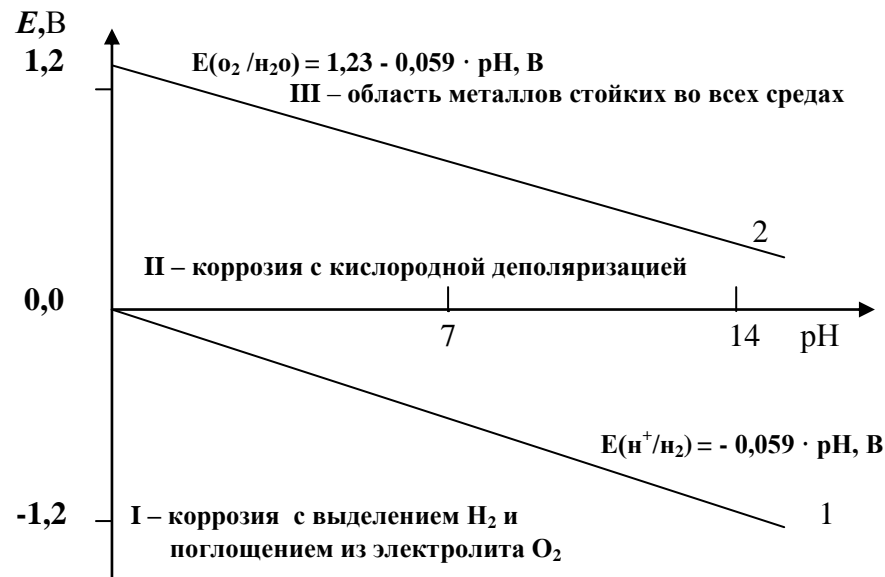


Рис. 3. Диаграммы Пурбэ для водородного (1) и кислородного (2) электродов

Все металлы с потенциалами, более отрицательными, чем потенциал водородного электрода, термодинамически должны подвергаться коррозии. Часто этого не наблюдается из-за образования оксидных или солевых пленок на поверхности металла.

По этой причине, коррозия не всегда имеет деструктивный характер. Например, зеленый налет, образующийся на бронзовых скульптурах, является малахитом, образующимся по реакции  $Cu + O_2 + CO_2 + H_2O = (CuOH)_2CO_3$ , который защищает металл от коррозии. Этим объясняется прекрасное состояние многих старинных бронзовых и медных скульптур и монет.

Из рис. 3 следует, что потенциалы кислородного электрода в зависимости от  $pH$  равны:

$$\begin{aligned} O_2 + 4H^+ + 4e &= 2H_2O & (pH=0) & \quad E^\circ = +1,23 \text{ В} \\ O_2 + 2H_2O + 4e &= 4OH^- & (pH=7) & \quad E^\circ = +0,81 \text{ В} \\ O_2 + 2H_2O + 4e &= 4OH^- & (pH=14) & \quad E^\circ = +0,41 \text{ В} \end{aligned}$$

Очевидно, в насыщенной кислородом кислой среде подвергаться коррозии с кислородной деполяризацией могут те металлы, стандартный электродный потенциал которых лежит

отрицательнее +1,23 В, в нейтральной - +0,81 В, а в щелочной - отрицательнее + 0,4 В.

Коррозии с водородной деполяризацией в кислой среде будут подвергаться металлы, стандартный электродный потенциал которых лежат отрицательнее +0,00 В (Fe, Ni, Zn, Cd, Al), в нейтральной - - 0,41 В, а в щелочной – отрицательнее - - 0,82 В.

Таким образом, все металлы, у которых равновесные потенциалы отрицательнее соответствующего для этих условий потенциала водородного или кислородного электродов, могут растворяться, а металлы, у которых равновесный потенциал положительнее этих потенциалов, не подвергаются коррозии.

Из приведенных данных видно, что более активными в коррозионном отношении являются среды, содержащие кислород, так как потенциал кислородного электрода больше потенциала водородного электрода на 1,23 В при любых значениях pH.

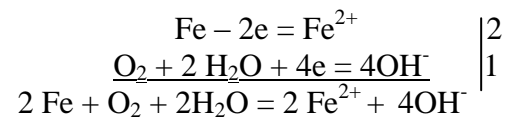
В нейтральной среде коррозия всегда протекает с кислородной деполяризацией. Этот вид коррозии наиболее широко распространен в природе: он наблюдается при коррозии металлов в воде, почве и в атмосфере. С кислородной деполяризацией ржавеет подавляющее большинство металлоконструкций, мостов, путепроводов, вышек ЛЭП и т.д.; кузова автотранспорта, корпуса самолетов и судов, соприкасающиеся с речной или морской водой и влажным воздухом.

Коррозия с водородной деполяризацией имеет место:

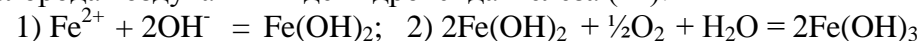
- 1) при большой концентрации  $[H^+]$  в растворах (коррозия Fe, Zn, Sn, Cd, Ni и Al в кислотах);
- 2) в отсутствие в растворе кислорода при электродных потенциалах металлов, более отрицательных, чем потенциал водородного электрода и когда они не покрыты оксидными пленками и способны вытеснять водород из воды.

Рассмотрим наиболее распространенный коррозионный процесс, связанный с коррозией железа в атмосферных условиях, в которых Fe под действием воздуха и воды быстро покрывается ржавчиной.

Коррозионный процесс при этом можно записать следующим образом:



Вторичным коррозионным процессом является стадия осаждения железа в виде гидроксида железа (II), а затем под действием кислорода воздуха и в виде гидроксида железа (III):

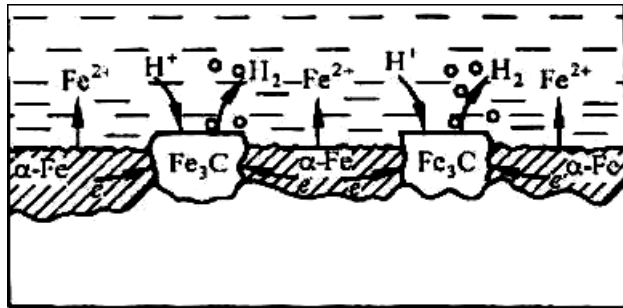
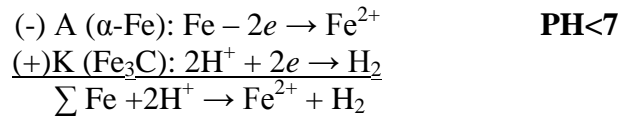


Эти продукты коррозии могут претерпевать дальнейшие превращения с образованием сложных гидратированных оксидов  $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  – так называемой ржавчины.

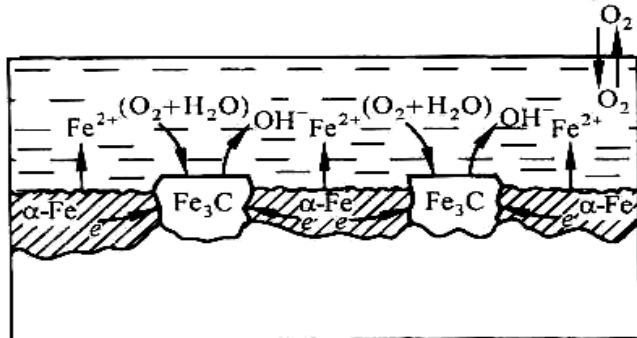
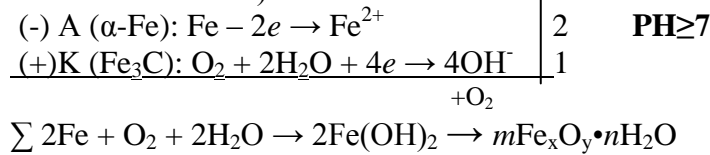
**Факторы, влияющие на коррозию металлов.** Наиболее простой моделью коррозионного процесса, идущего по электрохимическому механизму, является модель коррозионного гальванического элемента. Возникновение катодных и анодных участков на поверхности металла связано с химической и геометрической неоднородностью поверхности, механическими напряжениями, неоднородностью коррозионной среды, температурным градиентом поверхности, контактом с другими металлами и т.п. Рассмотрим наиболее распространенные случаи.

**Химическая неоднородность поверхности.** Часто в роли катодов (участки, где протекает восстановление окислителя) в коррозионных микрогальванических элементах выступают инородные включения металлов или неметаллов: оксидов, нитридов, карбидов и др. В частности, в чугуне – это микровключения графита, в стали – кристаллиты цементита ( $Fe_3C$ ).

На рис. 4 приведена схема разрушения углеродистой стали в условиях кислородной и водородной деполяризации. Коррозионный микрогальванический элемент образуется из зерен железа и его соединения – карбида железа ( $Fe_3C$ ), отличающихся по значениям электрохимической активности (электродных потенциалов).



a)

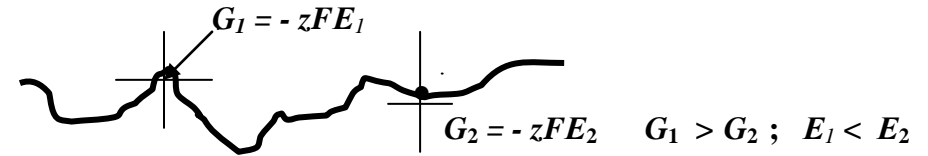


б)

Рис. 4. Схема коррозионного разрушения стали с водородной (а) и кислородной (б) деполаризациями

**Геометрическая неоднородность** поверхности связана с наличием шероховатости, наличия острых углов, граней, которые приводят к разным значениям энергии Гиббса на отдельных участках поверхности металла (сплава) и, следовательно, к разным значениям их потенциалов  $E_1$  и  $E_2$ , согласно соотношению  $G_1 = -zFE_1$ .

На выступах количество оборванных связей у атома металла больше, чем во впадинах и соответственно энергия Гиббса у такого участка будет больше, а потенциал поверхности будет меньше (более отрицательный). Таким образом, выступ является анодным участком поверхности.



**Контактная коррозия металлов.** Электрохимическая коррозия может развиваться в результате контакта двух различных металлов и при этом возникает не микро-, а макрогальванопара.

Сочетания металлов, сильно отличающихся значениями электродных потенциалов, в технике недопустимы (например, скрутки проводов алюминий - медь, соединение железа алюминиевыми или медными клепками и т.д.).

На рис.5 показана коррозия железа, находящегося в контакте с медной клепкой. Возникает коррозионный гальванический элемент, в котором железо является анодом ( $E^\circ = -0,44$  В), а медь - катодом ( $E^\circ = +0,34$  В). Анодный процесс будет представлять собой растворение железа, катодный - определяется видом и составом коррозионной среды (рН среды, наличие растворенного кислорода).

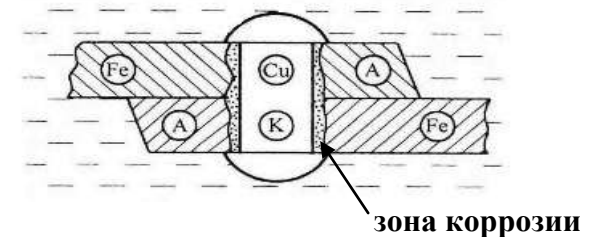


Рис. 5. Коррозия при контакте двух металлов

**Влияние неоднородности состава коррозионной среды** может приводить к образованию микрогальванопар даже на поверхности одного и того же металла. Примером может служить коррозия

металла под каплей воды (рис.6). Так как поверхностные слои воды содержат больше растворенного кислорода, чем внутренние, поверхность металла в центре под каплей оказывается более активной (анодный участок), а на периферии капли будет наблюдаться восстановление кислорода (катодный участок). После высыхания капли в ее центре появляется вытравленный участок или пятно ржавчины.

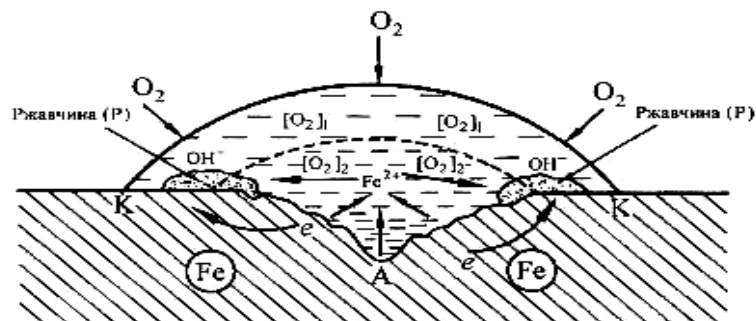


Рис. 6. Схема коррозии железа под каплей воды

Подобные гальванопары возникают очень часто при коррозии бытового и промышленного оборудования и в подземных сооружениях, из-за неравномерной аэрации кислородом отдельных участков поверхности металла. В качестве примера может служить коррозия стальной сваи, закопанной в речное дно (рис 7).

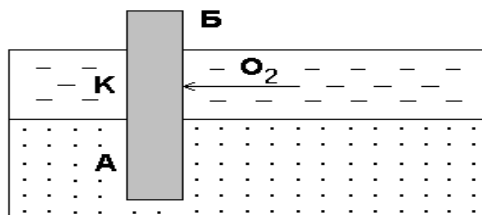


Рис. 7. Коррозия в результате неравномерного доступа кислорода. Б – свая; А – анодный участок; К – катодный участок

Часть сваи, находящаяся в воде, омывается растворенным в ней кислородом и, будет играть роль катода. Почва практически не

содержит растворенного кислорода и та часть сваи, которая находится в ней, служит анодом и будет подвергаться разрушению.

**Механические напряжения.** Микрогальванопары могут возникать при действии внешних и внутренних механических напряжений (например, изгиб и провисание балки, напряженные сварные швы). Коррозия в этом случае приводит к межкристаллитному растрескиванию или так называемой "ножевой" коррозии. Такой вид коррозии возникает из-за того, что на растянутой стороне балки межатомные связи растянуты и более слабы, чем на вогнутой стороне. Энергия Гиббса на этой стороне балки равна  $\Delta G_1$ . На сжатой стороне балки энергия Гиббса имеет более отрицательное значение  $\Delta G_2$ . Так как  $\Delta G$  связано с потенциалом  $\Delta G = -nFE$ , то на сжатой стороне имеем более положительный потенциал  $E_2$  (катод), а на растянутой – более отрицательный потенциал  $E_1$  (анод).

Таким образом, механические напряжения всегда приводят к возникновению гальванопар с ЭДС =  $E_2 - E_1$ . При этом в области растяжений наблюдается растворение металла, а в области сжатий (катодные участки) восстанавливается окислитель ( $H^+$  или  $O_2$ ).

**Кинетика коррозионных процессов.** Имеется много примеров того, как более активные металлы растворяются значительно медленнее, чем менее активные. Например, скорость коррозии алюминия в атмосферных условиях значительно меньше скорости коррозии железа (-0,44 В), хотя стандартный электродный потенциал алюминия имеет более отрицательные значения (-1,66 В). Это говорит о том, что помимо влияния термодинамических факторов на процессы коррозии необходимо учитывать также и кинетические факторы, из которых наиболее важным является способность металлов переходить в пассивное состояние.

Процесс пассивации металлов связан с образованием на их поверхности пленок малорастворимых соединений - оксидов, гидроксидов, солей или их смесей. Такие пленки изолируют корродируемый металл и препятствуют проникновению окислителя к его поверхности.

Известно, что коррозия металла с водородной деполяризацией

протекает тем быстрее, чем меньше перенапряжение реакции выделения водорода на катодных участках поверхности ( $\eta_{H_2}$ , В) (см. табл. 3 приложения).

Например,  $E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126$  В, т.е. свинец термодинамически неустойчив в кислых средах, однако с разбавленными серной и соляной кислотами металл не взаимодействует, так как на свинце перенапряжение выделения водорода очень большое ( $\eta_{H_2} = -1,56$  В).

Цинк ( $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$  В) термодинамически неустойчив в кислых средах, но из-за большого перенапряжения выделения водорода, цинк очень медленно вытесняет водород из кислот. Соприкосновение цинка и меди резко активизирует процесс коррозии цинка. При таком контакте возникает коррозионный гальванический элемент (Zn | H<sup>+</sup> | Cu) и медь становится катодом, перенапряжение выделения водорода на котором на 0,4 В меньше, чем на Zn.

### Факторы, влияющие на скорость коррозии металлов

**Влияние pH раствора.** Пассивация металла чаще всего связана с образованием на его поверхности малорастворимых пленок оксидов и гидроксидов. Реакция среды, т.е. pH раствора, влияет на характер растворимости этих пленок. В том случае, если оксиды обладают основными свойствами, защитное действие их в большей степени будет проявляться в щелочных средах, где растворимость этих пленок меньше. Если оксидные (гидроксидные) пленки металлов обладают кислотными свойствами, коррозионная устойчивость пленок будет больше проявляться в кислых средах. В соответствии с этим все металлы можно разделить на ряд групп:

- 1) металлы, неустойчивые в кислых растворах, но стойкие в щелочных средах (Ni, Co, Cd, Mg, Mn, Fe);
- 2) металлы, стойкие в кислых средах, но не стойкие в щелочных растворах (Ta, Mo, W, Al);
- 3) металлы, стойкие в нейтральных растворах, но неустойчивые в кислых и щелочных средах (Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Be). У этих металлов защитные оксидные слои имеют амфотерный характер.

4) металлы, скорость коррозии которых практически не зависит от pH среды (Ag, Au, Pt) из-за высоких положительных значений  $E^\circ$ .

**Состав растворов.** Скорость коррозии в водных растворах зависит от природы растворенных в воде веществ, что связано со следующими факторами:

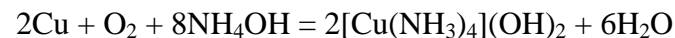
1) растворенные соли гидролизуются, изменяя pH растворов. Это приводит к изменению растворимости оксидных и солевых поверхностных пленок на металле;

2) растворенное в воде вещество может давать с металлом или продуктами его коррозии пленку малорастворимых соединений, тем самым делая пассивной его поверхность;

3) некоторые анионы, чаще галогены (например, ионы Cl<sup>-</sup>), адсорбируясь на поверхности металла, разрушают оксидную пленку и ускоряют процесс коррозии. Такие частицы часто называют депассиваторами коррозии.

Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия, разбрасываемым в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снега и льда. В присутствии NaCl снег и лед плавятся и образующиеся растворы приводят к ускоренному разрушению транспортных средств и подземных коммуникаций. Например, в США применение NaCl (CaCl<sub>2</sub>) приводит к потерям на сумму 2 млрд. долларов в год в связи с коррозией двигателей и 0,5 млрд. на дополнительный ремонт дорог, подземных магистралей и мостов.

4) наличие в растворе таких веществ, как NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup> и др., способствующих образованию комплексных соединений, резко увеличивает скорость растворения металлов. Например, медь ( $E^\circ = 0,34$  В) коррозионноустойчивый металл, но при добавлении в раствор аммиака растворяется с большой скоростью в результате комплексообразования



При диссоциации комплекса концентрация ионов Cu<sup>2+</sup> в растворе уменьшается, что, в согласии с уравнением Нернста, приводит к сдвигу потенциала меди в отрицательную сторону, делая ее более активной. Например:  $E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = +0,337$ В и  $E^\circ_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu} = -0,04$  В.



## Методы защиты металлов от коррозии

Применение различных методов защиты металлов от коррозии позволяет минимизировать потери металла. В зависимости от причин, вызывающих коррозию, различают следующие методы защиты металлов от коррозии.

**1) Обработка среды, в которой протекает коррозия металла.** К подобным методам относят процессы нейтрализации среды, обескислороживание, введение ингибиторов (замедлителей) коррозии.

Эти методы используются в случаях, когда объем коррозионной среды достаточно ограничен. Широкое распространение получили ингибиторы, которые защищают от атмосферной коррозии изделия из черных и цветных металлов при хранении, транспортировке и т.д. В качестве ингибиторов используют как неорганические, так и органические вещества: хроматы, полифосфаты, формальдегид, различные амины, уротропин и др.

Введение в раствор таких окислителей как  $K_2Cr_2O_7$  и  $K_2CrO_4$  способствуют образованию на железе оксидных пассивирующих пленок. Полифосфаты, к которым относится и «Калгон» (гексаметафосфат натрия –  $(NaPO_3)_n$ , где  $n = 6 - 20$ ), образуют с ионами  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  водорастворимые соли, т.е. одновременно умягчают воду и ингибируют процесс коррозии за счет образования на поверхности плотной пленки фосфата железа.

Действие ингибиторов заключается в следующем. При малых концентрациях, ингибитор адсорбируется на активных участках поверхности металла и блокирует их, снижая скорость коррозии в разы. При больших концентрациях ингибитор создает на поверхности плотно закрывающие защитные пленки, наподобие масляных, которые препятствуют доступу окислителя (деполяризатора) к поверхности металла и тем самым замедляют скорость растворения самого металла. Ингибиторы могут замедлять как анодную реакцию окисления металла, так и катодную стадию - восстановление окислителя.

**2) Метод деаэрации** (обескислороживания) заключается в удалении из раствора кислорода. Для этого используют специальные вещества: сульфит натрия ( $Na_2SO_3 + 1/2O_2 = Na_2SO_4$ ), пирогаллол и другие, а также пропускают воду через слои металлической стружки, которая корродирует по механизму кислородной деполяризации и при этом поглощает (удаляет) кислород из воды.

**3) Легирование металла.** Для сталей, работающих в агрессивных газовых и жидких средах, широко используют легирование металла. В металлы вводятся такие легирующие компоненты, которые увеличивают химическую стойкость и жаропрочность (сопротивление образованию окалины), которые на поверхности образуют устойчивые оксидные слои, а в растворах сдвигают потенциал легированного металла в положительную сторону.

Важнейшими коррозионностойкими сплавами являются нержавеющие стали с повышенным содержанием хрома: хромистые и хромоникелевые. На рис. 8 показано влияние количества хрома в железохромистых сплавах на электрохимический потенциал сплава.

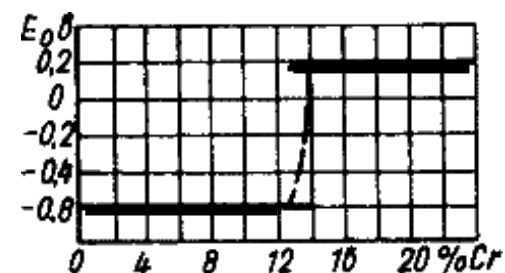


Рис. 8. Влияние концентрации хрома на потенциал сплавов Fe – Cr

Из рис.8 видно, что при содержании Cr в сплаве  $\leq 12$  % сплав имеет потенциал -0,8 В, что делает его коррозионно активным. Содержание хрома в нержавеющей стали должно быть не менее 15 % и при этом потенциал стали сдвигается в положительную сторону на 1,0 В, снижая возможность ее окисления. Наиболее широко распространенная нержавеющая сталь X18H10T, содержит 18 % хрома, 10 % никеля и титана  $\leq 1,5$  %.

Кроме сдвига потенциала, хром и никель на поверхности сталей этого класса, образуют соединения  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , которые более устойчивы, чем просто оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Аналогичным действием обладают Al (аллитирование), Si (силицирование) и другие.

Во многих случаях на поверхности Ti, Nb, Zr, Cr, Al и других специально формируют стойкие оксидные пленки, которые предохраняют металлы от коррозии (так, на поверхности алюминия методом анодирования создают слои  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , препятствующие дальнейшему окислению металла). Высокая химическая стойкость большинства оксидов этих металлов связана с тем, что по своей природе они являются либо диэлектриками, либо полупроводниками и плохо проводят электрический ток. По этой причине катодная и анодная реакции, связанные с переносом заряда (электрона) от анодных к катодным участкам поверхности оксидов, из-за большого электрического сопротивления становятся невозможными.

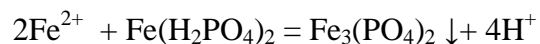
### Защитные покрытия

**Неметаллические покрытия.** Представляют собой изолирующие слои красок, лаков, резины, эмалей, пластмасс и другие.

Наиболее распространенными являются лакокрасочные покрытия, однако их механические свойства значительно ниже, чем у металлических.

**Химические покрытия.** Это специально создаваемые на поверхности металла химически стойкие соединения, способные изолировать его от окружающей среды: оксиды, фосфаты, сульфаты и другие.

Фосфатирование металлической поверхности представляет собой процесс осаждения нерастворимых фосфатов этого металла. Сущность процесса фосфатирования:



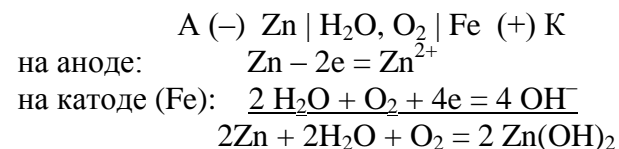
Нерастворимые фосфаты прочно связаны с поверхностью металла и тормозят отвод продуктов коррозии и доставку деполяризатора к ней.

**Металлические защитные покрытия** подразделяют на четыре типа:

1) металлические покрытия, оксидный слой которых делает металлы пассивными (Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni);

2) металлические покрытия, которые сами по себе являются химически стойкими (Au, Ag, Cu) из-за высоких положительных  $E^\circ$ .

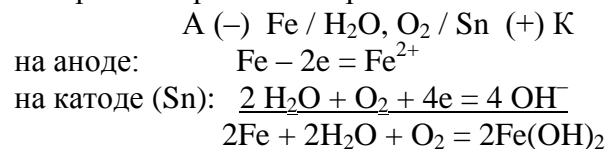
3) Анодные покрытия. Если на металл нанести покрытие из другого, более электроотрицательного металла, то в случае возникновения условий для электрохимической коррозии разрушаться будет покрытие, а не защищаемый металл. Такое покрытие называется анодным. Примером анодных покрытий могут служить хром или цинк, нанесенные на железо термическим или гальваническим путем. В случае нарушения целостности покрытия при контакте с влажным воздухом будет работать гальванический элемент:



Таким образом, в результате электрохимической коррозии разрушается анодное покрытие, а конструкция остается целой.

4) Катодные покрытия. У катодного покрытия стандартный электродный потенциал более положителен, чем у защищаемого металла. Пока слой покрытия изолирует металл от окружающей среды, электрохимическая коррозия не протекает. При нарушении сплошности покрытия оно перестает защищать металл от коррозии и более того, интенсифицирует коррозию основного металла, так как в возникающей при этом гальванопаре, анодом будет служить основной металл, который и будет разрушаться.

В качестве примера можно привести оловянное катодное покрытие на железе (луженое железо), при нарушении сплошности которого покрытия которого возникает гальванический элемент:



Таким образом, при сравнении свойств анодных и катодных покрытий можно сделать вывод, что наиболее эффективными являются анодные покрытия. Они защищают основной металл даже в случае нарушения целостности покрытия, тогда как катодные покрытия защищают металл лишь механически.

### Электрохимическая защита

Различают три вида электрохимической защиты: протекторная, катодная и анодная.

**Протекторная защита.** Защищаемое от коррозии изделие соединяют с металлической пластиной из более электроотрицательного металла (протектора). Это равносильно созданию гальванического элемента, в котором протектор является анодом и будет разрушаться. Например, для защиты подземных сооружений (трубопроводов) на некотором расстоянии от них закапывают протектор (сплавы магния, цинк), присоединив его к сооружению (рис.9).

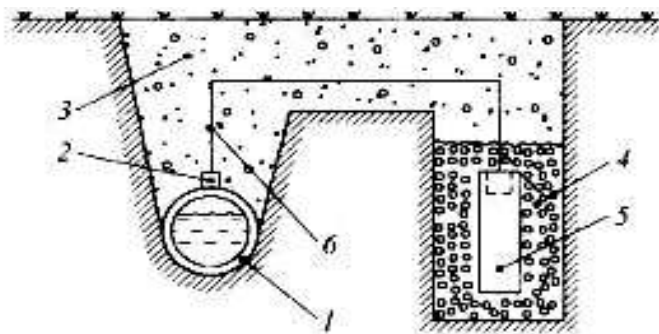


Рис. 9. Схема протекторной защиты: 1 - защищаемый трубопровод; 2 - стальной наконечник; 3 - грунт; 4 - проникаемая для влаги засыпка; 5-протектор («жертвенный анод – Mg,Zn); 6 - стальной провод с изоляцией

Цинковые протекторы применяются с 1825 г., когда Х. Дэви предложил использовать цинк для защиты медной обшивки деревянных корпусов кораблей. В настоящее время протекторы на основе магниевых сплавов широко используются для защиты корпусов судов от коррозии в морской воде.

Протекторы, играющие роль анода, чаще применяются по сравнению с методами, связанными с использованием внешних источников тока (см. ниже катодная и анодная защита), поскольку протекторы не требуют затрат на электроэнергию и дорогостоящие выпрямители, преобразующие переменный ток в постоянный.

**Катодная защита** отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция, находящаяся в электролите (например, почвенная вода), присоединяется к катоду внешнего источника тока. В ту же среду помещают металллом, который соединяют с анодом внешнего источника тока (рис.10).

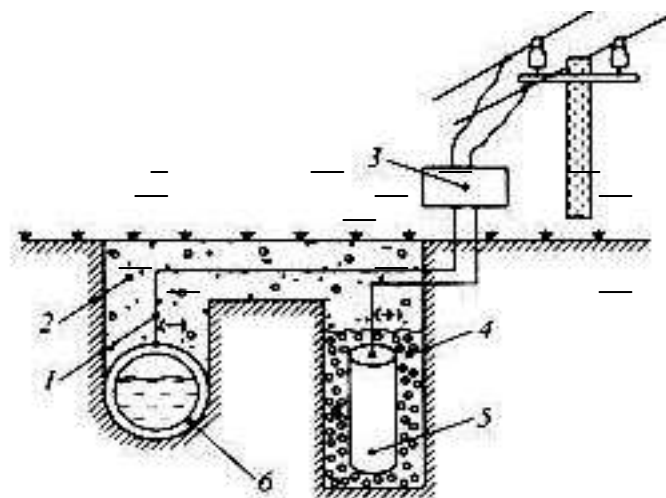


Рис. 10. Схема катодной защиты. 1- провод с изоляцией; 2- грунт; 3-выпрямитель тока; 4- засыпка; 5-вспомогательный анод; 6-защищаемая конструкция (трубопровод)

Металлический лом, являясь анодом, подвергается разрушению, предохраняя от разрушения защищаемую конструкцию. На защищаемую конструкцию от выпрямителя подается отрицательный потенциал и, следовательно, на ней возможны процессы только восстановления.

**Анодная защита** используется только для тех металлов, которые при анодной нагрузке способны образовывать на своей поверхности

пассивные оксидные или солевые пленки, защищающие металл от коррозии, например, железо в серной кислоте (рис.11).

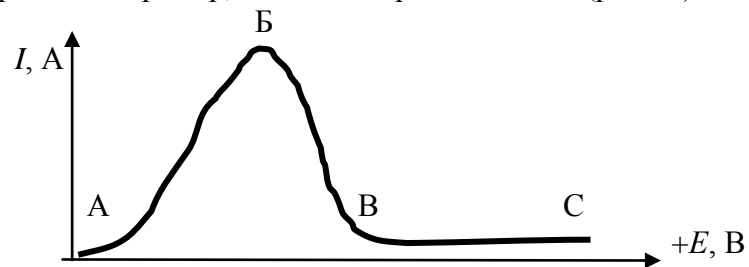


Рис. 11. АБ-активное растворение; БВ – образование пассивирующей пленки; ВС-пассивная область.

Анодная защита отличается от катодной тем, что защищаемая конструкция, присоединяется к положительному полюсу внешнего источника тока. В ту же среду помещают металллом, который соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника тока (рис. 12).

Из рис. 11 видно, что на поляризационной кривой имеется три характерных участка АБ, БВ и ВС. По мере повышения потенциала анода, на отрезке АБ наблюдается активное растворение металла. Максимум отвечает началу формирования пассивных пленок на поверхности, которые и тормозят растворение металла. Отрезку ВС соответствует пассивная область, когда поверхность полностью перекрыта пассивной пленкой и ток растворения очень мал.

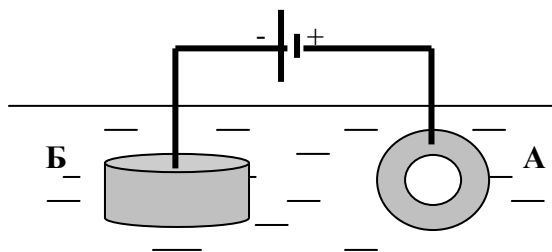


Рис. 12. Схема анодной защиты. А – конструкция; Б – металллом

Поддерживая на защищаемой конструкции анодный потенциал, отвечающий пассивной области поляризационной кривой, мы, таким

образом, формируем пассивную пленку и защищаем металл от коррозии.

**Показатели скорости коррозионного процесса.** При коррозионном разрушении скорость коррозии может определяться весовым или объемным показателями. Весовой показатель:

$$K_m = (m_0 - m_1) / S \cdot \tau, \quad \text{г/м}^2 \cdot \text{с} \quad (2)$$

где  $m_0$  – первоначальный вес пластины,  $m_1$  – вес пластины после коррозии, если продукты коррозии не осаждаются на ней. Если осаждаются, то прежде чем пластину взвесить, необходимо их удалить;  $S$  – площадь поверхности пластины,  $\tau$  – время коррозии.

Объемный показатель:  $K_V = V / S \cdot \tau, \quad \text{л/м}^2 \cdot \text{с} \quad (3),$

где  $V$  – объем поглощенного газа (например, кислорода в случае коррозии с кислородной деполяризацией) или выделившегося газа (например, молекулярного водорода - водородная деполяризация).

Скорость коррозии можно выразить и в единицах тока, возникающего при электрохимической коррозии. Используя закон Фарадея

$$m = (J \cdot \tau \cdot \mathcal{E}) / F \quad (4)$$

где  $m$  – потери массы при коррозии в г;  $J$  – сила тока в А;  $\tau$  – время коррозии в с;  $\mathcal{E}$  – эквивалент вещества в г;  $F$  – число Фарадея в Кл.

Используя ур. 4 можно записать выражение для скорости коррозии, выразив ее через ток коррозии

$$U_{\text{кор}} = m / S \cdot \tau = J \cdot \mathcal{E} / F \cdot S \quad \text{или} \quad U_{\text{кор}} = K \cdot J, \quad (5)$$

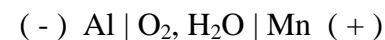
где  $K = \mathcal{E} / F \cdot S$  – постоянная. Из ур. 5 следует, что ток коррозии прямо пропорционален скорости коррозии.

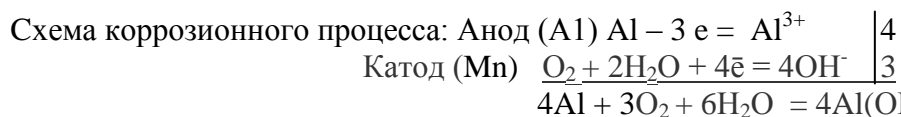
## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

**Задача 1.** Склепаны два металла а) Mn – Al и б) Sn – Вi . Укажите, какой из металлов подвергается коррозии в атмосферных условиях:

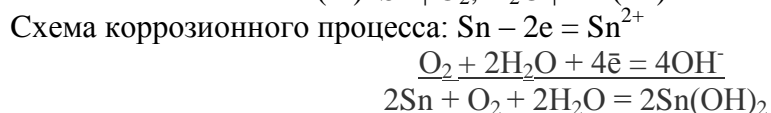
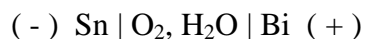
**Решение.** а) Al имеет более отрицательное значение стандартного электродного потенциала ( $E^\circ_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = -1,663 \text{ В}$ ), чем марганец.

Схема коррозионного гальванического элемента будет выглядеть следующим образом





б) В этом случае растворяться будет олово ( $E_{Sn^{2+}/Sn}^{\circ} = -0,136$  В), так как имеет более отрицательный стандартный электродный потенциал, чем Вi ( $E_{Bi^{3+}/Bi}^{\circ} = 0,215$  В) и, следовательно, является электрохимически более активным.



**Задача 2.** Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль анодного покрытия: Pt, Al, Cu, Hg ?

**Решение.** Анодное покрытие – это нанесение на защищаемое изделие электрохимически более активного металла. Из перечисленных металлов электрохимически более активным (по сравнению со свинцом) является алюминий (см. ряд напряжений металлов).

Ответ: Al.

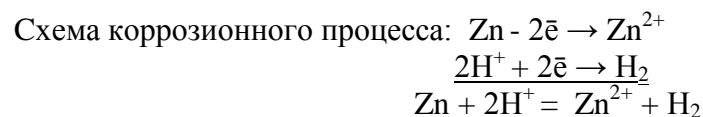
**Задача 3.** Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль катодного покрытия: Ti, Mn, Ag, Cr ?

**Решение.** Катодное покрытие – это нанесение на защищаемое изделие электрохимически менее активного металла. Из перечисленных металлов электрохимически менее активным (по сравнению со свинцом) является серебро (см. ряд напряжений металлов). Ответ: Ag.

**Задача 4.** Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в растворе HCl? Составьте схему коррозионного гальванического элемента и запишите реакции, протекающие при его работе. Какой металл будет подвергаться коррозии?

**Решение.** Цинк имеет более отрицательный электродный потенциал ( $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,763$  В), чем кадмий ( $E_{Cd^{2+}/Cd}^{\circ} = -0,403$  В), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом.

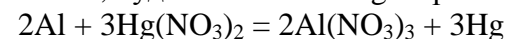
Схема коррозионного гальванического элемента будет выглядеть следующим образом



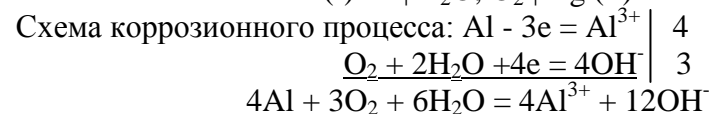
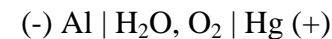
В молекулярном виде токообразующая реакция имеет следующий вид:  $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

**Задача 5.** Как влияет амальгамирование алюминия на скорость его коррозии в атмосферных условиях?

**Решение.** В обычных условиях алюминий покрыт пленкой гидроксида (или оксида) алюминия, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Если алюминий опустить в раствор соли ртути, то он как более активный металл, будет вытеснять Hg из раствора:



В результате реакции на поверхности алюминия образуется пленка металлической ртути, или, точнее, сплав ртути и алюминия – амальгама алюминия. При атмосферных условиях на поверхности амальгамы (и любого другого металла) всегда образуется тонкая пленка влаги, в которой растворен кислород. В образовавшейся коррозионной гальванопаре алюминий, как более активный металл, будет заряжен отрицательно и будет подвергаться окислению, а ртуть – положительно, и на ней будет идти процесс восстановления кислорода:



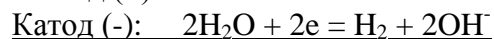
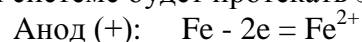
Так как скорость восстановления кислорода (не выделение молекулярного кислорода!) на ртути значительно больше, чем на алюминии, то восстановление  $O_2$  идет преимущественно на ртути.

Образующаяся в этом сопряженном процессе рыхлая пленка гидроксида алюминия ( $4Al^{3+} + 12OH^- = 4Al(OH)_3$ ) не предохраняет алюминий от дальнейшего окисления. Поэтому скорость коррозии амальгамированного алюминия значительно больше, чем чистого.

**Задача 6.** Цинковая и железная пластины помещены в водный раствор NaCl (аналог морской воды) и подсоединены к внешнему источнику постоянного тока: цинковая – к (-), а железная к (+)

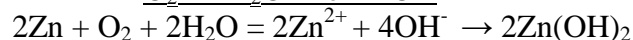
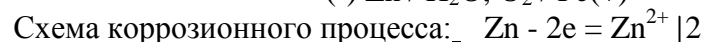
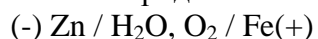
полюсам. Какая из пластин будет защищена от коррозии? Запишите уравнения коррозионного процесса.

Решение. Так как цинковая пластина подсоединена к отрицательному полюсу источника тока, она будет являться катодом и не будет корродировать, а железная пластина, присоединенная к положительному полюсу - анодом. Под действием электрического тока в образованной системе будет протекать электролиз.



**Задача 7.** Запишите процессы, протекающие при коррозии трубопроводов при использовании цинковых протекторов.

Решение. Цинковые пластины, подсоединенные к стальному трубопроводу, образуют гальванопару, в которой Zn, как более активный металл, является анодом и окисляется, тогда как на стали идет реакция восстановления кислорода.



**Задача 8.** Скорость коррозии стали в кислой среде 0,2 г/м<sup>2</sup>·ч. Общая площадь поверхности стальной конструкции 100 м<sup>2</sup>. Какой силы ток нужно пропустить через стальную конструкцию, чтобы полностью подавить коррозию?

Решение. Общее уменьшение массы стали за 1 час составляет:

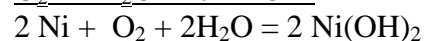
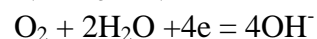
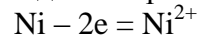
$$m = v \cdot S = 0,2 \cdot 100 = 20 \text{ г/ч}$$

По закону Фарадея сила тока, необходимая для подавления коррозии равна  $I = m \cdot F / \tau \cdot \Delta$  или  $I = 20 \cdot 96500 / 3600 \cdot 28 = 19 \text{ А}$ .

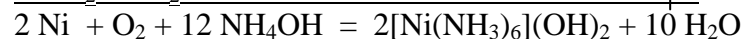
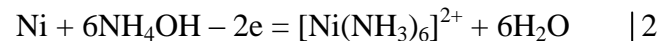
**Задача 9.** В каких из перечисленных ниже водных растворах: а) NaCl; б) NH<sub>4</sub>OH; в) NaOH; г) HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> никель будет коррозионно устойчив? Ответы обосновать.

Решение: а) В водном растворе NaCl оксидная пленка на поверхности никеля будет растворяться. Это связано с тем, что ионы Cl<sup>-</sup> (также как и ионы Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>), адсорбируясь на поверхности оксидной пленки, вытесняют и замещают кислород, делая ее растворимой и пористой.

Это увеличивает скорость анодного процесса, и коррозия никеля в данном растворе будет протекать по схеме:



б) Никель в водном растворе NH<sub>4</sub>OH также будет корродировать, так как молекулы NH<sub>3</sub>, связывая ионы Ni<sup>2+</sup> в слабодиссоциированные комплексные ионы, смещают потенциал никеля ( $E^0 = -0,25 \text{ В}$ ) в более отрицательную сторону до значений -0,49 В, т.е. металл становится более активным:



Для расчета потенциала никеля, связанного в комплексный ион, необходимо воспользоваться уравнением Нернста (1) и значениями константы нестойкости комплекса (2):

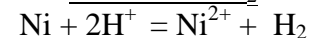
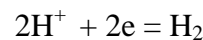
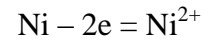
$$E = E^0 + 2,3 \text{ RT} / nF \cdot \lg [\text{Ni}^{2+}] \quad (1)$$

$$K_{\text{H}} = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6 / [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad (2)$$

$$\text{Отсюда } [\text{Ni}^{2+}] = K_{\text{H}} \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / [\text{NH}_3]^6 \quad (3)$$

в) В растворе NaOH Ni не подвергается коррозии, так как оксидная пленка никеля, покрывающая металл трудно растворима в щелочи, так как обладает основными свойствами.

г) Разбавленные растворы HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяют оксидную пленку, и никель, как имеющий более отрицательный потенциал, чем потенциал выделения водорода, растворяется с водородной деполаризацией по схеме:



**Задача 10.** Какие коррозионные процессы протекают, если стальная конструкция, находящаяся в морской воде (раствор NaCl), подсоединена к отрицательному полюсу источника тока, а к положительному - присоединен железный металл.

Решение. Этот катодный способ защиты основан на процессе электролиза. В воде всегда есть растворенный кислород и поэтому

на стальной конструкции (катоде) идет процесс восстановления растворенного в воде кислорода, а не воды, так как потенциал восстановления кислорода больше потенциала восстановления воды:



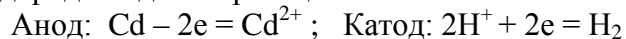
Жертвенный кусок железа, являясь анодом, окисляется  $\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$  и стальная конструкция становится защищенной.

**Задача 11.** Для контактной пары металлов Sn - Cd определите, с какой деполяризацией протекает коррозия металла из данной пары а) в среде с  $\text{pH} = 4$ ; б) При каких значениях  $\text{pH}$  прекратится процесс выделения водорода, если раствор будет деаэрирован? Предложите для данного сплава анодное и катодное покрытие. Изменяются или не изменяются коррозионные процессы при нарушении сплошности покрытий?

Решение. а) Потенциалы водородного и кислородного электродов зависят от  $\text{pH}$  по уравнениям  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}$ , В и  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH}$ , В. Следовательно при  $\text{pH} = 4$  потенциал водородного электрода равен  $-0,236$  В, а кислородного  $+0,994$  В.

Следовательно, в присутствии кислорода процесс коррозии будет протекать с кислородной деполяризацией, так как в этом случае создается большая ЭДС и, следовательно, большая движущая сила процесса. Кадмий ( $E^\circ_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = -0,403$  В), как имеющий более отрицательный потенциал будет служить анодом, т.е. растворяться ( $\text{Cd} - 2e = \text{Cd}^{2+}$ ), а на олове ( $E^\circ_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = -0,136$  В), будет восстанавливаться кислород:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ .

б) Если из раствора удалить кислород, то процесс коррозии будет протекать с водородной деполяризацией:



Чтобы определить, при каком значении  $\text{pH}$  прекратится выделение водорода, необходимо приравнять потенциалы кадмиевого и водородного электродов:  $-0,403 = -0,059 \cdot \text{pH}$ ; Отсюда  $\text{pH} = 6,83$ , при котором коррозия кадмия прекращается.

в) Так как защищаемым металлом является кадмий, то протектором для него будет являться металл, имеющий потенциал отрицательнее кадмиевого электрода. К числу таких доступных металлов следует

отнести Zn ( $E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,763$  В), Cr ( $-0,903$  В) и Al ( $-1,663$  В).

г) В качестве катодных покрытий можно использовать металлы, имеющие более положительный потенциал, чем у кадмия: к ним относятся Ni ( $E^\circ_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = -0,25$  В), Sn ( $-0,136$  В), Pb ( $-0,126$  В). При нарушении сплошности такого покрытия в зависимости от того аэрирован раствор или нет, будет наблюдаться растворение кадмия, как в случаях а) и б).

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
2. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение и составьте уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнения протекающих химических реакций.
3. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
4. Если пластину из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.
5. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
6. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во

влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

7. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

8. В раствор HCl поместили цинковую пластину и цинковую пластину, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.

9. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

10. Какое покрытие называется анодным, а какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить анодными и катодными покрытиями для железа. Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

11. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

12. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

13. Две железные пластины, частично покрытые оловом и медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластин быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластин. Каков состав продуктов коррозии железа?

14. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром?

Составьте уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии?

15. Если в разбавленную серную кислоту опустить пластину из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Почему прекращается? Однако, если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластине, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

16. Цинковую и железную пластины опустили в раствор сульфата меди. Составьте уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы пластин соединить проводником?

17. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов в условиях атмосферной коррозии этих металлов.

18. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластину и цинковую пластину, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка проходит интенсивнее? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

19. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий – железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

20. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии? Что изменится если эту систему поместить в соляную кислоту.

21. Серебряную и цинковую пластины опустили в раствор сульфата меди. Составьте уравнения реакций, происходящих на этих пластинах. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы пластин соединить проводником? Чему равна ЭДС коррозионного процесса?



22. Одно железное изделие покрыли никелем, другое – оловом. Какие это покрытия? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия в кислой среде. В каком случае коррозия будет происходить активнее?

23. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары олово-медь. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

24. Свинцовую и цинковую пластины опустили в раствор нитрата серебра. Составьте уравнения реакций, происходящих на этих пластинах. Какие процессы будут проходить на пластинах, если наружные концы их соединить проводником?

25. Почему в конструкциях, омываемых водой, не следует одновременно применять сочлененные детали из железа и алюминия? Приведите схему коррозии в случае небрежной эксплуатации таких деталей. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

26. В каком случае будет быстрее разрушаться цинковое покрытие, нанесенное на: а) железо; б) кобальт? В чем разница и почему? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии в кислой среде.

27. Трущиеся поверхности гребных валов защищают от коррозии, применяя облицовки из бронзы (сплава меди с оловом). Составьте схему коррозии стального вала в морской воде при появлении в облицовке трещин.

28. Приведите примеры катодного и анодного покрытия для кобальта. Составьте уравнения анодных и катодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

29. Медь не вытесняет водород из растворов кислот. Однако если к медной пластине, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой палочкой, то на меди начинается бурное выделение водорода.

Почему? Написать уравнения реакций.

30. Выделение водорода на пластине из чистого железа, опущенной в раствор соляной кислоты, протекает достаточно медленно. Скорость выделения водорода значительно возрастает, если железо будет

находиться в контакте с цинком. Что изменилось? Какой из металлов будет корродировать?

31. Учитывая величину перенапряжения реакции восстановления ионов водорода, объясните, почему амальгамирование цинка резко снижает его коррозию, а контакт с медью - увеличивает? Запишите коррозионные процессы.

32. Почему контакт с никелем усиливает коррозию цинка в кислой среде? На каком металле наблюдается выделение водорода? В контакте с каким металлом, никелем или платиной, цинк растворяется быстрее?

33. Как влияет контакт с никелем, свинцом и медью (раздельно) на скорость коррозии олова в кислых средах? Запишите схемы коррозионных процессов.

34. Никель очень медленно выделяет водород из кислот. Почему скорость выделения водорода на никеле резко возрастает, если он находится в контакте с цинком? Какой металл при этом окисляется? Почему выделение водорода идет преимущественно на никеле?

35. Корродирует ли медь в водных растворах HCl, NH<sub>4</sub>OH в присутствии кислорода? Запишите реакции. С какой деполяризацией возможна коррозия меди?

36. Как протекает коррозия меди в атмосферных условиях? Чем вызвано образование зеленого налета на медных изделиях после длительного пребывания на воздухе? Чем можно объяснить преобразование зеленого в черный налет после нагревания меди?

37. Почему в обескислороженной воде железо практически не корродирует, а в атмосферных условиях скорость коррозии железа значительна? Запишите возможные схемы коррозионных процессов.

38. Как и почему влияют на скорость коррозии цинка примеси Cu, Pb, Fe? Объяснить и написать соответствующие реакции.

39. Какие процессы протекают при коррозии оцинкованного железа с нарушенным покрытием в водном растворе NaCl и в атмосферных условиях? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов. Какую роль играет присутствие в воде хлорида натрия?

40. Как протекает коррозия луженой меди с нарушенным покрытием в кислой среде и в атмосферных условиях?

Какой металл подвергается коррозии? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите реакции. Что изменится, если олово заменить на серебро?

41. Вода не действует на алюминий даже при повышенной температуре. Почему при попадании в воду NaCl алюминий начинает корродировать? В растворе каких солей NaCl или NH<sub>4</sub>Cl скорость коррозии Al выше? Напишите схемы коррозионных процессов.

42. Почему железо, менее активный металл, корродирует в атмосферных условиях быстрее алюминия? Сравните коррозионную устойчивость этих металлов в чистой воде и в водном растворе NaCl.

43. Какие из приведенных сплавов меди являются наиболее коррозионно устойчивыми? латунь: (80% Cu + 20 % Zn); бронза: (80% Cu + 20% Sn); мельхиор: (80% Cu + 20% Ni).

44. В каких средах (pH = 0, pH = 7 и pH = 14) цинк более коррозионно устойчив? Запишите уравнения коррозионных процессов. Постройте графическую зависимость скорости коррозии цинка от pH среды?

45. Будет ли железо коррозионно устойчиво в водных растворах NaCl, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub>? Запишите схемы коррозионных процессов.

46. Какой из металлов, Be или Mg, будет более коррозионно стоек при pH > 7? Напишите схемы коррозионных процессов.

47. Как влияют на скорость коррозии алюминия примеси Cu, Pb, Fe?

48. Какие процессы протекают при коррозии оцинкованного и луженого железа с нарушенным покрытием в водном растворе CaCl<sub>2</sub> и в атмосферных условиях? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и определите их ЭДС. Какую роль играет присутствие в воде хлорида кальция?

49. Покрытые алюминием и медью железные пластины с нарушенными покрытиями находятся во влажном воздухе. На какой из пластин появится ржавчина? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите уравнения протекающих реакций.

50. Магниевая пластина в контакте с железной находятся в морской воде. С какой деполяризацией протекает коррозия? Запишите уравнения реакций.

51. Как протекает коррозия освинцованной меди с нарушенным

покрытием и меди в контакте с марганцем в кислой среде и в атмосферных условиях? Какой из металлов подвергается коррозии? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите реакции.

52. Объясните, почему хромовое защитное покрытие на стали может быть пористым, а оловянное должно быть сплошным? Составьте схемы коррозионных процессов для атмосферных условий.

53. Как протекает коррозия покрытого титаном стального изделия с нарушенным покрытием в кислой и в нейтральной средах? Запишите коррозионные процессы.

54. Какой из металлов подвергается коррозии, если оцинкованная и никелированная стальные детали с нарушенным покрытием находятся в кислой среде? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите соответствующие электродные реакции.

55. Алюминий и никель в контакте с медью находится в кислой среде. Какой из металлов подвергается коррозии? Какая реакция протекает на защищенном металле?

56. В каком из растворов: сульфата или хлорида меди, кадмий более энергично вытесняет медь? Учитывая, что в результате гидролиза солей среда является слабокислой, составьте схемы коррозионных процессов.

57. Объясните, почему в местах контакта стали с магнием возникает язвенная коррозия алюминия. Запишите коррозионные процессы для атмосферных условий.

58. Железо, покрытое свинцом и кадмием, находится во влажном грунте. Как будет протекать коррозия при нарушении целостности покрытий? Катодом или анодом будет железо в образовавшихся гальванопарах?

59. В контакте с каким из металлов, Pb или Fe, цинк более коррозионно нестоек в морской воде? Ответ дайте на основании данных:  $\eta_{O_2}^{Zn} > \eta_{O_2}^{Pb} > \eta_{O_2}^{Fe}$ .

60. Алюминивая и железная пластины, находящиеся в водном растворе NaCl, подсоединены к источнику постоянного тока: Al к (-), а Fe к (+). Какая из пластин защищена от коррозии? Составьте схему коррозионных процессов.

61. Катодный метод защиты паровых котлов от коррозии заключается в том, что одним из электродов является сам котел, а другой электрод помещается внутри котла в виде металлолома. Подаваемый через такую систему слабый ток подавляет коррозию. Какой из электродов и почему является катодом? Напишите уравнения протекающих реакций.

62. Железная конструкция, имеющая площадь  $850 \text{ м}^2$  и находящаяся в морской воде, теряет  $10 \text{ кг}$  металла в год. Какова скорость коррозии и какой силы ток надо подать на конструкцию при катодной защите, чтобы полностью подавить коррозию?

63. Кадмий в контакте с серебром находится в кислой среде. Какую силу тока дает образующаяся гальванопара, если за  $2$  часа ее работы выделилось  $0,2 \text{ л}$  водорода? Сколько граммов металла при этом окислилось?

64. Железная пластина на воздухе при высокой температуре окисляется с образованием на ее поверхности оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . За  $3$  часа масса пластины площадью  $1 \text{ м}^2$  увеличилась на  $10 \text{ г}$ . Рассчитать среднюю скорость коррозии. Сколько кислорода из воздуха при этом поглотилось? Чтобы произошло с железной пластиной, если бы она была помещена в соляную кислоту?

65. Стальной баллон заполнен кислородом с примесью паров воды. Через некоторое время количество кислорода в нем уменьшилось на  $0,18 \text{ л}$ . Рассчитать, сколько граммов металла при этом прореагировало? Записать схему коррозионного процесса.

66. При коррозии омедненного цинка за  $45 \text{ с}$  выделилось  $0,09 \text{ л}$  водорода (н.у.). Сколько граммов цинка при этом окислилось?

67. При стоянке судна у причала для защиты его корпуса от коррозии применяют катодную защиту. Площадь подводной части судна  $1000 \text{ м}^2$ . Скорость коррозии без применения катодной защиты составляла  $10^{-2} \text{ г/м}^2$  в сутки. Какой силы ток надо подать на корпус судна, чтобы полностью подавить коррозию?

68. Срок службы стальных дренажных труб общей площадью  $10^5 \text{ м}^2$ , корродирующих в болотном грунте со скоростью  $10 \text{ г/м}^2$  в год, составляет  $20$  лет. Какова скорость коррозии? Сколько цинка (по массе) необходимо взять для протекторной защиты труб, чтобы срок их службы увеличить в два раза?

69. Найти наименьший вес цинкового протектора, приходящегося на  $1000 \text{ м}^2$  поверхности стального трубопровода, если предельно допустимое количество корродирующего металла составляет  $0,006 \text{ кг/м}^2$  год, а срок службы трубопровода должен быть не менее  $25$  лет.

70. Средняя скорость равномерной коррозии стали в кислой среде составляет  $20 \text{ г/м}^2$  час. Определить за какое время толщина пластины площадью  $1 \text{ дм}^2$  уменьшится вдвое. Первоначальная толщина пластины равна  $3 \text{ мм}$ , а плотность стали  $7,8 \text{ г/см}^3$ .

71. Как изменяется толщина стальной пластинки за год и каков срок ее службы, если известно, что скорость коррозии равна  $10^{-6} \text{ г/см}^2$  сутки, а предельно допустимое уменьшение ее в размерах  $10^{-3} \text{ см}$ . Плотность стали  $7,8 \text{ г/см}^3$ . При применении катодной защиты, какой ток нужно подать на сталь, чтобы полностью подавить коррозию?

72. В стеклянный сосуд, заполненный серной кислотой, опущена пластинка технического цинка, площадь поверхности которой  $0,05 \text{ м}^2$ . Через  $5$  суток количество выделившегося водорода составило  $10 \text{ л}$ . Найти сколько цинка растворилось и рассчитать среднюю скорость коррозии в  $\text{г/м}^2$  час. Написать уравнения коррозионных процессов.

73. Образец стали площадью  $1 \text{ дм}^2$  при коррозионных испытаниях в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  терял в весе  $0,1 \text{ г}$  за  $10$  суток. Рассчитать скорость коррозии стали в  $\text{г/дм}^2$  час и  $\text{А/см}^2$ . Написать уравнения коррозионных процессов.

74. Какое количество цинка должно корродировать в минуту в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при токе коррозии  $30 \text{ мА}$ ? Какова скорость выделения водорода?

75. Шнековый (винтообразный) питатель, изготовленный из стали, имеющий площадь поверхности  $10 \text{ м}^2$ , подает увлажненную  $\text{CuSO}_4$  в реактор, объем  $1 \text{ м}^3$ . Максимально допустимое содержание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в реакторе  $10^{-5} \text{ г/л}$ . Рассчитать максимально допустимую скорость коррозии шнека в  $\text{г/см}^2$  час и  $\text{А/см}^2$ , если время пребывания смеси в реакторе  $10$  час. Написать уравнения коррозионных процессов.

76. Травление медных печатных плат осуществляется в растворе хлорного железа  $\text{Cu} + 2\text{FeCl}_3 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$ . За  $2$  часа травления  $\text{Cu}$  образовалось  $10 \text{ кг FeCl}_2$ . Площадь поверхности меди  $10^4 \text{ см}^2$ . Рассчитать весовую скорость коррозии и ток коррозии в  $\text{мА}$ ?

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.

### Опыт 1. Влияние реакции среды (рН) на скорость коррозии металлов.

Для сравнения влияния характера среды на скорость коррозии металлов, оксиды и гидроксиды которых обладают соответственно основными и амфотерными свойствами, используйте следующие пары (по заданию преподавателя): а) Mg и Al; б) Fe и Zn; в) Mg и Sn.

Возьмите три пробирки и налейте в них по 3 мл: 1) 20% раствора NaOH; 2) разбавленного 1:1 раствора HCl; 3) чистой воды + 1 каплю фенолфталеина. В каждую из пробирок опустите по кусочку первого металла и наблюдайте как протекает коррозия (есть или нет газы, изменение цвета воды). Повторите этот же опыт со вторым металлом. Постройте график зависимость скорости (относительной) коррозии от рН раствора.

### ОПЫТ 2. а). Влияние хлорид-ионов на скорость коррозии металлов.

В две пробирки налейте по 3 мл 10% раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ . В первую пробирку добавьте несколько капель насыщенного раствора NaCl (или кристалликов NaCl). Затем в каждую пробирку положите по кусочку Al или Zn. Определите, в каком случае вытеснение меди из ее раствора происходит более интенсивно. Объясните роль ионов хлора.

### б). Влияние процесса комплексообразования на скорость коррозии.

В пробирку налейте 6 мл 25% раствора аммиака и положите кусочек меди. Интенсивно перемешайте. Наблюдайте интенсивное окрашивание раствора в синий цвет. Это объясняется переходом меди в раствор в виде комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , дающих данную окраску. Аналогичный опыт можно проделать с никелем, предварительно зачистив его поверхность. В растворе аммиака никель окисляется с образованием комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , что также приводит к синему окрашиванию раствора, указывающего на протекание коррозионного процесса. Запишите уравнения протекающих процессов. С какой деполаризацией идет коррозия меди и Ni в этом случае? Почему процесс комплексообразования увеличивает скорость коррозии?

**ОПЫТ 3. Влияние перенапряжения реакции восстановления водорода на скорость коррозии.** Возьмите две гранулы Zn или Al (по заданию преподавателя). Одну из них поместите на 2-3 минуты в стаканчик с 1М раствором сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ). Выньте гранулу и осторожно промойте дистиллированной водой. В две пробирки налейте 1М раствор соляной кислоты (по 2-3 мл) и опустите в них цинковые гранулы. Наблюдайте выделение газа. В какой пробирке выделение газа протекает более интенсивно?

Объясните наблюдаемое. Составьте схемы коррозионных гальванических элементов при коррозии чистого и омедненного цинка (алюминия).

**ОПЫТ 4. Анодные и катодные покрытия на металлах.** В две пробирки налейте по 5 мл 1М раствора соляной кислоты, добавьте по 2 капли раствора красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , которая является индикаторным реактивом на ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . В первую пробирку опустите полоску оцинкованного железа, а во вторую - луженого железа. Предварительно поверхность пластинок зачистите наждачной бумагой. Появление синего окрашивания раствора свидетельствует о появлении ионов железа и, значит, о процессе его коррозии. В каком случае железо будет корродировать? К каким покрытиям относятся для железа цинковое и оловянное покрытия? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и запишите уравнения протекающих процессов.

### **ОПЫТ 5. Электрохимические методы защиты металлов от коррозии**

а) Протекторная защита. В стакан с 20% раствором NaCl добавьте 2 капли фенолфталеина, который в щелочной среде дает малиновое окрашивание, и опустите соединенные проводником пластины из Fe и Zn. Около какой пластины появляется малиновое окрашивание? Составьте схему коррозионного процесса и запишите протекающие реакции. Какая из пластин защищена от коррозии?

б) Катодная защита. В стакан с 20% раствором NaCl добавьте две капли красной кровяной соли (реактив на ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ) и опустите две железные пластины. Отметьте появление синего окрашивания, указывающего на протекание коррозионного процесса. Подсоедините

пластины к разным полюсам источника постоянного тока. Около какой пластины появляется синее окрашивание? Какая из пластин защищена от коррозии? Запишите уравнения коррозионных процессов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Таблица 1

Электродный процесс	$E^0$ , В
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,363
$Be^{2+} + 2e = Be$	-1,847
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,663
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,630
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,179
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0,913
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,744
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,403
$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,25
$Mo^{3+} + 3e = Mo$	-0,200
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,037
$H^+ + e = 1/2H_2$	0,00
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,337
$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,854
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1,20
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,498
$Au^+ + e = Au$	+1,691

Таблица 2

### Равновесные потенциалы водородного и кислородного электродов при разных значениях pH

Электродный процесс	$E^0$ , В
$2H_2O + 2e = H_2 + 2 OH^-$ (pH=14)	-0,82
$2H_2O + 2e = H_2 + 2 OH^-$ (pH=7)	-0,41
$2H^+ + 2e = H_2$ (pH= 0)	0,00
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (pH=14)	+0,413
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (pH=7)	+0,815
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (pH=0)	+1,23

Таблица 3

### Перенапряжение реакций выделения водорода

Материал электрода	$\eta_{H_2}$ , В	Материал электрода	$\eta_{H_2}$ , В
Pb	1,56	Cu	0,87
Hg	1,41	Fe	0,70
Cd	1,40	Ni	0,63
Zn	1,24	Co	0,62
Sn	1,20	Au	0,40
Al	1,00	Pd	0,24
C	0,78	Pt	0,10
Ag	0,95		

### Варианты домашних заданий

№ вар	№ задач	№ вар.	№ задач	№ вар.	№ задач
<b>1</b>	1, 20, 39, 58	<b>8</b>	8, 27, 46, 65	<b>15</b>	15, 34, 53, 72
<b>2</b>	2, 21, 40, 59	<b>9</b>	9, 28, 47, 66	<b>16</b>	16, 35, 54, 73
<b>3</b>	3, 22, 41, 60	<b>10</b>	10, 29, 48, 67	<b>17</b>	17, 36, 55, 74
<b>4</b>	4, 23, 42, 61	<b>11</b>	11, 30, 49, 68	<b>18</b>	18, 37, 56, 75
<b>5</b>	5, 24, 43, 62	<b>12</b>	12, 31, 50, 69	<b>19</b>	19, 38, 57, 76
<b>6</b>	6, 25, 44, 63	<b>13</b>	13, 32, 51, 70	<b>20</b>	1, 22, 44, 73
<b>7</b>	7, 26, 45, 64	<b>14</b>	14, 33, 52, 71	<b>21</b>	7, 30, 51, 71