

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 21.12.2021 10:46:31
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
2016 г.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

Методические указания по выполнению лабораторных работ
для студентов направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Курск 2016

УДК 543

Составители: В.С. Мальцева, А.В. Лысенко

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *О. В. Бурыкина*

Лабораторный практикум по коррозии металлов: методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 18.03.01 Химическая технология / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: В.С. Мальцева, А.В. Лысенко, Курск, 2016, 40 с.: ил., табл. Библиогр.: 40 с.

Методические указания по выполнению лабораторных работ предназначены для изучения дисциплины «Коррозия и методы защиты от коррозии».

Содержат краткие теоретические положения по отдельным темам, описание опытов по изучению аналитических сигналов коррозии, химической и электрохимической коррозии, методов защиты металлов от коррозии, контрольные вопросы к лабораторным работам.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *31.05.16* Форма 60x84 1/16.

Усл. печ. л. *2,3* Уч.-изд.л. *2,1* Тираж 100 экз. Заказ. *575* Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Техника безопасности при работе в химических лабораториях	4
Лабораторная работа №1. «Аналитический сигнал коррозии»	6
Контрольные вопросы	12
Лабораторная работа №2. «Химическая коррозия»	13
Контрольные вопросы	17
Лабораторная работа №3. «Определение скорости коррозии металлов по изменению массы образца»	17
Контрольные вопросы	22
Лабораторная работа №4. «Электрохимическая коррозия. Макрогальванопары»	22
Контрольные вопросы	26
Лабораторная работа №5. «Микрогальванические коррозионные элементы. Влияние различных факторов на коррозию»	27
Контрольные вопросы	31
Лабораторная работа №6. «Защита металлов от коррозии»	32
Контрольные вопросы	39
Список использованных источников	40

Техника безопасности при работе в химических лабораториях

Химические лаборатории являются зоной повышенной опасности. В шкафах и на столах химических лабораторий могут находиться ядовитые, пожаро- и взрывоопасные вещества, кислоты, щелочи, вещества, раздражающие кожу и слизистые оболочки, опасные для глаз. В химических лабораториях могут применяться специальные нагревательные приборы повышенной мощности: муфели, сушильные шкафы, колбонагреватели, масляные и водяные термостаты, которые характеризуются большим временем разогрева и могут быть включены для научных работ и учебных работ других потоков, даже если не применяются в данной работе. На технических столах химических лабораторий находятся прецизионно выверенные и настроенные измерительные приборы: аналитические весы, фотоколориметры, рН-метры и др., обращение с которыми требует специального обучения.

Поэтому простое присутствие в химической лаборатории, а тем более работа в ней требуют безусловного соблюдения правил техники безопасности:

1. Перед началом работы в лаборатории следует уяснить цель данной работы, составить ее план, перечень используемых приборов и реактивов и лишь после этого приступать к работе.

2. Запрещается находиться в лаборатории в верхней одежде. Перед работой в лаборатории верхнюю одежду сдать в гардероб. Для работы в лаборатории рекомендуется приносить и использовать химический халат.

3. Выполнять работу следует на чистом, сухом лабораторном столе, свободном от посторонних предметов (сумок, пакетов, книг, чертежных тубусов и т.д.). При работе в лаборатории следует соблюдать чистоту и порядок, работать сосредоточенно, не отвлекаться на посторонние действия и разговоры.

4. Порядок, установленный в лабораториях кафедры химии, предусматривает, что работы выполняются бригадами из 3–4 студентов. Для каждой бригады реактивы и посуда, предназначенные для выполнения данной конкретной работы, выставляются на лабораторные столы. Реактивы общего назначения, концентрирован-

ные кислоты, пахнущие и выделяющие газ реактивы, выставлены в вытяжном шкафу. Категорически запрещается трогать и пытаться использовать реактивы, не предназначенные для выполняемой конкретной работы, имеющие иную маркировку и концентрацию, чем указанные в инструкции к выполняемой работе, стоящие в другом месте. Во всех сомнительных случаях: неясной этикетке, отсутствию пипетки, иного месторасположения реактива, обращаться к лаборанту или преподавателю.

5. Запрещается прикасаться, трогать ручки, пытаться включить приборы, не требующиеся для данной работы.

6. Запрещается крутить вентили водяных и газовых кранов на лабораторных столах. Ввиду отсутствия в водопроводе воды в дневное время, вода для мытья посуды имеется в бутылках у рабочей раковины.

7. Все работы с веществами, образующими дым, туман, вредные или неприятно пахнущие пары и газы, концентрированной азотной и соляной кислотами проводятся под тягой.

8. Остатки кислот, растворов, содержащих соли тяжелых металлов, йод сливать в специально предназначенную для этой цели посуду.

9. Нагревание пробирок с растворами реагирующих веществ ведут на водяной бане. Не следует заглядывать в пробирку сверху, так как возможен выброс разогретых веществ.

10. Когда требуется определить запах раствора, легким движением руки направляют струю воздуха от сосуда к себе.

11. Реактивы, дистиллированную воду, электричество расходовать экономно.

12. По окончании работы привести в порядок рабочее место, отключить электрические приборы, проверить газовые и водопроводные краны.

Лабораторная работа №1. «Аналитический сигнал коррозии»

Цель работы: усвоить требования техники безопасности при работе в химических лабораториях, правила ведения лабораторного журнала и оформления отчета по лабораторной работе, ознакомиться с реакциями обнаружения ионов металлов и изучить условия протекания данных аналитических реакций.

Общие сведения

Для оценки коррозионных разрушений применяют качественные и количественные методы.

Качественные методы являются вспомогательными, к ним относятся:

- 1) внешний осмотр образца до и после коррозии;
- 2) визуальные наблюдения за изменениями, происходящими в агрессивной среде (изменение окраски раствора, выпадение осадка);
- 3) реагентный метод (определение ионов металлов в коррозионной среде с помощью реагентов).

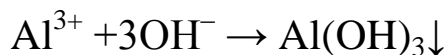
Чтобы определить начало коррозии, т.е. заметить коррозию на ранних стадиях и сохранить изделие, нужно уметь находить её первые малозаметные следы. Для этого используют реагентный метод, определяя присутствие ионов металлов в коррозионной среде. Применяемые для этой цели химические реакции должны сопровождаться каким-либо внешним эффектом (аналитическим сигналом).

Наиболее часто используемые аналитические сигналы – это изменение цвета раствора, образование осадка, выделение газа. Для протекания аналитических реакций необходимо создавать определённые условия (рН среды, температуру раствора и др.).

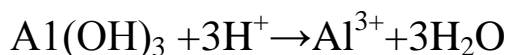
Экспериментальная часть

1. Обнаружение Al^{3+} -ионов

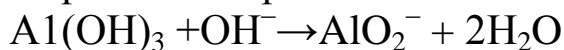
1.1. Действие щелочей. Едкие щелочи NaOH и KOH при осторожном прибавлении (по каплям) осаждают Al^{3+} в виде белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Помешают в пробирку 5–6 капель раствора соли алюминия и прибавляют 1 каплю 2 н. раствора NaOH . Часть жидкости вместе с взмученным осадком переносят в другую пробирку и, прибавив несколько капель какой-либо кислоты, наблюдают растворение осадка:



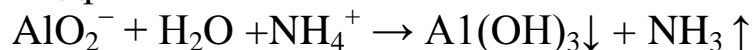
На другую часть жидкости с осадком $\text{Al}(\text{OH})_3$ действуют несколькими каплями раствора NaOH или KOH и перемешивают. Осадок при этом растворяется с образованием алюмината:



Таким образом, $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой типичную амфотерную гидроокись.

1.2. Действие аммиака. Аммиак NH_4OH также осаждает Al^{3+} в виде гидроокиси $\text{Al}(\text{OH})_3$. Поскольку Al^{3+} не образует с аммиаком комплексов, осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим в солях аммония. Поэтому Al^{3+} осаждается из раствора и при действии смеси NH_4OH солью аммония.

К раствору алюмината натрия NaAlO_2 , полученному в предыдущем опыте, прибавьте насыщенный раствор или несколько кристалликов соли аммония. Раствор нагрейте или прокипятите до полного удаления аммиака. Наблюдайте выпадение белых студенистых хлопьев гидроокиси алюминия:



Этой реакцией нередко пользуются для обнаружения Al^{3+} в систематическом ходе анализа. Ионы NH_4^+ связывая ионы гидроксила OH^- , понижают величину рН раствора и способствуют выпадению в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$.

1.3. Реакция с ализарином (1,2–диоксиантрахиноном $C_{14}H_6O_2(OH)_2$). Ализарин дает с гидроокисью алюминия малорастворимое соединение ярко–красного цвета, называемое "алюминиевым лаком". Обычно реакцию проводят на фильтровальной бумаге капельным методом.

Поместите каплю раствора ализарина S на полоску фильтровальной бумаги и дайте ей впитаться. Затем поместите на влажное пятно 1 каплю исследуемого раствора и 1 каплю 2 н. раствора NH_4OH . В присутствии алюминия на сиреневом фоне образуется красновато–розовое пятно алюминиевого лака. Сиреневый фон, образуемый в результате взаимодействия аммиака с ализарином, нельзя принимать за алюминиевый лак. Осторожно высушите бумагу на электроплитке или над пламенем спиртовки. При этом окраска алюминиевого лака выступает более ярко.

2. Обнаружение Cr^{3+} –ионов

Хром образует два ряда устойчивых солей – соли хрома (III) и соли хрома (VI). Растворы солей хрома (III) имеют зеленую или фиолетовую окраску. При действии окислителей хром (III) переходит в хром (VI), образующий анионы CrO_4 – (хромат–ионы или Cr_2O_7 – (бихромат–ионы)). Растворы хроматов имеют желтую окраску, растворы бихроматов – оранжевую.

2.1. Действие щелочей. Едкие щелочи $NaOH$ и KOH дают с Cr^{3+} осадок $Cr(OH)_3$ серо–фиолетового цвета или серо–зеленого, обладающий амфотерными свойствами. Уравнения реакций аналогичны уравнениям соответствующих реакций иона Al^{3+} . Образующиеся при действии щелочей на $Cr(OH)_3$ хромиты $NaCrO_2$ или $KCrO_2$ окрашены в ярко–зеленый цвет. Проведите опыты.

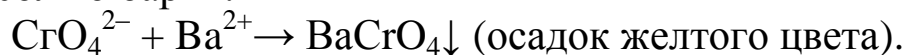
***2.2. Окисление хрома (III) до хрома (VI).** Окисление в щелочной среде приводит к образованию хромат–ионов CrO_4^{2-} , в кислой среде – бихромат–ионов $Cr_2O_7^{2-}$. Окисление в щелочной среде проводят перекисью водорода. С щелочной среде хром (III) находится в виде хромитов:



К 2–3 каплям раствора соли хрома (III) прибавляют 4–5 капель 2 н. раствора $NaOH$, 2–3 капли 3%–ного раствора перекиси водо-

рода и нагревают несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора перейдет в желтую (присущую хромат-иону CrO_4^{2-}).

С ионом CO_4^{2-} можно проделать опыт, демонстрирующий малую растворимость хроматов тяжелых металлов PbCrO_4 и BaCrO_4 , что может быть использовано для его обнаружения. Проведите реакцию с солью бария:

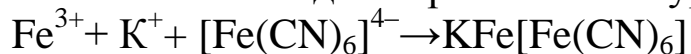


3. Обнаружение Fe^{3+} -ионов

В воде, контактирующей с корродирующим железом, всегда находится смесь ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Растворы солей железа (III) имеют желтую или красно-бурю окраску.

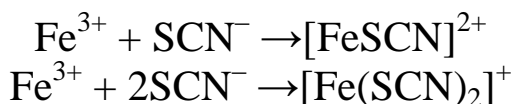
3.1. Действие щелочей и гидроксида аммония. Едкие щелочи NaOH , KOH и гидроксид аммония NH_4OH дают с Fe^{3+} красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ гидроксид железа (III) практически не обладает амфотерными свойствами и поэтому нерастворим в избытке щелочи (испытайте).

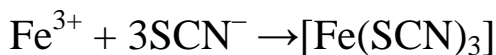
3.2. Реакция с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Поместите в пробирку или на стеклянную пластинку 1–2 капли раствора какой-либо соли железа (III), подкислите раствор 1–2 каплями HCl и прибавьте 2–3 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Выпадает темно-синий осадок берлинской лазури:



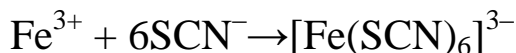
Течению этой реакции способствует умеренное подкисление раствора ($\text{pH}=2$). Слишком сильное подкисление не рекомендуется, осадок при этом растворится, как и при добавлении избытка реагента. Щелочи разлагают берлинскую лазурь с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_3$

3.3. Реакция с роданидом аммония. Поместите в пробирку 1 каплю раствора какой-либо соли железа (III), разбавьте 5 каплями дистиллированной воды и добавьте 3–5 капель раствора NH_4CNS . При этом появится кроваво-красное окрашивание. В зависимости от концентрации роданид-иона могут образоваться комплексы различного состава:





и так далее до



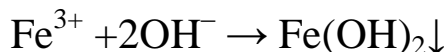
Поскольку реакция обратима, прибавление избытка реагента усиливает окраску.

4. Обнаружение Fe^{2+} -ионов

Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет. Разбавленные растворы бесцветны. Ион Fe^{2+} образуется сразу при коррозии железа во влажной (водной) среде, но в растворе он неустойчив и под действием кислорода воздуха постепенно окисляется до иона Fe^{3+} .



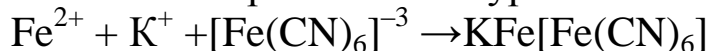
4.1. Действие щелочей. Едкие щелочи NaOH и KOH осаждают Fe^{2+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



Если осаждение вести без доступа воздуха, то выпадает $\text{Fe}(\text{OH})_2$, осадок белого цвета. В обычных условиях, в результате частичного окисления он имеет грязно-зеленую окраску.

4.2. Действие гидроксида аммония. Гидроксид аммония NH_4OH также осаждает $\text{Fe}(\text{OH})_2$, но осаждение это не полное, причина в том, что $\text{Fe}(\text{OH})_2$ имеет сравнительно большое произведение растворимости ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-15}$), оно не достигается при невысокой концентрации ионов OH^- , образуемых при диссоциации NH_4OH .

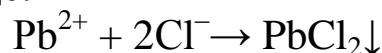
4.3. Реакция с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Поместите в пробирку или на пластинку 1–2 капли раствора соли железа (II) и прилейте 1–2 капли гексацианоферрата (III) калия. Образуется синий осадок, состав которого, по современным данным совпадает с составом «берлинской лазури»:



Реакцию следует проводить при $\text{pH} = 2$. Наличие свободной щелочи ведет к разложению осадка.

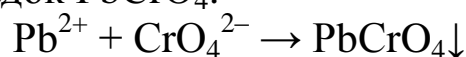
5. Обнаружение Pb^{2+} -ионов

5.1. Действие соляной кислоты. Pb^{2+} -ионы образуют с хлорид-ионом белый осадок PbCl_2 . При кипячении осадок легко растворяется в воде, при охлаждении – вновь выпадает. Реакцию проводят в слабокислой среде:



Возьмите в пробирку 1–2 капли раствора соли свинца и добавьте 2 капли 2 н. раствора HCl . Проверьте растворимость осадка в горячей воде.

5.2. Реакция с хроматом калия. Pb^{2+} -ионы образуют с хромат-ионом желтый осадок PbCrO_4 :

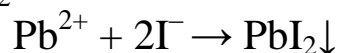


Реакцию следует проводить в слабокислой среде при $\text{pH} < 7$. Едкие щелочи растворяют осадок с образованием плюмбит-ионов PbO_2^{2-} :



Возьмите 2–3 капли раствора соли свинца, добавьте несколько капель 2 н. раствора уксусной кислоты и несколько капель раствора хромата калия. Наблюдайте выпадение осадка.

5.3. Реакция с иодидом калия. KI образует с раствором солей свинца желтый осадок PbI_2



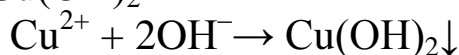
Осадок растворяется при нагревании в 2 н. растворе уксусной кислоты. При медленном охлаждении раствора выпадают характерные золотистые чешуйки кристаллов PbI_2 ,

К 2–3 каплям раствора соли свинца прибавьте столько же раствора иодида калия. Отделите осадок от раствора. Добавьте к осадку 5–6 капель 2 н. раствора уксусной кислоты и хорошо нагрейте на водяной бане. Через несколько минут наблюдайте выпадение блестящих золотистых кристаллов.

6. Обнаружение Cu^{2+} -ионов

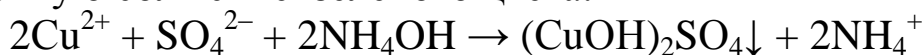
Растворы солей меди (II) окрашены в голубой или зеленый цвет.

6.1. Действие щелочей. Едкие щелочи NaOH и KOH образуют с Cu^{2+} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$



6.2. Действие аммиака. Аммиачные комплексы меди обладают большой прочностью (малы константы нестойкости). Образую комплекс, аммиак как бы срывает ионы меди с поверхности металла в раствор, поэтому медь неустойчива к коррозии в средах, содержащих аммиак.

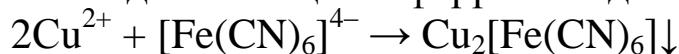
Аммиак NH_4OH , прибавленный в небольшом количестве, осаждает основную соль сине-зеленого цвета:



Осадок легко растворяется в избытке реагента с образованием комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ интенсивно синего цвета.

К 1 капле раствора сульфата меди прибавьте 1–2 капли разбавленного раствора аммиака, наблюдайте выпадение осадка основной соли. Добавьте избыток раствора аммиака. Что происходит?

6.3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия. К нескольким каплям раствора соли меди добавьте 1–2 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется красный осадок гексацианоферрата меди:



Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 7$. В аммиачной среде осадок растворяется.

Контрольные вопросы

1. Какими внешними эффектами могут сопровождаться реакции ионов в растворах?

2. Что такое амфотерность гидроксида? Какие из гидроксидов рассматриваемых ионов обладают амфотерными свойствами?

3. Какой из ионов железа: Fe^{2+} или Fe^{3+} стабилен в водных растворах?

4. Какова роль комплексов в образовании растворимых соединений ионов, продуктов коррозии металла? Приведите примеры.

Лабораторная работа №2. «Химическая коррозия»

Цель работы: установить особенности химической коррозии, протекающей по типу газовой коррозии и в жидкостях–неэлектролитах.

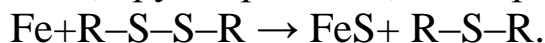
Общие сведения

Химическая коррозия – процесс разрушения металлов под действием внешней среды, протекающий по механизму химической гетерогенной реакции. Такие процессы не сопровождаются образованием электрического тока. К химической коррозии относят:

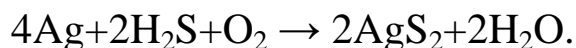
- а) коррозию в жидкостях–неэлектролитах;
- б) газовую коррозию – коррозию при контакте металла с сухими газами при высоких температурах (например, коррозию материалов двигателей внутреннего сгорания, камер сгорания, реактивных сопел под действием газовых продуктов горения топлива).

К жидкостям–неэлектролитам относятся жидкости органического происхождения: спирты, бензол, хлороформ, нефть, керосин, бензин и др., а также ряд жидкостей неорганических – расплавленная сера, жидкий бром и т.д.

Так, низкосортный бензин, содержащий органические сульфиды, дисульфиды и тиолы (соединения с «активной» серой) воздействуют на материал бочек, трубопроводов, цистерн:



Сероводород, содержащийся в нефти, также взаимодействует с металлами (Fe, Ag, Cu, Pb) с образованием сульфидов согласно уравнению:

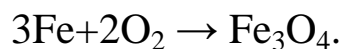


Процессы окисления металлов в органической среде протекают в диффузионном режиме, независимо от природы металла–восстановителя. Он предопределен первичным контактом поверхности металла с содержащим окислитель раствором, в результате чего основная часть поверхности металла покрывается отложениями продуктов коррозии.

Увеличение рабочей поверхности, не покрытой продуктами коррозии, является главным условием интенсификации процесса коррозии. Скорость освобождения рабочей поверхности зависит от ряда факторов, в том числе от физических свойств продуктов: растворимости, хрупкости, способности к набуханию и т.д.

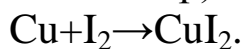
Наиболее распространенный вид химической коррозии – газовая коррозия. Это процесс разрушения металлов и сплавов в результате химического взаимодействия с газами при высоких температурах, когда невозможна конденсация влаги на поверхности металла. Причина газовой коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов в данной газовой среде при определенных внешних условиях (температуре и давлении).

Типичный случай газовой коррозии – высокотемпературное окисление металлов. Всякое окисление металлов при температуре выше 100°С протекает по механизму химической коррозии. Так сварка,ковка и любая высокотемпературная технологическая операция обработки железа сопровождается его окислением до Fe₃O₄ (образование окалины):



По такому же механизму происходит коррозия вольфрамовой нити в электрической лампочке накаливания при попадании туда кислорода, коррозия нихромовых спиралей в электроприборах, коррозия электрических контактов при размыкании и т.д.

В газовой фазе металлы могут реагировать с другими окислителями (парами кислот, галогенами и др). Например,



Сернистые газы очень агрессивны для сталей и для цветных металлов. Если стали корродируют в них (при одновременном присутствии влаги) вследствие образования кислоты, то такие металлы, как медь и никель, разрушаются в сернистых газах независимо от наличия паров воды.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Коррозия щелочного металла в атмосфере воздуха

Соберите прибор для измерения объема газа в системе, проверьте, что колба прибора абсолютно суха и на рабочем месте нет влаги.

1. Проверьте прибор на герметичность.
2. Приготовьте ручку, бумагу и часы с секундомером.
3. Поместите в сухую колбу кусочек металлического кальция (калия, лития или натрия), имеющего широкий свежий срез. (Эту часть работы выполняет преподаватель или лаборант).
4. Закройте плотно колбу пробкой. Определите исходное положение уровня окрашенной жидкости в измерительной бюретке $V_0=0$ в момент времени $\tau_0=0$.
5. Наблюдайте и фиксируйте изменение объема воздуха в системе ΔV с течением времени τ . Удобно фиксировать время прохождения мениском жидкости очередного деления бюретки. Цена деления 0,1 мл.

Наблюдайте и объясните характер изменений на свежесрезанной поверхности металла.

При подготовке отчета по лабораторной работе постройте график: объемный показатель коррозии $\Delta V - \tau$ и объясните полученную зависимость. Приведите ответы на следующие вопросы:

1. Каковы аналитические сигналы коррозии в данном случае?
2. Почему продукт коррозии не выполняет защитной функции?
3. Какие методы коррозионных испытаний использовались в данном опыте?

Опыт 2. Коррозия металла в среде жидкого неэлектролита

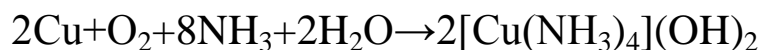
Один или два кусочка меди тщательно зачистите, поместите в бюкс со спиртовым раствором йода. Наблюдайте изменение цвета поверхности металла (вначале потемнение) с течением времени и образование белых кристаллов йодида меди CuI_2 в конце опыта (через 1–1,5 часа). Если есть возможность, пронаблюдайте результат длительного воздействия йода на медь (от опыта предыдущей группы). Обратите внимание, что йодид меди не образует сплош-

ной пленки на поверхности меда и легко осыпается с поверхности. Приведете ответы на вопросы опыта 1.

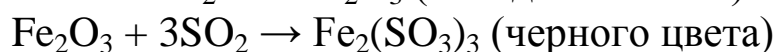
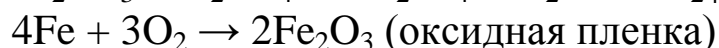
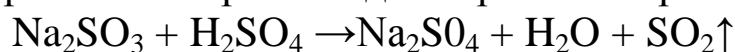
Опыт 3. Влияние состава атмосферы на коррозию металла

Рабочий комплект для опыта представляет собой 4 пробирки с хорошо подогнанными пробками, в которые вставлены на некотором расстоянии друг от друга медные и железные проволочки длиной около 3 см. Зачистите шкуркой все проволочки во всех пробирках.

Одна пробка (с контрольными образцами) должна находиться в сухой пробирке, в которую для гарантии отсутствия паров воды можно внести 1 микрошпатель прокаленного хлорида кальция или другого осушителя. Во второй пробирке создать влажную атмосферу, для чего внести в нее 8 капель дистиллированной воды. В третью внести 2 капли концентрированного раствора аммиака, в четвертую – микрошпатель сульфита натрия и 2 капля концентрированной серной кислоты. Пробирки закрыть пробками и оставить в штативе для наблюдения. Через 20 минут в третьей пробирке, в атмосфере аммиака, медь полностью темнеет вследствие протекания реакции:



Через час во второй пробирке, во влажном воздухе, железо покрывается коричневатыми пятнами ржавчины $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но на меди видимых изменений нет. В четвертой пробирке, в атмосфере SO_2 , железная проволока чернеет. Здесь протекают реакции:



Если есть возможность наблюдать коррозию через 2 часа и далее (опыт, поставленный предыдущей группой), то можно заметить потемнение меди во влажной атмосфере и даже появление зеленой пленки на ней вследствие образования основной соли:



Это основной процесс коррозии медных памятников в городской атмосфере.

Однако в сухом чистом воздухе коррозия изучаемых металлов идет настолько медленно, что для ее наблюдения требуются годы.

Приведите ответы на следующие вопросы:

1. Каковы аналитически сигналы коррозии в данном случае?
2. В каких процессах коррозия в этом опыте идет по химическому механизму, в каких – по электрохимическому?
3. Какие методы коррозионных испытаний использовались в данном опыте?

Контрольные вопросы

1. Что является характерным признаком химической коррозии?
2. Какие виды химической коррозии известны вам?
3. Какие жидкости относятся к неэлектролитам?
4. Как действуют на железо продукты переработки низкосортной нефти?
5. В каком режиме протекает коррозия в органических средах?
6. Что такое «газовая коррозия»?
7. Приведите примеры высокотемпературного окисления металлов.
8. Как определить термодинамическую возможность химической коррозии?
9. Какие методы исследования коррозии вам известны?
10. От чего зависит реальная скорость окисления металла?

Лабораторная работа №3.

«Определение скорости коррозии металлов по изменению массы образца»

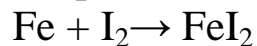
Цель работы: определить коррозионную стойкость металла по изменению массы образца при окислении растворенным в органических средах йодом.

Общие сведения

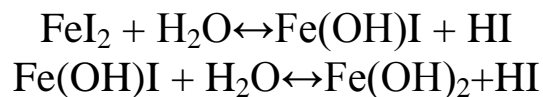
Определение коррозионной стойкости материалов по изменению массы образца является простым и наиболее надежным способом, т. к. позволяет непосредственно определить количество металла, разрушающегося под действием коррозии. В зависимости от характера образующихся продуктов коррозии масса образца может

уменьшаться и увеличиваться. При высокой адгезии продуктов коррозии с поверхностью металла наблюдается увеличение массы образца. Потеря массы образца наблюдается в тех случаях, когда продукт коррозии удаляется с поверхности металла. Для определения потери массы образца продукты коррозии удаляют при помощи мела, промывки водой, с помощью щетки и т. д. Если механически невозможно очистить поверхность металла, продукты коррозии удаляют растворением в соответствующих реагентах.

В качестве окислителя в системе используется йод. Этот окислитель легко вводить в систему в виде твердого вещества, которое имеет довольно высокую растворимость в органических растворителях. Многие металлы довольно легко и быстро им окисляются в определенных условиях, что довольно удобно для проведения наглядного эксперимента. Например, железо взаимодействует с растворенным в органических средах йодом по реакции:



Присутствие и поддержание определенного содержания воды в системе относится к одному из главных факторов управления рассматриваемым процессом. Продукт взаимодействия железа с молекулярным йодом как соль сильной кислоты и слабого основания при контакте с вводимой в систему водой подвергается ступенчатому гидролизу, типа



Такой гидролиз будет протекать как на поверхности железа, так и в локальных фазах обводненного FeI_2 .

Коррозионные потери массы образца или удельное уменьшение массы образца Δm определяется в г/м^2

$$\Delta m = (m_0 - m_1) / S, \quad (1)$$

где m_0 – первоначальная масса образца, г;

m_1 – масса образца после удаления продуктов коррозии, г;

S – поверхность образца до испытания, м^2 .

Тогда скорость коррозии или отрицательный показатель изменения массы можно записать

$$K_{-m} = (m_0 - m_1) / S \cdot \tau, \quad (2)$$

где τ – время, час.

Для оценки коррозионной стойкости металлов по десяти-балльной шкале ГОСТ 13819–68 используют расчетную величину – глубинный показатель скорости коррозии (таблица 1).

Таблица 1 - Оценка коррозионной стойкости металлов и сплавов

Глубинный показатель коррозии, мм/год	Оценка стойкости, балл	Группа стойкости
Менее 0,001	1	Совершенно стойкие
От 0,001 до 0,005	2	Весьма стойкие
От 0,005 до 0,01	3	Тоже
От 0,01 до 0,05	4	Стойкие
От 0,05 до 0,1	5	Тоже
От 0,1 до 0,5	6	Понижено стойкие
От 0,5 до 1,0	7	Тоже
От 1,0 до 5,0	8	Малостойкие
От 5,0 до 10,0	9	Тоже
Свыше 10,0	10	Нестойкие

Глубинный показатель или проникаемость Π (мм/год) определяется по формуле

$$\Pi = \frac{K_m}{\rho_{Me}} \cdot 8,76, \quad (3)$$

где ρ_{Me} – плотность металла, г/см³.

Экспериментальная часть

1. Получить допуск к работе на выполнение соответствующего эксперимента. Получить задание у преподавателя и сделать соответствующие расчеты.

2. Испытываемый образец зачистить наждачной бумагой и измерить его геометрические параметры для нахождения площади поверхности. Затем его обезжирить органическим растворителем, протереть фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах.

3. В реактор загрузить определенное количество раствора йода в органическом растворителе и все необходимые добавки воды,

после чего реакционную смесь термостатировать.

4. Добавка воды составляет 0,5–5% от массы загрузки. Массу растворителя в системе рассчитать по формуле:

$$m_{\text{растворителя}} = m_{\text{загр}} - m_{\text{йода}} - m_{\text{воды}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{растворителя}}$ – масса растворителя, г;

$m_{\text{загр}}$ – масса загрузки, г;

$m_{\text{йода}}$ – масса йода, г;

$m_{\text{воды}}$ – масса добавки воды, г.

Необходимое количество йода в системе рассчитать по формуле:

$$[I_2] = \frac{m_{\text{йода}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{загр}}}, \quad (5)$$

где $[I_2]$ – концентрация йода в системе, моль/кг;

M – молекулярная масса йода, г/моль.

5. По достижении и стабилизации заданной температуры металл (тело вращения) аккуратно ввести в систему, затем включить магнитную мешалку. Этот момент принять за начало эксперимента.

6. По ходу процесса в фиксируемые моменты времени, останавливая перемешивание, аккуратно вынуть образец, очистить от продуктов реакции и взвесить. Далее металл опять погрузить в реактор и включить перемешивание.

7. Опыт считается законченным, когда концентрация окислителя становится практически равной нулю (раствор обесцветился). Оставшуюся реакционную смесь перенести в специальную емкость для накопления и последующего разделения с регенерацией (утилизацией) отдельных компонентов.

8. Полученные экспериментальные данные оформить в виде таблицы 2.

Запишите следующие данные:

- материал образца:

- масса образца, г:

- линейные размеры / (длина), d (диаметр), см:

- поверхность образца, m^2 :

- масса загрузки, г:

- начальная концентрация йода, моль/кг:

- масса йода, г:.....
- объем растворителя, мл:
- добавка воды (%), г:
- температура, °С:
- время начала опыта:

Таблица 2 - Условия эксперимента

Время проведения опыта по часам		Время от начала опыта, мин	Масса образца, г.	Удельное уменьшение массы образца Δm , г/м ²
Начало	Конец			
13.40	13.45	5		
13.50	14.00	15		
14.05	14.15	25		
14.20	14.30	35		
14.35	14.45	45		
14.50	15.05	60		

9. На основании полученных опытных данных строят график зависимости $\Delta m^- = f(\tau)$. Графическим дифференцированием определяют, для какого – либо значения времени τ скорость окисления и сопоставляют ее со средней скоростью коррозии K_m^- рассчитанной по формуле (2). Затем рассчитывают глубинный показатель коррозии Π (мм/год) по формуле (3).

Если известен химический состав образующейся соли, то по отрицательному показателю изменения массы K_m^- рассчитывают положительный показатель изменения массы K_m^+ :

$$K_m^+ = \frac{K_m^- \cdot 8n}{m \cdot A}, \quad (6)$$

где m – число атомов металла в молекуле продукта;

A – атомная масса металла;

n – валентность металла.

10. Оформить отчет и дать оценку коррозионной стойкости металла по десятибалльной шкале, сделать необходимые выводы.

Контрольные вопросы

1. Термодинамическая причина коррозии металлов.
2. Классификация коррозионных процессов по их механизму.
3. Количественные методы исследования коррозии.
4. Массовый (гравиметрический) метод количественного анализа коррозии, его сущность.
5. Оценка коррозионной стойкости металлов.

Лабораторная работа №4.

«Электрохимическая коррозия. Макрогальванопары»

Цель работы: изучение особенностей электрохимической коррозии, возникающей при контакте двух металлов с водородной и кислородной деполяризацией.

Общие сведения

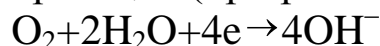
Электрохимическая коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов под воздействием гальванических элементов, возникающих в коррозионной среде. Она протекает в средах электролитов – в растворах щелочей, кислот, солей, в почве, в атмосфере любого влажного газа, в пресной и морской воде и т.д. Электрохимическая коррозия имеет более низкую энергию активации, чем химическая коррозия и поэтому механизм поворачивает на электрохимическую коррозию всегда, как только появляются следы влаги.

При электрохимической коррозии отдельно протекают два процесса: анодный и катодный. Этим процесс электрохимической коррозии принципиально отличается от химической коррозии, при которой окисление и восстановление происходят в одном акте.

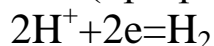
Анодом является тот участок поверхности изделия, потенциал которого ниже. Анодный процесс – это всегда окисление металла. Ионы металла переходят в раствор, а электроны перемещаются на участки с высоким потенциалом – катодные. Катодный процесс – это процесс восстановления, т.е. присоединения электронов деполяризаторами.

Существуют 2 варианта катодного процесса:

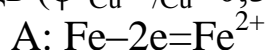
а) кислородная деполяризация (при $\text{pH} \geq 7$)



б) водородная деполяризация (при $\text{pH} < 7$)



Рассмотрим коррозию железа, находящегося в контакте с медью, в пресной воде. Железо, как более активный металл ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), будет анодом, а медь ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$)



Для оценки энергии химических реакций, протекающих при электрохимических процессах на катоде и аноде, разработана водородная шкала потенциалов. В этой шкале потенциалу реакции: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, в стандартных условиях приписано значение $0,000 \text{ В}$, а все остальные процессы сравниваются с этим.

Коррозионная наука и техника имеет дело с тремя видами потенциалов:

- 1) равновесные;
- 2) стационарные;
- 3) неравновесные.

Равновесные потенциалы проявляются в условиях классического гальванического элемента, когда металл находится в растворе собственных ионов. Они подчиняются уравнению Нернста, их величина может быть рассчитана в зависимости от концентрации собственных ионов металла в растворе, от давления газа, если он участвует в реакции. Стандартные равновесные потенциалы являются физическими характеристиками металлов и других окислительно-восстановительных систем и приводятся в справочниках.

Стационарные потенциалы металлов проявляются в других, кроме раствора собственных ионов, коррозионных средах. Они не подчиняются уравнению Нернста, их невозможно рассчитать, их можно только измерить. Тем не менее, стационарные потенциалы являются определенной характеристикой металла в данной коррозионной среде. Они сильно зависят от характера среды, могут сильно отличаться от стандартных равновесных потенциалов.

Неравновесные потенциалы меняют свое значение в процессе коррозии. Их величина зависит от характера коррозионной среды, от площади электрода, от длительности процесса коррозии.

При контакте металлов анодом будет тот металл, у которого в данной среде потенциал ниже, а тот, у которого потенциал самый высокий, является катодом. Возникает иницирующий гальванический элемент. Его ЭДС определяется как:

$$E_{\text{иниц}} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{анод}}$$

Увеличение разности потенциалов катода и анода ($E_{\text{иниц}}$) способствует ускорению коррозии анода.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Коррозия железа в контакте с другим металлам. Заполните U-образную трубку на 1/2 объема 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой металлические пластинки (Fe, Cu, Pb, Zn). В одно колено трубки поместите стальную пластинку, во второе – медную и замерьте с помощью вольтметра ЭДС инициирования получившейся гальванопары. Повторите опыт с другими пластинками в паре со сталью.

При оформлении результатов опыта запишете для каждого случая уравнения катодного и анодного процессов. Приведите значения ЭДС инициирования и объясните влияние природы использованных металлов на энергию инициирования коррозии железа.

Опыт 2. Коррозия железа в контакте с углеродом. Контакт железа с углеродом, особенно на микроуровне – частый случай инициирования коррозии (чугун, углеродистая сталь). Изучение этого провеса проводим на той же модели, что и в опыте 1.

Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой стальную пластинку и графитовый стержень. В одно колено трубки поместите стальную пластинку, во второе – графитовый стержень и замерьте с помощью вольтметра ЭДС инициирования получившейся гальванопары. Сравните ее с аналогичными значениями для пар металлов из опыта 1.

Накоротко замкните стальной и графитовый электроды и добавьте в каждое колено по 3–4 капли ферроксилининдикатора. В

присутствии ионов железа (II) он окрашивается в синий цвет за счет гексацианоферрата калия, а в присутствии избытка ионов OH^- окрашивается в красный цвет за счет фенолфталеина). Наблюдайте за работой элемента по изменению окраски раствора в катодном и анодном пространствах.

Запишите уравнение анодного процесса и значение стандартного потенциала электрода. Объясните причину изменения окраски индикатора у анода.

Запишите уравнения возможных катодных процессов и выберите наиболее вероятный. Объясните причину изменения окраски индикатора у катода.

Через 20–30 мин после начала опыта, не встряхивая электродов, вновь подключите микровольтметр и запишите новое показание прибора (U_2). Объясните причину уменьшения напряжения.

Не размыкая внешней цепи, добавьте в катодную зону несколько капель раствора пероксида водорода H_2O_2 . Запишите показания прибора (U_3). Объясните причину катодной деполяризации.

Опыт 3. Проявление контакта двух металлов при коррозии с водородной деполяризацией. Коррозию с водородной деполяризацией удобно наблюдать, т.к. она сопровождается хорошо видимым выделением водорода. В пробирку налейте на $\frac{1}{3}$ высоты 0,1 М раствор серной кислоты, добавьте кусочек цинка и наблюдайте выделение водорода на цинке. Введите в кислоту медную проволоку, не касаясь ею цинка. Наблюдается ли выделение водорода на меди? Прикоснитесь медной проволокой к цинку. Объясните выделение водорода на меди в этом случае. Напишите уравнения анодного и катодного процессов при кислотной коррозии цинка.

Опыт 4. Влияние контакта двух металлов на скорость коррозии цинка с водородной деполяризацией. В пробирку налейте на $\frac{1}{3}$ высоты 0,1 М раствор серной кислоты, добавьте кусочек цинка и присоедините пробирку к прибору для измерения объема выделяющегося газа. Замерьте время, за которое выделяется 3 мл водорода по смещению уровня воды в рабочей (или дополнительной) бюретке. Разберите прибор. На часовое стекло поместите 1 каплю раствора CuSO_4 и положите туда кусочек цинка так, чтобы

он касался раствора – половиной своей поверхности. Вновь соберите прибор и измерьте скорость выделения водорода при коррозии полученной пары цинк/медь. На какой стороне кусочка выделяется водород? Объясните изменение скорости коррозии цинка при покрытии части его поверхности медью.

Опыт 5. Влияние контакта двух металлов на скорость коррозии железа с кислородной деполяризацией. Приготовьте прибор для измерения малых изменений объема и проверьте его герметичность. Поместите в коническую колбу прибора железные мелкие стружки. Смочите стружки 3%-ным раствором NaCl соберите прибор. Определите скорость поглощения кислорода, замеряя зависимость изменения объема воздуха в колбе от времени в течение 15–20 минут.

Разберите прибор и повторите опыт с такой же массой свежей порции железных стружек, добавив к ним медные стружки. Объясните результаты опыта. Приведите уравнения катодного и анодного процессов при коррозии железа в этом опыте.

Контрольные вопросы

1. Что такое электрохимическая коррозия металлов (ЭХК)?
2. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?
3. В чем сущность катодных и анодных процессов при ЭХК?
4. Какой величиной характеризуется склонность металла к коррозии?
5. Какие виды электродных потенциалов вам известны? В чем разница между ними?
6. Какой из видов электродных потенциалов поддается расчету? По какому уравнению?
7. Какие виды катодных процессов реализуются при коррозии? Приведите уравнения. Какими факторами определяется термодинамическая возможность коррозии с водородной и кислородной деполяризацией?
8. Какой металл из нескольких, находящихся в контакте, подвергается коррозии?

Лабораторная работа №5.
«Микрогальванические коррозионные элементы.
Влияние различных факторов на коррозию»

Цель работы: рассмотреть микрогальванические коррозионные элементы, возникающие на металлах при коррозии, определить факторы, влияющие на коррозию.

Общие сведения

Поверхность любого металла (сплава) неоднородна и состоит из множества короткозамкнутых микрогальванических элементов. При контакте с раствором электролита микрокоррозионные системы начинают функционировать, что приводит к разрушению (коррозии) поверхности металла. Причины, создающие неоднородность в системе металл–электролит различны. Среди них можно выделить три основные: неоднородность металлической фазы, неоднородность жидкой фазы и неоднородность наложения внешних условий.

Неоднородность металлической фазы вызвана наличием электропроводящих включений (примесей или компонентов сплава), наличием поверхностных дефектов, анизотропностью металлического кристалла, неоднородностью защитных оксидных пленок на поверхности металла.

Неоднородность жидкой фазы (электролита) связана с концентрацией кислорода в растворе, различием рН отдельных зон объема электролита, разной концентрацией ионов металла на отдельных участках контакта фаз.

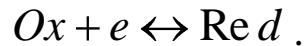
Неоднородность наложения физических условий вызывается неравномерностью температуры отдельных участков поверхности металла при контакте с электролитом, либо неравномерным наложением внешнего электрического поля.

При инициировании и развитии электрохимической коррозии одновременно протекают два электродных процесса.

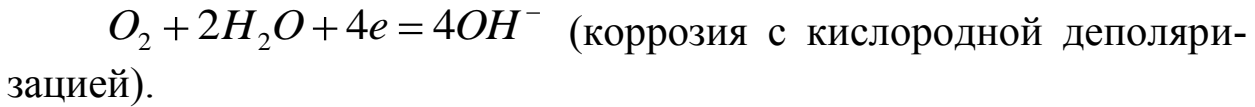
1. Анодный – переход ионов металла в раствор после окисления:



2. Катодный – восстановление деполяризаторов (H^+ или O_2):



Примеры катодных процессов:



Экспериментальная часть

Опыт 1. Коррозия железа в различных электролитах

Наливаем в 5 пробирок до $\frac{1}{4}$ объема:

- 1) дистиллированной воды,
- 2) раствора хлорида натрия $NaCl$,
- 3) раствора хлорида магния $MgCl_2$,
- 4) раствора гидроксида натрия $NaOH$,
- 5) раствор хлора в воде – хлорной воды.

В каждую пробирку погружаем одновременно по железному гвоздю или по куску железной проволоки приблизительно одинаковой длины. Добавляем раствор гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (реагента на ион Fe^{2+}).

Проверяем в каких пробирках прошла коррозия. Сравниваем интенсивность коррозии в пробирках №2 и №3. определяем, в какой пробирке коррозия протекает наиболее интенсивно.

Делаем выводы о зависимости скорости коррозии от состава электролита.

Учтите, что хлор (пробирка №5) окислит железо от Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Опыт 2. Компонентно–избирательная коррозия латуни.

Латунями называются сплавы меди с цинком, как основным легирующим компонентом. Наиболее распространенная латунь (Л–62) содержит 62% меди и 38 % цинка и еще сохраняет структуру твердого раствора,

а) Обесцинкование твердого раствора Cu–Zn. Поместите на латунную пластинку (очищенную и обезжиренную) каплю 20%-ного раствора соляной кислоты. Как и почему изменился цвет латуни под каплей? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Насколько глубоко затрагивают процессы коррозии металлический сплав в этом случае? Что такое «барьерная» защита от коррозии?

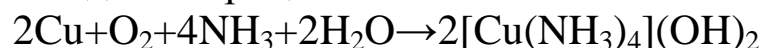
б) Коррозия меди в составе латуни. Поместите на латунную пластину (очищенную от внешней фазовой пленки и обезжиренную) каплю раствора аммиака. Наблюдайте изменение цвета раствора и (при длительном воздействии) изменение цвета пластинки под каплей. Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии. Составьте общее уравнение окисления меди под действием кислорода воздуха с участием аммиака. Объясните роль аммиака в этом процессе.

Опыт 3. Коррозия в результате различного доступа кислорода. Из-за различного доступа кислорода, т.е. при различной аэрации металлической поверхности на ней образуются микрогальванопары – коррозионные элементы дифференциальной аэрации участки металла с повышенным доступом кислорода выполняют роль катодов; участки, к которым доступ кислорода затруднен, оказываются анодами.

У краев капли воды, где через тонкий слой воды беспрепятственно поступают молекулы кислорода воздуха, возникают катодные участки. В центре, где толщина воды больше и доступ кислорода затруднен – анодный участок. При длительном воздействии в центре такого застойного участка развивается язвенная коррозия. Может образоваться сквозное отверстие, например, во вмятине на железной крыше.

Очистите стальную пластинку наждаком, промойте водой и вытрите фильтровальной бумагой. На чистую поверхность нанесите каплю ферроксилиндикатора (состав и механизм действия приведен в спасании лабораторной работы 3, опыт 2). Наблюдайте появление синего окрашивания в центре капли и разового по ее кра-

ям. Объясните наблюдаемые цветовые эффекты. Запишите уравнения анодного и катодного процессов:



Опыт 4. Влияние механических напряжений металла на коррозию. Коррозионные пары могут возникать при действии внешних или внутренних механических напряжений (остаточных напряжений, например, при сварке). Если пластинку стали, дюралаля или титанового сплава согнуть и в напряженном состоянии погрузить в коррозионную среду, то на растянутом слое (внешний) через относительно короткое время начнут возникать трещины (коррозионное растрескивание). На внешнем слое в микрокоррозионных элементах располагаются аноды, поэтому внешний слой теряет металл в первую очередь из самых напряженных участков. На внутреннем слое (ненапряженные участки) располагается катоды.

Кусочек проволоки из мягкой стали (очищенный и обезжиренный) промойте водой и осушите фильтровальной бумагой, после чего согните проволоку в кольцо почти до полного соприкосновения ее концов. Поместите кольцо в плоскую чашку Петри с налитым на дно фероксилиндикатором. Опишите по изменению окраски, какой участок проволоки (выпуклый или вогнутый) подвергается коррозии. Составьте схемы анодного и катодного процессов.

Опыт 5. Значение защитных пленок в процессе коррозии.

Некоторые металлы, например, алюминий, хром, марганец, цинк, несмотря на большое отрицательное значение электродных потенциалов, оказываются достаточно коррозионностойкими в водных растворах. Причина кроется в хороших защитных свойствах оксидных пленок, существующих на поверхности этих металлов.

Ионы или молекулы, препятствующие пассивации металла, разрушающие защитные пленки, называются активаторами коррозии.

Активаторами коррозии являются все ионы галогенов. Наиболее часто приходится встречаться с самым распространенным галогенид-ионом Cl^- . Активаторы коррозии адсорбируются на

анодных участках поверхности металла. Они, во-первых, оттесняют от поверхности молекулы O_2 , обеспечивающие пассивацию, во-вторых, образуют с ионами металла растворимые хлориды, что ускоряет коррозию.

В две пробирки налейте раствор сульфата меди ($1/3$ объема), слегка подкисленный серной кислотой. В одну из пробирок добавьте хлорид натрия. Затем в обе пробирки поместите по куску алюминиевой проволоки. Наблюдайте, в какой из пробирок интенсивнее выделяется газ. Объясните результат опыта. Приведите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов, объясните механизм влияния ионов хлора на скорость реакции. Какова роль ионов меди в этом процессе?

Контрольные вопросы

1. Что такое микрогальванические элементы при электрохимической коррозии?
2. Каковы причины неоднородности металлической фазы, приводящие к возникновению микрогальванопар?
3. Что такое компонентно-избирательная коррозия? В каких случаях она проявляется?
4. Как образуются коррозионные элементы дифференциальной аэрации? Как распределяются катодные и анодные участки в них?
5. Каковы особенности коррозии металлов с внешними и внутренними механическими напряжениями? Какие участки являются анодами, а какие – катодами?
6. Какую роль выполняют при коррозии оксидные пленки на поверхности металлов?
7. Что такое «ионы-активаторы коррозии»? Какие ионы обладают свойствами активаторов коррозии?

Лабораторная работа №6. «Защита металлов от коррозии»

Цель работы: ознакомиться с методами защиты металлов от коррозии: с коррозионно–стойкими материалами, безопасными и опасными покрытиями, использованием прожекторов и ингибиторов коррозии.

Общие сведения

Коррозию можно затормозить пассивацией и изменением потенциала металла, уменьшением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла. Выбор способа защиты определяется условиями работы металлов и экономической целесообразностью.

Все методы защиты условно делят на следующие группы:

- легирование металлов;
- защитные покрытия;
- электрохимическая защита;
- изменение свойств коррозионной среды;
- рациональное конструирование изделий.

Легирование металлов – это введение в состав сплава компонентов, которые обеспечивают снижение скорости или даже предотвращение коррозии. Обычно в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла, т.е. образование на его поверхности защитных пленок. К числу таких компонентов относятся хром, никель, титан, вольфрам и др.

Пассивацию металлов можно вызвать анодной поляризацией от внешнего источника тока или обработкой химическими пассиваторами. Химическими пассиваторами являются окислители – азотная кислота HNO_3 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислород O_2 и др. Для таких металлов, как алюминий, титан уже вода является достаточно сильным окислителем, вызывающим пассивацию.

К эффективному способу снижения скорости коррозии металла относится нанесение на металл защитных покрытий. В качестве защитных используют металлические и неметаллические покрытия.

Различают катодные и анодные металлические покрытия. Если потенциал металла покрытия отрицательнее потенциала защищаемого металла, то при нарушении целостности покрытия и образовании гальванопары происходит растворение металла покрытия, а основной металл не разрушается. Такие покрытия называют анодными, например, покрытие железа цинком.

Если потенциал металла покрытия положительнее потенциала основного металла, то при наличии пор и трещин будет корродировать основной металл. Такие покрытия называют катодными, например, медное покрытие железа.

Неметаллические покрытия могут быть неорганическими и органическими. Защитное действие их сводится к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

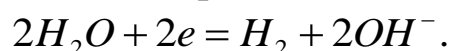
Скорость коррозии можно снизить путем торможения анодных или катодных реакций за счет изменения потенциала этих реакций; такой способ защиты металла называют электрохимическим. К электрохимическим методам защиты относят протекторный, катодный и анодный.

При протекторной защите к защищаемой металлической конструкции присоединяют металл, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала металла изделия, т.е. более активный металл.

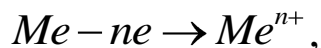
В качестве материала протекторов используют алюминий, магний, цинк или их сплавы. В коррозионной среде, например, в морской воде, металл протектора растворяется:



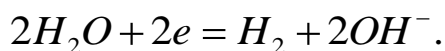
а на изделии выделяется водород:



Катодный метод защиты заключается в подключении защищаемого изделия к отрицательному полюсу внешнего источника тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется

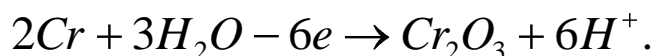


а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород



Катодная поляризация используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей, буровых платформ, шлюзовых ворот и др.

При анодной защите изделия подключают к положительному полюсу внешнего источника тока, при этом происходит пассивация защищаемого металла. Например,



Этот метод применим лишь к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону (Ni, Cr, Ti, Zr и др.).

Коррозию можно замедлить, воздействуя на коррозионную среду: уменьшая концентрацию окислителя или вводя специальные ингибиторы.

По механизму своего действия ингибиторы делят на адсорбционные и пассивационные.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и торможении катодных и анодных процессов. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие N, P, S, O, Si, например, уротропин $N_4(CH_2)_6$, формальдегид CH_2O , пиридин C_5H_5N .

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним относятся неорганические окислители, например, $NaNO_2$, $Na_2Cr_2O_7$, H_2O_2 и др.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Влияние на коррозию легирования металла. В две пробирки налейте на 1/3 объема вода, добавьте 2–4 мл раствора H_2SO_4 и 2–4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите зачищенную наждачной бумагой и промытую проточной водой стальную пластинку, во вторую пробирку – пластинку из нержавеющей стали, незачищенную. (Хром – основной, никель – до-

полнительный, легирующие компоненты нержавеющей сталей). Отметьте изменение цвета через 5 мин и количество выделяющихся пузырьков газа в единицу времени. Запишите уравнения анодных и катодных процессов, объясните причину различного поведения пластинок в растворе кислоты.

Опыт 2. Пассивность металла

а) Поведение пассивного и активного металла в растворе хлорида натрия.

Для активации железа стальную пластинку обрабатывают 0,5 М раствором соляной кислоты, для пассивации – дымящей азотной кислотой.

Заполните U-образную стеклянную трубку 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой графитовый и стальной стержни (пластинка). Затем стальной стержень погрузите на 2–3 мин в 0,5 М раствор соляной кислоты и промойте проточной водой, при этом произойдет активация железа.

В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3–4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ (реагента на ион железа Fe^{2+}), во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3–4 капли фенолфталеина.

Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение.

Отключите милливольтметр, замкните внешнюю цепь медным или алюминиевым проводником и наблюдайте за изменением окраски в катодном и анодном пространствах вследствие работы элемента.

Вынув стальной стержень, промойте его проточной водой, погрузите на 2–3 мин в дымящую азотную кислоту (плотность $1,5 \text{ г/см}^3$) и промойте проточной водой. Обработку в кислоте проводите под тягой!

Вылейте раствор из U-образного сосуда и замените его свежим раствором с такими же индикаторами, как и в первой части опыта. Погрузите стальной и графитовый стержни в трубку и повторите наблюдения.

При оформлении результатов опыта запишите возможные анодные процессы на стальном стержне в U-образной трубке и причину изменения окраски раствора у анода. Объясните разницу коррозионного поведения стального стержня в сосуде после обработки разбавленной соляной и концентрированной азотной кислотами.

Запишите уравнения процессов, протекающих на катоде, и причину изменения окраски раствора у катода.

Объясните разное поведение катода в паре с активированным и пассивированным железом.

Запишите суммарное уравнение коррозионного процесса и приведите схему коррозионного элемента. Объясните причину различия напряжения элемента в первой и второй частях опыта.

б) Поведение активного и пассивного металла в растворе кислоты.

Стальную пластинку (или гвоздь) очистите наждачной бумагой и опустите в 0,1 М раствор H_2SO_4 . Запишите наблюдения в журнал.

В другую пробирку налейте (1/2 объема) дымящую азотную кислоту (плотность $1,5 \text{ г/см}^3$), перенесите в нее пластинку из первой пробирки на 2–3 мин. Обработка в кислоте проводится под тягой! Затем снова перенесите эту пластинку в первую пробирку. Запишите, как изменилась скорость коррозии, оценив ее по количеству выделяющихся пузырьков газа в единицу времени.

Напишите уравнения анодных и катодных реакций, протекающих при коррозии железа в серной кислоте. Объясните механизм влияния обработки железа в концентрированной азотной кислоте на скорость коррозии металла.

Опыт 3. Анодные и катодные защитные покрытия. Две пробирки налейте на $\frac{1}{3}$ объема воды, добавьте 2–4 мл раствора H_2SO_4 и 2–4 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, в другую – луженого железа. Через 5 мин отметьте изменение цвета раствора в пробирках.

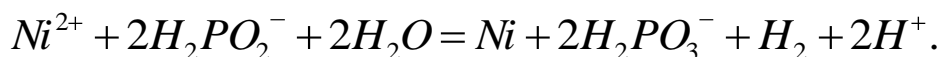
Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным, какое – катодным.

Вылейте растворы из пробирок, полоски хорошо промойте водой и сделайте такой же опыт с раствором щелочи. Наблюдения опишите и обменяйтесь так же, как в случае с кислым раствором.

Опыт 4. Химическое никелирование металлов

Химическое никелирование – это окислительно–восстановительная реакция взаимодействия ионов никеля (окислителя) с восстановителем (гипофосфитом натрия NaH_2PO_2 , гидразинном N_2H_4 , боргидридом натрия $NaBH_4$), в результате которой на поверхности металла образуется слой никеля.

В данном опыте изучают химическое восстановление никеля гипофосфитом натрия:



Раствор для химического никелирования содержит кроме соли никеля и восстановителя лиганд, например, глицин NH_2CH_2COOH . Состав раствора (г/л): ацетат никеля – 15, гипофосфит натрия – 30, глицин – 15, рН раствора 4,7–5,5. Опыт проводят при температуре 90° С.

Получите у лаборанта термостойкий стакан на 250 мл и раствор для химического никелирования, залейте раствор в стакан и поставьте его нагревать. Зачистите стальной образец и погрузите его в раствор для никелирования. Процесс проводите в течение 30 мин, после чего промойте образец.

Опишите изменение его внешнего вида после никелирования, а затем проведите коррозионное испытание его по способу, описанному в опыте 1. Для сравнения проведите коррозионное испытание стального образца, который не подвергался никелированию.

Объясните провесы, происходящие при химическом никелировании.

Приведите схему коррозии образцов и объясните причину их разного поведения в растворе кислоты.

Опыт 5. Оксидирование магния и его сплавов

Химическое оксидирование магния и его сплавов осуществляется при обработке поверхности металла окислителями, в результате которой образуется оксид магния. Оксидирование повышает коррозионную стойкость магния и его сплавов. В качестве окислителей обычно используют дихромат калия или оксид хрома (VI):

а) оксид хрома CrO_3 200 г/л, температура обработки 50–60°C;

б) дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30–50 г/л; квасцы алюмокалиевые $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 8–12 г/л; уксусная кислота CH_3COOH (60%-ная) 5–8 мл/л; pH раствора 3,5; температура 20–30°C.

В лабораторный стакан на 250 мл залейте раствор для оксидирования. В случае применения первого раствора нагрейте стакан с раствором в термостате или водяной бане до 50–60°C. Магниевую пластинку (или пластинку сплава магния) обезжирьте (в ацетоне, бензине, уайт-спирите или другом органическом растворителе) и промойте проточной водой. Загрузите магниевый образец в стакан с раствором окислителя на 10 мин. Затем промойте водой и опишите внешний вид образца.

Сравните коррозионную стойкость оксидированного и необработанного магния, опустив его в раствор CuSO_4 , подкисленный серной кислотой и содержащий хлорид натрия.

Как и почему изменились коррозионные свойства магния в результате обработки?

Составьте уравнения анодного и катодного процесса коррозии, там, где она протекает.

Опыт 6. Протекторная защита металлов

а) Протекторная защита свинца. В две пробирки налейте ($1/2$ объема) 0,4 М раствора уксусной кислоты и добавьте в каждую несколько капель раствора иодида калия. В одну пробирку поместите полоску свинца, в другую – такую же полоску свинца, но в контакт с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится желтое окрашивание. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в первом и втором случаях.

б) Протекторная защита стали. В две пробирки налейте ($1/2$ объема) 0,1 М раствор серной кислоты и по 3–5 капель $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите стальную пластинку, в другую – такую же пластинку, но в контакте с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится синее окрашивание. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в первом и втором случаях.

Опыт 7. Влияние ингибитора на скорость коррозии. В две пробирки налейте ($1/2$ объема) 0,1 М раствор серной кислоты и поместите железные пластинки, гвозди или железные стружки. В одну пробирку добавьте ингибитор кислотной коррозии – уротропин, или другой ингибитор. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения катодного и анодного процессов.

Контрольные вопросы

1. Как можно снизить скорость коррозии металла?
2. В чем смысл легирования сплавов?
3. Какие защитные покрытия вам известны, и какими методами их получают?
4. Что такое анодные и катодные защитные покрытия?
5. Какое состояние металла называют пассивным и как его добиться?
6. На чем основана электрохимическая защита металлов, и какие существуют разновидности этой защиты?
7. В чем заключается сущность катодной защиты металлов?
8. Что такое протекторная защита металлов?
9. Как изменяют коррозионную среду для снижения скорости коррозионного процесса?
10. Какие вещества называют ингибиторами коррозии? В чем механизм их действия?

Список использованных источников

1. **Грилихес, С.Я.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика [Текст]: учеб. / С.Я. Грилихес, К.Н. Тихонов. Л.: Химия, 1990. - 288с.
2. **Жук, Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов. [Текст]: учеб. / Н.П. Жук, М.: Metallurgia, 1976. - 472с.
3. **Жуков, А.П.** Основы металловедения и теории коррозии [Текст]: учеб. пособ. / А.П. Жуков, А.И. Малахов. М.: Высшая школа, 1991. - 169с.
4. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты [Текст]: учеб. / Справочник в 2 кн. М.: Интернет Инжиниринг, 2000. - 344с.
5. **Кузнецова, Л.П.** Коррозия металлов [Текст]: учеб. пособ. / Л.П. Кузнецова, А.В. Петридис; Курский государственный технический университет, Курский автодорожный институт. - Курск: КурскГТУ, 2006. - 156 с.
6. **Макарова, Е.В.** Металловедение [Текст]: учеб. пособ. / Е.В. Макарова; Федеральное агентство по образованию, Ульяновский государственный технический университет. - Ульяновск: УлГТУ, 2005. - 120 с.
7. **Маттсон, Э.** Электрохимическая коррозия [Текст]: учеб. / Э. Маттсон, Я.М. Колотыркин. М.: Metallurgia, 1991. - 156 с.
8. **Нечипоренко, Е.П.** Защита металлов от коррозии [Текст] / Е.П. Нечипоренко. Харьков.: Вища шк., 1985. - 110с.
9. **Сафрончик, В.И.** Защита от коррозии строительных конструкций и технологического оборудования [Текст]: учеб. / В.И. Сафрончик. Л.: Стройиздат, 1988. - 273с.
10. **Томашов, Н.Д.** Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. [Текст]/ Н.Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов. М.: Metallurgia, 1971. - 280с.
11. **Томашов, Н.Д.** Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы [Текст]: учеб. / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. М.: Metallurgia, 1992. - 189с.
12. **Фокин, М.Н.** Методы коррозионных испытаний металлов. [Текст]: учеб. / М.Н. Фокин, К.А. Жигалов. М.: Metallurgia, 1986. - 272 с.