

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

# КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Рекомендовано методическим советом УрФУ  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов, обучающихся по программе бакалавриата  
по направлению подготовки 240100 «Химическая технология»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2015

УДК 620.1(07)  
ББК 34.66я7  
К689

Авторы:

О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина,  
В. М. Рудой, И. Б. Мурашова

Рецензенты:

кафедра химии и процессов горения Уральского института  
Государственной противопожарной службы МЧС России  
(и. о. начальника кафедры кандидат технических наук,  
доцент Е. В. Гайнуллина);

О. В. Чемезов, кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Научный редактор

А. Б. Даринцева, кандидат химических наук, доцент

Коррозия и защита металлов : [учеб.-метод. пособие] /  
К689 [О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ;  
науч. ред. А. Б. Даринцева] ; М-во образования и науки Рос. Фе-  
дерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та,  
2015. – 90 с.

ISBN 978-5-7996-1415-7

В пособии излагаются основные закономерности коррозии металлов в водных растворах, протекающей по электрохимическому механизму. Описаны методы экспериментального исследования коррозионных процессов. Рассмотрены способы расчета скорости коррозии по результатам измерения поляризационных диаграмм и способы электрохимической защиты металлов от коррозии. Теоретические блоки сопровождаются практическими работами, приводится методика проведения эксперимента.

Для самостоятельной работы студентов при подготовке к лабораторным работам в рамках дисциплины «Коррозия и защита от коррозии металлов».

УДК 620.1(07)  
ББК 34.66я7

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Современный уровень развития промышленных технологий предусматривает применение новых высокотемпературных процессов, протекающих при высоких давлениях с одновременным воздействием агрессивных сред и больших механических нагрузок. Все это предопределяет повышенные требования к надежности и стойкости конструкционных материалов, делает необходимым совершенствование методов защиты. Для практического решения тех или иных задач, связанных с различными проблемами коррозии, требуется знание основополагающих закономерностей протекания коррозионных процессов и принципов, лежащих в основе различных методов противокоррозионной защиты. Эти вопросы рассматриваются в рамках дисциплины «Коррозия и защита от коррозии металлов», которая предусмотрена учебным планом подготовки бакалавров по направлению 240100 «Химическая технология».

В предлагаемом учебно-методическом пособии изложены основные положения теории коррозии, методы исследования коррозионных процессов, а также способы электрохимической защиты металлов от коррозии. В каждом разделе представлены лабораторные работы (практическая часть), в ходе которых студенты знакомятся с экспериментальными приемами анализа коррозионных процессов, методами расчета скорости коррозии, а также способами защиты металлов от коррозии и снижения скорости их коррозионного разрушения. Описание лабораторных работ включает цель работы, методику эксперимента (схема измерения и порядок проведения

исследований), обработку результатов экспериментов, правила оформления отчета, перечень вопросов к коллоквиуму.

Данное пособие является итогом многолетней научной и методической работы кафедры технологии электрохимических производств и отличается от предыдущих пособий на эту тему современной интерпретацией некоторых явлений.

# 1. УСТАНОВИВШИЙСЯ (СТАЦИОНАРНЫЙ) ПОТЕНЦИАЛ МЕТАЛЛА В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ

Под электрохимическим (или электродным) потенциалом понимают изменение скачка потенциала металла при перенесении его из вакуума в электролит. Это изменение потенциала определяется процессом перехода зарядов из металла в раствор (или обратно), явлениями адсорбции и другими причинами. Скачок потенциала между двумя фазами не может быть измерен, но можно измерить электродвижущую силу элемента, составленного из исследуемого электрода и электрода, потенциал которого условно принят за ноль (стандартный водородный потенциал). Эту электродвижущую силу и принимают за электродный потенциал.

При погружении металла в раствор электролита, содержащего ионы опущенного в раствор металла, на границе раздела фаз устанавливается равновесие:



В этом случае динамическое равновесие осуществляется за счет перехода через границу ионов металла. Скорость такого обмена при условии установившегося динамического равновесия, выраженная в единицах плотности тока, называется плотностью тока обмена ( $i_0$ ):

$$i_k = i_a = i_0, \quad (1.2)$$

где  $i_k$  и  $i_a$  — парциальные катодный и анодный токи соответственно.

Парциальные катодный и анодный токи можно вычислить по уравнениям замедленного разряда (1.3) и (1.4) и представить парциальными кривыми (рис. 1.1).

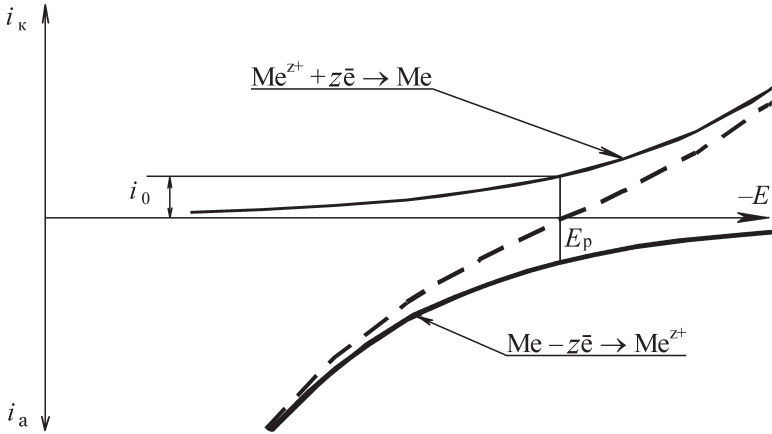


Рис. 1.1. Парциальные поляризационные кривые в электрохимической системе  $\text{Me}|\text{Me}^{z+}$

$$i_k = z \cdot F \cdot K_{\text{Me},f} \cdot C_{\text{Me}^{z+}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} E\right), \quad (1.3)$$

$$i_a = z \cdot F \cdot K_{\text{Me},b} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} E\right), \quad (1.4)$$

где  $K_{\text{Me},f}$  и  $K_{\text{Me},b}$  — константы скорости, соответствующие протеканию процессов в прямом и обратном направлениях;  $\alpha$  — коэффициент переноса.

Согласно уравнениям (1.3) и (1.4) при сдвиге потенциала в область отрицательных значений возрастает скорость парциального катодного процесса, при смещении потенциала в положительную область ускоряется парциальный анодный процесс. Суммарная скорость электродной реакции является алгебраической суммой скоростей парциальных процессов. При равенстве парциальных токов устанавливается равновесный (обратимый) потенциал ( $E_p$ ), который можно вычислить по уравнению Нернста

$$E_p = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln\left(\frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{St}\right), \quad (1.5)$$

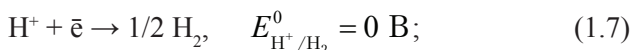
где  $E^0$  — стандартный потенциал металла в растворе своих ионов;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура;  $z$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — число Фарадея;  $a_{\text{Me}^{z+}}$  — активность ионов металла в растворе;  $St$  — стандарт концентрации в выбранной концентрационной шкале.

Необратимый (неравновесный) электродный потенциал металла устанавливается, когда в процессе обмена, определяющего потенциал металла, участвуют не только ионы данного металла. Так, при помещении металла в раствор, не содержащий ионы данного металла, на границе металл — раствор также происходит эквивалентный обмен зарядами. Однако теперь эти заряды переносятся разными по природе частицами. Например, анодный процесс осуществляется за счет растворения металла (прямая реакция (1.1)), но участие ионов металла в катодной реакции практически исключено, так как в растворе эти ионы отсутствуют, а количество ионов металла, попадающих в раствор за счет парциальной анодной реакции, пренебрежимо мало.

В катодной реакции могут принимать участие  
— молекулы воды:



— ионы водорода (в кислом растворе):



— растворенный кислород:



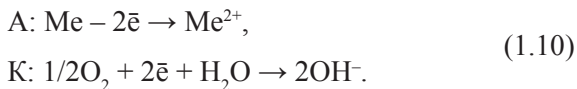
Неравновесные потенциалы могут быть стационарными, если они установились во времени на вполне определенном значении, и нестационарными, если они не устанавливаются во времени на каком-то определенном значении. Условием образования стационарного потенциала является равенство скоростей переноса зарядов в прямом и обратном направлениях, т. е. баланс зарядов. Баланс вещества при этом не соблюдается.

Например, большинство металлов при растворении образуют двухзарядные катионы, т. е.  $z = 2$ . В случае кислой среды ( $\text{pH} < 7$ ) в катодной реакции участвуют имеющиеся свободные ионы водорода. Тогда электродные реакции могут быть представлены в виде



В приведенном примере сохраняется баланс зарядов, но баланс вещества (относительно ионов металла) отсутствует, поэтому становится возможным процесс электрохимического растворения металла за счет неуравновешенного тока обмена. Сочетание таких самопроизвольно протекающих анодного и катодного процессов называют коррозией металла с водородной деполяризацией из-за участия ионов водорода в катодном процессе.

Если в катодном процессе участвуют молекулы кислорода, растворившиеся в водном растворе из воздуха, то процесс называется коррозией металла с кислородной деполяризацией:



Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, как правило, протекает в нейтральных и щелочных средах ( $\text{pH} \geq 7$ ) в отсутствие достаточного количества ионов водорода, но не исключена и в относительно кислых растворах. Последнее реализуется в случае восстановления ионов водорода на некоторых металлах с очень большими затруднениями. Показателем этого является величина константы  $a$  в уравнении замедленного разряда ионов водорода (уравнение Тафеля):

$$\eta_{\text{H}} = a + b \cdot \lg(i_{\text{H}}), \quad (1.11)$$

где  $\eta_{\text{H}}$  — перенапряжение выделения водорода на данном металле;  $a$  и  $b$  — константы уравнения Тафеля, зависящие от природы металла ( $a$  численно соответствует величине перенапряжения при плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$ ;  $b$  дает изменение перенапряжения при десятикратном



изменении плотности тока; для металлов, на которых затруднения восстановления водорода связаны с переносом заряда,  $b$  составляет около 0,12);  $i_{\text{H}}$  — плотность тока выделения водорода. Значения констант  $a$  и  $b$  для разных металлов экспериментально определены и приводятся в литературе [1]. Так, если справочное значение постоянной  $a$  больше единицы, то восстановление водорода на данном металле затруднено, значит, в катодной реакции вероятнее участие растворенного кислорода даже при pH около 3–4.

Неравновесные потенциалы характеризуются кинетикой электродных процессов и в общем случае не рассчитываются из термодинамических данных, а могут быть только определены экспериментально.

## Практическая часть

*Цель работы* — провести анализ коррозионного поведения предложенного металла в указанной коррозионной среде.

### Методика эксперимента

1. Измерить стационарный потенциал металла в предложенном растворе относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения по схеме, приведенной на рис. 1.2.

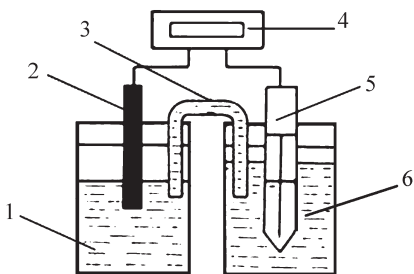


Рис. 1.2. Схема установки для измерения электродного потенциала:

1 — стакан с рабочим раствором; 2 — рабочий электрод; 3 — электролитический ключ, заполненный насыщенным раствором  $\text{KNO}_3$ ; 4 — высокоомный вольтметр; 5 — хлорсеребряный электрод сравнения; 6 — стакан с насыщенным раствором  $\text{KCl}$

Измеренное значение представляет собой разность потенциалов между положительным и отрицательным электродом:

$$E_{\text{изм}} = E_{+} - E_{-}, \quad (1.12)$$

где знаки электродов определяют по схеме измерения.

Учитывая подключение электродов (положительный или отрицательный полюс), согласно выражению (1.12) рассчитать значение потенциала рабочего электрода. Таким образом получают значение потенциала по водородной шкале.

2. Проверить применимость уравнения Нернста к равновесному состоянию металла в указанной среде. Для этого рассчитать значение обратимого потенциала по уравнению Нернста (1.5). При расчетах концентрацию ионов металла в изучаемом растворе принять равной  $10^{-6}$  моль/л, что соответствует нижнему пределу чувствительности аналитических методов. Сравнить рассчитанное значение с экспериментально определенным и сделать вывод о применимости уравнения Нернста к изучаемой системе, т. е. об обратимости рабочего электрода относительно ионов этого металла в растворе.

3. Оценить наиболее вероятный механизм коррозионного процесса (водородная или кислородная деполяризация). Для этого определить водородный показатель коррозионной среды (рН) при помощи рН-метра или используя для ориентировочной оценки бумажный индикатор. По величине рН рассчитать равновесные потенциалы для водородной и кислородной полуреакций. Сопоставляя полученные значения с величиной равновесного потенциала металла, оценить термодинамическую вероятность того или иного механизма коррозии:

$E_{\text{p, O}_2} > E_{\text{p, Me}} > E_{\text{p, H}}$  — возможна коррозия только с кислородной деполяризацией;

$E_{\text{p, O}_2} > E_{\text{p, H}} > E_{\text{p, Me}}$  — возможно протекание коррозии как с кислородной, так и с водородной деполяризацией.

Проверить способность к восстановлению ионов водорода на данном металле, оценив справочное значение [1] постоянной  $a$  из уравнения Тафеля. Сделать заключение о наиболее вероятном

механизме коррозионного процесса на границе фаз (водородная или кислородная деполяризация) и написать соответствующие реакции катодного и анодного процессов при коррозии металла в изучаемой среде.

### *Оформление отчета*

Описать коррозию с водородной и кислородной деполяризацией и сформулировать, от чего зависит тот или другой механизм деполяризации катодного процесса.

Сформулировать цель исследования.

Привести схему измерения электродного потенциала металла.

Привести результаты измерения потенциала электрода и рН раствора.

Привести расчеты: а) измеренного потенциала электрода в изучаемом растворе в водородной шкале; б) потенциала электрода по уравнению Нернста; в) равновесных потенциалов водородного и кислородного электрода в изучаемом растворе.

Привести данные о константах уравнения Тафеля для восстановления водорода на изучаемом металле.

Сделать заключение о применимости уравнения Нернста к изучаемой системе и о вероятном механизме коррозии, привести уравнения катодной и анодной реакций.

### **Вопросы к коллоквиуму**

1. Механизм электрохимической коррозии металлов. Водородная и кислородная деполяризация коррозионного процесса.

2. Уравнение Нернста для электродов первого и второго рода.

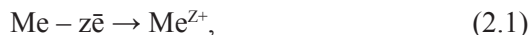
3. Диаграмма Пурбэ для воды. Расчет равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов при заданных значениях рН.

4. Вид поляризационной кривой восстановления водорода. Понятие о перенапряжении. Уравнение Тафеля, связывающее перенапряжение водорода с плотностью тока.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ДЕПОЛЯРИЗАТОРА КАТОДНОЙ РЕАКЦИИ ПРИ УСТАНОВЛЕНИИ СТАЦИОНАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

При помещении металла в раствор, не содержащий ионы данного металла, на границе металл — раствор происходит эквивалентный обмен зарядами. Эти заряды переносятся разными по природе частицами, но в установившемся стационарном состоянии количество зарядов, переносимых в раствор и обратно, выравнивается. В качестве примера рассмотрим случай погружения металла в раствор кислоты.

Анодный процесс осуществляется за счет растворения металла:

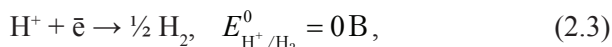


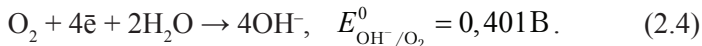
описывается уравнением замедленного разряда и представлен парциальной поляризационной кривой ионизации металла (рис. 2.1, кривая 1):

$$i_a = z \cdot F \cdot K_{\text{Me},b} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha_{\text{Me}}) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} E\right), \quad (2.2)$$

где  $K_{\text{Me},b}$  — константа скорости, соответствующая протеканию процесса ионизации металла;  $\alpha_{\text{Me}}$  — коэффициент переноса.

Участие ионов металла в катодной реакции практически исключено, так как этих ионов нет в растворе, а их количество, попадающее в раствор за счет парциального анодного процесса, пренебрежимо мало. В катодной реакции в растворе кислоты могут принимать участие либо ионы водорода, либо молекулы растворенного в жидкости кислорода, которые попадают сюда из воздуха:





В катодном процессе преимущественно протекает реакция, характеризующаяся более положительным окислительно-восстановительным потенциалом. В этом отношении реакция восстановления кислорода безусловно предпочтительнее. Однако вследствие низкой растворимости кислорода в жидкостях участие в катодной реакции ионов водорода не исключается.

Восстановление ионов водорода протекает по механизму замедленного разряда. Зависимость  $i_k$ — $E$  имеет вид экспоненты (рис. 2.1, кривая 3) и описывается уравнением

$$i_k = F \cdot K_{\text{H}^+,f} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{H}^+} \cdot F}{R \cdot T} E\right), \quad (2.5)$$

где  $K_{\text{H}^+,f}$  — константа скорости восстановления ионов водорода;  $C_{\text{H}^+}$  — концентрация ионов водорода;  $\alpha_{\text{H}^+}$  — коэффициент переноса ионов водорода.

Согласно приведенному уравнению при разбавлении кислоты скорость катодного процесса уменьшается (рис. 2.1, кривая 4).

Катодное восстановление молекулярного кислорода контролируется диффузией, а поляризационная кривая имеет площадку предельного тока (рис. 2.1, кривая 2). Высота площадки этого предельного тока определяется растворимостью кислорода в жидкости:

$$i_d = \frac{4 \cdot F \cdot D_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}{\delta}, \quad (2.6)$$

где  $D_{\text{O}_2}$  — коэффициент диффузии кислорода в воде, близкий к  $1,87 \cdot 10^{-5} \text{см}^2/\text{с}$  (при  $t = 22 \text{°C}$ );  $C_{\text{O}_2}$  — концентрация молекулярного кислорода в воде (моль/м<sup>3</sup>);  $\delta$  — толщина диффузионного слоя, составляющая в перемешиваемом растворе  $10^{-4}$  м.

Стационарный потенциал устанавливается при равенстве значений парциальных катодного и анодного токов. Из рис. 2.1 следует, что при водородной деполяризации в растворе кислоты устанавливается потенциал  $E_{\text{ст1}}$ , в более разбавленном —  $E_{\text{ст2}}$ . При кислородной деполяризации устанавливается потенциал  $E_{\text{ст3}}$ , а ток

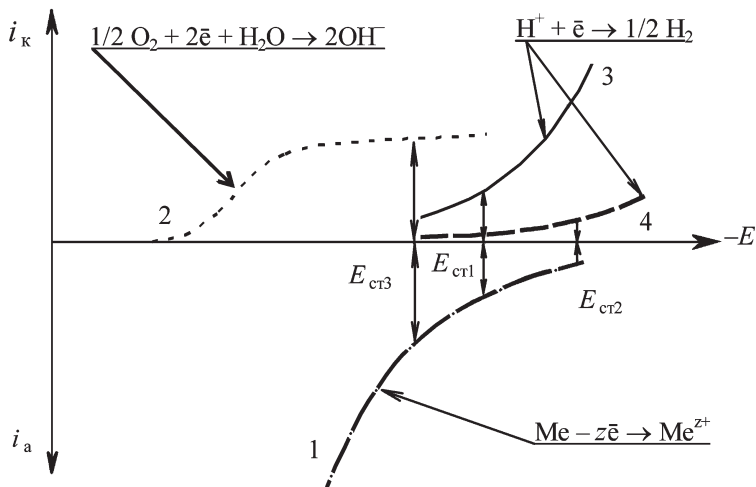


Рис. 2.1. Парциальные поляризационные кривые в системе  $\text{Me} | \text{H}^+$ :

1 — анодная кривая ионизации металла; 2 — катодная кривая восстановления растворенного кислорода; 3 — катодная кривая восстановления водорода в растворе кислоты средней концентрации; 4 — катодная кривая восстановления водорода в разбавленном растворе кислоты

коррозии в этом случае определяется величиной предельного тока восстановления молекулярного кислорода.

При условии равенства парциальных токов катодного и анодного процессов устанавливается значение стационарного потенциала. То есть если в катодном процессе участвуют только ионы водорода, то, приравняв уравнения (2.2) и (2.5), для двухвалентного металла получим значение стационарного потенциала:

$$E_{\text{ст}} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot (1 - \alpha_{\text{Me}} + \alpha_{\text{H}^+}) \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{H}^+,f} \cdot C_{\text{H}^+}}{K_{\text{Me},b}}. \quad (2.7)$$

Значения констант скорости, коэффициентов переноса можно оценить, построив в полулогарифмических координатах ( $E - \ln i$ ) поляризационные кривые восстановления ионов водорода и ионизации металла:

$$E = \frac{R \cdot T}{\alpha_{\text{H}^+} \cdot F} \cdot \ln (F \cdot K_{\text{H}^+,f} \cdot C_{\text{H}^+}) - \frac{R \cdot T}{\alpha_{\text{H}^+} \cdot F} \ln i_k; \quad (2.8)$$

$$E = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot (1 - \alpha_{\text{Me}}) \cdot F} \cdot \ln(2 \cdot F \cdot K_{\text{Me},b}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot (1 - \alpha_{\text{Me}}) \cdot F} \ln i_a, \quad (2.9)$$

откуда по тангенсам угла наклона прямых в координатах  $E — \ln i$  можно вычислить коэффициенты переноса, а по отрезкам, отсекаемым по оси ординат, — значения констант скорости.

При коррозии, протекающей преимущественно с кислородной деполаризацией, анодный ток растворения металла уравнивается предельным катодным током восстановления кислорода (2.6). Тогда значение стационарного потенциала для двухвалентного металла можно найти из равенства

$$E_{\text{ст}} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot (1 - \alpha_{\text{Me}}) \cdot F} \cdot \ln \frac{i_d}{K_{\text{Me},b}}. \quad (2.10)$$

При этом можно воспользоваться экспериментально определенными параметрами замедленного разряда ионизации металла.

В катодном процессе могут протекать обе реакции — восстановления ионов водорода и молекулярного кислорода (уравнения (2.5) и (2.6) соответственно). В этом случае катодный ток равен сумме парциальных токов разряда кислорода ( $i_d$ ) и восстановления ионов водорода ( $i_{\text{H}}$ ):

$$i_{\text{к}} = i_{\text{H}} + i_d. \quad (2.11)$$

Стационарный потенциал находят, приравнивая суммарный катодный ток к анодному току ионизации металла.

## Практическая часть

*Цель работы* — определить природу катодной реакции при установлении стационарного потенциала меди в растворах серной кислоты концентрацией 0,05 и 0,5 моль/л, а также рассчитать скорость коррозии меди в этих растворах.

### Методика эксперимента

1. Измерить стационарный потенциал меди относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Схема установки

для измерения потенциала аналогична описанной в разделе 1 (см. рис. 1.2). В качестве рабочего электрода использовать медную проволоку, в качестве рабочих растворов — растворы серной кислоты концентрацией 0,05 и 0,5 моль/л.

По измеренному значению рассчитать стационарный потенциал рабочего электрода по водородной шкале, учитывая подключение электродов к полюсам измерительного прибора.

Экспериментально определенное таким образом значение стационарного потенциала меди, приведенное к нормальной водородной шкале, в выбранном растворе кислоты ( $E_{ст, эксп}$ ) будет служить в дальнейшем критерием для установления природы катодной поляризации.

2. Снять поляризационные кривые меди в растворах кислот. Для снятия кривых подготовить медный образец: выделить рабочую поверхность и измерить ее площадь, рабочую поверхность протравить и обезжирить при необходимости, зачистить место электрического контакта. Собрать установку для снятия поляризационных кривых (рис. 2.2).

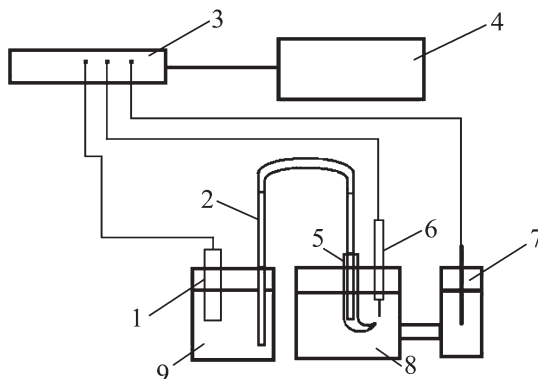


Рис. 2.2. Схема установки поляризационных измерений:

1 — хлорсеребряный электрод сравнения; 2 — электролитический ключ с раствором  $KNO_3$ ; 3 — потенциостат; 4 — ПК; 5 — капилляр Гебера — Лунгина, 6 — рабочий электрод; 7 — вспомогательный электрод (медная проволока в виде спирали); 8 — электрохимическая ячейка с рабочим раствором; 9 — стакан с насыщенным раствором KCl



Кривые снимать в потенциодинамическом режиме из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Начальное значение потенциала  $-0,780$  В, конечное —  $0,620$  В. Таким образом получают суммарную поляризационную кривую меди в рабочем растворе кислоты в виде массива данных  $I-E$ .

Далее численные значения  $I-E$  перенести в таблицу прикладной программы Excel и обработать данные следующим образом:

— значения потенциалов, измеренные относительно хлор-серебряного электрода сравнения ( $E_{\text{изм}}$ ), привести к водородной шкале ( $E_{\text{нвэ}}$ ). Порядок пересчета поясняется рис. 2.3.

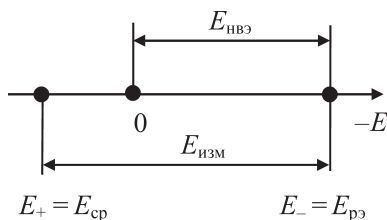


Рис. 2.3. Перевод потенциала, измеренного относительно электрода сравнения, в водородную шкалу

При использовании хлорсеребряного электрода сравнения потенциал металла по водородной шкале равен

$$E_{\text{нвэ}} = E_{\text{изм}} + 0,202; \quad (2.12)$$

— по величине тока ( $I$ ) с учетом площади образца ( $S$ ) рассчитать плотность тока:

$$i = \frac{I}{S}. \quad (2.13)$$

3. Определить природу катодной поляризации. Для этого экспериментальные данные перестроить в полулогарифмических координатах ( $E-\ln i$ ). На полученной кривой определить области, соответствующие катодному восстановлению ионов водорода, катодному восстановлению молекулярного кислорода и анодному растворению меди.

Если катодный процесс протекает с водородной депполяризацией, то стационарное значение потенциала ( $E_{\text{ст1}}$ ) установится

при равенстве катодного тока восстановления ионов водорода и анодного тока растворения меди (пересечение кривых 1 и 2 на рис. 2.4). Этому состоянию будет отвечать плотность коррозионного тока  $\ln i_{\text{кор1}}$ . При кислородной деполяризации стационарный потенциал  $E_{\text{ст2}}$  будет определен пересечением кривых 1 и 3 на рис. 2.4, которому соответствует плотность коррозионного тока  $\ln i_{\text{кор2}}$ .

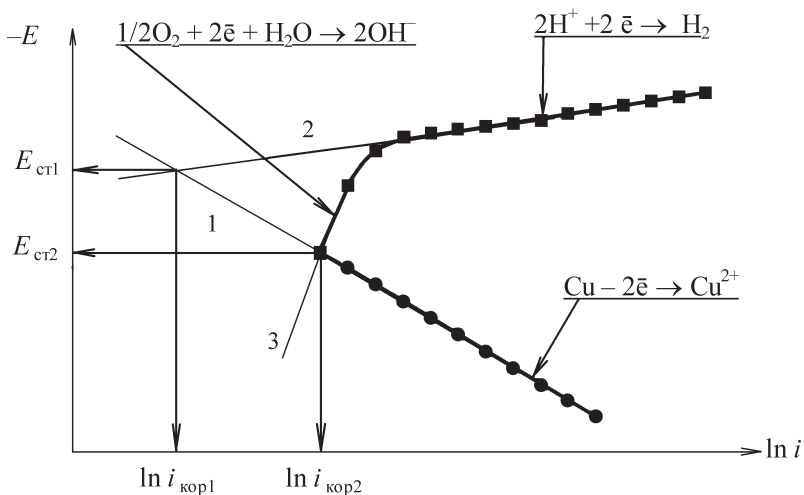


Рис. 2.4. Экспериментальные поляризационные кривые в полулогарифмических координатах

Решение о природе катодного процесса принимается сравнением рассчитанных по графику потенциалов  $E_{\text{ст1}}$  и  $E_{\text{ст2}}$  со значением, экспериментально определенным потенциометрически ( $E_{\text{ст, эксп}}$ ).

4. Рассчитать скорость коррозии меди ( $K_m$ ) в рабочих растворах серной кислоты ( $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ), пользуясь определенным выше значением плотности коррозионного тока  $i_{\text{кор}}$ :

$$K_m = a_{\text{Cu}} \cdot i_{\text{кор}}, \quad (2.14)$$

где  $a_{\text{Cu}}$  — электрохимический эквивалент меди.

## Оформление отчета

Описать коррозию с водородной и кислородной деполяризацией и сформулировать, от чего зависит тот или иной механизм деполяризации катодного процесса.

Сформулировать цель исследования.

Привести схемы экспериментальных установок потенциометрических и поляризационных измерений.

Основные результаты экспериментов привести в виде графика зависимости  $E$ — $\ln i$  и таблицы (табл. 2.1) с пояснением расчетов. Объяснить полученные результаты и сопоставить их с существующими в литературе.

Таблица 2.1

### Пример представления результатов экспериментов

Концентрация кислоты, моль/л	Результаты потенциометрии		Результаты поляризационных исследований				
	$E_{\text{изм}}$ , В	$E_{\text{ст,эксп}}$ , В	$E_{\text{ст1}}$ , В	$E_{\text{ст2}}$ , В	$\ln i_{\text{кор}}$	$i_{\text{кор}}$ , А/ см <sup>2</sup>	$K_m$ , кг/ м <sup>2</sup> · ч
0,05							
0,5							

Сформулировать выводы о природе катодной деполяризации при коррозии меди в исследуемых растворах серной кислоты, привести уравнения катодной и анодной реакций.

## Вопросы к коллоквиуму

1. Механизм электрохимической коррозии металлов и отличие его от механизма химической коррозии. Водородная и кислородная деполяризация коррозионного процесса (разобрать на примерах систем  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$  и  $\text{Fe}|\text{NaCl}$ ).

2. Поляризационные кривые при диффузионном контроле катодного процесса (выражение для предельного диффузионного тока), при замедленном разряде (уравнение замедленного разряда).

3. Влияние токов обмена металла ( $i_{0, \text{Me}}$ ) и окислителя ( $i_{0, \text{Ox}}$ ) на процесс установления стационарного (коррозионного) потенциала на границе металл — электролит.

4. Поляризационная диаграмма процессов, протекающих на границе металл — раствор, в системе  $\text{Cu}|\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определение по диаграмме стационарного потенциала и плотности тока коррозии металла.

5. Порядок выполнения работы и обработки результатов эксперимента.

### 3. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗНЫХ МАРОК СТАЛЕЙ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Самыми распространенными конструкционными материалами как по объему их производства, так и по частоте использования остаются сплавы на основе железа. Основными из них являются сплавы с углеродом — стали и чугуны. Стали и чугуны различаются в первую очередь содержанием углерода: сплавы с концентрацией углерода менее 2,14 % (масс.) называют сталями, а с концентрацией больше 2,14 % (масс.) — чугунами. Кроме углерода в состав сплавов всегда входят другие химические элементы, попадающие в металл из руды, примесные и специально вводимые для придания определенных свойств, так называемые легирующие.

Примесные элементы могут образовывать с железом твердые растворы замещения, если их атомный диаметр отличается от атомного диаметра железа не более чем на 15 %, или растворы внедрения, если их атомный диаметр составляет не более 0,59 % атомного диаметра железа. Но чаще они взаимодействуют друг с другом или с железом, образуя неметаллические включения: сульфиды, оксиды и т. п. В зависимости от их содержания различают стали обыкновенного качества (S, P до 0,1 % (масс.)), качественные (S, P < 0,035 % (масс.)) и высококачественные (S, P < 0,025 % (масс.)). Маркируют качественные стали по среднему содержанию в них углерода (в сотых долях процента): сталь 10, 15, 20 и т. д. Стали, содержащие легирующие элементы в количестве, не превышающем 3–5 % (масс.), называют углеродистыми или низколегированными (природнолегированными). Большая часть оборудования и металлоконструкций

изготавливается именно из углеродистых сталей, поскольку такие стали общего назначения самые дешевые. Однако углеродистые стали не обладают высокой коррозионной стойкостью, например, в кислотах они очень быстро разрушаются. При этом наблюдаются следующие закономерности:

— в соляной кислоте скорость коррозии возрастает с ростом концентрации HCl;

— в серной кислоте скорость коррозии растет по закону, аналогичному HCl, до концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 47–50 %, при которой происходит пассивация стали оксидными и сульфатными пленками;

— в азотной и плавиковой кислотах пассивация наступает при концентрации HNO<sub>3</sub> около 50 %;

— в органических кислотах углеродистые стали подвергаются сильной коррозии, особенно при доступе кислорода и повышении температуры.

В растворах кислот в области концентраций, соответствующих активному растворению железа, углеродистые стали корродируют с водородной депполяризацией (рис. 3.1).

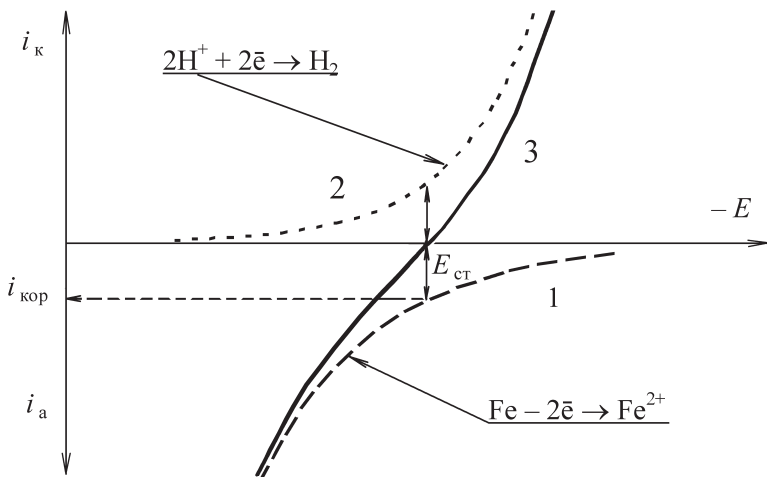


Рис. 3.1. Поляризационная диаграмма железа в растворе кислоты:

1 — парциальная кривая ионизации железа; 2 — парциальная кривая восстановления ионов водорода; 3 — суммарная поляризационная кривая

При равенстве катодного тока восстановления водорода и анодного тока растворения металла устанавливается стационарное значение потенциала  $E_{\text{ст}}$  и коррозионного тока  $i_{\text{кор}}$ .

Для описания коррозионного поведения металла принято использовать коррозионные диаграммы, представляющие собой поляризационные характеристики анодного и катодного процессов в полулогарифмических координатах (рис. 3.2).

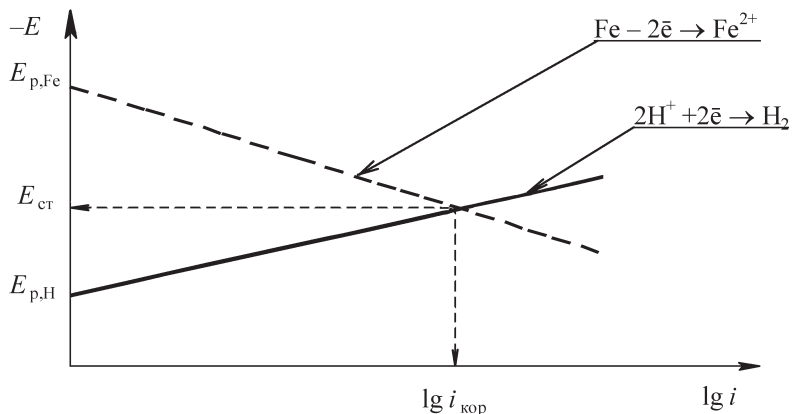


Рис. 3.2. Коррозионная диаграмма железа в кислой среде

Если катодный и анодный процессы протекают по механизму замедленного разряда, то кривые 1 и 2 на рис. 3.1 на коррозионной диаграмме (рис. 3.2) предстают в виде прямых. Растворение более электроотрицательного железа сопровождается смещением электродного потенциала в область положительных значений, а восстановление водорода протекает при сдвиге потенциала в катодную область. Пересечение таких прямых дает стационарный потенциал  $E_{\text{ст}}$  и коррозионную плотность тока  $i_{\text{кор}}$ . Получение коррозионной диаграммы в виде, представленном на рис. 3.2, встречает экспериментальные трудности. Так, например, невозможно создать условия, при которых реализуются равновесные потенциалы  $E_{p, Fe}$  и  $E_{p, H}$ . К счастью, линейные соотношения замедленного разряда и замедленной ионизации сохраняются в широкой области потенциалов,

так что на практике показания кривых  $i_{\text{H}} - E$  и  $i_{\text{Fe}} - E$  снимают в области, удаленной от равновесных потенциалов для обоих участников процесса, либо берут катодные и анодные участки суммарной поляризационной кривой (рис. 3.1, кривая 3), удаленные от стационарного потенциала, где вклад противоположного процесса минимален. Таким образом может быть получена коррозионная диаграмма как на рис. 3.3.

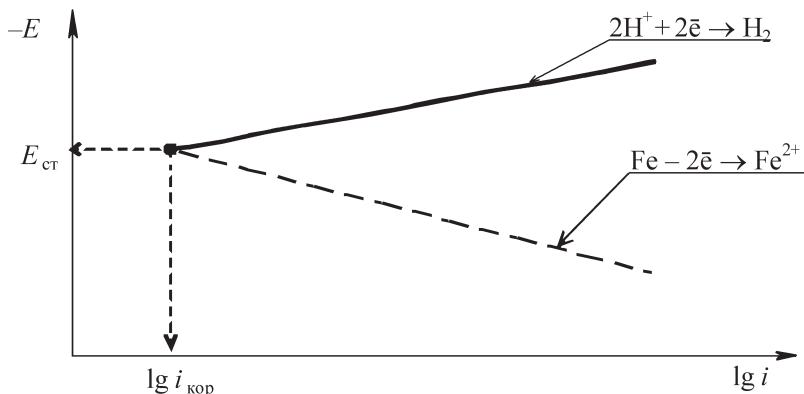


Рис. 3.3. Коррозионная диаграмма железа в кислоте

Для придания сталям определенных механических свойств или коррозионной стойкости в их состав вводят легирующие элементы, которые обозначаются определенными буквами русского алфавита: X — Cr, Н — Ni, М — Mo, Г — Mn, Ю — Al, Ф — W, С — Si, Т — Ti, Б — Nb, А — N. В состав коррозионностойких сталей обязательно входит хром в количестве 12 % (масс.) и более (до 30). Хром благодаря образуемому на поверхности слою оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  обладает высокой склонностью к пассивации в средах различной кислотности и анионного состава. С железом он имеет одинаковый тип кристаллической решетки с близкими параметрами и образует непрерывный ряд твердых растворов. В системе Fe—Cr реализуется правило Таммана, согласно которому скачкообразное повышение коррозионной стойкости сплава происходит при доле коррозионностойчивых атомов, равной  $n/8$ , где  $n = 1, 2, 3, 4, 6$ . Так,



первой границе устойчивости соответствуют сплавы железо — хром, содержащие Cr около 12 % (масс.), имеющие в решетке твердого раствора 1/8 долю атомов хрома, для которых характерна повышенная коррозионная устойчивость в разбавленных растворах кислот. Скачкообразное увеличение коррозионной стойкости сплавов Fe—Cr при достижении 12 % (масс.) хрома связывают с происходящими при этой концентрации изменениями состава и свойств продуктов коррозии: образующаяся пленка обогащается хромом в виде  $Cr_2O_3$ , сплав приобретает способность к пассивированию при анодной поляризации (рис. 3.4).

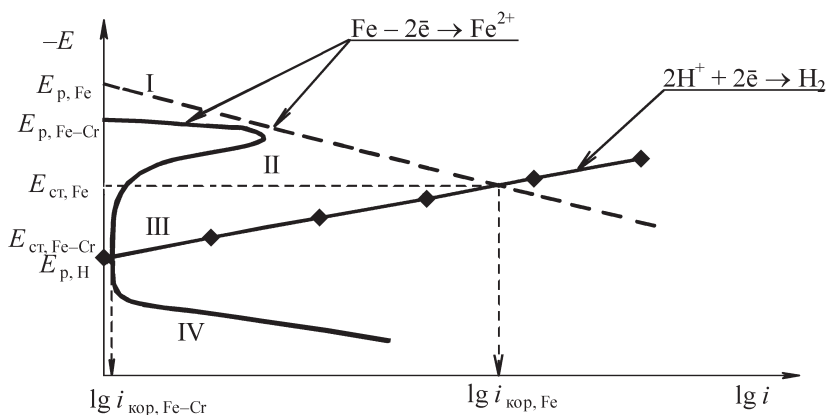


Рис. 3.4. Коррозионная диаграмма пассивирующегося металла в кислоте

На анодной кривой (рис. 3.4, участок I) прямолинейный участок, отвечающий растворению металла под активационным контролем (по механизму замедленной ионизации), сменяется пассивацией (рис. 3.4, участок II), затем растворением металла через пассивную пленку (рис. 3.4, участок III) и, наконец, новым ускорением за счет транспассивации или окисления следующего компонента коррозионной среды (рис. 3.4, участок IV).

Величину тока коррозии при погружении пассивирующей-ся стали в раствор кислоты можно определить по пересечению

поляризационных характеристик  $i—E$  катодного и анодного процессов. Пересечение катодной прямой с участком активного растворения стали дает потенциал активного растворения  $E_{\text{ст,Fe}}$ , которому соответствует плотность тока коррозии  $\lg i_{\text{кор,Fe}}$ . Пересечение катодной прямой с участком, соответствующим пассивному состоянию стали, дает  $E_{\text{ст,Fe-Cr}}$  и плотность тока коррозии  $\lg i_{\text{кор,Fe-Cr}}$ . Плотность тока коррозии легированной стали в этом случае существенно меньше, чем при растворении железа, а значение стационарного потенциала сдвинуто в область более положительных значений (рис. 3.4). Всплеск активного растворения легированной стали можно получить только при прямом съеме значений поляризационной прямой. Процесс необратим. Обратная поляризация в катодную область не приведет к максимуму тока.

## Практическая часть

*Цель работы* — сравнить коррозионное поведение сталей разных марок в кислых растворах по показателям стационарного потенциала ( $E_{\text{ст}}$ ), плотности тока коррозии ( $i_{\text{кор}}$ ), скорости коррозии ( $K_m$ , г/м<sup>2</sup> · ч).

### *Методика эксперимента*

1. Для построения коррозионных диаграмм (рис. 3.4) снять поляризационные кривые. Подготовить образцы из разных марок сталей: выделить рабочую поверхность и измерить ее площадь, рабочую поверхность протравить и обезжирить при необходимости, зачистить место электрического контакта. Собрать установку для снятия поляризационных кривых аналогично описанной в разделе 2 (см. рис. 2.2).

Кривые снимать в потенциодинамическом режиме из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Начальное значение потенциала  $-0,900$  В, конечное  $-0,200$  В. Экспериментальные данные в виде массива  $I—E$  перенести в таблицу прикладной программы Excel и обработать аналогично описанному в разделе 2.

2. Построить коррозионные диаграммы для исследованных образцов. Для этого в таблице разметить области катодного и анодного

токов. Пользуясь тем, что при большой катодной поляризации зависимость  $i—E$  практически совпадает с парциальной катодной (см. рис. 3.1), а при значительной анодной поляризации — с парциальной кривой ионизации металла, выбрать катодную и анодную области потенциалов, удаленные от стационарного потенциала. Для построения коррозионной диаграммы в полулогарифмических координатах  $E—\lg i$  (см. рис. 3.3 и 3.4) рассчитать  $\lg i$ , принимая абсолютное значение плотности тока. Пересечением анодной и катодной характеристик определить значения  $E_{ст}$  и  $i_{кор}$  и рассчитать значение скорости коррозии сталей разных марок ( $K_m$ ) в рабочем растворе кислоты ( $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ), пользуясь определенным выше значением плотности коррозионного тока  $i_{кор}$ :

$$K_m = a_{Fe} \cdot i_{кор} \quad (3.1)$$

где  $a_{Fe}$  — электрохимический эквивалент железа.

### Оформление отчета

Описать коррозию стали в растворе кислоты, сформулировать принцип коррозионно-стойкого легирования стали хромом.

Сформулировать цель исследования.

Привести схему экспериментальной установки.

Основные результаты экспериментов привести в виде графиков зависимостей  $E—\lg i$  и таблицы (табл. 3.1) с пояснением расчетов. Объяснить полученные результаты и сопоставить их с существующими в литературе.

Таблица 3.1

### Результаты определения основных характеристик коррозии исследованных сталей

Материал образца	Рабочий раствор	Площадь рабочей поверхности стального образца ( $S$ ), $\text{см}^2$	Стационарный потенциал ( $E_{ст}$ ), В	Плотность коррозионного тока ( $i_{кор}$ ), $\text{А}/\text{см}^2$	Скорость коррозии ( $K_m$ ), $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$

Сделать вывод о связи электрохимических характеристик с устойчивостью металла в кислой среде.

## Вопросы к коллоквиуму

1. Кристаллическое строение металлов. Основные типы кристаллических решеток металлов и их характеристики.

2. Диаграмма состояния Fe—Fe<sub>3</sub>C. Характеристика основных точек и линий диаграммы.

3. Электрохимическая коррозия железа в нейтральной и кислой средах.

4. Коррозионная диаграмма в системе Fe|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Определение по коррозионной диаграмме стационарного потенциала металла и скорости коррозии.

5. Контролирующий процесс при электрохимической коррозии металлов в кислых средах. Определение контролирующего процесса по коррозионным диаграммам.

6. Коррозионная диаграмма в системе Fe/коррозионная среда при явлении пассивации анодных участков поверхности металла.

7. Расчет скорости коррозии металла (кг/(м<sup>2</sup> · ч)) по величине коррозионного тока. Порядок проведения лабораторной работы и обработка результатов эксперимента.

## 4. КОРРОЗИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЮМИНИЯ

Алюминий широко используется в различных областях техники. Основными потребителями алюминия и его сплавов являются самолетостроение и авиационное моторостроение, а также химическая и пищевая промышленность.

Алюминий — легкий металл с удельным весом  $2,7 \text{ г/см}^3$ . В чистом виде он имеет невысокую прочность  $9\text{--}12 \text{ кг/мм}^2$ , но обладает высокой пластичностью, хорошо прокатывается и штампуется, удовлетворительно обрабатывается резанием, хорошо сваривается. Сплавы алюминия обладают более высокой прочностью.

Стандартный потенциал алюминия в водных растворах равен  $-1,67 \text{ В}$ . Несмотря на это, алюминий имеет достаточно высокую устойчивость в воде, в большинстве нейтральных и многих слабых кислотных растворах, в атмосфере воздуха и других водных средах вследствие большой склонности его поверхности к пассивированию. По устойчивости пассивного состояния в аэрированных растворах алюминий может быть поставлен на второе место после титана.

Кислород воздуха или кислород, растворенный в воде, а также сама вода являются по отношению к алюминию пассиваторами. Поэтому во всех нейтральных и слабых кислотных водных растворах при доступе кислорода или других окислителей, а также при отсутствии их алюминий находится в пассивном состоянии. В таком случае электродный потенциал алюминия становится более чем на  $1 \text{ В}$  положительнее его нормального электродного потенциала. Например, в  $0,5 \text{ моль/л}$  растворе  $\text{NaCl}$  потенциал алюминия равен  $-0,57 \text{ В}$ .

Известно, что поверхность алюминия в пассивном состоянии покрыта защитной пленкой, состоящей из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которая в зависимости от условий имеет различную толщину: 50–100 Å. В сухом воздухе на поверхности алюминия образуется защитная пленка толщиной 150–200 Å.

Защитные пленки на алюминии имеют амфотерный характер — растворяются в сильных кислотах (неокисляющих) и особенно легко в щелочах. Активирование алюминия можно произвести солями ртути или путем натирания его поверхности металлической ртутью. В этом состоянии алюминий неустойчив на воздухе и в нейтральных растворах растворяется с выделением водорода даже в чистой воде. Самопассивирование делает алюминий весьма устойчивым материалом в слабокислых органических кислотах. По этой причине устойчивость алюминия повышается также в растворах сильных окислителей и в окисляющих кислотах (азотная кислота). Поэтому алюминий считается одним из лучших материалов при изготовлении емкостей для хранения и транспортировки концентрированной азотной кислоты.

Устойчивость алюминия повышается в растворах, содержащих окислительные анионы (нитраты, хроматы, бихроматы). Хлориды и другие галогениды способны разрушать защитную пленку на алюминии, и устойчивость алюминия в таких растворах несколько понижается. В растворах  $\text{HCl}$  алюминий и его сплавы неустойчивы. При контакте с электроположительными металлами ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}$  и др.) и их сплавами коррозия алюминия в водных растворах значительно усиливается.

Сравнительно высокая коррозионная устойчивость чистого алюминия и его сплавов во многих нейтральных растворах объясняется не только защитным действием пассивных пленок, но обусловлена также высоким перенапряжением выделения водорода на поверхности активного и пассивного алюминия (катодный контроль).

Оксидная пленка на поверхности алюминия неоднородна, т. е. в пленке имеются поры. Именно в порах в первую очередь и протекает анодный процесс растворения металла. При толщине 50–100 Å пленка оксида алюминия обладает достаточно высокой

электропроводностью. На поверхности такой электропроводной пленки и может осуществляться катодный процесс. Участки пленки большой толщины практически совсем не пропускают электроны и поэтому инертны. Обычно поры в оксидной пленке составляют малую часть всей поверхности алюминия. В связи с этим в гальванической паре пленка — пора алюминий в порах подвержен значительной анодной поляризации. Отсюда понятно, что толщина и характер оксидной пленки влияют на электрохимическое поведение алюминия.

В нейтральных растворах алюминий (99,86 %) корродирует с кислородной деполяризацией. Вместе с тем для алюминия (99,74 %) наряду с кислородной зафиксирована и водородная деполяризация. Отмечается, что по мере увеличения в алюминиевом сплаве присадок с низким перенапряжением водорода доля водородной деполяризации возрастает. Например, отоженный дуралюмин (сплав алюминия с медью) в 0,5 моль/л растворе NaCl корродирует уже при соизмеримых значениях кислородной и водородной деполяризации. При потенциалах от  $-0,5$  до  $-1,0$  В восстановление кислорода на алюминии идет преимущественно до пероксида водорода, при  $-1,4$  В и выше — до воды. Перемешивание раствора интенсифицирует процесс кислородной деполяризации на алюминии, что свидетельствует о ходе катодного процесса кислородной деполяризации с диффузионным ограничением. Поскольку анодный процесс протекает в порах, перемешивание в ряде случаев усиливает местную коррозию.

Алюминий стоек в разбавленной серной кислоте, но не стоек в серной кислоте средних и высоких концентраций, стоек в олеуме. Он устойчив в уксусной кислоте, а также в ряде органических сред. Заметно разрушают алюминий муравьиная, щавелевая, хлоруксусная кислоты. В атмосфере чистый алюминий также устойчив, за исключением атмосфер, сильно загрязненных хлором или другими галогенами, анионами галогенов и катодно-активной пылью (угольными частицами). Сероводород и сернистый ангидрид не вызывают повышенной коррозии алюминия в атмосфере воздуха. Устойчив алюминий к газовой коррозии вплоть до температуры плавления.

Вместе с тем при температурах выше 300 °С он уже имеет высокую ползучесть и совершенно недостаточную механическую прочность.

Электродные процессы в коррозионном элементе, возникающем при погружении алюминия в азотную кислоту, протекают по-разному в зависимости от концентрации кислоты. В разбавленном растворе анодная кривая характеризуется активным растворением алюминия, так что на коррозионной диаграмме Эванса анодная поляризационная кривая почти параллельна оси тока (рис. 4.1, кривая 3). Катодный процесс контролируется разрядом водорода (рис. 4.1, кривая 1). Причем с ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  облегчается выделение водорода (рис. 4.1, кривая 2), коррозионный ток возрастает ( $I_{\text{кор } 2}$ ).

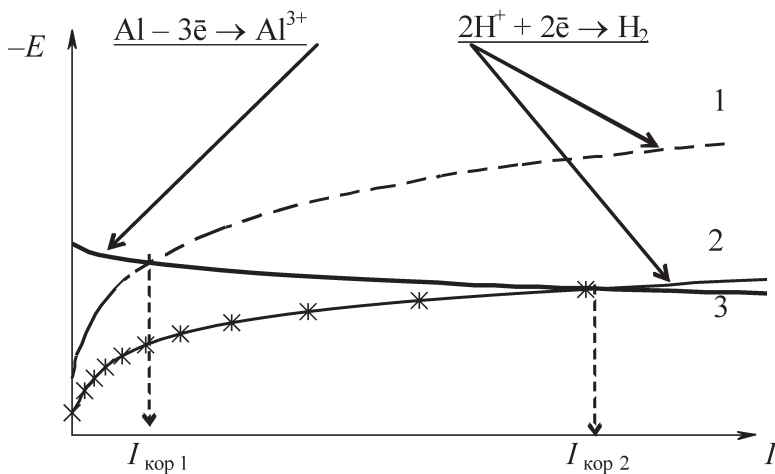


Рис. 4.1. Коррозионная диаграмма алюминия в разбавленной азотной кислоте:

- 1 — парциальная кривая разряда ионов водорода в разбавленном растворе кислоты; 2 — парциальная кривая разряда ионов водорода в более концентрированном растворе кислоты; 3 — парциальная кривая ионизации алюминия

С повышением концентрации сильного окислителя  $\text{HNO}_3$  алюминий окисляется с образованием прочных оксидных соединений. По мере того как поверхность анодных участков закрывается



оксидами, не растворяющимися в кислоте и не пропускающими заряженные частицы через границу фаз, ток на анодной кривой быстро уменьшается и остается при дальнейшей поляризации очень малым.

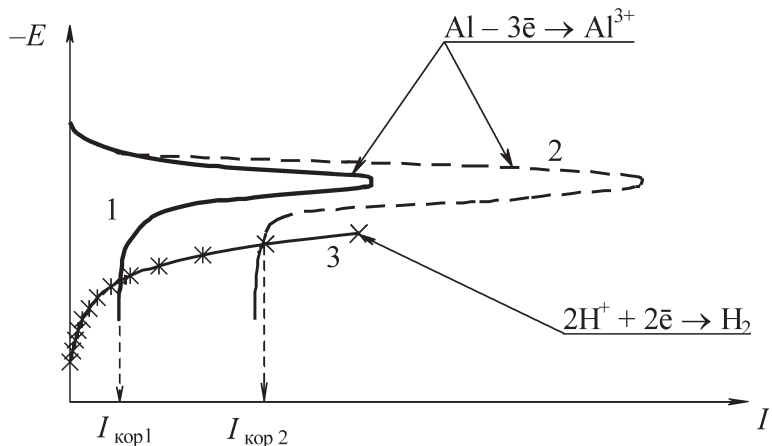


Рис. 4.2. Коррозионная диаграмма алюминия в концентрированной азотной кислоте:

1 — парциальная кривая ионизации алюминия в более концентрированном растворе; 2 — парциальная кривая ионизации алюминия в концентрированном растворе кислоты; 3 — парциальная кривая разряда ионов водорода

Интенсивный разряд водорода, который мог бы наблюдаться в концентрированном растворе кислоты, не реализуется, так как коррозионный потенциал достигается при малых токах  $I_{\text{кор},2}$ . Дальнейшее повышение концентрации кислоты вызывает более быструю и более глубокую пассивацию алюминия и дальнейшее уменьшение коррозионного тока ( $I_{\text{кор}1}$ ).

## Практическая часть

*Цель работы* — оценить коррозионное поведение алюминия в зависимости от концентрации азотной кислоты при  $50^\circ\text{C}$  и в растворах с различной величиной pH.

### Методика эксперимента

1. Для оценки коррозионного поведения алюминия в зависимости от концентрации азотной кислоты провести коррозионные испытания. Для этого приготовить растворы азотной кислоты по 100 мл различной концентрации (10, 30, 50, 70 % (масс.)). Испытуемые образцы из алюминия в количестве 4 шт. с общей поверхностью 50 см<sup>2</sup> почистить, промыть водопроводной водой, просушить фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах с точностью до ±0,0002 г. Подготовленные алюминиевые образцы поместить в стаканы с азотной кислотой разной концентрации. Для поддержания температуры рабочего раствора 50±2 °С стаканы установить в термостат с терморегулятором. Выдержать алюминиевые образцы в коррозионной среде в течение 2–4 ч.

По окончании коррозионных испытаний образцы вынуть из растворов, промыть проточной водой, просушить фильтровальной бумагой и взвесить.

По убыли массы рассчитать скорость коррозии (г/(м<sup>2</sup> · ч)) образцов:

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (4.1)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — масса алюминиевого образца исходная и после выдержки в растворе кислоты;  $S$  — площадь образца;  $t$  — время выдержки в растворе.

Сравнить полученные результаты расчета.

2. Для изучения скорости коррозии алюминия в зависимости от рН растворов провести коррозионные испытания. Для их проведения приготовить рабочие растворы:

— соляной кислоты концентрации 1; 0,01 и 10<sup>-6</sup> моль/л с добавкой 0,5 моль/л NaCl;

— гидроксида натрия концентрации 1; 0,01 и 10<sup>-6</sup> моль/л с добавкой 0,5 моль/л NaCl.

С помощью рН-метра измерить величину рН каждого раствора. Испытуемые образцы из алюминия в количестве 6 шт. с общей поверхностью 100 см<sup>2</sup> почистить, промыть водопроводной водой,

просушить фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах с точностью до  $\pm 0,0002$  г. Подготовленные таким образом образцы поместить в стаканы с растворами с разным рН и выдержать в течение 3,5–4 ч.

По окончании коррозионных испытаний образцы вынуть из растворов, промыть проточной водой, просушить фильтровальной бумагой и взвесить.

По убыли массы рассчитать скорость коррозии ( $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) согласно выражению (4.1).

### *Оформление отчета*

Описать коррозионное поведение алюминия в средах с различной величиной рН, а также характерные особенности процесса в зависимости от концентрации сильного окислителя.

Сформулировать цель исследования.

Основные результаты экспериментов привести в виде графиков зависимостей  $K_m$ — $C_{\text{HNO}_3}$  и  $K_m$ —рН (рис. 4.3 и 4.4 соответственно) и таблиц (табл. 4.1 и 4.2) с пояснением расчетов.

*Таблица 4.1*

#### **Результаты исследования коррозии алюминия в растворах азотной кислоты различной концентрации**

№ опыта	Концентрация азотной кислоты ( $C_{\text{HNO}_3}$ ), % (масс.)	Площадь образца ( $S$ ), $\text{см}^2$	Масса образца, г		Скорость коррозии ( $K_m$ ), $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
			исходная ( $m_1$ )	конечная ( $m_2$ )	

*Таблица 4.2*

#### **Результаты исследования коррозии алюминия в растворах с различной величиной рН**

№ опыта	Состав раствора	рН раствора	Площадь образца ( $S$ ), $\text{см}^2$	Масса образца, г		Скорость коррозии ( $K_m$ ), $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
				исходная ( $m_1$ )	конечная ( $m_2$ )	

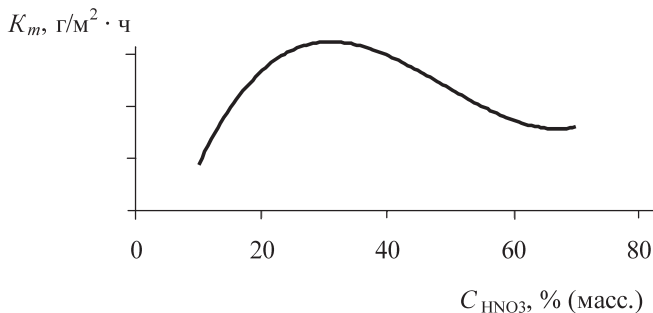


Рис. 4.3. Зависимость скорости коррозии алюминия от концентрации азотной кислоты

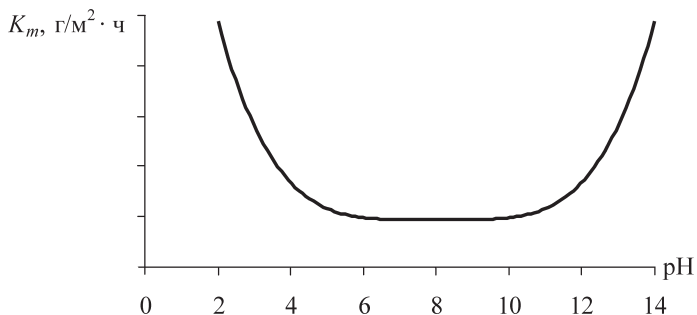


Рис. 4.4. Зависимость скорости коррозии алюминия от pH раствора

Сделать выводы о влиянии концентрации азотной кислоты и pH раствора на скорость коррозии алюминия, дать объяснение наблюдаемым зависимостям.

### Вопросы к коллоквиуму

1. Электрохимические и коррозионные свойства алюминия.
2. Диаграмма Пурбе для алюминия.
3. Коррозия алюминия в азотной кислоте.
4. Порядок выполнения работы и обработки результатов эксперимента.

## 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ АЭРАЦИИ

Коррозионные процессы металла, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют коррозией с кислородной деполяризацией.

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере (например, ржавление стальных конструкций и оборудования металлургических и машиностроительных заводов и пр.), грунте (например, различные трубопроводы), соприкасающиеся с водой и нейтральными водными растворами (например, металлоконструкции речных и морских судов, металлическое оборудование охладительных систем доменных и мартеновских печей и пр.) и др. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Катодный процесс кислородной деполяризации включает последовательные стадии:

1) растворение кислорода воздуха в электролите (прохождение кислорода через поверхность раздела воздух — электролит);

2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита, обусловленного конвекцией или дополнительным перемешиванием;

3) восстановление кислорода:

— в нейтральных и щелочных растворах



— в кислых растворах



4) диффузия и конвективный перенос ионов  $\text{OH}^-$  от катодных участков поверхности корродирующего металла вглубь электролита.

В большинстве практических случаев коррозии металлов с кислородной деполяризацией наиболее затрудненными стадиями катодного процесса являются: в спокойном электролите — диффузия кислорода, при очень больших скоростях подвода кислорода к корродирующей поверхности — восстановление кислорода.

Кинетический контроль катодного процесса имеет место при сравнительно небольших катодных плотностях тока, сильном перемешивании электролита и при очень тонкой пленке электролита на поверхности металла, что наблюдается, например, при влажной атмосферной коррозии. Обильный подвод к корродирующему металлу кислорода может замедлить протекание анодного процесса вследствие наступления пассивности. В этом случае возникающая большая анодная поляризация обуславливает преобладающее влияние именно анодного процесса на скорость коррозии.

Чаше на практике при коррозии с кислородной деполяризацией приходится сталкиваться с существенной замедленностью переноса кислорода к катодным участкам корродирующего металла. Это обусловлено малой концентрацией кислорода в растворах вследствие низкой его растворимости в воде и водных растворах. Дополнительные затруднения диффузии кислорода возникают при образующейся на поверхности металла пленке вторичных труднорастворимых продуктов коррозии. При диффузионном контроле протекания катодного процесса скорость коррозии определяется предельной диффузионной плотностью тока (рис. 5.1), которая прямолинейно зависит от концентрации растворенного кислорода:

$$i_d = \frac{z \cdot F \cdot D_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}{\delta}, \quad (5.1)$$

где  $z$  — число электронов, участвующих в электродном процессе;  $F$  — число Фарадея;  $D_{\text{O}_2}$  — коэффициент диффузии кислорода;

$C_{O_2}$  — концентрация кислорода в растворе;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя.

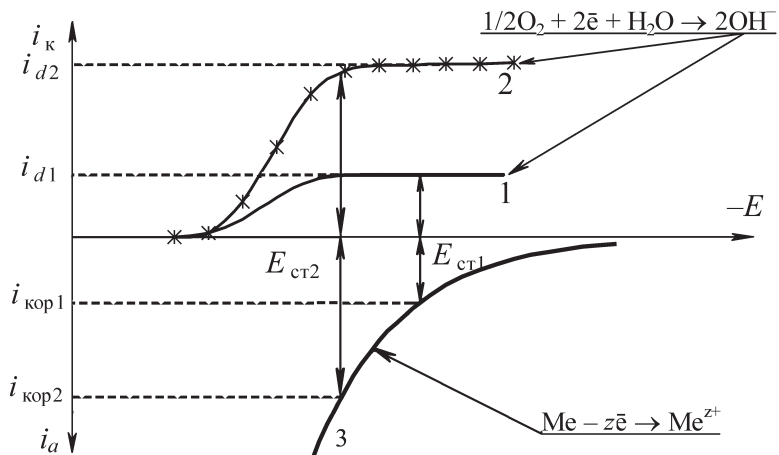


Рис. 5.1. Коррозионные диаграммы процесса с кислородной деполаризацией в нейтральном растворе при диффузионном контроле: 1 — парциальная катодная кривая восстановления кислорода в спокойном растворе; 2 — парциальная катодная кривая восстановления кислорода в аэрируемом растворе; 3 — парциальная кривая ионизации металла

Стационарное значение потенциала  $E_{ct}$  устанавливается при равенстве анодного тока растворения металла и катодного тока; катодный ток при диффузионном контроле равен предельному току восстановления кислорода, при этом

$$i_{kop} = i_a = i_k = i_d \quad (5.2)$$

Согласно выражению (5.1) чем больше концентрация растворенного кислорода, тем выше предельный диффузионный ток. Повышение предельного тока восстановления кислорода, как это следует из представленных диаграмм (рис. 5.1), приводит к облагораживанию стационарного потенциала и увеличению коррозионного тока, а следовательно и коррозионных потерь. Для уменьшения предельного диффузионного тока восстановления кислорода ограничивают доступ кислорода к коррозионным участкам либо удаляют

кислород из коррозионной среды. Так, на теплоэлектростанциях для уменьшения коррозии металлического оборудования удаляют кислород из воды, циркулирующей по трубам паровых котлов, предварительным ее кипячением или пропусканием через слой свежих стальных стружек.

Существенно повышается коррозионная стойкость металла при введении в воду малых количеств поверхностно-активных веществ (ПАВ). В присутствии ПАВ изменяется характер торможения при восстановлении кислорода, — реакция контролируется в этом случае замедленным разрядом. Замена катодной кривой восстановления кислорода (рис. 5.1) экспоненциальной зависимостью замедленного разряда с площадкой очень малого адсорбционного предельного тока (по Лошкареву) приводит к существенному уменьшению коррозионного тока. Еще один эффективный метод борьбы — использование легкопассивирующихся металлических материалов. В этом случае контролирующей стадией коррозии является анодный процесс, а ток коррозии становится независимым от величины предельного диффузионного тока восстановления кислорода.

Одной из особенностей коррозионного процесса с кислородной деполаризацией, протекающего с диффузионным контролем, является возможность местного ускорения коррозии за счет образования так называемых пар дифференциальной аэрации.

Пары дифференциальной аэрации возникают вследствие того, что приток кислорода к одной части поверхности металла больше, чем к другой, из-за этого на разных частях металлической поверхности реализуются различные стационарные потенциалы (рис. 5.1). В результате образуется короткозамкнутый коррозионный элемент, в котором на более аэрируемой части, где устанавливается более положительный потенциал, локализуется протекание катодного процесса, а на менее аэрируемой части — анодного, приводящего к усиленному разрушению этих участков.

Чем больше различаются предельные токи восстановления кислорода на разных участках, тем заметнее различия в значениях  $E_{\text{кр}2}$  и  $E_{\text{кр}1}$  (рис. 5.1), а значит, больше ЭДС коррозионной пары и, как следствие, коррозионный ток.



Работой пар дифференциальной аэрации в значительной степени обусловлены эффект усиления коррозии по ватерлинии в зоне капиллярного поднятия электролита при коррозии в условиях неполного погружения металлов в пресную или морскую воду (рис. 5.2, а), усиленное разрушение металлов в узких зазорах и щелях.

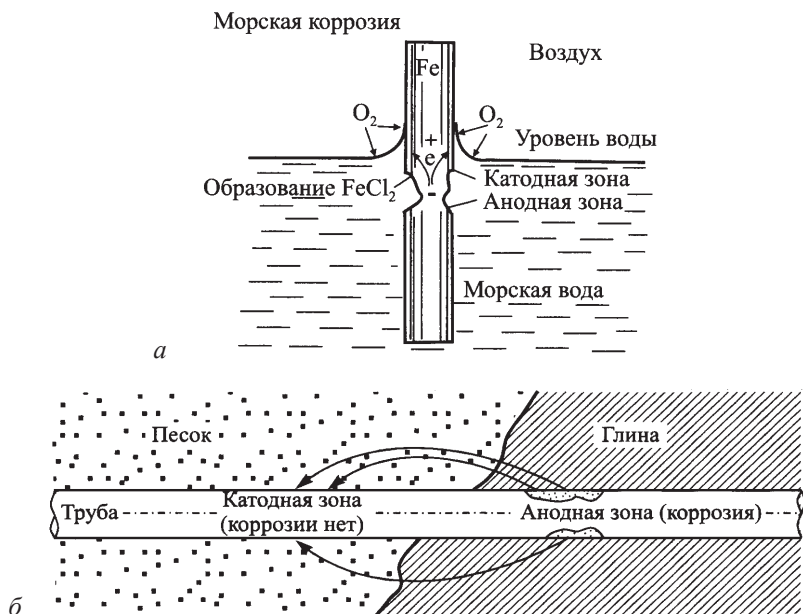


Рис. 5.2. Примеры работы пар дифференциальной аэрации при коррозии в природных средах: а) морская коррозия по ватерлинии; б) почвенная коррозия при залегании в разных грунтах (рисунок приведен из [2])

Пары дифференциальной аэрации часто возникают при подземной коррозии трубопроводов — если трубопровод проходит сначала через легкопроницаемую для воздуха почву, а затем через пласт глинистой почвы, сквозь которую воздух проникает с трудом (рис. 5.2, б). В этом случае разрушается часть металлической трубы, которая находится в глинистой почве.

## Практическая часть

*Цель работы* — изучить влияние перемешивания на коррозионный процесс железа в 3 % (масс.) растворе хлорида натрия.

### *Методика эксперимента*

1. Оценить влияние перемешивания на скорость коррозии металла. Для этого подготовить две стальные пластины, измерить геометрические размеры, зачистить поверхность от ржавчины, обезжирить венской известью, тщательно промыть водопроводной водой и просушить фильтровальной бумагой, после чего взвесить пластины на аналитических весах. Затем в два одинаковых стеклянных стакана налить 3 % (масс.) раствор хлорида натрия и опустить в них подготовленные пластинки (образцы должны быть полностью погружены в раствор). В одном из стаканов раствор перемешивать магнитной мешалкой. Второй стаканчик оставить в спокойном состоянии. Измерить потенциалы пластин. Порядок проведения потенциометрических измерений описан в разделе 1.

Выдержать пластины в исследуемых средах в течение 1–1,5 ч, после чего обе пластинки вынуть из стаканчиков, хорошо промыть струей водопроводной воды, просушить фильтровальной бумагой и взвесить. По убыли массы рассчитать скорость коррозии ( $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) образцов:

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (5.3)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — масса стального образца исходная и после выдержки в соляном растворе;  $S$  — площадь образца;  $t$  — время выдержки в растворе.

Сравнить полученные результаты, сделать вывод о влиянии перемешивания на скорость коррозии и на величину стационарного потенциала.

2. Доказать возникновение пары дифференциальной аэрации при разной аэрации стальных пластин. Для этого в емкость, разделенную полупроницаемой перегородкой на две части и заполненную 3 % (масс.) раствором хлорида натрия, поместить две одинаковые стальные пластины (рис. 5.3).

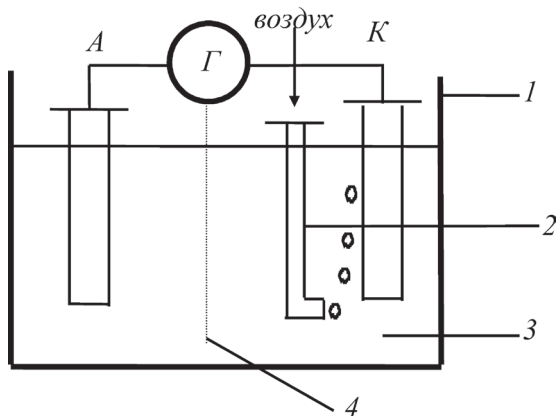


Рис. 5.3. Схема установки для доказательства возникновения пары дифференциальной аэрации:

1 — стеклянный сосуд; 2 — стеклянная трубка для подачи воздуха; 3 — 3 % раствор NaCl; 4 — пористая перегородка; А и К — стальные пластины; Г — гальванометр

Накоротко замкнуть стальные пластины через гальванометр Г. Отметить отсутствие тока в системе. После чего в сосуд около одной из пластин опустить стеклянную трубку (рис. 5.3) и пропускать через нее воздух (от воздуходувки). Зафиксировать отклонение стрелки гальванометра Г при пропускании воздуха, свидетельствующее о работе короткозамкнутого элемента. Увеличить скорость подачи воздуха и проследить за изменением величины тока. По направлению тока определить, какая из пластин работает катодом, а какая анодом. Объяснить наблюдаемые явления.

3. Рассчитать скорость растворения железа при работе пары дифференциальной аэрации, а также при индивидуальной коррозии каждого электродного участка. Для этого снять поляризационные кривые на стальных образцах в рабочем растворе при разной скорости перемешивания.

Для снятия кривых подготовить стальные образцы: выделить рабочую поверхность и измерить ее площадь, рабочую поверхность протравить и обезжирить при необходимости, зачистить место электрического контакта. Собрать установку для снятия

поляризационных кривых, аналогичную описанной в разделе 2 (см. рис. 2.2).

Кривые снимают в потенциодинамическом режиме из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Начальное значение потенциала  $-1,200$  В, конечное  $-0,200$  В. Сначала снять поляризационную кривую в условиях перемешивания раствора, затем, не вынимая образец из раствора, повторить поляризацию в спокойном неперемешиваемом растворе. Таким образом получают суммарные поляризационные кривые стали в рабочем растворе с перемешиванием и без него в виде массива данных  $I-E$  (рис. 5.4, кривые 2' и 1' соответственно). Далее численные значения перенести в таблицу прикладной программы Excel и обработать аналогично описанному в разделе 2 (перевести потенциал в водородную шкалу, рассчитать плотность тока).

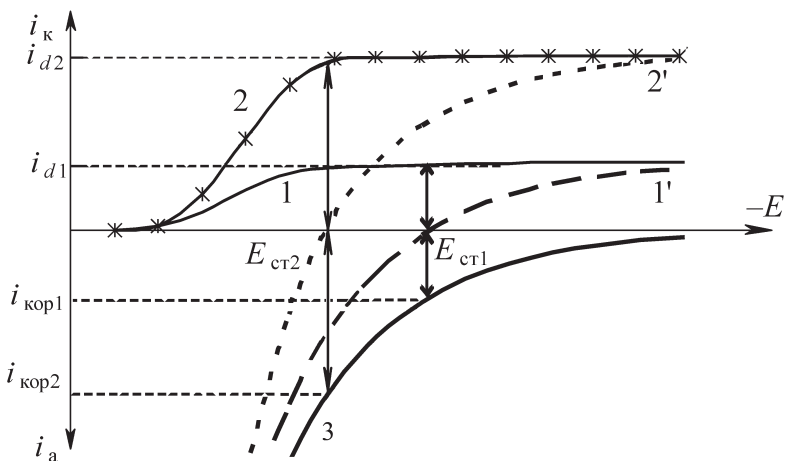


Рис. 5.4. Коррозионные диаграммы процесса с кислородной депольризацией в нейтральном растворе при диффузионном контроле: 1 и 2 — парциальные катодные кривые восстановления кислорода в спокойном растворе и при перемешивании раствора соответственно; 3 — парциальная кривая ионизации железа; 1' и 2' — суммарные поляризационные кривые в спокойном растворе и при перемешивании соответственно

По экспериментальным кривым определить значения стационарного потенциала и предельных плотностей тока восстановления кислорода в спокойном электролите и с перемешиванием. Величина предельного тока восстановления кислорода на графике соответствует току имеющейся в катодной области площадки, где с ростом  $E$  мало меняется или остается постоянным  $I$ .

Рассчитать скорости коррозии железа ( $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ), исходя из предположения о диффузионном контроле коррозионного процесса ( $i_{\text{кор}} = i_d$ ) и пользуясь определенным значением предельной плотности тока восстановления кислорода ( $i_d$ ):

$$K_m = a_{\text{Fe}} \cdot i_d, \quad (5.4)$$

где  $a_{\text{Fe}}$  — электрохимический эквивалент железа.

Для построения коррозионной диаграммы пары дифференциальной аэрации на одном графике построить катодную ветвь кривой, полученной в растворе с перемешиванием и анодную ветвь процесса в спокойном растворе (рис. 5.5).

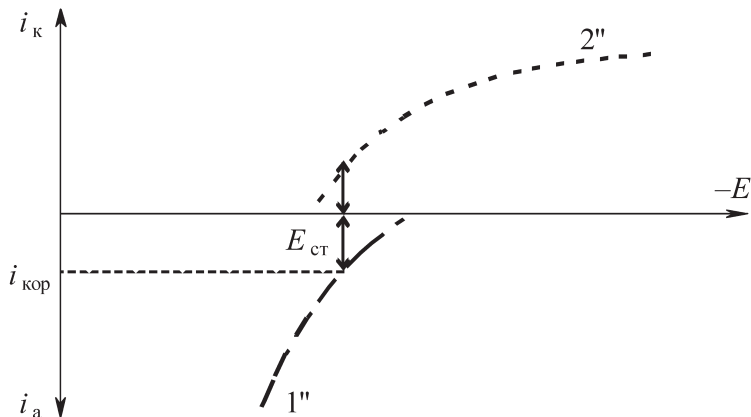


Рис. 5.5. Анодно-катодная поляризационная характеристика пары дифференциальной аэрации:

$1''$  — анодная часть поляризационной кривой в спокойном растворе (рис. 5.4, кривая  $1'$ );  $2''$  — катодная часть поляризационной кривой в перемешиваемом растворе (рис. 5.4, кривая  $2'$ )

На полученном таким образом графике найти значение потенциала коррозии пары дифференциальной аэрации, исходя из условия равенства скоростей катодного и анодного процессов:

$$i_a = i_k = i_{\text{кор}}. \quad (5.5)$$

По величине коррозионного тока рассчитать скорость коррозии стали ( $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) при работе пары дифференциальной аэрации (по уравнению (3.1)). Сравнить полученное значение со скоростью коррозии стали при индивидуальной коррозии в спокойном электролите и сделать вывод об интенсификации коррозионного процесса в присутствии второго участка с интенсивным поступлением к нему кислорода.

### *Оформление отчета*

Описать коррозию металлов с кислородной деполяризацией, характерные особенности данного коррозионного процесса.

Сформулировать цель исследования.

Привести схемы экспериментальных установок.

Основные результаты экспериментов привести в виде графиков и таблиц (табл. 5.1–5.3) с пояснением расчетов. Объяснить полученные результаты.

*Таблица 5.1*

### **Влияние перемешивания на коррозию стали**

Наличие перемешивания раствора	Площадь образца ( $S$ ), $\text{см}^2$	Масса образца, г		Скорость коррозии ( $K_m$ ), $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
		исходная ( $m_1$ )	конечная ( $m_2$ )	
С перемешиванием				
Без перемешивания				

Таблица 5.2

**Возникновение пары дифференциальной аэрации при разной аэрации стальных пластин**

Скорость аэрации одной из пластин в системе	Показания гальванометра, А
0	
Средняя	
Максимальная	

Таблица 5.3

**Результаты поляризационных измерений**

Характеристика электрода	Стационарный потенциал ( $E_{ст}$ ), В	Предельный ток восстановления кислорода ( $i_d$ ), А/см <sup>2</sup>	Ток коррозии ( $i_{кор}$ ), А/см <sup>2</sup>	Скорость коррозии ( $K_m$ ), кг/(м <sup>2</sup> · ч)
Индивидуальный в растворе без перемешивания				
Индивидуальный в растворе с перемешиванием				
В паре дифференциальной аэрации		—		

Сделать заключение о влиянии перемешивания на скорость коррозии стали, о возникновении пары дифференциальной аэрации при принудительной аэрации одной из пластин в системе из короткозамкнутых пластин, о соотношении скоростей коррозии индивидуального стального образца и при наличии дополнительно аэрируемых участков.

## Вопросы к коллоквиуму

1. Электродные процессы при коррозии металла с кислородной деполаризацией в водном растворе. Характерные особенности коррозионного процесса.

2. Причины возникновения пар дифференциальной аэрации.

3. Поляризационная (коррозионная) диаграмма в системе железо — водный раствор NaCl. Определение по диаграмме коррозионного потенциала и скорости коррозии.

4. Сопоставление поляризационных кривых (коррозионные диаграммы) при коррозии металла в растворах с разной концентрацией растворенного кислорода.

5. Эффекты усиления коррозии металла по ватерлинии в условиях неполного погружения, а также под каплей электролита, находящегося на его поверхности.

6. Способы защиты металлических сооружений от коррозии, протекающей за счет работы пар дифференциальной аэрации.

7. Порядок выполнения работы и обработка результатов эксперимента.



## 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Коррозионные процессы, в которых катодная деполяризация осуществляется ионами водорода, принято называть коррозией металлов с водородной деполяризацией.

С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот (например, железнодорожные цистерны, перевозящие кислоты; оборудование химических производств, травильных отделений и гальванических цехов и пр.). То есть коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место при достаточной активности водородных ионов в растворе. Помимо этого коррозионный процесс сопровождается водородной деполяризацией при достаточно электроотрицательных значениях потенциала металла (например, коррозия магния в воде и растворах NaCl).

Катодный процесс водородной деполяризации в кислых средах состоит из следующих стадий:

1) диффузии гидратированных ионов водорода к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

2) разряда ионов водорода с образованием адсорбированных атомов:



3) рекомбинации (молизации) адсорбированных атомов водорода:



4) образования и отрыва пузырьков водорода от поверхности.

В большинстве случаев концентрационная поляризация катодного процесса при коррозии металлов с водородной деполяризацией при высокой концентрации ионов водорода незначительна из-за большой подвижности водородных ионов и дополнительного перемешивания прикатодного слоя выделяющимся газом. Главными причинами катодной поляризации в данном случае являются замедленный разряд (6.1) или замедленная рекомбинация (6.2).

Электрохимическую поляризацию вследствие замедленного разряда ионов водорода называют перенапряжением выделения водорода, которое зависит от катодной плотности тока, материала катода, состояния его поверхности.

При больших плотностях тока перенапряжение выделения водорода можно выразить логарифмическим уравнением (уравнение Тафеля)

$$\eta_{\text{H}} = a + b \cdot \lg i_{\text{к}}, \quad (6.3)$$

где  $a$  — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и пр., численно равная величине  $\eta$  при  $i_{\text{к}} = 1 \text{ А/м}^2$ ;  $b$  — постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения водорода, согласно теории замедленного разряда при замедленной стадии разряда ионов водорода близка 0,12.

У металлов с высоким перенапряжением выделения водорода (например, Hg, Pb) наиболее замедленной является стадия разряда ионов водорода. Для металлов с низким перенапряжением выделения водорода (например, Pt, Pd) характерна замедленность рекомбинации, вследствие чего становится возможным растворение  $\text{H}_{\text{адс}}$  в металле с последующей диффузией вглубь металла, что приводит к водородной хрупкости металла. Для многих технически важных металлов (например, Fe) перенапряжение водорода обусловлено замедленностью обеих стадий.

Вследствие того что перенапряжение выделения водорода зависит от природы металла, характерной особенностью коррозии металлов с водородной деполяризацией является большая зависимость от природы и содержания катодных примесей.

В реальных условиях коррозии подвергаются технические металлы, содержащие примеси других металлов и неметаллические включения. Естественно, что такая неоднородность влияет на скорость коррозии и характер ее протекания. Рассмотрим случай коррозии с водородной деполяризацией технического цинка ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ ), для которого обычными являются примеси свинца ( $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$ ), железа ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ) и др. [1]. Большинство металлов-примесей являются более электроположительными (катодными) по отношению к цинку, поэтому анодный процесс реализуется преимущественно на цинке, а разряд ионов водорода — на основном металле и металле-примеси. Суммарная скорость выделения водорода определяется кинетикой выделения водорода на основном металле и включениях посторонних металлов:

$$\eta_{\text{H, Zn}} = -1,24 - 0,12 \cdot \lg i_{\text{H, Zn}}, \quad (6.4)$$

$$\eta_{\text{H, Pb}} = -1,56 - 0,12 \cdot \lg i_{\text{H, Pb}}, \quad (6.5)$$

$$\eta_{\text{H, Fe}} = -0,70 - 0,12 \cdot \lg i_{\text{H, Fe}}. \quad (6.6)$$

Если предположить, что металл-примесь (Me) присутствует в таком количестве, что на его долю приходится 1 % поверхности, то суммарная скорость выделения водорода будет равна

$$i_{\text{к}} = \bar{i}_{\text{H}} = 0,99 \cdot i_{\text{H, Zn}} + 0,01 \cdot i_{\text{H, Me}}. \quad (6.7)$$

Если принять, что поверхность технического металла в процессе коррозии эквипотенциальна ( $\eta_{\text{H, Zn}} = \eta_{\text{H, Me}}$ ), тогда величину  $i_{\text{H, Me}}$  для любого металла-примеси можно выразить через  $i_{\text{H, Zn}}$ , приравняв соответствующие выражения:

$$-1,24 - 0,12 \cdot \lg i_{\text{H, Zn}} = -1,56 - 0,12 \cdot \lg i_{\text{H, Pb}}, \quad (6.8)$$

$$-1,24 - 0,12 \cdot \lg i_{\text{H, Zn}} = -0,70 - 0,12 \cdot \lg i_{\text{H, Fe}}, \quad (6.9)$$

откуда

$$\frac{i_{\text{H, Pb}}}{i_{\text{H, Zn}}} = 10^{\frac{1,56-1,24}{0,12}} = 10^{-2,7}, \quad (6.10)$$

$$\frac{i_{\text{H,Fe}}}{i_{\text{H,Zn}}} = 10^{\frac{0,70-1,24}{0,12}} = 10^{4,5}. \quad (6.11)$$

Подставляя значения  $i_{\text{H,Me}}$ , выраженное из (6.10) и (6.11), в уравнение (6.7), соответственно получается

$$i_{\text{к}} = \overset{\leftarrow}{i}_{\text{H}} = 0,99 \cdot i_{\text{H,Zn}} + 0,01 \cdot 10^{-2,7} \cdot i_{\text{H,Zn}} \approx 0,99 \cdot i_{\text{H,Zn}}, \quad (6.12)$$

$$i_{\text{к}} = \overset{\leftarrow}{i}_{\text{H}} = 0,99 \cdot i_{\text{H,Zn}} + 0,01 \cdot 10^{4,5} \cdot i_{\text{H,Zn}} = 352 \cdot i_{\text{H,Zn}}. \quad (6.13)$$

Таким образом, если учесть, что  $i_{\text{кор}} = i_{\text{а}} = i_{\text{к}}$ , присутствие в цинке катодной примеси свинца — металла с более высоким перенапряжением водорода — не увеличивает, а несколько снижает скорость коррозии, а при загрязнении цинка железом — металлом с более низким перенапряжением водорода — напротив, скорость коррозии должна увеличиться. Однако увеличение скорости растворения не является единственным результатом загрязнения цинка железом. Меняется характер коррозии. Действительно, если раньше весь водород выделялся на поверхности цинка, на той же самой, где происходила ионизация цинка, то при наличии загрязнений железа на поверхности железа выделяется 99,7 % водорода и лишь порядка 0,30 % на цинке. Причем железо, в силу своей относительной электроположительности, не будет участвовать в анодном процессе, на нем возможен лишь катодный процесс. В этом случае анодные и катодные реакции оказываются пространственно разделены, т. е. корродирующий технический цинк можно рассматривать как совокупность гальванических микроэлементов [1].

Количество таких микроэлементов приближенно можно оценить следующим образом. Ток растворения металла равен суммарному току восстановления водорода на микрокатадах:

$$I_{\text{Me}} = I_{\text{H}}. \quad (6.14)$$

Количество растворившегося в результате коррозионного разрушения металла ( $m$ ), а также объем выделившегося при этом водорода ( $V_{\text{H}}$ ) определяются законом Фарадея:

$$m = a_{\text{Me}} \cdot I_{\text{Me}} \cdot t, \quad (6.15)$$

$$V_{\text{H}} = \mathfrak{G}_{\text{H}} \cdot I_{\text{H}} \cdot t, \quad (6.16)$$

где  $t$  — время коррозии;  $a_{\text{Me}}$  и  $\mathfrak{G}_{\text{H}}$  — электрохимические эквиваленты металла и водорода, равные

$$a_{\text{Me}} = \frac{A_{\text{Me}}}{z \cdot F}, \quad (6.17)$$

$$\mathfrak{G}_{\text{H}} = \frac{v_m}{2 \cdot F}, \quad (6.18)$$

где  $A_{\text{Me}}$  — атомная масса металла;  $v_m$  — мольный объем газа, равный  $0,0224 \text{ м}^3/\text{моль}$ .

Как правило, катодные участки микроэлементов занимают малую часть поверхности металла, т. е. можно считать, что металл растворяется со всей поверхности образца  $S_{\text{обр}}$  при плотности тока  $i_{\text{Me}}$ , величина которой определяется кинетикой его ионизации:

$$I_{\text{Me}} = i_{\text{Me}} \cdot S_{\text{обр}} = i_{0,\text{Me}} \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_{\text{Me}}) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{\text{p,Me}})\right) \cdot S_{\text{обр}}. \quad (6.19)$$

Водород выделяется на поверхности микрокатодов, поэтому ток  $I_{\text{H}}$  зависит от их количества на поверхности образца ( $N$ ), плотности тока выделения водорода  $i_{\text{H}}$  и площади поверхности единичного катодного участка ( $S_j$ ):

$$I_{\text{H}} = i_{\text{H}} \cdot N \cdot S_j. \quad (6.20)$$

Интенсивность образования микроэлементов лучше характеризовать плотностью их размещения  $n$  (шт/м<sup>2</sup>) — количеством микроэлементов ( $N$ ) на единице площади металла:

$$N = n \cdot S_{\text{обр}}. \quad (6.21)$$

Тогда выражение (6.20) с учетом замедленного разряда ионов водорода на микроэлектродах может быть преобразовано:

$$I_{\text{H}} = i_{\text{H}} \cdot N \cdot S_j = i_{0,\text{H}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{H}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{\text{p,H}})\right) \cdot n \cdot S_{\text{обр}} \cdot S_j. \quad (6.22)$$

С учетом вышеперечисленного коррозионные потери металла ( $m$ ) зависят, с одной стороны, от кинетических параметров

растворения металла, с другой — от плотности размещения коррозионных микроэлементов ( $n$ ) и площади единичного участка ( $S_j$ ), а также от скорости восстановления водорода, определяемой пере-напряжением водорода на данном металле-примеси:

$$m = a_{\text{Me}} \cdot I_{\text{Me}} \cdot t = a_{\text{Me}} \cdot I_{\text{H}} \cdot t = i_{\text{H}} \cdot n \cdot S_j \cdot S_{\text{обп}} \cdot t. \quad (6.23)$$

Как видно из полученного соотношения (6.23), важными параметрами, влияющими на массовые потери от коррозии, являются количество образовавшихся микроэлементов на единице поверхности корродирующего металла ( $n$ ) и кинетические параметры выделения водорода на металле-примеси ( $i_{0,\text{H}}$  и  $\alpha_{\text{H}}$ ).

Плотность размещения коррозионных микроэлементов может быть рассчитана по измеренной в ходе коррозионных испытаний потере массы металла или по объему выделившегося водорода с учетом кинетических параметров растворения основного металла и восстановления водорода на металле-примеси. Для этого первоначально необходимо определить значение потенциала коррозии из (6.19) с учетом (6.15) или (6.16):

$$E = E_{\text{p,Me}} + \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha_{\text{Me}}) \cdot z \cdot F} \cdot \left( \ln \left( \frac{m}{a_{\text{Me}} \cdot t} \right) - \ln(i_{0,\text{Me}} \cdot S_{\text{обп}}) \right) \quad (6.24)$$

или

$$E = E_{\text{p,Me}} + \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha_{\text{Me}}) \cdot z \cdot F} \cdot \left( \ln \left( \frac{V_{\text{H}}}{\vartheta_{\text{H}} \cdot t} \right) - \ln(i_{0,\text{Me}} \cdot S_{\text{обп}}) \right), \quad (6.25)$$

где  $E_{\text{p,Me}}$  рассчитывается по уравнению Нернста, принимая концентрацию ионов металла равной  $10^{-6}$  моль/л:

$$E_{\text{p,Me}} = E_{\text{Me}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Me}^{z+}}}{S_{\text{т}}} \quad (6.26)$$

Затем, принимая, что на границе фаз устанавливается общий для всех участков потенциал коррозии  $E_{\text{ср}}$ , решают уравнение (6.23) относительно  $n$ :

$$n = \frac{m}{a_{\text{Me}} \cdot t \cdot S_{\text{обп}} \cdot S_j} \cdot \exp \left( \frac{\alpha_{\text{H}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{\text{ср}} - E_{\text{p,H}}) \right) \quad (6.27)$$

или

$$n = \frac{V_{\text{H}}}{\vartheta_{\text{H}} \cdot t \cdot S_{\text{обп}} \cdot S_j} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{\text{H}} \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E_{\text{ст}} - E_{\text{p,H}})\right), \quad (6.28)$$

где  $E_{\text{p,H}}$  рассчитывается по уравнению Нернста, зная pH раствора:

$$E_{\text{p,H}} = -\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \text{pH}. \quad (6.29)$$

Катодные участки микроэлементов могут образоваться за счет включения примесей на стадии выплавки металла либо в процессе эксплуатации металлического изделия в коррозионной среде, содержащей ионы более положительных металлов за счет неизбежно протекающей реакции цементации — вытеснения более электроположительного металла ( $\text{Me}_2$ ) отрицательным ( $\text{Me}_1$ ):



Скорость такого контактного обмена, а значит и количество образующихся микроэлементов, определяется электродвижущей силой цементации ( $\Delta E_{\text{ц}}$ ), которую можно оценить по разности стационарных потенциалов электроположительного металла-примеси ( $E_{\text{Me}_2}$ ) и основного металла ( $E_{\text{Me}_1}$ ) в изучаемой среде:

$$\Delta E_{\text{ц}} = E_{\text{Me}_2} - E_{\text{Me}_1}. \quad (6.31)$$

## Практическая часть

*Цель работы* — изучить влияние природы примесей на величину электрохимической коррозии цинка в серной кислоте.

### *Методика эксперимента*

Приготовить рабочие растворы: 1н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также 1н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 0,05–0,01 моль/л  $\text{CuSO}_4$ , или  $\text{FeSO}_4$ , или  $\text{PbSO}_4$ , или  $\text{NiSO}_4$ , или  $\text{CdSO}_4$ , или  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , или  $\text{CoSO}_4$ , или  $\text{SnSO}_4$  (в соответствии с заданием преподавателя).

Подготовить цинковые образцы: измерить габаритные размеры и подготовить поверхность. Способы предварительной обработки

поверхности всех исследуемых образцов должны обеспечивать получение однотипной поверхности.

Скорость коррозии цинковых образцов в исследуемых растворах оценивать вальомеретрическим (объемным) методом. Объемный метод пригоден в тех случаях, когда коррозионный процесс идет с выделением или поглощением газа. Этот метод позволяет исследовать зависимость скорости коррозии во времени, т. е. снять кривую «коррозия — время», используя один лишь образец. Для реализации объемного метода оценки скорости коррозии использовать установку, схематическое изображение которой приведено на рис. 6.1.

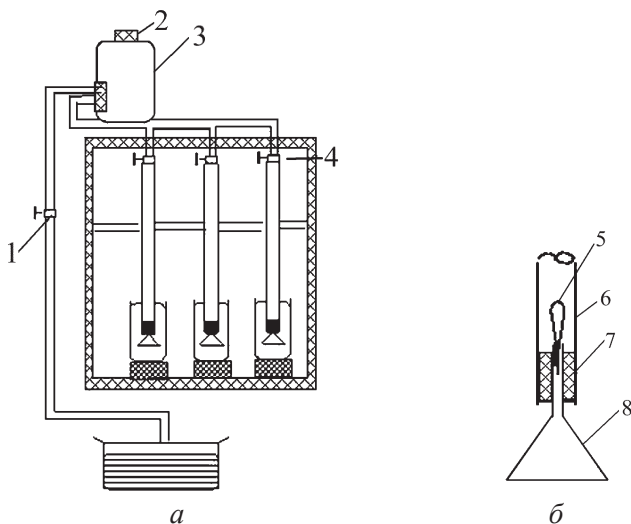


Рис. 6.1. Установка для определения скорости коррозии по количеству выделившегося водорода:

*а* — общий вид установки; *б* — крепление испытуемого цинкового образца; 1 — кран; 2 — пробка; 3 — бутыл-ресивер; 4 — краны бюретки; 5 — образец; 6 — бюретка; 7 — резиновая пробка; 8 — воронка

Перед началом работы бутыл-ресивер заполнить до верхней метки водопроводной водой, для чего закрыть кран и через горловину с помощью воронки залить воду. Затем горловину бутылки надежно закрыть резиновой пробкой, а кран 1 открыть. Подготовленный образец укрепить с помощью резиновой пробки в бюретке



на воронке, как это показано на рис. 6.1, б, и бюретку заполнить исследуемым раствором. Для этого стакан с агрессивным раствором подвести под нижний конец бюретки, располагая его на расстоянии 5–10 мм от дна стакана, и затем осторожно открыть кран бюретки 4. Бюретку следует заполнять раствором достаточно быстро и равномерно до ее верхнего деления (50 мл). После заполнения бюреток краны 1 и 4 закрыть. С момента заполнения бюретки начать отсчет времени при помощи секундомера. Количество выделившегося в процессе заполнения водорода определять в начальный индукционный период (первые 5 мин) через каждую минуту, а затем через каждые 5–15 мин в зависимости от интенсивности процесса. Общая продолжительность опыта 1–1,5 ч.

Опыт считается законченным, когда в одной из бюреток весь электролит оказывается вытесненным в стаканчик с образцом. Дальнейшее проведение эксперимента нецелесообразно, так как далее невозможно получить результаты, которые могли бы быть использованы для сравнения скорости контактного обмена в разных по составу растворах.

По окончании работы оставшийся в бюретках раствор вылить в стакан, для этого вынуть воронки из бюреток, таким образом в бюретки впускают воздух. Затем вынуть пробку 2 и открыть краны 4. Бюретки промыть поступающей в них водой из бутылки, предварительно заменив стаканы под бюретками на более вместительную емкость для сбора воды.

Результаты опытов представить в виде графиков изменения объема выделившегося водорода во времени  $V_{\text{H}} - t$  (рис. 6.2).

Рассчитать скорость коррозии, выражая ее в виде объемного показателя  $\Pi_{\text{об}}$  ( $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ) при заданном времени  $t$ :

$$\Pi_{\text{об}} = \frac{V_0}{S_{\text{обр}} \cdot t}, \quad (6.32)$$

$$V_0 = \frac{V_{\text{H}} \cdot T \cdot (P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{T \cdot 101385}, \quad (6.33)$$

где  $V_0$  — объем выделившегося газа,  $\text{см}^3$ , приведенный к нормальным условиям;  $S_{\text{обр}}$  — поверхность образца,  $\text{см}^2$ ;  $t$  — продолжительность

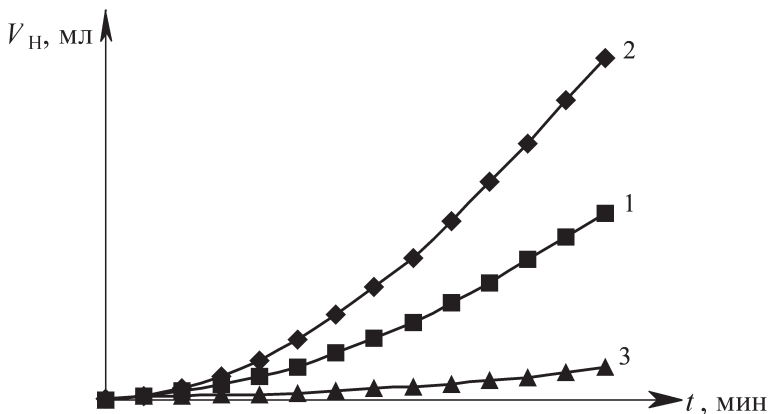
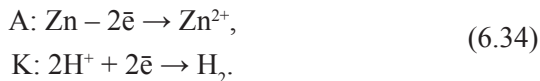


Рис. 6.2. Изменение во времени объема выделившегося водорода при коррозии цинка в растворе серной кислоты (1) и с добавками солей металлов с меньшим (2) и большим (3) перенапряжением водорода

коррозии,  $\tau$ ;  $V_{\text{H}}$  — объем выделившегося газа,  $\text{см}^3$ , при температуре  $T$  и давлении  $P$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление насыщенного водяного пара, Па, при температуре  $T$ ;  $101385$  — нормальное давление, Па.

Рассчитать весовой показатель скорости коррозии  $\Pi_{\text{вес}}$ , исходя из материального баланса электродных процессов:



Согласно (6.34) растворение одного моля цинка сопровождается выделением моля водорода, т. е.

$$\frac{\Pi_{\text{вес}}}{A_{\text{Zn}}} = \frac{\Pi_{\text{об}}}{\nu_m}, \quad (6.35)$$

где  $A_{\text{Zn}}$  — атомная масса цинка;  $\nu_m$  — мольный объем газа при нормальных условиях, составляющий  $22\,429 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Таким образом  $\Pi_{\text{вес}}$  равен

$$\Pi_{\text{вес}} = \Pi_{\text{об}} \cdot \frac{A_{\text{Zn}}}{\nu_m}. \quad (6.36)$$

Используя весовой показатель коррозии, по уравнениям (6.24) и (6.26) рассчитать для каждой из исследуемых коррозионных систем коррозионный потенциал и плотность расположения образующихся микроэлементов ( $n$ ). Для расчетов представить единичный катодный участок микроэлемента в виде столбика квадратного сечения  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> высотой 1 мкм. Остальные величины могут быть приближенно оценены с помощью справочных данных (табл. 6.1).

Таблица 6.1

### Некоторые справочные сведения

Давление насыщенного водяного пара ( $P_{H_2O}$ ), Па [3]					
Температура °С	17	18	19	20	21
$P_{H_2O}$	1926,2	2050,2	2182,1	2320,8	2466,1
Постоянные Тафеля для водорода на металлах в 1 н НСl ( $a$ ) [1]					
	Cu	Ni	Co	Pb	Zn
$a$ , В	0,87	0,63	0,62	1,56	1,24
$b$ , В	0,12	0,11	0,14	0,11	0,12
Стандартные потенциалы металлов ( $E^0$ ), В [4]					
	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Ni <sup>2+</sup> /Ni	Co <sup>2+</sup> /Co	Pb <sup>2+</sup> /Pb	Zn <sup>2+</sup> /Zn
$E^0$	0,337	-0,24	-0,27	-0,126	-0,76
Характеристики ионизации цинка [4]					
Плотность тока обмена $i_{0,Zn}$ , А/см <sup>2</sup>			Коэффициент переноса $\alpha_{Zn}$		
0,001			0,3		

Расчеты  $n$  проводить для нескольких моментов времени  $t$ , что позволит оценить динамику развития процесса контактного обмена и сделать заключение о влиянии на скорость коррозии цинка разных катодных примесей-металлов. Для этого сопоставить ЭДС цементации изученных металлов-примесей, количество образующихся микроэлементов, скорости выделения водорода на поверхности металла-примеси ( $a$ ).

## Оформление отчета

Описать коррозию металлов с водородной деполяризацией, характерные особенности данного коррозионного процесса.

Сформулировать цель исследования.

Привести схему экспериментальной установки.

Основные результаты экспериментов привести в виде таблицы (табл. 6.2) с пояснением расчетов и графиков временных зависимостей количества выделившегося водорода, скорости коррозии, количества микроэлементов.

Таблица 6.2

### Результаты экспериментов

Состав раствора	Концентрация добавки, моль/л	Время ( $t$ ), мин	Скорость коррозии ( $\Pi_{\text{всг}}$ ), кг/(м <sup>2</sup> · ч)	Число микроэлементов ( $n$ ), шт/м <sup>2</sup>	ЭДС цементации ( $\Delta E_{\text{ц}}$ ), В	Постоянная $a$ (уравнение 6.4)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + MeSO <sub>4</sub>						

Полученные результаты объяснить в рамках рассмотренного выше механизма коррозии и сделать заключение о природе факторов, определяющих скорость коррозии цинка в кислоте.

### Вопросы к коллоквиуму

1. Электрохимические процессы, протекающие при работе короткозамкнутого гальванического элемента. Коррозия с водородной и кислородной деполяризацией.

2. Механизм образования короткозамкнутого гальванического элемента на поверхности металла при внесении в раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> солей более электроположительных металлов. Факторы, определяющие количество образующихся микроэлементов.

3. Факторы, определяющие скорость выделения водорода на катодных участках. Связь тока коррозии с перенапряжением водорода.

4. Расчет скорости растворения металла (г/(м<sup>2</sup> · ч)) по объему выделившегося водорода.

## 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

К электрохимическим методам борьбы с коррозией относятся методы, в основе которых лежат принципы смещения потенциала (в отрицательную или положительную сторону) защищаемого металла до значений, соответствующих крайне низким скоростям растворения. Сущность метода состоит в уменьшении скорости растворения металла при поляризации электрода от источника тока или при контакте с добавочным электродом (рис. 7.1). При этом в зависимости от направления смещения потенциала различают анодную и катодную электрохимическую защиту.

При катодной защите скорость растворения металла снижается за счет смещения потенциала отрицательнее потенциала свободной коррозии ( $E_{\text{ср}}$ ), например до значений  $E_1$ , что приводит к снижению скорости растворения до величины  $i_1$ , оказывающейся ниже  $i_{\text{кор}}$  (рис. 7.1). При этом характер растворения металла не меняется. При анодной же защите снижение скорости растворения металла достигается вследствие перехода металла из активного в пассивное состояние при смещении его потенциала положительнее  $E_{\text{ср}}$ , например до значения  $E_2$ , лежащего в области пассивности металла.

Наибольшее распространение при защите от коррозии, протекающей по электрохимическому механизму, находит катодная защита. Этот вид электрохимической защиты применяется для металлов, не склонных к пассивации, т. е. имеющих протяженную область активного растворения. Осуществляется катодная

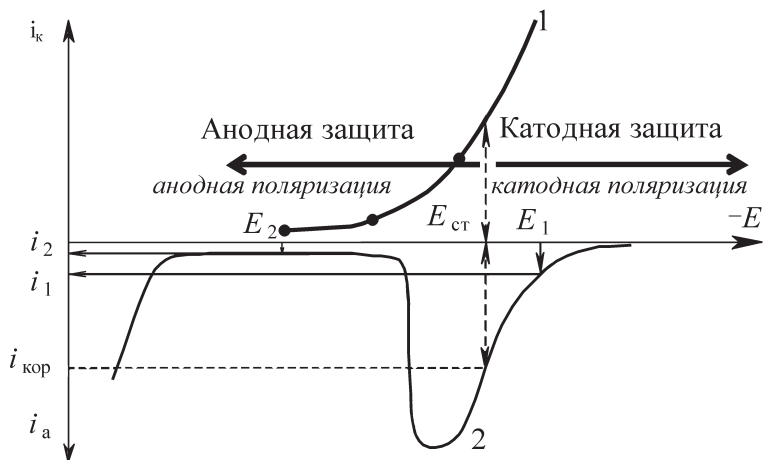


Рис. 7.1. Коррозионная диаграмма, поясняющая снижение скорости растворения металла при электрохимической защите:

1 — парциальная кривая восстановления деполаризатора; 2 — парциальная кривая ионизации металла

поляризация присоединением защищаемого объекта к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (катодная защита) или к металлу (протектору), имеющему более отрицательный потенциал, чем потенциал защищаемого металла (протекторная защита).

Катодную защиту с использованием поляризации от внешнего источника тока применяют для защиты оборудования из углеродистых и низколегированных сталей, олова, цинка, медно-никелевых и других сплавов от подземной и морской коррозии, для предохранения оборудования на предприятиях химической промышленности.

Механизм катодной защиты лучше всего проследить по поляризационным кривым (рис. 7.2).

В коррозионной среде на металле протекают сопряженные реакции: анодный процесс ионизации (кривая 1 на рис. 7.2) и катодный процесс преимущественно за счет восстановления молекулярного кислорода (кривая 2 на рис. 7.2). Установившееся состояние на границе электрод — электролит характеризуется стационарным  $E_{ст}$ , при

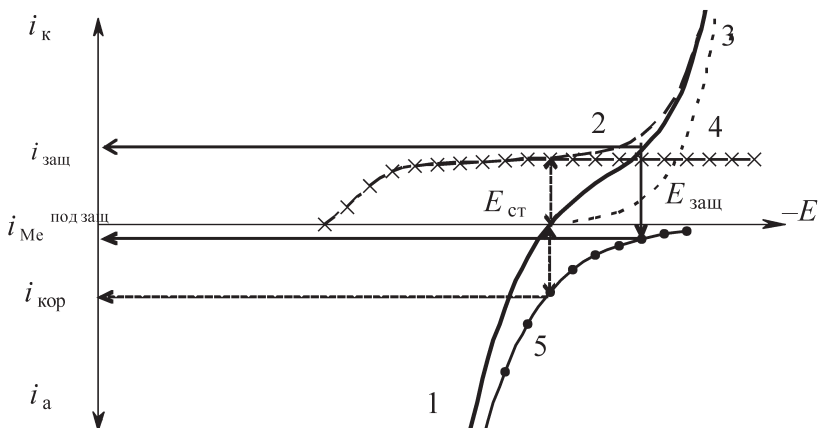


Рис. 7.2. Поляризационные кривые, объясняющие механизм катодной защиты:

1 — суммарная анодно-катодная кривая; 2 — суммарная катодная кривая; 3 — парциальная кривая разряда ионов водорода; 4 — парциальная кривая разряда кислорода; 5 — парциальная кривая ионизации металла

котором ток коррозии  $i_{кор}$  близок к предельному току восстановления кислорода. При наложении внешнего катодного тока ( $i_{защ}$ ) потенциал металла сдвигается от  $E_{ст}$  в область отрицательных значений до значений  $E_{защ}$ , при котором анодный ток растворения металла уменьшается до значения  $i_{Ме}^{под защ}$ , т. е. снижаются потери от коррозии.

Основным критерием катодной защиты является защитный потенциал ( $E_{защ}$ ), при котором скорость растворения металла принимает предельно низкое значение, допустимое для данных условий эксплуатации ( $i_{Ме}^{под защ}$ ). При выборе защитного потенциала необходимо принимать во внимание, что при значительном смещении в область отрицательных значений существенно увеличивается скорость восстановления водорода (кривая 3 на рис. 7.2). Поэтому защитный потенциал не должен превышать некоторого опасного значения, при котором начнется интенсивное выделение водорода и возникнет наводороживание металла.

Для реализации катодной защиты используется вспомогательный электрод, роль которого обычно выполняет различный

металлический лом (стержни, остатки металлической трубы), который растворяется:



или инертный материал, который не растворяется (например, ферросилицид), а анодный процесс на нем протекает, как правило, с большой поляризацией:



Для эффективной защиты между защищаемой деталью и вспомогательным электродом необходимо обеспечить разности потенциалов  $U$ . Поскольку необходимо преодолевать омическое падение напряжения в среде ( $\Delta U_{\text{ом}}$ ), то защитное напряжение вычисляется следующим образом:

$$U_{\text{кат.защ}} = U + \Delta U_{\text{ом}}. \quad (7.3)$$

Для обеспечения эффективной защиты необходимо, чтобы на всем защищаемом объекте сохранялся достаточный для подавления коррозионных процессов катодный потенциал ( $E_{\text{защ}}$ ). В плохопроводящей коррозионной среде по мере удаления от места токоподвода (от точки Д на рис. 7.3) защитное действие электрического поля ослабевает в связи с омическими потерями, вследствие чего катодный потенциал уменьшается. Поэтому для протяженных объектов вводится понятие зоны защитного действия. Зона защиты ( $L$ ) — это область по обе стороны от токоподвода, в которой потенциал металлического объекта будет отрицательнее принятого значения минимального защитного потенциала ( $E_{\text{защ}}^{\text{мин}}$ ).

Зная пропускаемый ток катодной защиты ( $I_{\text{защ}}$ ) и длину зоны защиты ( $L$ ), можно рассчитать затраты электроэнергии ( $W$ , кВт/км) на снижение коррозионных потерь металла на километр длины в единицу времени:

$$W = \frac{I_{\text{защ}} \cdot U_{\text{кат.защ}} \cdot 10^{-3}}{L}. \quad (7.4)$$



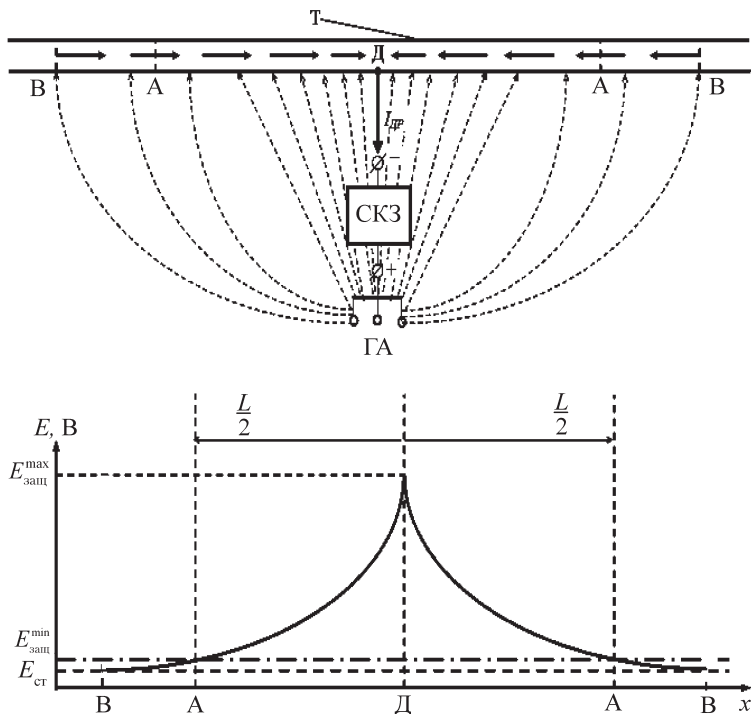


Рис. 7.3. Схема распределения потенциала и тока при катодной защите трубопровода:

Т — трубопровод; СКЗ — станция катодной защиты; ГА — группа анодов; Д — точка подвода тока к трубе (точка дренажа);  $L/2$  — половина длины зоны защиты;  $E_{защ}^{max}$  — значение потенциала в точке дренажа;  $E_{ст}$  — стационарный (бестоковый) потенциал стального трубопровода в грунте, который устанавливается в точке;  $E_{защ}^{min}$  — принятое значение защитного потенциала, которое достигается в точке А

## Практическая часть

*Цель работы* — оценить эффективность катодной защиты стали в 3 % растворе NaCl.

### Методика эксперимента

1. Определить значение защитного потенциала стали в исследуемом растворе. Для этого снять поляризационную кривую.

Для поляризационных измерений подготовить стальной образец: выделить рабочую поверхность ( $S \sim 1 \text{ см}^2$ ), измерить ее площадь, протравить и обезжирить при необходимости, зачистить место электрического контакта. Собрать установку для снятия поляризационной кривой, аналогичную описанной в разделе 2 (см. рис. 2.2).

Поляризационную кривую снимают в потенциодинамическом режиме из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Начальное значение потенциала – 1,200 В, конечное – 0,200 В. Таким образом получают суммарную поляризационную кривую стали в рабочем растворе (кривая 1 на рис. 7.2) в виде массива данных  $I-E$ . Экспериментальные данные обработать согласно описанному ранее (раздел 2): привести потенциал в водородную шкалу, рассчитать плотность тока. Обработанные данные представить в виде графика, по которому определить стационарный потенциал ( $E_{\text{ст}}$ ) и защитный потенциал ( $E_{\text{защ}}$ ) стали в 3 % (масс) растворе NaCl. Последний должен находиться в области подъема катодного тока из-за выделения водорода.

2. Провести коррозионные испытания стального образца с катодной защитой и без нее. Для проведения коррозионных испытаний подготовить два стальных образца: измерить геометрические размеры, зачистить и обезжирить поверхность, промыть проточной водопроводной водой, тщательно просушить и взвесить с точностью до  $\pm 0,0002 \text{ г}$ .

Один из образцов (образец 1) поместить в стакан с 3 % (масс) раствором хлорида натрия, второй (образец 2) — в ячейку, показанную на рис. 7.4.

При помощи вольтметра измерить стационарный потенциал стали (образец 2) в 3 % (масс) растворе хлорида натрия. Убедиться, что его значение близко к определенному ранее в ходе поляризационных измерений. Включить катодную защиту, установив на рабочем электроде значение потенциала, равное ранее определенному  $E_{\text{защ}}$ .

После установления потенциала железного электрода на заданном значении ( $E_{\text{защ}}$ ) измерить последовательно потенциал вспомогательного электрода ( $E_{\text{всп}}$ ) с помощью цифрового вольтметра и ток, отвечающий этому потенциалу.

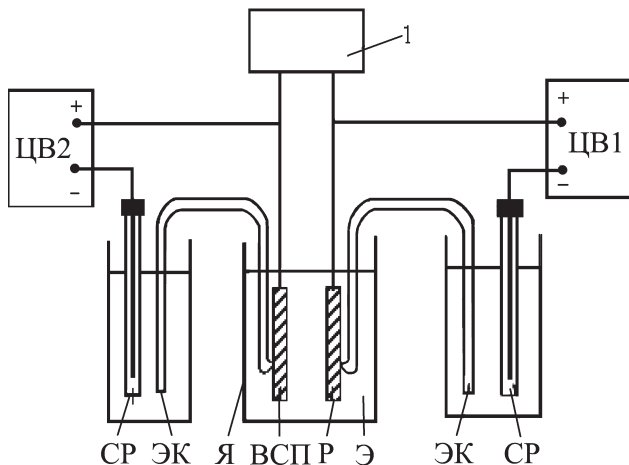


Рис. 7.4. Схема лабораторной установки катодной защиты:

1 — потенциостат; ЦВ1 и ЦВ2 — высокоомные вольтметры; СР и ЭК — хлорсеребряный электрод сравнения и электролитический ключ; Я — электролитическая ячейка; ВСП — вспомогательный электрод (хромоникелевая сталь Х18Н9Т) катодной защиты; Р — рабочий электрод; Э — 3 % (масс) раствор NaCl

Выдержать стальные образцы с катодной защитой и без нее в течение 2–4 ч. В течение испытаний поддерживать заданное значение потенциала рабочего электрода, подключенного к катодной защите. По окончании коррозионных испытаний выключить установку катодной защиты, вынуть стальные образцы (образцы 1 и 2) из раствора, промыть водопроводной водой, просушить фильтровальной бумагой, удалить продукты коррозии с помощью школьной резинки и взвесить.

По убыли массы рассчитать скорость коррозии ( $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) образцов:

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (7.5)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — масса стального образца исходная и после выдержки в соляном растворе;  $S$  — площадь образца;  $t$  — время выдержки в растворе.

Сравнить полученные результаты расчета, отметить различие, рассчитать эффективность катодной защиты:

$$Z = \frac{K_{m1} - K_{m2}}{K_{m1}} \cdot 100 \%, \quad (7.6)$$

где  $K_{m1}$  и  $K_{m2}$  — отрицательные показатели изменения массы испытуемых образцов 1 и 2 в отсутствие защиты и при катодной защите соответственно.

3. Оценить затраты электроэнергии на катодную защиту единичной площади стального образца ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ) по уравнению (7.4), заменяя длину зоны защиты на площадь образца 2.

Для расчета  $U_{\text{кат.защ}}$  пренебречь омическим падением напряжения в растворе ( $\Delta U_{\text{ом}} = 0$ ), значение  $U$  принять равным разности потенциалов  $E_{\text{всп}}$  и  $E_{\text{защ}}$ .

### *Оформление отчета*

Описать суть катодной защиты металлических конструкций и выбор основного критерия защиты.

Сформулировать цель исследования.

Привести схему экспериментальной установки катодной защиты.

Основные результаты экспериментов привести в виде графика зависимости  $E-i$  и таблиц (табл. 7.1 и 7.2) с пояснением расчетов.

*Таблица 7.1*

### Результаты оценки эффективности катодной защиты

Образец	Площадь образца ( $S$ ), $\text{см}^2$	Масса образца, г		Скорость коррозии ( $K_m$ ), $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Степень защиты ( $Z$ ), %
		исходная ( $m_1$ )	конечная ( $m_2$ )		
Образец 1 (без катодной защиты)					
Образец 2 (с катодной защитой)					

### Параметры катодной защиты

Площадь образца ( $S$ ), см <sup>2</sup>	Защитный потенциал ( $E_{\text{защ}}$ ), В	Потенциал вспомогательного электрода ( $E_{\text{всп}}$ ), В	Разность потенциалов ( $U$ ), В	Ток в цепи ( $I_{\text{защ}}$ ), мА	Расход электроэнергии на катодную защиту ( $W$ ), Вт/м <sup>2</sup>

Сделать вывод об эффективности катодной защиты.

### Вопросы к коллоквиуму

1. Общий принцип электрохимической защиты металла от коррозии. Виды электрохимической защиты.
2. Сущность катодной защиты железа и его сплавов (пояснить с помощью коррозионной диаграммы).
3. Достоинства и недостатки, область применения катодной защиты.
4. Материалы, применяемые в качестве анода при катодной защите.
5. Порядок выполнения работы и обработка результатов.

## 8. ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА

Протекторная защита является разновидностью катодной защиты. Для ее реализации защищаемый металл приводят в контакт с протектором, в качестве которого выступает металл или сплав, имеющий в данной коррозионной среде потенциал меньший, чем у защищаемого. Вследствие создания таким образом короткозамкнутого гальванического элемента возникает защитный ток, катодно поляризующий защищаемый металл.

Суть протекторной защиты можно объяснить с помощью поляризационной диаграммы (рис. 8.1), характеризующей поведение двух контактирующих металлов.

Как следует из рис. 8.1, при контакте защищаемого металла с протектором потенциал защищаемого металла смещается от стационарного ( $E_{\text{ст, Me}}$ ) в область отрицательных значений, а потенциал протектора облагораживается. При этом значения потенциалов защищаемого металла и протектора, а также ток в контактной паре ( $I_{\text{конт}}$ ) зависят от сопротивления среды. Если коррозионная среда имеет высокую электропроводность, то потенциалы контактирующих металлов равны между собой ( $E_{\text{защ1, Me}} = E_{\text{защ1, пр}}$ ). В случае если омическое падение напряжения в среде ( $\Delta E_{\text{ом}}$ ) отлично от нуля, то потенциалы протектора ( $E_{\text{защ2, пр}}$ ) и металла ( $E_{\text{Me, защ2}}$ ) будут отличаться:

$$\Delta E_{\text{ом}} = E_{\text{защ2, Me}} - E_{\text{защ2, пр}} \quad (8.1)$$

В контактной паре протектор/защищаемый металл на протекторе протекает анодная реакция ионизации металла, а на защищаемом

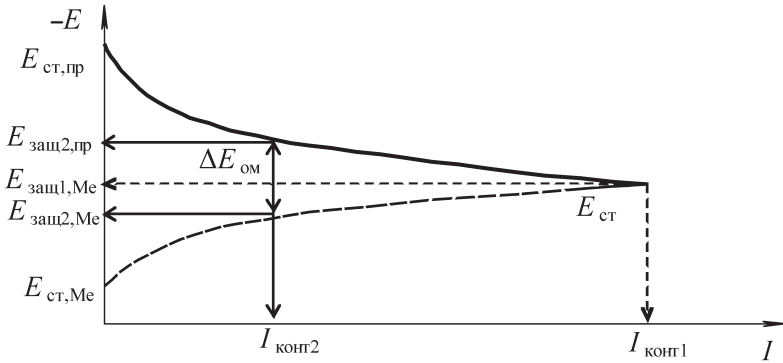
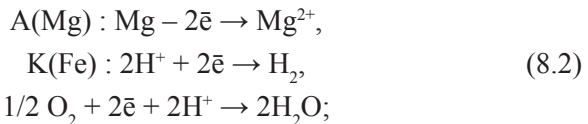


Рис. 8.1. Поляризационная диаграмма для контактной пары протектор/защищаемый металл:

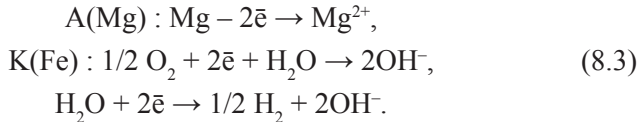
$E_{ст, пр}$  и  $E_{ст, Ме}$  — стационарные потенциалы металла-протектора и защищаемого металла;  $E_{заш1, Ме}$  — потенциал металла и протектора в контакте в среде с высокой электропроводностью;  $E_{заш2, Ме}$  и  $E_{заш2, пр}$  — потенциал металла и протектора в контакте в среде с высоким омическим сопротивлением;  $\Delta E_{ом}$  — омическое падение напряжения в коррозионной среде

металле — реакции восстановления деполаризатора Рассмотрим работу контактной пары протектор/защищаемый металл на конкретном примере магний/сталь:

— кислая среда



— нейтральная среда



Коррозионная диаграмма пары магний/сталь приведена на рис. 8.2.

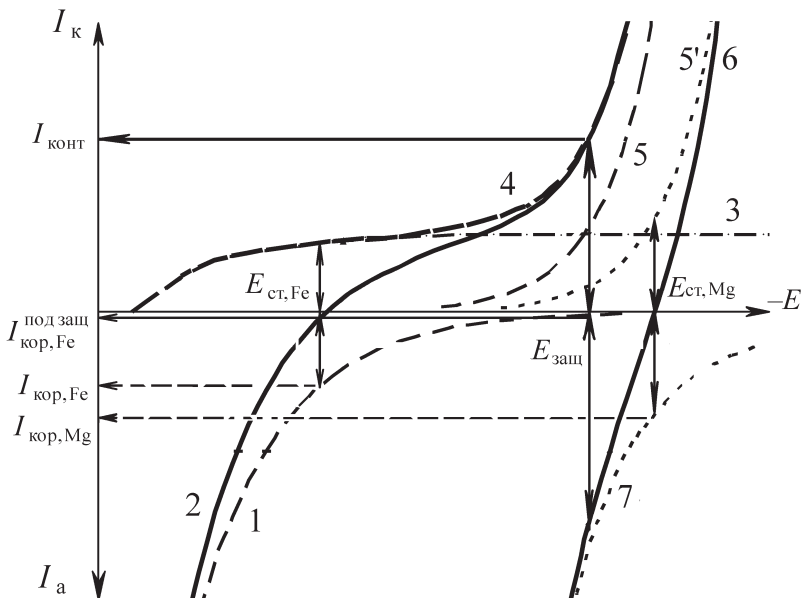


Рис. 8.2. Коррозионная диаграмма протекторной защиты стали магнием: 1 — парциальная кривая ионизации железа; 2 — суммарная катодно-анодная кривая коррозии железа; 3 — парциальная кривая восстановления кислорода; 4 — суммарная катодная кривая на железе; 5 и 5' — парциальные кривые восстановления ионов водорода на железе и магнии соответственно; 6 — суммарная катодно-анодная кривая коррозии магния; 7 — парциальная кривая ионизации магния

Растворение металла протекает, как правило, по механизму замедленной ионизации (кривые 1 и 7 на рис. 8.2), образование водорода в любой среде контролируется замедленным разрядом (кривые 5 и 5' на рис. 8.2), а скорость восстановления растворенного в коррозионной среде кислорода определяется транспортными ограничениями, т. е. диффузионной доставкой растворенного молекулярного кислорода к поверхности металла (кривая 3 на рис. 8.2). В средах, близких к нейтральным, процесс коррозии стали обычно протекает с кислородной деполяризацией при установлении стационарного потенциала  $E_{ст, Fe}$  со скоростью  $I_{кор, Fe}$ , равной предельному диффузионному току восстановления кислорода, а магния — с водородной деполяризацией при потенциале  $E_{ст, Mg}$ . При замыкании контакта



между магнием и сталью образуется короткозамкнутый гальванический элемент, в котором в качестве положительного электрода выступает сталь, а отрицательным является магний. При этом потенциал стали смещается от величины стационарного потенциала железа  $E_{ст, Fe}$  в сторону более отрицательных значений вплоть до  $E_{защ}$ . При таком потенциале, согласно анодной поляризационной кривой железа, скорость его растворения ( $I_{кор, Fe}^{под\ защ}$ ) практически равна нулю. На этом и основан принцип протекторной защиты.

Для того чтобы в контактной паре возникал ток, катодно поляризующий защищаемый металл, применяемые для изготовления протекторов металлы должны иметь отрицательный стационарный потенциал по отношению к потенциалу защищаемого металла, низкую пассивируемость в рабочей среде и низкую поляризуемость.

Для защиты стальных конструкций в качестве протекторов применяют сплавы на основе металлов: Al, Mg, Zn. Магниево-сплавы благодаря своему высокому отрицательному потенциалу и невысокой поляризуемости находят применение в средах с низкой электропроводностью. Протекторы на основе алюминиевых сплавов применяют для защиты сооружений, эксплуатирующихся в проточной морской воде, а также для защиты портовых сооружений и конструкций, располагающихся в прибрежном шельфе. Цинковые протекторы, имеющие потенциал, близкий к потенциалу алюминиевых сплавов, но меньшую токоотдачу, чем магниевые и алюминиевые, рекомендуются в случаях, когда необходимо обеспечить взрывопожаробезопасность, исключить выделение и накопление водорода.

Протектор работает эффективно, если переходное сопротивление между ним и окружающей средой невелико. Поэтому катодная защита с помощью протекторов рекомендуется для предотвращения коррозии в средах с электропроводностью более 2 См/м (металлоконструкции судов малого и среднего тоннажа, различные конструкции портовых сооружений, внутренние поверхности танков, резервуаров с электропроводными средами).

Протекторную защиту применяют также в тех случаях, когда получение электрической энергии извне для организации катодной

защиты связано с трудностями, а сооружение специальных электролиний экономически невыгодно, например труднодоступные участки подземных трубопроводов. В этом случае для исключения колебаний электросопротивления грунта под влиянием сезонных изменений погоды и для уменьшения сопротивления растеканию тока протекторы помещают в специальную засыпку (активаторы).

## Практическая часть

*Цель работы* — оценить эффективность протекторной защиты стали магнием в 3 % растворе NaCl и определить степень контроля катодного, анодного процессов и омической составляющей.

### *Методика эксперимента*

1. Для проверки эффективности протекторной защиты провести коррозионные испытания стального образца с протекторной защитой и без нее. Для проведения коррозионных испытаний подготовить два стальных образца: измерить их геометрические размеры, зачистить и обезжирить поверхность, промыть проточной водопроводной водой, тщательно просушить и взвесить с точностью до  $\pm 0,0002$  г.

Один из образцов (образец 1) поместить в стакан с 3 % (масс) раствором хлорида натрия, второй (образец 2) — в ячейку, показанную на рис. 8.3.

Перед тем как замкнуть контакт между рабочим электродом и протектором, измерить потенциалы стального образца ( $E_{ст, Fe}$ ) и магниевого протектора ( $E_{ст, Mg}$ ). Далее замкнуть контакт и снова измерить потенциалы защищаемого электрода ( $E_{заш, Fe}$ ) и протектора ( $E_{заш, Mg}$ ). Миллиамперметром зафиксировать ток в цепи ( $I$ ). Оставить электроды на 2 ч в коррозионной среде. Периодически измерять потенциалы защищаемого электрода и протектора и контактный ток.

По окончании коррозионных испытаний разомкнуть магниевый протектор и стальной образец. Стальные образцы (образцы 1 и 2) вынуть из раствора, промыть их водопроводной водой, просушить

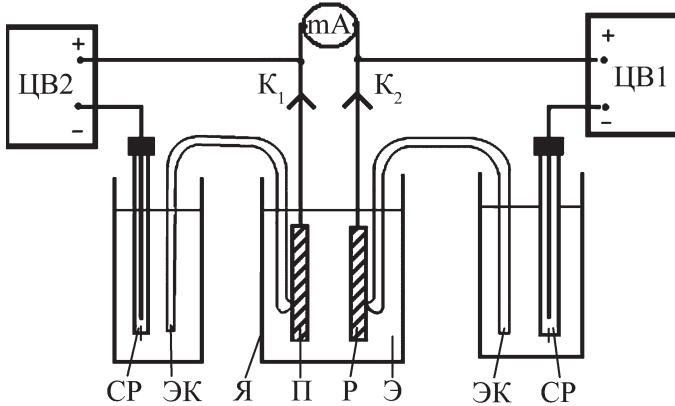


Рис. 8.3. Схема лабораторной установки протекторной защиты:

ЦВ1 и ЦВ2 — цифровые вольтметры;  $K_1$  и  $K_2$  — разъемные контакты (зажимы «крокодил»); mA — миллиамперметр; CP и ЭК — хлорсеребряный электрод сравнения и электролитический ключ; Я — электролитическая ячейка; П — протектор (магниевый стержень); Р — рабочий электрод (стальной образец); Э — 3 % (масс) раствор NaCl

фильтровальной бумагой, удалить продукты коррозии с помощью школьной резинки и взвесить.

По убыли массы рассчитать скорость коррозии ( $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) образцов:

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (8.4)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — масса стального образца исходная и после выдержки в соляном растворе;  $S$  — площадь образца;  $t$  — время выдержки в растворе.

Сравнить полученные результаты расчета, отметить различие, рассчитать эффективность протекторной защиты:

$$Z = \frac{K_{m1} - K_{m2}}{K_{m1}} \cdot 100 \%, \quad (8.5)$$

где  $K_{m1}$  и  $K_{m2}$  — отрицательные показатели изменения массы испытуемых образцов 1 и 2 в отсутствие защиты и при протекторной защите соответственно.

2. Для определения контролирующей стадии при протекторной защите стали магнием построить поляризационную диаграмму контактной пары (как на рис. 8.1) по данным измерения потенциалов и контактного тока в ходе коррозионных испытаний.

Вычисление степени контроля (СК) разных стадий (катодная, анодная, омическая) позволяет оценить эффективность протекторной защиты с точки зрения определения доли созданной ЭДС между сталью и магниевым протектором, которая используется для сдвига потенциала защищаемого металла в отрицательную область, т. е. для замедления коррозии. Расчет степени контроля в процентах осуществляют следующим образом:

$$СК_{\text{кат}} = \frac{E_{\text{ст,Fe}} - E_{\text{защ,Fe}}}{E_{\text{ст,Fe}} - E_{\text{ст,Mg}}} \cdot 100\%, \quad (8.6)$$

$$СК_{\text{ан}} = \frac{E_{\text{ст,Mg}} - E_{\text{защ,Mg}}}{E_{\text{ст,Fe}} - E_{\text{ст,Mg}}} \cdot 100\%, \quad (8.7)$$

$$СК_{\text{ом}} = \frac{E_{\text{защ,Fe}} - E_{\text{защ,Mg}}}{E_{\text{ст,Fe}} - E_{\text{ст,Mg}}} \cdot 100\%. \quad (8.8)$$

#### *Оформление отчета*

Описать суть протекторной защиты металлических конструкций и требования к материалу-протектору.

Сформулировать цель исследования.

Привести схему экспериментальной установки протекторной защиты.

Основные результаты экспериментов привести в виде графика зависимости  $E-I$  (рис. 8.1) и таблиц (табл. 8.1 и 8.2) с пояснением расчетов.

Таблица 8.1

### Результаты оценки эффективности протекторной защиты

Образец	Площадь образца ( $S$ ), см <sup>2</sup>	Масса образца, г		Скорость коррозии ( $K_m$ ), г/(м <sup>2</sup> · ч)	Степень защиты ( $Z$ ), %
		исходная ( $m_1$ )	конечная ( $m_2$ )		
Образец 1 (без протекторной защиты)					—
Образец 2 (с протекторной защитой)					

Таблица 8.2

### Параметры протекторной защиты

Без протекторной защиты						
Стационарный потенциал стального образца ( $E_{ст,Fe}$ ), В			Стационарный потенциал магниевого протектора ( $E_{ст,Mg}$ ), В			
С протекторной защитой						
Время ( $t$ ), мин	Потенциал Fe под защитой ( $E_{защ,Fe}$ ), В	Потенциал Mg при защите ( $E_{защ,Mg}$ ), В	Контактный ток в паре Fe/Mg ( $I_{конт}$ ), мА	Степень контроля (СК), %		
				анодного (СК <sub>ан</sub> )	катодного (СК <sub>кат</sub> )	омического (СК <sub>ом</sub> )

Сделать вывод об эффективности протекторной защиты с точки зрения снижения коррозионных потерь и расхода на защиту создаваемой ЭДС в контактной паре, о стабильности работы протектора.

## Вопросы к коллоквиуму

1. Сущность катодной защиты, способы реализации катодной защиты.
2. Принцип протекторной защиты (пояснить с помощью коррозионной диаграммы).
3. Достоинства и недостатки, области применения протекторной защиты.
4. Требования к материалам, применяемым в качестве протекторов.
5. Порядок выполнения работы и обработка результатов.

## 9. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ДИАГРАММ

Процесс коррозии принято рассматривать как результат работы короткозамкнутых гальванических элементов, функционирующих на поверхности металла (рис. 9.1).

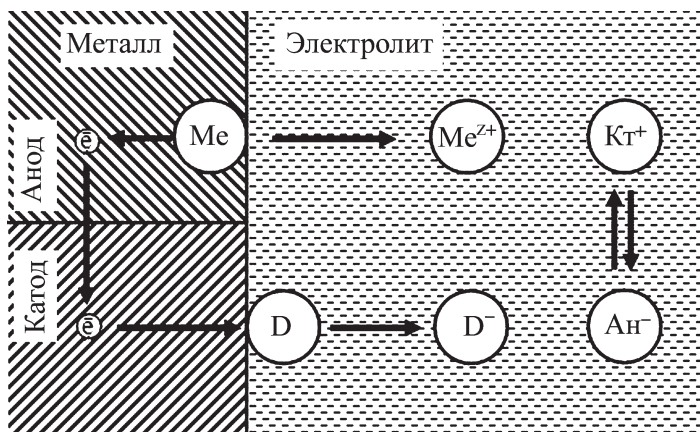


Рис. 9.1. Принципиальная схема работы коррозионного гальванического элемента

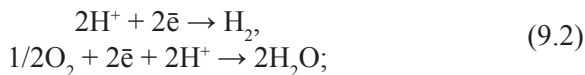
Основные стадии работы такого единичного коррозионного элемента:

1. Анодный процесс — ионизация металла:



2. Катодный процесс — ассимиляция электронов каким-либо содержащимся в растворе деполяризатором (D), в качестве которого выступают атомы или ионы, способные восстанавливаться, чаще всего это ионы водорода или молекулярный кислород:

— в кислой среде



— в нейтральной среде



3. Перетекание электричества между анодом и катодом: в металле — движением электронов от анодных участков к катодным, в электролите — движением анионов от катодных участков к анодным.

Весь материальный эффект коррозии металла (коррозионные потери ( $\Delta m$ )) является результатом анодного процесса, интенсивность которого определяется величиной протекающего между анодным и катодным участками корродирующей поверхности коррозионного тока:

$$\Delta m = a_{\text{Me}} \cdot I_{\text{кор}} \cdot t, \quad (9.4)$$

где  $\Delta m$  — убыль массы металла в результате коррозии;  $I_{\text{кор}}$  — коррозионный ток;  $t$  — время коррозии;  $a_{\text{Me}}$  — коэффициент пропорциональности, равный

$$a_{\text{Me}} = \frac{A_{\text{Me}}}{z \cdot F}, \quad (9.5)$$

где  $A_{\text{Me}}$  — атомный вес корродирующего металла;  $z$  — число электронов, участвующих в процессе;  $F$  — число Фарадея.

На основании закона Ома для гальванических элементов значение начального коррозионного тока равно

$$I_{\text{нач}} = \frac{E_{\text{р.к}} - E_{\text{р.а}}}{R}, \quad (9.6)$$



где  $E_{p, k}$  и  $E_{p, a}$  — обратимые (равновесные) потенциалы катодного и анодного процессов (далее катод и анод) соответственно;  $R$  — общее сопротивление локального коррозионного элемента.

Из-за явлений поляризации, вследствие которой начальные катодный и анодный потенциалы значительно сближаются, для установившейся величины коррозионного тока выражение (9.2) примет вид

$$I_{\text{кор}} = \frac{E_{\kappa} - E_{\text{a}}}{R}, \quad (9.7)$$

где  $E_{\kappa}$  и  $E_{\text{a}}$  — установившиеся катодный и анодный потенциалы соответственно, равные

$$E_{\kappa} = E_{p, k} - \Delta E_{\kappa}, \quad (9.8)$$

$$E_{\text{a}} = E_{p, a} - \Delta E_{\text{a}}, \quad (9.9)$$

где  $\Delta E_{\kappa}$  и  $\Delta E_{\text{a}}$  — поляризация катода и анода соответственно при протекании тока.

Для оценки скорости коррозии широкое распространение получил графический способ. С этой целью строят поляризационные диаграммы коррозии для данной коррозионной системы на основании анодной и катодной поляризационных кривых, полученных обычно в независимых опытах при поляризации от внешнего источника тока, в координатах  $E-I$  (рис. 9.2).

Точка пересечения анодной (кривая 2 на рис. 9.2) и катодной (кривая 1 на рис. 9.2) кривых соответствует значению максимального коррозионного тока ( $I_{\text{кор}}^{\text{max}}$ ) в отсутствие омического сопротивления в данной системе ( $R \approx 0$ ). Такие системы называют полностью поляризованными. Движущая сила коррозионного процесса (разность обратимых потенциалов ( $E_{p, k} - E_{p, a}$ )) полностью израсходована на преодоление поляризационных сопротивлений анодного и катодного процессов.

В реальных системах сопротивление не равно нулю, при этом омическое падение напряжения определяется законом Ома:

$$\Delta E_{\text{ом}} = I \cdot R \quad (9.10)$$

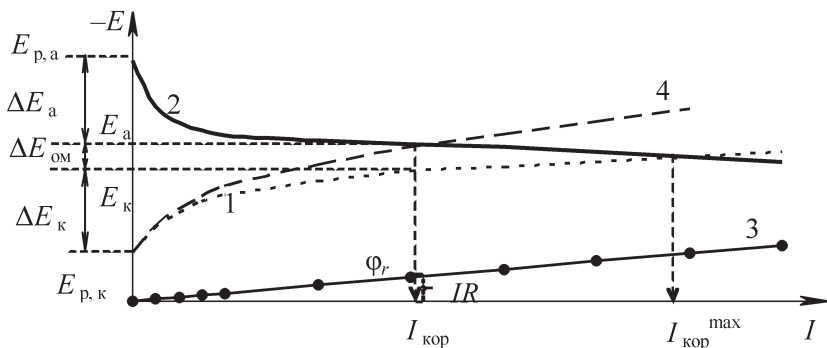


Рис. 9.2. Поляризационная диаграмма коррозии:

1 — парциальная катодная кривая; 2 — парциальная анодная кривая; 3 — омическое падение напряжения; 4 — скорректированная катодная кривая с учетом омического падения напряжения

или

$$\Delta E_{\text{ом}} = \text{tg } \varphi_r \cdot I. \quad (9.11)$$

Графически эта зависимость изображается прямой 3 (рис. 9.2) с углом наклона  $\varphi_r$ , если известно сопротивление раствора. Графическим сложением омического падения потенциала с одной из парциальных поляризационных кривых — анодной или катодной (кривая 4 на рис. 9.2) — получается суммарная кривая с учетом омического сопротивления. Пересечение этой скорректированной кривой с другой поляризационной кривой дает величину локального коррозионного тока при сопротивлении  $R$ .

Согласно рис. 9.2

$$E_{p,k} - E_{p,a} = \Delta E_k + \Delta E_a + \Delta E_{\text{ом}} = P_k \cdot I_{\text{кор}} + P_a \cdot I_{\text{кор}} + R \cdot I_{\text{кор}}, \quad (9.12)$$

откуда

$$I_{\text{кор}} = \frac{E_{p,k} - E_{p,a}}{P_k + P_a + R}, \quad (9.13)$$

где  $P_k$  и  $P_a$  — поляризационные сопротивления катодного и анодного процесса соответственно.

Согласно полученному соотношению скорость электрохимической коррозии, соответствующая силе коррозионного тока, определяется торможением протекания тока на отдельных стадиях, т. е. сопротивлением отдельных стадий ( $R, P_a, P_k$ ), на преодоление которых расходуется электродвижущая сила коррозионного элемента ( $E_{p,k} - E_{p,a}$ ). Доля торможения процесса каждой элементарной ступенью или доля падения потенциала на данной ступени называется степенью контроля:

$$CK_a = \frac{P_a}{P_k + P_a + R} = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_k + \Delta E_a + \Delta E_{ом}} = \frac{E_{p,a} - E_a}{E_{p,a} - E_{p,k}}, \quad (9.14)$$

$$CK_k = \frac{P_k}{P_k + P_a + R} = \frac{\Delta E_k}{\Delta E_k + \Delta E_a + \Delta E_{ом}} = \frac{E_k - E_{p,k}}{E_{p,k} - E_{p,a}}, \quad (9.15)$$

$$CK_{ом} = \frac{R}{P_k + P_a + R} = \frac{\Delta E_{ом}}{\Delta E_k + \Delta E_a + \Delta E_{ом}} = \frac{E_k - E_a}{E_{p,k} - E_{p,a}}. \quad (9.16)$$

В случае если катодный процесс состоит из двух параллельно идущих катодных реакций — ионизации кислорода и выделения водорода (смешанная кислородно-водородная деполяризация), то может быть получено количественное соотношение для степени контроля катодного процесса:

$$CK_{O_2} = \frac{I_{O_2}}{I_{кор}}, \quad (9.17)$$

$$CK_{O_2} = \frac{I_{H_2}}{I_{кор} - I_{O_2}}. \quad (9.18)$$

Значения  $I_{O_2}$  и  $I_{H_2}$  для определения степени контроля катодного процесса берут из поляризационной коррозионной диаграммы (рис. 9.3).

Оценка степени контроля обычно производится для определения контролирующей стадии процесса. Контролирующим (ограничивающим) процессом называют ту ступень, которая имеет наибольшее сопротивление по сравнению с остальными, т. е. являющуюся самой медленной и соответственно имеющую основное влияние



Рис. 9.3. Поляризационная диаграмма коррозии при  $R \approx 0$ : 1 — парциальная анодная кривая; 2 — парциальная катодная кривая

на скорость коррозии. Для определения контролирующего процесса сравнивают степени контроля ( $CK_a$ ,  $CK_k$ ,  $CK_{ом}$ ).

Определение контролирующего процесса электрохимической коррозии имеет большое значение при выборе средств противокоррозионной защиты, так как для уменьшения скорости коррозии наиболее эффективным является воздействие на контролирующий процесс с целью еще более затруднить его протекание.

## Практическая часть

*Цель работы* — проанализировать коррозионное поведение системы медь/цинк в 3 % (масс.) растворе NaCl по поляризационной диаграмме коррозии.

### Методика эксперимента

1. Снять поляризационные кривые на цинковом и медном электродах. Для этого подготовить образцы: выделить рабочую

поверхность и измерить ее площадь, протравить и обезжирить при необходимости, зачистить место электрического контакта. Собрать установку для снятия поляризационных кривых аналогично описанной в разделе 2 (см. рис. 2.2).

Кривые снимают в потенциодинамическом режиме из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Для цинкового электрода начальное значение потенциала  $-1,400$  В, конечное  $-0,300$  В, для медного электрода начальное значение потенциала  $-0,600$  В, конечное  $0,000$  В. Таким образом получают суммарные поляризационные кривые меди и цинка в рабочем растворе в виде массива данных  $I—E$ .

Численные значения перенести в таблицу прикладной программы Excel. Значения потенциалов, измеренные относительно хлорсеребряного электрода сравнения, привести к водородной шкале. Разметить по току анодные и катодные участки кривых.

Перестроить экспериментальные данные на одном графике в координатах  $E—I$ , при этом взять анодную ветвь поляризационной кривой цинкового электрода и катодную — медного, при построении откладывать абсолютную величину тока. По графику рассчитать максимальный ток коррозии — как пересечение катодной и анодной ветвей поляризационных кривых (аналогично рис. 9.1).

2. Рассчитать ток коррозии с учетом омического сопротивления. Для этого по справочнику определить удельную электропроводность рабочего раствора ( $\chi$  (См/м)), по величине которой определить омическое сопротивление:

$$R = \frac{l}{\chi \cdot S}, \quad (9.19)$$

где  $l$  — расстояние между электродами;  $S$  — площадь рабочей поверхности.

На графике  $E—I$  построить линейную зависимость омического падения напряжения, рассчитанную по закону Ома (уравнение (9.10)). Расчет вести по значениям катодного или анодного тока, взятым по абсолютной величине. Затем графическим сложением омического падения потенциала ( $\Delta E_{\text{ом}}$ ) с одной из парциальных

поляризационных кривых — анодной или катодной (в зависимости от того, какой ток принимался при расчете  $\Delta E_{\text{ом}}$ ) — получить суммарную кривую — анодную или катодную — соответственно с учетом омического сопротивления:

$$E_{\text{к}}^{\text{сумм}}(I) = E_{\text{к}}(I) - \Delta E_{\text{ом}}(I) \quad (9.20)$$

или

$$E_{\text{а}}^{\text{сумм}}(I) = E_{\text{а}}(I) + \Delta E_{\text{ом}}(I) . \quad (9.21)$$

Пересечение этой скорректированной ветви с другой веткой поляризационной кривой даст величину локального коррозионного тока при сопротивлении  $R$ .

3. Определить контролируемую стадию коррозионного процесса в изучаемой системе, сравнив рассчитанные по уравнениям (9.14) — (9.16) степени контроля. Необходимые для расчета величины определить по коррозионной диаграмме.

4. Оценить доли кислородной и водородной деполяризации в катодном процессе изучаемой системы по уравнениям (9.17) и (9.18). Необходимые данные для расчета определить по построенной коррозионной диаграмме.

#### *Оформление отчета*

Описать принцип построения коррозионной диаграммы и расчета основных характеристик коррозионного процесса.

Сформулировать цель исследования.

Привести схему экспериментальной установки.

Основные результаты экспериментов привести в виде графика зависимости  $E—I$  и таблиц (табл. 9.1 и 9.2) с пояснением расчетов.

Таблица 9.1

**Результаты оценки основных параметров коррозионного процесса  
в системе Zn/Cu в растворе NaCl**

Стационарный потенциал, В			Ток коррозии, А		Потенциалы с учетом $\Delta E_{\text{ом}}$ , В		Омическое падение напря- жения $\Delta E_{\text{ом}}$ , В
Цинк ( $E_{\text{ст,Zn}}$ )	Медь ( $E_{\text{ст,Cu}}$ )	Система Zn / Cu ( $E_{\text{ст}}$ )	макси- мальный ( $I_{\text{кор}}^{\text{max}}$ )	с учетом $\Delta E_{\text{ом}}$ ( $I_{\text{кор}}$ )	Цинк ( $E_{\text{Zn}}$ )	Медь ( $E_{\text{Cu}}$ )	

Таблица 9.2

**Результаты оценки степени контроля**

$CK_{\text{a}}$ , %	$CK_{\text{к}}$ , %	$CK_{\text{ом}}$ , %	$CK_{\text{O}_2}$ , %	$CK_{\text{H}_2}$ , %

Сделать вывод об ограничивающем (контролирующем) факторе коррозии и о доле водородного и кислородного восстановления в величине максимального коррозионного тока.

### Вопросы к коллоквиуму

1. Катодный и анодный процессы коррозии при водородной и кислородной деполяризации в кислой, нейтральной и щелочной средах.
2. Факторы, контролирующие скорость восстановления кислорода и выделения водорода при коррозии металла в водном растворе.
3. Меры, предотвращающие катодное восстановление кислорода и выделение водорода при коррозии.
4. Порядок проведения эксперимента и обработка результатов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. М. : Высш. шк., 1984. 551 с.
2. *Семенова И. В., Хорошилова А. Н., Флорианович Г. М.* Коррозия и защита от коррозии. М. : Физматлит, 2010. 416 с.
3. Справочник химика. Т. 3 / под ред. Б. П. Никольского. М. ; Л. : Химия, 1964. 1993 с.
4. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л. : Химия, 1981. 488 с.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Арзамасов Б. Н.* Материаловедение / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 648 с.
- Бахчисарайцян Н. Г.* Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов / Н. Г. Бахчисарайцян, Т. Е. Цупак, В. Т. Новиков и др. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003.
- Ротинян А. Л.* Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина, А. М. Тимонов. — М. : Студент, 2013. 496 с.
- Улиг Г. Г.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревн. — Л. : Химия, 1989. 455 с.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
1. Установившийся (стационарный) потенциал металла в коррозионной среде.....	5
2. Определение природы деполяризатора катодной реакции при установлении стационарного потенциала .....	12
3. Коррозионное поведение разных марок сталей в кислых растворах.....	21
4. Коррозионная характеристика алюминия.....	29
5. Электрохимические пары дифференциальной аэрации .....	37
6. Электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией .....	49
7. Электрохимическая защита от коррозии .....	61
8. Протекторная защита.....	70
9. Исследование коррозионных диаграмм .....	79
Библиографические ссылки .....	88
Список рекомендуемой литературы.....	88

Учебное издание

Ярославцева Оксана Владимировна  
Останина Татьяна Николаевна  
Рудой Валентин Михайлович  
Мурашова Ирина Борисовна

## КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией	<i>М. А. Овечкина</i>
Редактор	<i>Т. А. Федорова</i>
Корректор	<i>Т. А. Федорова</i>
Оригинал-макет	<i>Л. А. Хухаревой</i>

План выпуска 2015 г. Подписано в печать 03.04.2015  
Формат 60 × 84<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная. Гарнитура Times.  
Уч.-изд. л. 5,0. Усл. печ. л. 5,3. Тираж 100 экз. Заказ 54.  
Издательство Уральского университета  
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.  
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13  
Факс +7 (343) 358-93-06  
E-mail: [press-urfu@mail.ru](mailto:press-urfu@mail.ru)

Для заметок

Для заметок