

Министерство образования РФ

РОСТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

“КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ЕЕ ИНГИБИРОВАНИЕ”

по курсу “Теоретическая электрохимия”

г. Ростов-на-Дону

2003 г.

Методические указания составлены доцентом
кафедры электрохимии РГУ Шпанько С.П.
Рецензент: доцент Бартенев В.В.
Печатается по решению кафедры электрохимии
химического факультета РГУ
Протокол № от

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Коррозия металлов. Коррозионные диаграммы

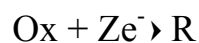
Для многих отраслей промышленности, потребляющих металлы и сплавы на их основе, коррозионная стойкость конструкционного материала нередко оказывается наиболее важной его характеристикой, от которой зависит надежность оборудования и срок его службы.

Под *коррозией* следует понимать химическое и (или) электрохимическое взаимодействие между металлическим материалом и окружающей средой, вызывающее изменение его свойств, что в большинстве случаев приводит к нарушению его функций.

Наиболее распространенным типом коррозии является коррозия по *электрохимическому механизму*. Она проявляется при разрушении металлов в электролитах, атмосфере, морской воде, почве и т.д. Основное отличие электрохимического механизма коррозии от химического состоит в том, что общая реакция взаимодействия окислителя с металлом разделена на два самостоятельных процесса:

А) анодный – ионизация металла $Me - Ze^- \rightarrow Me^{Z+}$

Б) катодный – восстановление окислительного компонента среды



Другими словами, окислительная и восстановительная стадии химического превращения, протекающего по электрохимическому механизму, представляют собой самостоятельные электродные реакции, которые называются *сопряженными*.

Электрохимическая гетерогенность поверхности, вызываемая разными видами неоднородности металлической фазы и защитных пленок, деформацией и наличием внутренних напряжений в металле и др. проявляется в частичной локализации каждой из них на различных

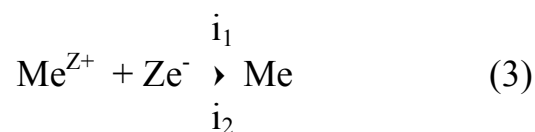
участках поверхности металла (гетерогенно-электрохимический механизм коррозии). Если физические и химические свойства всех точек поверхности одинаковы, то в любой точке с равной вероятностью могут протекать как катодные, так и анодные процессы (гомогенно-электрохимический механизм коррозии).

В соответствие с закономерностями электрохимической кинетики для скоростей катодной и анодной реакции можно записать:

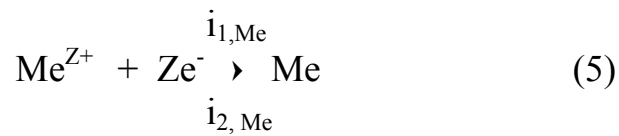
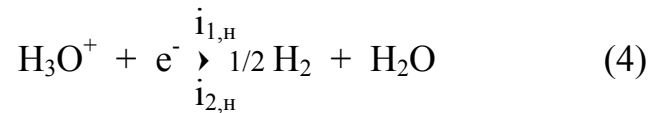
$$i_k = \kappa_1 C_{ox} \ell^{-\alpha ZFE/RT} \quad (1) \quad i_a = \kappa_2 C_R \ell^{(1-\alpha) ZFE/RT} \quad (2)$$

где κ_1 , κ_2 , α , $1-\alpha$ – константы скорости и коэффициенты переноса катодной и анодной реакции, соответственно; C_{ox} , C_R – концентрации окисленной и восстановленной формы электрохимической реакции; E -потенциал системы; Z - число электронов, переносимых через границу раздела фаз. Остальные величины имеют общепринятые обозначения.

Если металл опустить в раствор его соли, не содержащий других компонентов, способных к электрохимическому превращению в данных условиях, то через некоторое время в системе установится равновесие



i_1 , i_2 - скорости прямой и обратной реакции. При $i_1 = i_2 = i_0$ устанавливается равновесие, характеризующееся равновесным потенциалом E_p и плотностью тока обмена i_0 . Равновесие в такой системе может быть нарушено, если наряду с реакциями разряда и образования ионов металла в ней могут протекать и другие электрохимические превращения. Например: металлический электрод погружен в раствор кислоты. На поверхности такого электрода возможно протекание двух пар электрохимических реакций с участием водорода и металла



Скорости этих реакций согласно законам электрохимической кинетики (ур.1 и 2) зависят от потенциала и концентрации реагирующих компонентов. Когда скорости всех частных процессов сравнимы и ни одной из них нельзя пренебречь, то устанавливается значение потенциала не отвечающее ни равновесному потенциалу металлического электрода, ни равновесному потенциалу водородного электрода. Это будет некоторая компромиссная величина, зависящая от соотношения скоростей всех частных реакций.

Эффективная скорость растворения металла может быть выражена как разность плотностей тока ионизации и разряда

$$\dot{i}_{\text{Me}} = \dot{i}_{2,\text{Me}} - \dot{i}_{1,\text{Me}} \quad (6)$$

Скорость выделения водорода выражается как разность плотностей тока разряда и ионизации

$$\dot{i}_{\text{H}} = \dot{i}_{1,\text{H}} - \dot{i}_{2,\text{H}} \quad (7)$$

Условием стационарности системы является равенство

$$\dot{i}_{\text{Me}} = \dot{i}_{\text{H}} = \dot{i}_{\text{c}} (\dot{i}_{\text{кор.}}), \quad (8)$$

где $\dot{i}_{\text{c}} (\dot{i}_{\text{кор.}})$ - скорость саморастворения (коррозии) металла

$$\dot{i}_{1,\text{H}} - \dot{i}_{2,\text{H}} = \dot{i}_{2,\text{Me}} - \dot{i}_{1,\text{Me}} \quad (9)$$

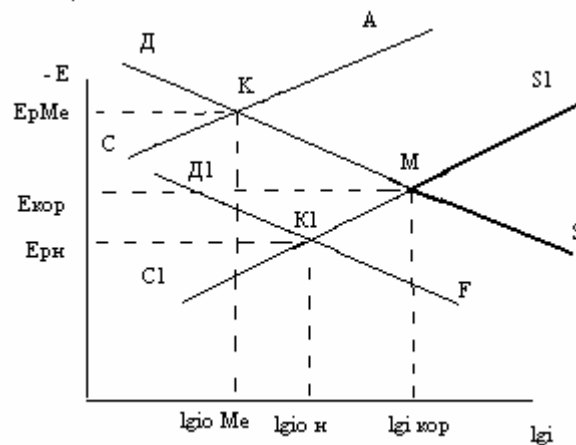
ИЛИ

$$i_{1,H} + i_{1,Me} = i_{2,H} + i_{2,Me} \quad (10)$$

т.е. в стационарных условиях сумма скоростей всех катодных реакций равна сумме скоростей всех анодных реакций. Возможность упрощения определяется в первую очередь соотношением между величинами токов обмена процессов (4) и (5). Например: обменные токи $i_{o,Me}$ и $i_{o,H}$ сравнимы между собой. Тогда при заметном различии $E_{p,Me}$ и $E_{p,H}$ величинами $i_{1,Me}$ и $i_{2,H}$ в уравнении (10) можно пренебречь

$$i_{c(кор)} = i_{2,Me} = i_{1,H} \quad (11)$$

Такой случай реализуется при коррозии металла в растворе кислоты (*коррозия с водородной деполяризацией*) (рис.1)



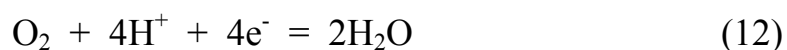
Коррозионная диаграмма

Рис.1

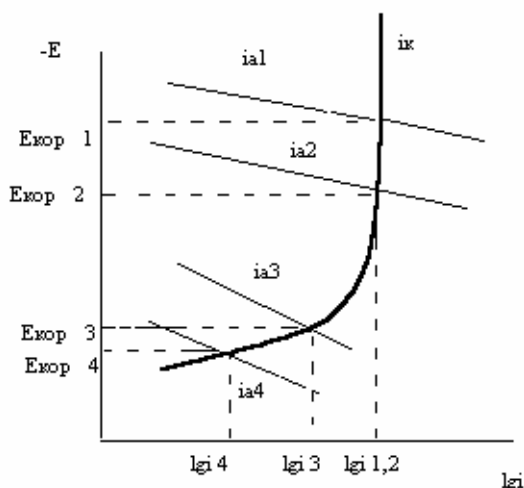
Прямые СКА и ДКМ характеризуют зависимость скорости прямой и обратной реакции от потенциала для металла. Прямые С1К1М и Д1К1F – для водорода. Координаты точек К1 и К соответствуют равновесным

потенциалам и токам обмена процессов (4) и (5), а координаты точки М – скорости и потенциалу коррозии (саморастворения металла). При поляризации электрода внешним током можно в явном виде получить зависимость скорости окисления атомов металла от потенциала как кривую анодной поляризации в области, лежащей положительнее потенциала коррозии (линия MS), а зависимость скорости разряда ионов водорода от потенциала как кривую катодной поляризации в области, лежащей отрицательнее $E_{кор}$. (MS1). Вблизи потенциала коррозии скорости катодной и анодной реакций сравнимы между собой. Мерой скорости коррозии служит ток, соответствующий координате точки пересечения экстраполяционного продолжения линейного (тафельва) участка анодной и катодной поляризационных кривых до потенциала коррозии. Если экстраполяционные продолжения tafelевых участков поляризационных кривых пересекаются на линии потенциала коррозии в одной точке – реализуется гомогенный механизм коррозии, в разных – гетерогенный. Таким образом, определяется скорость коррозии по результатам электрохимических (поляризационных) измерений.

Большое практическое значение имеют процессы коррозии, сопровождающиеся восстановлением растворенного кислорода – *коррозия с кислородной деполяризацией*. Так как восстановление кислорода на большинстве металлов происходит при потенциалах значительно более положительных, чем реакция выделения водорода, то кислородная деполяризация может сопровождать коррозию как в кислых (12), так и в нейтральных или щелочных средах (13)



Вследствие незначительной растворимости кислорода в растворах электролитов, скорость катодной реакции ограничена диффузией кислорода к поверхности электрода. Разряд O_2 идет в режиме диффузионной кинетики с предельным током (рис.2, кр. i_k). Скорость и потенциал коррозии определяются пересечением катодной кривой разряда молекулярного кислорода i_k и анодной кривой ионизации металла i_a .



Катодная кривая восстановления кислорода i_k и анодные кривые окисления различных металлов i_{a1} , i_{a2} , i_{a3} и i_{a4} .

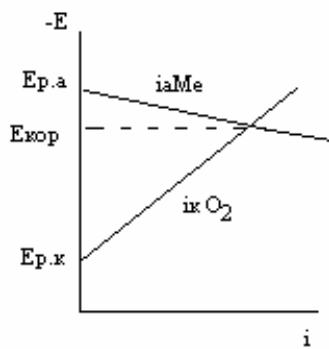
Рис.2

При коррозии металла с кислородной деполяризацией следует различать два случая: 1. Пересечение анодных кривых ионизации металлов i_a и катодной кривой восстановления кислорода i_k происходит в области предельного диффузионного тока по кислороду. В этом случае ток коррозии не зависит от природы металла (ток коррозии один и тот же для металлов 1 и 2 - $i_{1,2}$).

2. Пересечение анодных и катодной кривых происходит в кинетической области катодной кривой (металлы 3 и 4). Ток коррозии в этом случае меньше, чем ток диффузии и зависит от природы металла.

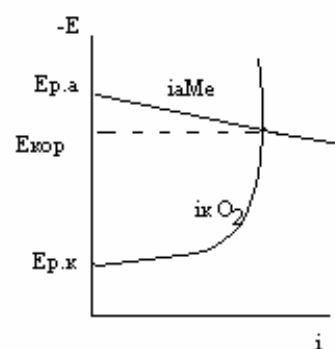
По величине поляризации анода и катода различают следующие поляризационные диаграммы (диаграммы Эванса).

На рис.3,4 и 5 представлены случаи катодного контроля т.е. поляризация катода (смещение потенциала катода от $E_{p.k}$ до $E_{кор}$, ΔE_k) гораздо больше анодной поляризации (смещение потенциала анода от $E_{p.a}$ до $E_{кор}$, ΔE_a) — $\Delta E_k \gg \Delta E_a$, нет анодной пассивности и заметных омических сопротивлений раствора $R \approx 0$.



Преимущественно катодный контроль при превалирующем значении перенапряжения ионизации кислорода

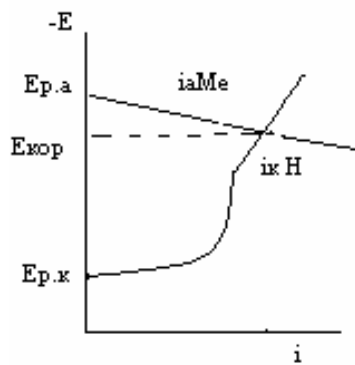
Рис.3



Преимущественно катодный контроль при превалирующем значении диффузии кислорода к поверхности электрода

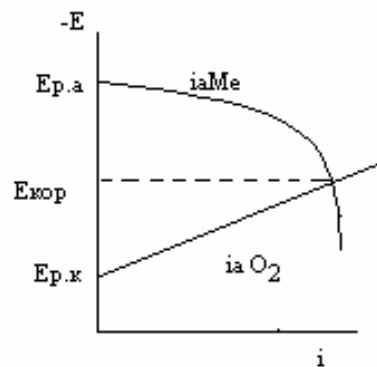
Рис.4

Коррозионная диаграмма на рис.3 характерна для сильно перемешиваемых нейтральных электролитов с хорошим подводом O_2 к поверхности электрода, на рис.4 — для не перемешиваемых нейтральных электролитов (не достаточная скорость подвода кислорода к поверхности электрода). Именно поэтому анодная кривая металла пересекает катодную в области предельного диффузионного тока по кислороду).



Преимущественно катодный контроль при превалирующем значении водородной деполяризации

Рис. 5



Смешанный анодно-катодный контроль

Рис.6

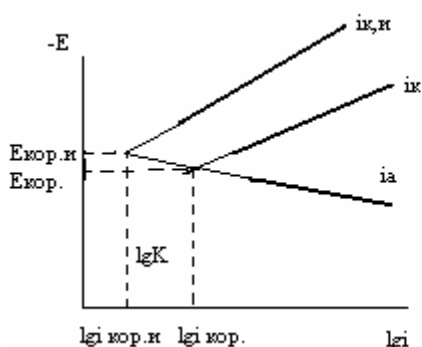
На рис.5 представлен катодный контроль при превалирующим значении водородной деполяризации. Такой тип коррозии характерен для коррозии ряда металлов в неокислительных кислотах или при достаточно отрицательных потенциалах (например: магний в кислых растворах хлоридов). Смешанный анодно-катодный контроль $\Delta E_k \cong \Delta E_a$, представленный на рис.6, характерен для хорошо проводящих $R \cong 0$, перемешиваемых, нейтральных электролитов в случае анодной пассивности металла.

1.2 Ингибиторы кислотной коррозии

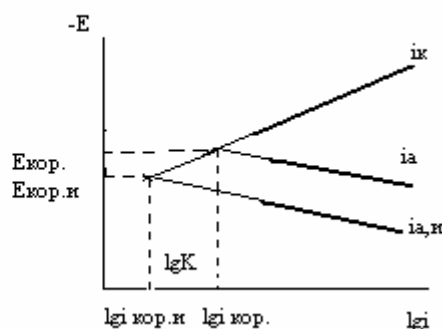
Ингибиторами называются соединения органического или неорганического типа, введение небольших количеств которых в агрессивную среду снижает скорость коррозии. Ингибиторы могут воздействовать как на электролит, снижая концентрацию деполяризатора в

его объеме (ингибиторы первого типа), так и на границу металл-электролит (ингибиторы второго типа). Ингибиторы второго типа адсорбируются на поверхности металла и тормозят частные электродные реакции электрохимической коррозии.

Различают **катодные, анодные и смешанные** ингибиторы (рис.7-9).



Катодные ингибиторы коррозии



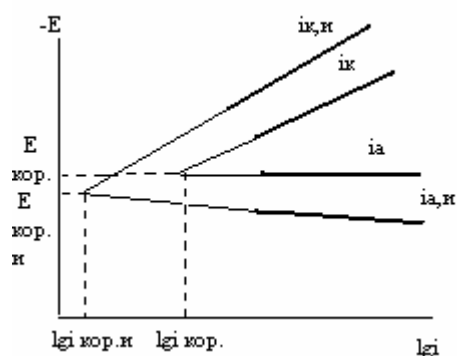
Анодные ингибиторы коррозии

Рис.7

Рис.8

Ингибиторы катодного типа тормозят только катодную реакцию восстановления окислителя i_k (рис.7). При этом ток коррозии в присутствии такого ингибитора уменьшается ($i_{кор.и} < i_{кор.}$), а потенциал коррозии $E_{кор.и}$ смещается в отрицательную сторону по отношению к потенциалу коррозии в растворе фона $E_{кор.}$ (рис.7). Ингибиторы анодного типа тормозят, соответственно, только анодную реакцию окисления металла i_a . При этом ток коррозии так же уменьшается а потенциал коррозии в присутствии анодного ингибитора $E_{кор.и}$ становится более положительным (рис.8). Ход поляризационных кривых в присутствии ингибитора смешанного типа представлен на рис.9. Ингибиторы смешанного типа тормозят обе частные электродные реакции. Причем, их воздействие на катодную и анодную реакцию может быть разным. В случае одинакового действия ингибитора на оба процесса, потенциал коррозии может и не меняться, хотя скорость

само растворения уменьшается ($i_{кор.и} < i_{кор.}$). На рис.9 представлен



смешанный ингибитор, тормозящий в большей степени анодную реакцию ионизации металла i_a . Именно по этой причине потенциал коррозии в присутствии такого ингибитора $E_{кор.и}$ более положителен, чем потенциал в растворе фона $E_{кор.}$

Ингибиторы катодно-анодного типа

Если же смешанный ингибитор из двух сопряженных реакций больше воздействует на катодную, то в его присутствии $E_{кор.и}$, обычно, смещается в отрицательную область потенциалов.

Рис.9

Об эффективности действия ингибитора судят по величине коэффициента торможения коррозии K и степени защиты Z (14,15).

$$K = \frac{j}{j_u} \quad (14)$$

$$Z = \frac{j - j_u}{j} \cdot 100\% \quad (15)$$

где j и j_u – скорость коррозии металла, соответственно в растворе без ингибитора и в его присутствии. Причем, K можно найти как из гравиметрических, так и из поляризационных измерений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Цель работы

2.1.1 Провести гравиметрические измерения и определить скорость коррозии металла в растворе фона и при различной концентрации ингибитора.

2.1.2 Рассчитать коэффициенты торможения и степень защиты ингибитора в зависимости от его концентрации.

2.1.3 Получить катодные и анодные поляризационные кривые металла в растворе фона и в присутствии ингибитора выбранной концентрации.

2.1.4 Рассчитать тафелевы константы поляризационных кривых, потенциал и ток саморастворения металла. Сравнить результаты гравиметрических и поляризационных измерений.

2.1.5 Рассчитать коэффициенты торможения сопряженных процессов при катодном и анодном потенциалах.

2.2 М е т о д и к а в ы п о л н е н и я р а б о т ы

2.2.1 М е т о д и к а г р а в и м е т р и ч е с к и х и з м е н и й

2.2.1.1 Измерения проводят весовым методом на образцах из листового металлического материала. Перед испытанием образцы обезжиривают и взвешивают на аналитических весах с точностью до $0,0001 \text{ г} - m_1$.

2.2.1.2 Опыты проводят в растворе фоне и в присутствии ингибитора. Ингибитор взвешивают на аналитических весах, вносят в раствор кислоты и растворяют при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке.

2.2.1.3 Растворы кислоты с разной концентрацией ингибитора готовят методом последовательного разбавления, исходя из раствора с его максимальной концентрацией. Проводят не менее трех параллельных измерений при каждой концентрации ингибитора.

2.2.1.4 Образцы металла погружают в пробирки, выдерживают заданное время, выгружают, промывают водопроводной и дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой и повторно взвешивают на тех же весах - m_2 .

Природа кислоты и ингибитора, их концентрация, природа металла, время испытаний - по заданию преподавателя.

2.2.1.5 Рассчитывают скорость коррозии j по формуле (16) ($\Delta m = m_1 - m_2$ в граммах, τ -время опыта в часах, S – площадь поверхности электрода в m^2), коэффициент торможения K и степень защиты Z . Данные заносят в таблицу 1.

$$j = \frac{\Delta m_e}{\tau_{\text{час}} \cdot S_{m^2}} \quad (16)$$

Таблица 1

Зависимость j , K и Z от природы и концентрации ингибитора

№обр	Масса образца,г		$\Delta m = m_1 - m_2$	$\Delta m_{\text{ср.}} \text{ г}$	$j, \text{ г/м}^2\text{час}$	K	$Z, \%$
	m_1	m_2					

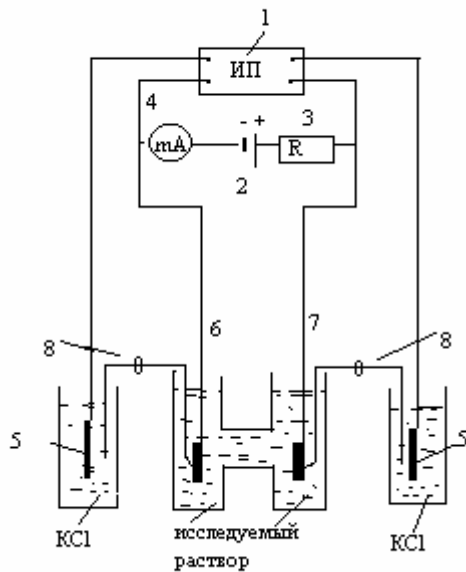
2.2.2 М е т о д и к а п о л я р и з а ц и о н н ы х и з м е р е н и й

2.2.2.1 Катодные и анодные поляризационные кривые снимают одновременно на установке, схема которой представлена на рис.10.

В ячейку с исследуемым раствором помещают два электрода, один из которых является катодом, другой – анодом. Электроды вырезают из фольги или листового материала размером 5x10 мм (рис.11).

При расчете площади поверхности электрода следует учитывать обе стороны пластинки. Подготовленный электрод припаивают к токоотводу (медной или никелевой проволоке). Нерабочую часть поверхности электрода изолируют от раствора лаком. Перед опытом электрод зачищают тонкой наждачной бумагой или стеклянным порошком, обезжиривают спиртом и промывают дистиллированной водой.

Схема установки



1 – измерительный прибор (вольтметр, Электрод для проведения
потенциометр); 2 – источник электрохимических измерений.
постоянного тока; 3 – магазин
сопротивлений; 4 – миллиамперметр; 5 –
электроды сравнения; 6 – катод; 7 – анод;
8 – электролитический ключ.

Рис.11

Рис.10

Каждый из электродов выполняет двоякую функцию: является поляризующим и вспомогательным электродом. Вследствие этого создается возможность одновременно снимать обе кривые. Потенциал исследуемых электродов измеряют относительно электродов сравнения (5) с помощью измерительного прибора (1) – потенциометра или вольтметра. Части электролитических ключей (8), обращенных к ячейке, заполняют исследуемым раствором, к электроду сравнения – насыщенным раствором КСl.

2.2.2.2 После выдержки электродов 5-10 мин. измеряют значения стационарного (коррозионного) потенциала $E_{кор.}$, замыкая переключатель измерительной цепи сначала на один, а потом на другой электрод. Значения $E_{кор.}$ на обоих электродах должны быть близки (разница не более 3-5 мВ).

2.2.2.3 На ячейку ступенчато подается ток от выпрямителя (2), который регулируется сопротивлением (3) и регистрируется миллиамперметром (4). Электроды при каждом токе выдерживают ≈ 2 мин., после чего измеряют потенциалы катода E_k и анода E_a . Каждая кривая снимается до получения воспроизводимых результатов на новых электродах в чистой кислоте и в присутствии ингибитора, концентрация которого согласуется с преподавателем.

2.2.2.4 Полученные значения потенциалов пересчитывают на водородную шкалу по формуле (17)

$$E_{иэ/свэ} = E_{эс/свэ} \pm E_{иэ/эс} \quad (17),$$

где $E_{иэ/свэ}$ – потенциал исследуемого электрода по шкале стандартного водородного электрода СВЭ;

$E_{эс/свэ}$ – потенциал электрода сравнения по шкале СВЭ;

$E_{иэ/эс}$ - потенциал исследуемого электрода относительно электрода сравнения ЭС.

Знак “+” в формуле (17) ставится, если исследуемый электрод более положительный, чем электрод сравнения; знак “-“ - наоборот.

2.2.2.5 Результаты заносят в табл.2

Таблица 2

Зависимость потенциалов катода и анода от плотности поляризующего тока

Среда	$i, \text{mA/cm}^2$	Потенциал, В							
		$E_{к,1/эс}$	$E_{а,1/эс}$	$E_{к,2/эс}$	$E_{а,2/эс}$	$E_{к,ср./эс}$	$E_{а,ср./эс}$	$E_{к/свэ}$	$E_{а/свэ}$

2.2.2.6 По полученным результатам строят поляризационные кривые в полулогарифмических координатах $E - \lg i$, нанося обе пары поляризационных кривых на один график. Рассчитывают константы b_k и b_a , как наклоны тафельных участков поляризационных кривых, определяют стационарный потенциал коррозии металла $E_{кор.}$, ток коррозии $i_{кор.}$ и коэффициент торможения по данным поляризационных измерений $K = i_{кор.}/i_{кор.и}$.

2.2.2.7 Задаваясь определенным смещением потенциала ΔE в сторону более положительных и более отрицательных значений от стационарного, определяют скорости парциальных анодного i_a и катодного i_k процессов для чистой и ингибированной кислоты. На основе полученных значений i_k , i_a , $i_{к,и}$, $i_{а,и}$ определяют коэффициенты торможения сопряженных процессов

$$K_k = \frac{i_k}{i_{к,и}} \quad (18)$$

$$K_a = \frac{i_a}{i_{а,и}} \quad (19)$$

Результаты заносят в таблицу 3.

По результатам проведенного эксперимента делают вывод о типе ингибитора и его эффективности. Сравнивают коэффициент торможения

коррозии K , определенный гравиметрическим (табл.1) и электрохимическим (табл.3) методами.

Таблица 3

Зависимость параметров коррозии от природы ингибитора

среда	b_k	b_a	$E_{кор.В}$	$i_{кор.}$ мА/см ²	$i_k,$ мА/см ² при ΔE_k	$i_a,$ мА/см ² при ΔE_a	K_k	K_a	K

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

3.1 Сопряженные электрохимические реакции. Условия стационарности коррозионной системы.

3.2 Коррозионная диаграмма металлического электрода.

3.3 Коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией.

3.4 Контроль коррозионного процесса. Диаграммы Эванса.

3.5 Ингибиторы коррозии. Катодные, анодные, смешанные.

3.6 Расчет скорости коррозии, коэффициента торможения, степени защиты.

3.7 Ход работы. Схема установки для снятия поляризационных кривых.

4. ЛИТЕРАТУРА

Обязательная литература

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Раздел "Электрохимическая коррозия металлов". М.: 1984.

2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. Раздел “Саморастворение металлов”. М.: 1983.

3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Глава 10 “Кинетика сложных электрохимических реакций”, раздел “Коррозия металлов и методы защиты”. М.:2001

4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Раздел «Теория коррозионных процессов», гл.1.”Теория электрохимической коррозии металлов”. М.: 1986.

Д о п о л н и т е л ь н а я л и т е р а т у р а

1. Решетников С.М. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: 1986.

2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев. 1981.