

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Учебно-методическое пособие  
(для студентов IV курса химического факультета)

УДК 541.138.2  
К68

*Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом ОмГУ*

*Рецензент доцент, кандидат химических наук Э.М. Анфингер (ОмГПУ)*

**К68 Коррозия и защита металлов:** Учебно-методическое пособие (для студентов IV курса химического факультета) / Сост. доц. В.А. Мухин. – Омск: Омск. гос. унт., 2004. – 112 с.

ISBN 5-7779-0457-2

Излагаются основные теоретические сведения о коррозии металлов, термодинамике и кинетике коррозионных процессов, их видах и механизмах, экологический аспект. Рассмотрены современные методы борьбы с коррозией и способы защиты металлов. Предложено 8 лабораторных работ, приводятся контрольные вопросы, задания и тесты. Пособие составлено в соответствии с утвержденным учебным планом, разработанным на основании государственного образовательного стандарта.

Предназначено для проведения аудиторных и лабораторных занятий со студентами IV курса химического факультета университета специальности 011000 «Химия» специализации 01.10.19 «Электрохимия».

**УДК 541.138.2**

Издание  
ОмГУ

Омск  
2004

ISBN 5-7779-0457-2

© Омский госуниверситет, 2004

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ</b>	
1.1. Термодинамический аспект .....	6
1.2. Виды коррозионных разрушений .....	8
1.3. Способы выражения скорости коррозии .....	11
1.4. Классификация процессов коррозии .....	12
1.5. Химическая коррозия .....	13
1.6. Механизм растворения чистых металлов .....	16
1.7. Электрохимическая коррозия .....	20
1.8. Коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией .....	23
1.9. Поляризация коррозионных гальванических элементов .....	26
1.10. Важнейшие примеры электрохимической коррозии .....	29
1.11. Экологический аспект .....	35
<b>2. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ</b>	
2.1. Легирование .....	37
2.2. Защитные пленки .....	38
2.3. Грунтовки и фосфатирование .....	39
2.4. Силикатные покрытия .....	40
2.5. Металлические покрытия .....	41
2.6. Электрохимические методы защиты .....	43
2.7. Ингибиторы .....	45
2.8. Неметаллические защитные покрытия .....	46
<b>3. КОНТРОЛЬНЫЕ ТЕСТЫ</b> .....	48
<b>4. КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕСТЫ</b> .....	59
<b>5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ</b>	
Лабораторная работа № 1. КИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ .....	61
Лабораторная работа № 2. КОРРОЗИОННЫЕ ДИАГРАММЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ .....	63
Лабораторная работа № 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ .....	67
Лабораторная работа № 4. КОРРОЗИОННЫЕ ПАРЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ АЭРАЦИИ .....	71

Лабораторная работа № 5. ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СТАЛИ В КИСЛОТАХ .....	78
Лабораторная работа № 6. АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ .....	86
Лабораторная работа № 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ .....	89
Лабораторная работа № 8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЦИНКОВАНИЕ .....	96
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b> .....	103
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	
Приложение 1 .....	106
Приложение 2 .....	107
Приложение 3 .....	108
Приложение 4 .....	109
Приложение 5 .....	110

## ВВЕДЕНИЕ

Металлы составляют одну из основ цивилизации на нашей планете. Начало практического использования железа относят к IX веку до нашей эры, когда человечество перешло из бронзового века в век железный. Широкое внедрение металлов в промышленное строительство и транспорт произошло на рубеже XVIII–XIX веков. В это время появился первый чугунный мост, спущено на воду первое судно с корпусом из стали, построены первые железные дороги. В XXI веке высокие темпы развития промышленности, интенсификация производственных процессов, повышение основных технологических параметров (высокие температуры, давления, радиация и др.) предъявляют особые требования к надежной эксплуатации технологического оборудования и строительных конструкций. Основное внимание в комплексе мероприятий по бесперебойной эксплуатации оборудования уделяется защите его от коррозии и применению в связи с этим высокопрочных и химически стойких материалов.

Необходимость осуществления мероприятий по защите от коррозии диктуется тем обстоятельством, что потери от коррозии приносят чрезвычайно большой ущерб. По имеющимся данным, около 10% ежегодной добычи металла расходуется на покрытие безвозвратных коррозионных потерь и последующего распыления. Основным ущербом от коррозии связан не только с потерей больших масс металла, но и с выходом из строя самих металлических изделий, так как вследствие коррозии они теряют необходимую прочность, пластичность, герметичность, тепло- и электропроводность и другие рабочие свойства. К потерям должны быть отнесены также огромные затраты на всякого рода защитные антикоррозионные мероприятия, ухудшение качества выпускаемой продукции, экологический ущерб и так далее. Таким образом, защита от коррозии является одной из важнейших проблем, решение которой имеет большое значение для народного хозяйства.

## 1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

### 1.1. Термодинамический аспект

*Коррозией* называется процесс самопроизвольной потери практически важных (рабочих) свойств металлов при физико-химическом взаимодействии их с окружающей средой. Она является непреднамеренным и нежелательным процессом. Так, растворение стенок железной цистерны при перевозке в ней разбавленной серной кислоты считается коррозионным разрушением, а растворение железа в серной кислоте с целью получения чистого реактивного сульфата железа не принято рассматривать как его коррозию, хотя химическая основа обоих процессов одинакова. В чем же первопричина коррозии?

Это легко понять, если учесть, что корродируют обычно те металлы (черные и цветные), которые встречаются в природе не в самородном состоянии, а в виде оксидов, сульфидов и других соединений. Выделение металлов из природных соединений (в доменном процессе, при гидро- и электрометаллургическом получении) требует значительной затраты энергии, которая накапливается в них в виде свободной энергии Гиббса ( $G$ ).

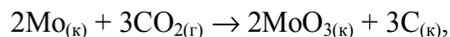
Поэтому возврат чистых металлов в окисленное состояние протекает с освобождением энергии и совершается самопроизвольно:



Следовательно, металлическое состояние для большинства металлов термодинамически неустойчиво. Исключение составляют только золото, серебро, платина, ртуть, которые встречаются в природе в свободном виде. Сущность коррозионных процессов сводится к переходу металлов в термодинамически более стабильные продукты: оксиды, гидроксиды, соли и т.д. Известно, что термодинамическая стабильность химических соединений определя-

ется знаком и величиной изменения энергии Гиббса (G) при образовании их из простых веществ. Пусть  $G_1$  относится к исходным веществам, а  $G_2$  – к продуктам реакции. Тогда  $G_2 - G_1 = \Delta G$ . Если  $G_1 > G_2$  и  $\Delta G < 0$ , то соответствующее соединение стабильно.

Термодинамические расчеты показывают, что оксиды золота, серебра, платины термодинамически не стабильны в стандартных условиях. По этой причине данные металлы не корродируют, если только условия их использования не слишком отличаются от природных. О степени термодинамической нестабильности различных металлов можно заключить на основе расчета изменения энергии Гиббса конкретного коррозионного процесса. Чтобы определить, возможна ли коррозия молибдена под действием углекислого газа при стандартных условиях, основываясь на уравнении

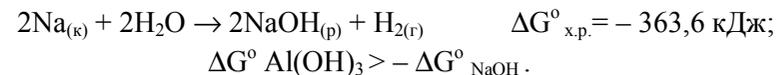
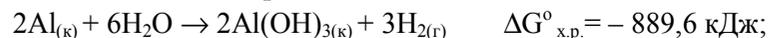


находим по справочнику  $\Delta G^0(\text{MoO}_3) = -668,1$  кДж/моль и  $\Delta G^0(\text{CO}_2) = -394,6$  кДж/моль. Вычислив изменение энергии Гиббса при стандартных условиях по уравнению

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = \sum G^0_{\text{прод. реакции}} - \sum G^0_{\text{исход. веществ}} = \\ = [2 \cdot (-668,1)] - [3 \cdot (-394,6)] = -152,4 \text{ кДж},$$

получаем, что  $\Delta G^0_{\text{х.р.}} < 0$ , следовательно, молибден термодинамически не стабилен в данной системе и окисляется оксидом углерода (IV).

Устанавливая принципиальную возможность коррозионного разрушения, термодинамика ничего не говорит о его скорости. Между тем, с практической точки зрения, именно скорость коррозионного процесса играет решающую роль. Так, использование металла в качестве конструкционного материала в данной среде возможно только в том случае, если процесс окисления достаточно заторможен. Скорость окисления не связана непосредственно с величиной  $-\Delta G^0$ , а зависит от кинетических факторов. Так, например, окисление алюминия и натрия водой характеризуется следующими значениями энергии Гиббса:



Тем не менее алюминий можно использовать для изделий, которые будут применяться в воде, ибо его окисление протекает с большим торможением благодаря наличию естественной плотной оксидной пленки на его поверхности. Натрий же бурно окисляется в воде и непригоден как конструкционный материал.

В водных средах при определении возможности коррозии необходимо учитывать реальные электродные потенциалы и перенапряжение выделения водорода в кислых средах.

Так, при коррозии алюминия ( $\text{pH} < 7$ ) анодный процесс  $\text{Al} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  характеризуется электродным потенциалом  $\varphi_{\text{Al}} = -0,497$  В, а катодный процесс  $3\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow 3/2\text{H}_2$  – потенциалом  $\varphi_{\text{H}_2} = +0,186$  В.

Перенапряжение выделения водорода составляет в этих условиях  $-0,580$  В. С учетом перенапряжения реальный потенциал катодного процесса составит  $(+0,186 - 0,580) = -0,394$  В.

Поскольку реальный потенциал анодного процесса более отрицателен, чем катодного, коррозия алюминия в данных условиях возможна.

## 1.2. Виды коррозионных разрушений

Коррозия, в зависимости от природы металла, агрессивной среды и других условий приводит к различным видам разрушений. На рис. 1 представлены разрезы через прокорродировавший образец металла, показывающие возможные изменения рельефа поверхности в результате коррозии.

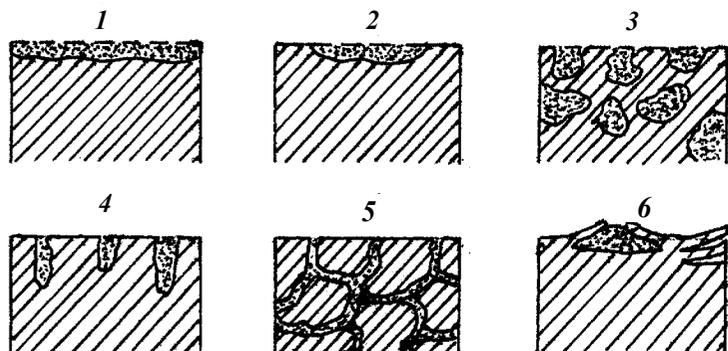


Рис. 1. Виды коррозионных разрушений:  
 1 – равномерная; 2 – неравномерная; 3 – избирательная;  
 4 – коррозия точками (питтинг); 5 – межкристаллитная;  
 6 – поверхностная

По характеру распределения повреждений различают коррозию *равномерную*, когда ею поражена в приблизительно одинаковой степени вся поверхность металла, и *неравномерную* (локальную).

Чаще всего коррозия равномерно распространяется по всей поверхности металлического изделия. В большинстве случаев разрушение металлов на открытом воздухе представляет собой именно такой вид коррозии. Неравномерная (локальная) коррозия значительно более опасна, чем равномерная. Особую опасность представляет коррозия в виде язв, когда на отдельных участках металл корродирует довольно глубоко, а вся остальная его поверхность остается непокрытой продуктами коррозии.

Опасным видом коррозии является *точечная коррозия*. Точечная, или так называемая питтинговая, коррозия мало заметна на глаз и проникает глубоко в металл. Металл как будто бы проткнут тонкой иглой. Такого вида коррозия встречается часто на поверхности железных крыш. Очень опасным видом коррозии является коррозия *межкристаллитная*, которая характеризуется разруше-

нием металла по границам кристаллитов. При межкристаллитной коррозии металл внешне остается без изменений, но достаточно ударить по нему, как он разлетается на мелкие куски. Межкристаллитной коррозии подвержены нержавеющие стали, чугун, а также латунь, бронза и другие медные сплавы.

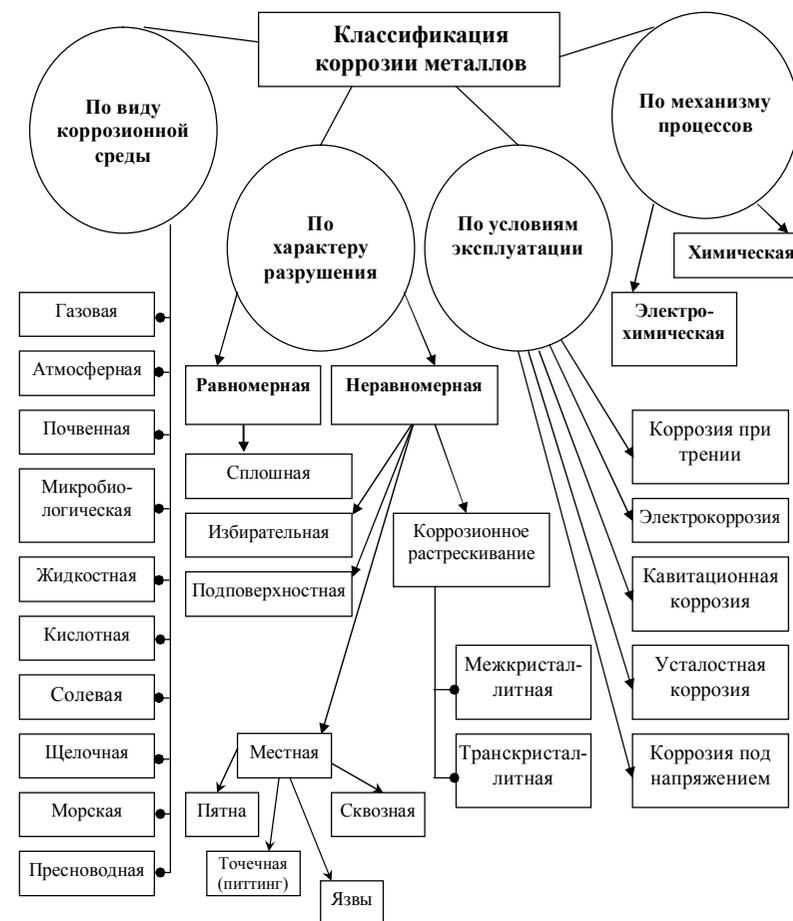


Рис. 2

У некоторых сплавов металлов наблюдается избирательная (селективная) коррозия, при которой разрушению подвергаются кристаллы только одного компонента сплава. К избирательной коррозии относится обесцинкование латуни – сплава из меди и цинка.

Приведенная классификация, конечно, условна и неполна. Возможны многочисленные формы разрушения, лежащие между важнейшими видами, показанными на рис. 1. Приведенная на рис. 2 схема дает представление о разнообразии видов коррозии.

Кроме того, в местах ограниченного доступа кислорода нередко возникает щелевая коррозия, например, во фланцевых соединениях труб, где есть застойные зоны.

### 1.3. Способы выражения скорости коррозии

Для оценки коррозионной устойчивости металлов используют чаще всего три показателя скорости коррозии.

Массовый показатель соответствует количеству металла, растворившемуся с единицы поверхности металла в течение определенного времени и выражается в г/м<sup>2</sup>·ч или мг/дм<sup>2</sup>·с. Вычислить массовый показатель коррозии ( $\rho$ ) можно по следующей формуле:

$$\rho = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где  $\Delta m$  – убыль массы корродирующего металла (г);  $S$  – площадь поверхности корродирующего металла (м<sup>2</sup>);  $\tau$  – время (ч).

Глубинный показатель характеризует проникновение коррозионного разрушения. Распространенная единица глубинного показателя коррозии – мм/год. Вычислить глубинный показатель коррозии ( $\Pi$ ) можно по формуле

$$\Pi = \frac{8,76 \cdot \rho}{d},$$

где  $d$  – плотность металла (г/см<sup>3</sup>).

Электрохимическая единица для выражения скорости коррозии представляет суммарную силу тока всех коррозионных пар,

функционирующих на поверхности металла. Она выражается в единицах плотности тока, например, в А/см<sup>2</sup>. Вычислить токовый показатель коррозии можно по формуле

$$I = 2,68 \cdot 10^{-3} \cdot \rho \cdot \frac{n}{A},$$

где  $n$  – число электронов, теряемых атомом металла;  $A$  – атомная масса металла (г/моль).

Для практических целей применяли условную десятибалльную шкалу коррозионной стойкости (см. приложение 1). В настоящее время определение показателей коррозии и коррозионной стойкости производится в соответствии с ГОСТ 9.908-85. Основой большинства таких показателей является время достижения заданной (допустимой) степени коррозионного поражения металла в определенных условиях.

### 1.4. Классификация процессов коррозии

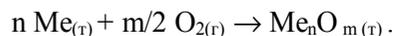
Общепринято разделять все коррозионные процессы по механизму их протекания на *химические* и *электрохимические*. К *химической коррозии* относятся процессы, протекающие при непосредственном химическом взаимодействии между металлом и агрессивной средой и не сопровождающиеся возникновением электрического тока между отдельными участками поверхности металла. Этот вид коррозии является химической гетерогенной реакцией жидкой или газообразной среды с поверхностью металла. Разрушение металлов под действием агрессивных газов при температурах, исключающих конденсацию влаги на поверхности металла, а также их растворение в жидкостях, не проводящих электрического тока (спирты, минеральные масла и различные органические соединения), относится к процессам химической коррозии. Так, например, металлы могут разрушаться в полностью обезвоженной нефти и продуктах ее переработки, если в среде находятся соединения, химически взаимодействующие с данным металлом: сероводород, серосодержащие продукты и т.д.

К электрохимической коррозии, являющейся гетерогенной электрохимической реакцией, относятся коррозионные процессы, протекающие в газовой атмосфере, когда на поверхности металла возможна конденсация влаги (атмосферная коррозия), в почвах (почвенная коррозия) и в любых растворах электролитов (жидкостная коррозия). При электрохимической коррозии процесс растворения металла сопровождается возникновением внутри системы электрического тока. При этом электрический ток возникает вследствие протекания процесса коррозии, а не за счет его подвода от внешнего источника. Электрохимическая коррозия встречается чаще всего и наиболее опасна для металлов.

### 1.5. Химическая коррозия

Наибольшее значение в практических условиях имеет химическая коррозия при высоких температурах, т.е. *газовая коррозия* металлов. Газовой коррозии подвержены детали и узлы машин, работающих при высоких температурах в условиях воздействия агрессивных газов, двигатели поршневого и турбинного типа, ракетные двигатели и др. Многие технологические процессы обработки металлов также связаны с их высокотемпературным окислением (например, горячая прокатка, ковка, закалка, отжиг).

Наиболее часто газовая коррозия происходит под действием кислорода. Химическое сродство большинства металлов к кислороду при высоких температурах практически не ограничено, поэтому на поверхности металлов образуется слой оксидов. Уравнение реакции окисления металлов кислородом в общем виде следующее:



Данная реакция будет протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы. Энергию Гиббса можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{mRT}{2} \ln P_{\text{O}_2},$$

где  $\Delta G^\circ$  – стандартная энергия Гиббса;  $P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода.

Расчеты показывают, что большинство металлов в атмосфере кислорода могут подвергаться химической коррозии. Однако термодинамика указывает лишь на возможность протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

Скорость химической коррозии зависит от многих факторов, и в первую очередь от характера продуктов коррозии. Чтобы оксидная пленка имела защитные свойства, она должна быть сплошной, хорошо сцепляющейся с основным металлом. Если пленка пориста, рыхла и характеризуется плохим сцеплением с металлом, то она не будет иметь защитных свойств.

Возможность образования сплошной пленки определяется соотношением объема образовавшегося оксида к объему израсходованного на образование этого оксида металла. Для реакции окисления металла кислородом



объем полученного оксида:

$$V_{\text{Ок}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m}}{d_{\text{Me}_n\text{O}_m}},$$

где  $M$  – мольная масса оксида  $\text{Me}_n\text{O}_m$ ;  $d$  – плотность оксида  $\text{Me}_n\text{O}_m$ ; объем израсходованного металла:

$$V_{\text{Me}} = \frac{nM_{\text{Me}}}{d_{\text{Me}}},$$

где  $M_{\text{Me}}$  – мольная масса металла;  $d_{\text{Me}}$  – плотность металла.

Коэффициент сплошности ( $K$ ) выразится:

$$K = \frac{V_{\text{Ок}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m} \cdot d_{\text{Me}}}{n \cdot M_{\text{Me}} \cdot d_{\text{Me}_n\text{O}_m}},$$

где  $n$  – число электронов, отдаваемых атомом металла.

Металлы, имеющие соотношение  $\frac{V_{\text{Ок}}}{V_{\text{Ме}}} < 1$ , образуют рыхлые

пленки со слабыми защитными свойствами. Для таких металлов коррозия протекает фактически с постоянной скоростью. Так, например, корродируют в атмосфере кислорода щелочные и щелочноземельные металлы.

Сплошные и устойчивые оксидные пленки образуются при соотношении  $\frac{V_{\text{Ок}}}{V_{\text{Ме}}} > 1$ . Это наблюдается у кадмия, алюминия, цин-

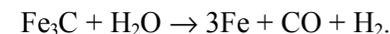
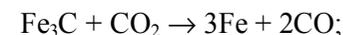
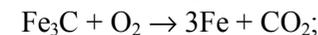
ка, никеля, кобальта, марганца, хрома, титана, железа и др. Скорость коррозии данных металлов со временем будет уменьшаться. Однако в ряде случаев могут быть отклонения от этой закономерности. Например, титан при низких температурах пассивируется очень стабильно. При температурах 650–850 °С он пассивируется оксидными пленками частично, а при более высоких температурах пленка оксидов вообще перестает быть защитной.

Разрушение пленки возможно по ряду причин. Например, появление внутренних напряжений, сжимающих пленку и нарушающих ее сплошность. Могут быть и другие причины: недостаточная пластичность пленки, изменение кристаллической структуры оксидных слоев, летучесть оксидов.

Так, некоторые d-металлы (Mo, W, Nb, Ta, Re) практически не пассивируются при высоких температурах, хотя имеют  $\frac{V_{\text{Ок}}}{V_{\text{Ме}}} > 1$ .

Это связано с летучестью их высших оксидов. Температура кипения оксидов ниже температуры плавления соответствующих металлов, и поэтому оксиды при высоких температурах испаряются, обнажая поверхность металла для дальнейшего окисления. Следовательно, важны не только защитные свойства пленки, но и ее механические и физические свойства – прочность, упругость, пластичность, летучесть.

При высоких температурах одновременно с окислением происходит обезуглероживание углеродистых сталей. При обезуглероживании происходят следующие реакции:



Последний случай наиболее опасный, так как водород, растворяясь в стали, вызывает повышенную хрупкость металла (водородная хрупкость).

Сильными агрессивными свойствами при повышенных температурах обладают, помимо кислорода, и другие газы. Наиболее активными являются хлор, фтор, сероводород, оксид серы (IV). Их окислительная активность по отношению к различным металлам, а следовательно, и скорость коррозии последних не одинакова.

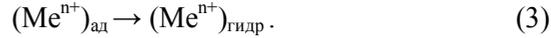
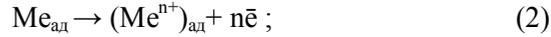
### 1.6. Механизм растворения чистых металлов

Реакцию растворения металла в растворе электролита в самом общем виде можно записать следующим образом:



При этом фактическое конечное состояние катиона в растворе может быть самым различным. Это могут быть гидратированные катионы  $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_x$  или  $(\text{Me}^{n+})_{\text{гидр}}$ , в состав которых входит  $x$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в виде гидратной оболочки. Катионы могут находиться в гидролизованном состоянии, например, в виде частиц  $(\text{MeOH})^{(n-1)}(\text{H}_2\text{O})$ . Возможно возникновение связей между катионом и анионами, присутствующими в растворе. Стадия переноса заряда заключается в переходе атомов металла, адсорбированных на самой металлической поверхности ( $\text{Me}_{\text{ад}}$ ) и обладающих большей подвижностью по сравнению с атомами кристаллической решетки, в катионы  $(\text{Me}^{n+})_{\text{ад}}$  в непосредственной близости от поверхности, поэтому электродную реакцию в общем виде можно представить в виде последовательных стадий:





Реакция (1) представляет собой предшествующую стадию разрушения кристаллической решетки, (2) – стадию переноса заряда через двойной электрический слой, (3) – последующую стадию переноса катионов из ионной обкладки двойного слоя в объем раствора. Обратная последовательность этих стадий соответствует процессу выделения металлов из растворов при электролизе. Поверхность поликристаллических твердых металлов, с которыми мы имеем дело на практике, состоит из поверхностей отдельных кристалликов и пронизана узкими переходными участками, где кристаллическая структура сильно нарушена границами зерен. Кроме того, даже технически чистые металлы содержат гомогенно растворенные или гетерогенно выделившиеся металлические или неметаллические примеси.

Местами с относительно повышенной вероятностью перехода атомов металла из решетки на поверхность могут служить выходы дислокаций, дефекты поверхности металла, образующиеся в результате механической обработки. Поэтому в целом топография распределения активных участков поверхности твердого металла, подвергающегося растворению с наибольшей скоростью, весьма сложна.

В случае, если перенапряжение растворения металла  $\eta_{\text{Me}}$  обусловлено лимитирующей стадией перехода атома металла в адсорбционный слой, для его выражения справедливо уравнение

$$\eta_{\text{Me}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\theta_{\text{Me}})_{\text{равн}}}{\theta_{\text{Me}}},$$

где  $(\theta_{\text{Me}})_{\text{равн}}$  – равновесная степень заполнения поверхности адатомами;  $\theta_{\text{Me}}$  – степень заполнения при заданной скорости реакции.

В этом случае перенапряжение называется перенапряжением кристаллизации и определяет влияние энергии связи атомов металла. Перенос заряда также может осуществляться и непосредственно из кристаллической решетки. При этом торможение процес-

са разрушения решетки относится к непосредственной стадии переноса заряда. В этом  $\text{Me}^{n+}$  случае торможение процесса разрушения решетки твердого тела может непосредственно входить в уравнение для лимитирующей стадии переноса заряда.

Вывод уравнения поляризационной кривой для лимитирующей стадии переноса заряда аналогичен соответствующему выводу для водородного электрода при рассмотрении отдельно прямой  $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$  и обратной реакции  $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$ .

Пусть  $\alpha$  – коэффициент переноса прямой реакции;  $(1-\alpha)$  – коэффициент переноса обратной реакции;  $K_1$  и  $K_2$  – константы прямой и обратной реакции. Для парциальной скорости обратной реакции

$$I_2 = K_2 \left( C_{\text{Me}^{n+}} \right)_{\text{ад}} e^{-n(1-\alpha) \frac{FE}{RT}},$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в стадии переноса заряда.

Парциальная скорость  $I_1$  прямой реакции анодного растворения соответственно пропорциональна  $K_1 \exp\{\alpha FE/RT\}$ . Если в лимитирующей стадии участвуют ад-атомы,  $I_1$  зависит от  $\theta_{\text{Me}}$ . Если же через двойной электрический слой частицы переходят не из адсорбированного слоя, а непосредственно с отдельных точек поверхности кристаллической решетки металлов, то в уравнении вместо  $\theta_{\text{Me}}$  должен входить множитель, характеризующий число и вид этих точек. Поэтому в общем случае в уравнение введен множитель  $\theta_{\text{Me}}$ , который может обозначать как степень заполнения поверхности ад-атомами, так и степень заполнения электрода местами разрушения кристаллической решетки. Тогда для парциальной плотности тока анодного растворения металла получаем уравнение

$$I_1 = K_1 \theta_{\text{Me}^{n+}} e^{\alpha \frac{FE}{RT}}.$$

Для суммарной плотности тока растворения металла получаем:

$$I_a = I_1 + I_2 = K_1 \theta_{\text{Me}^{n+}} e^{\alpha \frac{FE}{RT}} - K_2 \left( C_{\text{Me}^{n+}} \right)_{\text{ад}} e^{-n(1-\alpha) \frac{FE}{RT}}.$$

Если перенос ионов металла от электрода в глубь раствора осуществляется только диффузией, то

$$I_a = nFD_{Me^{n+}} \cdot \frac{(C_{Me^{n+}}) - (C_{Me^{n+}})_o}{\delta}.$$

При анодном растворении металла всегда соблюдается условие

$$(C_{Me^{n+}})_{ад} > (C_{Me^{n+}})_o.$$

Следовательно, анодная плотность тока может быть сколь угодно большой, если на поверхности электрода не образуется пленка с низкой электрической проводимостью. При растворении меди в хлоридных растворах на ее поверхности образуется плотная плохо проводящая пленка хлорида одновалентной меди. В этом случае резкий сдвиг потенциала в положительную сторону обусловлен увеличением омического сопротивления металла на границе электрод-раствор.

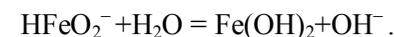
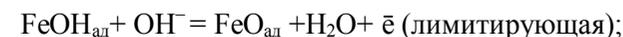
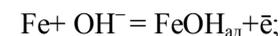
Таким образом, скорость растворения металла может возрастать (без изменения механизма реакции) до тех пор, пока в граничном слое не будет превышено произведение растворимости соли металла.

Скорость и механизм анодного процесса растворения металлов зависит от pH раствора и его анионного состава. Влияние анионов может осуществляться как через их адсорбцию, так и через образование комплексных соединений, способных адсорбироваться на поверхности электрода.

Снижение энергии поверхностных атомов металла при адсорбции анионов приводит также к изменению скорости анодного растворения. Интересным является каталитическое влияние гидроксильных ионов на растворение железа, никеля, кобальта в кислых растворах. Скорость растворения железа резко возрастает с ростом pH.

Для объяснения ускоряющего влияния гидроксид-ионов предложено нескольких кинетических схем электродной реакции. Так, согласно схеме Кабанова, Бурштейна и Фрумкина окисление

железа в щелочном растворе при избытке гидроксид-ионов протекает по схеме:



Процесс описывается кинетическим уравнением

$$I_a = K \cdot a_{OH^-}^2 \cdot e^{\frac{(1+\alpha)FE}{RT}}.$$

Для других условий предложены иные схемы процессов с различными лимитирующими стадиями.

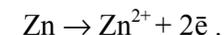
### 1.7. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия, по существу, является работой микрогальванических элементов. В реальных условиях коррозии подвергаются чаще всего технические металлы, содержащие примеси других металлов и неметаллических веществ. Предположим, например, что технический цинк, содержащий включения меди, погружен в раствор соляной кислоты.

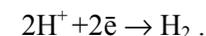
Стандартный электродный потенциал меди более электроположителен, чем стандартный потенциал цинка. В результате этого основной металл (цинк) и включение (медь) образуют гальванический элемент:



в котором цинк играет роль анода, а медь – катода. В процессе работы такого элемента будет наблюдаться саморастворение (коррозия) цинка:



Одновременно с этой реакцией в эквивалентном соотношении будет протекать сопряженная восстановительная реакция ряда ионов водорода – деполяризатора на катодных участках (медь):



Корродирующий технический цинк можно рассматривать как совокупность микрогальванических элементов, в каждом из которых медь (катод) является положительным полюсом, а анодно растворяющийся цинк – отрицательным.

Такой же процесс происходит и в тех случаях, когда в соприкосновении находятся даже микроскопически маленькие кристаллики двух различных металлов, как это часто имеет место в сплавах.

В этом случае на поверхности металла возникает множество микроскопических гальванических элементов, при работе которых растворяется один из компонентов сплава.

Таким образом, *электрохимическая коррозия металлов* – это результат деятельности множества микрогальванических элементов на их поверхности.

Общую схему электрохимического коррозионного процесса можно представить в таком виде:



где Ox – окисленная форма деполяризатора; Red – восстановленная форма деполяризатора.

Эти две самостоятельные стадии процесса коррозии – *анодная* и *катодная* – точно сбалансированы, т.е. все электроны, освобожденные при ионизации металла на анодном участке поверхности, должны быть связаны в катодном процессе.

Электронная проводимость металла и ионная проводимость раствора электролита позволяют анодным и катодным процессам одновременно протекать на различных участках поверхности металла.

Сам металл выполняет роль внешней цепи, по нему электроны перетекают с анодных участков на катодные. В электролите идет перенос ионов: анионы движутся к анодным участкам, катионы – к катодным. Деполяризатор (D) поглощает электроны (см. рис. 3).

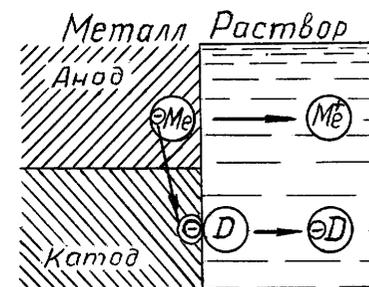


Рис. 3. Схема работы коррозионного элемента

Какими же причинами может быть вызвано разделение поверхности металла на анодные и катодные участки, приводящие к возникновению гальванических микроэлементов? Имеются следующие факторы, вызывающие возникновение электрохимической гетерогенности металлической поверхности.

1. Неоднородности металлической фазы. Ее причинами могут быть присутствие металлических и неметаллических включений. Контакты или включения с более положительным электродным потенциалом будут являться катодами. Неоднородность металлической фазы часто вызывает дефекты структуры оксидной пленки на поверхности металла (участки, не покрытые оксидной пленкой – аноды) или же неравномерное распределение продуктов коррозии (например, участки под ржавчиной – более анодные). Важную роль играют механические напряжения и деформация металла. Как правило, более напряженные участки являются анодами.

2. Неоднородность жидкой фазы, в которой протекает коррозионный процесс. Так, различие в концентрации собственных ионов металла в электролите приводит к возникновению концентрационного гальванического микроэлемента. Неравномерный доступ кислорода или же других окислителей к отдельным участкам поверхности металла (дифференциальная аэрация) также приводит к возникновению на поверхности металла коррозионных пар (так называемая аэрационная коррозия). Участки, омываемые раство-

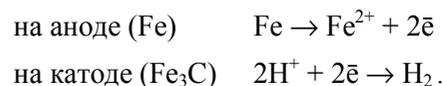
ром с меньшей концентрацией кислорода или окислителя, будут анодами.

3. Различие физических условий, например, разная температура у различных участков корродирующей поверхности. Более нагретые участки будут анодами.

Следовательно, причины возникновения электрохимической неоднородности поверхности металла могут быть самыми различными. Поэтому коррозия металла возможна и при отсутствии примесей в нем.

### 1.8. Коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией

По тому, как протекает катодный процесс, различают коррозию с водородной и кислородной деполяризацией. В первом случае на катоде происходит восстановление ионов водорода. Так, например, работает коррозионная гальванопара *железо – цементит* в кислой среде:



Приток электронов к катоду поляризует его, а ионы  $\text{H}^+$ , связывая электроны, выполняют тем самым функцию деполяризаторов.

Термодинамическая возможность коррозионного процесса с водородной деполяризацией сводится к требованию, чтобы электродный потенциал металла был более отрицателен, нежели электродный потенциал водородного электрода в данном растворе.

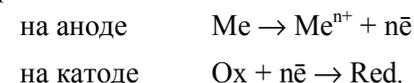
Математически условие возможности коррозии с выделением водорода можно записать в виде:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < -0,059 \text{ рН}.$$

По мере роста рН раствора электродный потенциал водородного электрода становится более отрицательным, поэтому неравенство  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < -0,059 \text{ рН}$  реализуется труднее, и термодинамическая вероятность коррозионного разрушения уменьшается. Воз-

никает вопрос, будет ли какой-либо металл обладать полной коррозионной стойкостью, если его электродный потенциал является более положительным, чем электродный потенциал водородного электрода?

Вполне понятно, что при этом возможность сопряженного протекания реакции разряда ионов водорода будет исключена. Однако водные растворы могут содержать другие окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых положительнее, чем потенциал металла, и тогда электрохимическая коррозия металла будет протекать по такой схеме:

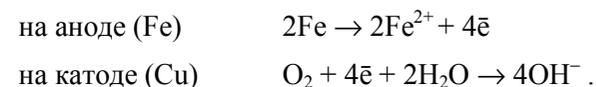


Условие самопроизвольности этих процессов сводится к неравенству

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{Ox}/\text{Red}}.$$

В водном растворе, соприкасающемся с воздухом, всегда содержится кислород. Его восстановление представляет реакцию  $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$  или  $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  – для кислых растворов, требующую менее отрицательного потенциала, чем разряд, водородных ионов.

Например, коррозионная гальванопара  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaCl}/\text{Cu}$  работает так:



Роль окислителя, химически связывающего электроны на катоде, выполняют молекулы растворенного кислорода. Хлорид натрия в электродных процессах не участвует; он показан в схеме гальванопары как вещество, способное увеличить электропроводность раствора электролита. Случаи коррозии подобного типа носят название коррозии с *кислородной деполяризацией*.

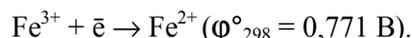
Принимая во внимание зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала кислородного электрода от рН,

можно выразить условия возможности коррозионного саморастворения металла с кислородной деполяризацией следующим образом:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < 1,23 - 0,059 \text{ рН.}$$

Таким образом, коррозия с кислородной деполяризацией является термодинамически более возможным процессом, так как потенциал восстановления кислорода более положителен, чем потенциал выделения водорода.

Возможна и смешанная деполяризация, в которой принимают участие и молекулы кислорода, и ионы  $\text{H}^+$ . В процессах деполяризации могут участвовать и другие окислители, например ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , по реакции



О термодинамической устойчивости металлов и вероятных катодных деполяризационных процессах можно судить по величине стандартных электродных потенциалов металлов. По этому признаку все металлы в ряду напряжений можно разделить на следующие четыре группы, характерные по своей термодинамической стабильности.

1. Металлы повышенной термодинамической нестабильности – от лития до железа ( $\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ ). Они могут корродировать даже в нейтральных водных средах, не содержащих кислорода и окислителей. Металлы данной группы могут окисляться ионами водорода, находящимися в воде и в нейтральных водных средах.

2. Металлы термодинамически нестабильные – от кадмия до водорода.

Эти металлы устойчивы в нейтральных средах в отсутствие кислорода, хотя в кислых средах могут корродировать и в отсутствие кислорода.

3. Металлы промежуточной термодинамической стабильности: висмут, сурьма, медь, ртуть, серебро, родий. В отсутствие кислорода и окислителей устойчивы в кислых и нейтральных средах.

4. Металлы высокой стабильности (благородные) – палладий, иридий, платина, золото. Данные металлы не корродируют ни в каких средах, кроме кислых, в присутствии сильных окислителей.

### **1.9. Поляризация коррозионных гальванических элементов**

Следует иметь в виду, что практическая коррозионная устойчивость технических металлов определяется не только термодинамической стабильностью, но в большей степени кинетикой, т.е. реально устанавливающимися скоростями коррозионного процесса. Большинство конструкционных металлов в условиях эксплуатации находится с термодинамической точки зрения в нестабильном состоянии, однако скорость их коррозии может быть столь невелика, что они могут рассматриваться как практически вполне устойчивые и находиться в эксплуатации длительное время. Поэтому знание, от чего зависит в первую очередь скорость коррозии, имеет большое практическое значение, так как способствует правильному выбору методов защиты.

Среди различных факторов, оказывающих влияние на скорость коррозии, определяющими являются *поляризационные явления*. Если бы не происходило поляризации электродов, то многие металлы корродировали бы с такой большой скоростью, что потеряли бы свое техническое значение. Поляризация снижает скорость коррозионных процессов во много раз. Происходит как поляризация анода, которая выражается в том, что его потенциал становится более положительным, так и поляризация катода, вызывающая смещение его потенциала в отрицательную сторону. Потенциалы катода и анода коррозионной пары при поляризации сближаются, а это обуславливает уменьшение электродвижущей силы коррозионного гальванического элемента.

Рассматривая поляризацию анода и катода как сопротивления, дополнительные к омическому сопротивлению среды, установив-

шийся коррозионный ток определяется следующим уравнением:

$$I_{\text{раб.элемента}} = \frac{E}{R_{\text{э}} + R_{\text{а}} + R_{\text{к}}},$$

где  $I$  – ток, величина которого прямо пропорциональна скорости коррозии;  $E$  – электродвижущая сила;  $R_{\text{э}}$  – омическое сопротивление электролита;  $R_{\text{а}}$  – поляризация анода;  $R_{\text{к}}$  – поляризация катода.

Так как электрохимическая коррозия протекает через несколько взаимосвязанных стадий, то величина коррозионного тока зависит от протекания наиболее медленной стадии, называемой *контролирующей (лимитирующей)*. Поскольку омические сопротивления микропар очень малы (из-за весьма малых расстояний между электродами), то они не оказывают существенного влияния на коррозию в растворах электролитов. Даже небольшая удельная электропроводность раствора в состоянии обеспечить деятельность микропар. Следовательно, *контролирующими стадиями могут быть или реакции катодного восстановления окислителя (катодный контроль, когда  $R_{\text{к}} > (R_{\text{а}} + R_{\text{э}})$ , или реакции анодного окисления металла (анодный контроль, когда  $R_{\text{а}} > (R_{\text{к}} + R_{\text{э}})$ ). Возможен и смешанный контроль, например анодно-катодный, или катодно-омический, или даже анодно-катодно-омический.*

Состав электролита, температура, наличие кислорода и химические свойства металла, подвергающегося коррозии, определяют характер поляризации коррозионных гальванических пар.

Так, поляризация анода может быть вызвана образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев. Это обычно наблюдается на металлах, способных пассивироваться, таких как алюминий, хром, никель, титан, вольфрам, молибден и др.

*Пассивность* – состояние повышенной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционноспособными), вызванное торможением анодного процесса растворения металла. Переход металла из активного состояния в пассивное называется *пассива-*

*цией*, а обратный процесс – *активацией*. Возникновение пассивного состояния зависит от природы металла, его сплава, характера агрессивной среды, температуры, концентрации электролита и ряда других факторов.

Перевод металла в пассивное состояние достигается не только при действии сильных окислителей ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  и др.), но и другими способами, в частности, анодной поляризацией. Окислительными свойствами обладает также растворенный в электролите кислород. Металлы, которые способны пассивироваться этим кислородом, называются *самопассивирующимися*, например, алюминий, хром. Самопассивирующиеся металлы восстанавливают свое пассивное состояние при механическом повреждении поверхностного слоя. Пассивное состояние может возникнуть и за счет кристаллизации малорастворимой соли на поверхности металла. Например, свинец в растворах серной кислоты пассивируется вследствие образования малорастворимого сульфата свинца.

При наступлении пассивности электродный потенциал резко сдвигается в положительную сторону и на электроде начинает протекать новый анодный процесс, соответствующий более высокому положительному потенциалу. Так, потенциал железа в пассивном состоянии возрастает до +1 В.

Некоторые ионы активируют металлы, нарушая их пассивное состояние (*депассивация*). К числу сильных активаторов относятся ионы хлора, брома, иода, серной кислоты. Особенно часто в коррозионных средах встречается хлорид-ион. Его активирующее действие проявляется как в кислых, так и в нейтральных или щелочных растворах. Действие активатора связано со способностью ионов адсорбироваться на поверхности металлов, меняя тем самым значения их электродных потенциалов. Кроме того, активаторы препятствует образованию защитных пленок; имея малые размеры, они способны проникать в поры оксидных пленок, разрушать их, приводя к депассивации металла.

### 1.10. Важнейшие примеры электрохимической коррозии

В зависимости от характера агрессивной среды и условий протекания электрохимическая коррозия подразделяется на несколько видов.

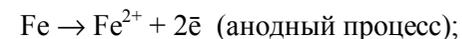
*Атмосферная коррозия.* Этот вид коррозии наиболее распространен. Примерно 60% металлических конструкций подвергается атмосферной коррозии, поскольку подавляющее большинство металлических изделий эксплуатируется в атмосферных условиях. Считается, что относительная критическая влажность воздуха равна 65 %, в более сухом воздухе коррозия практически не происходит.

На поверхности любого металла, находящегося в атмосфере, особенно при перепадах температуры, образуется тонкая пленка воды. В пленке воды растворяются газы, находящиеся в атмосфере, и таким образом создаются условия соприкосновения металла с электролитами.

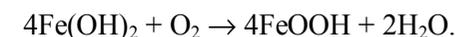
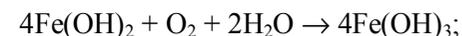
К числу факторов, влияющих на скорость атмосферной коррозии, не меньшую роль, чем степень влажности воздуха, играет состав пленки, сконденсированной на металлической поверхности. Состав пленки и степень ее агрессивности зависят от степени загрязненности воздуха и характера этих загрязнений. Наиболее коррозионно-активными являются сильно загрязненные индустриальные атмосферы, наименее активными – чистые и наиболее сухие континентальные атмосферы.

Индустриальный воздух бывает насыщен различными агрессивными газами, загрязнен твердыми частицами солей, пылью. Такие газы, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и другие, содержатся в атмосфере больших городов и промышленных центров в большом количестве. Эти вещества, растворяясь в пленках влаги и атмосферных осадках, превращаются в растворы кислот, щелочей, солей и представляет большую опасность для металлических конструкций. Так, по опубликованным данным, только один мартеновский цех одного из металлургических заводов за сутки выбрасывает в атмосферу не менее 750 кг серы в виде  $\text{SO}_2$ .

Состав и свойства продуктов коррозии металлов также влияют на скорость коррозионного процесса. Так, продукты коррозии алюминия и свинца обладают защитными свойствами, а продукты коррозии железа не обладают. Железо во влажной атмосфере корродирует по такой схеме:



Ионы  $\text{OH}^-$  образуют с ионами железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III) или оксогидроксида:



Соединение  $\text{FeOOH}$  (оксогидроксид) или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по составу приблизительно соответствует наиболее часто встречающейся ржавчине. Вообще состав продуктов ржавления не всегда одинаков и зависит от условий, в которых происходит коррозия. Упрощенно процесс ржавления железа можно представить уравнением



*Почвенная коррозия.* К этому виду коррозии относят воздействие почвенных растворов на металлы. Примером является разрушение трубопроводов и оснований металлических мачт высоковольтных электролиний, находящихся в почве. Почвенная коррозия вызывается преимущественно растворами солей, находящихся в почве. Повышенной агрессивностью отличаются кислые почвы (в особенности торфянистые и болотистые). Наименее активны песчаные и глинистые почвы, содержащие щелочные растворы.

Большое значение имеет структура почвы, ее аэрация (доступ кислорода воздуха к металлическим конструкциям), присутствие агрессивно действующих веществ и т.д. Коррозия усиливается при наличии в почве ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , а также органических кислот и фенолов.

Влажность почвы является существенным фактором почвенной коррозии металлов. В сухой почве коррозии практически не происходит. Наиболее интенсивно разрушаются металлы при влажности почвы примерно 15–25%. При более высокой влажности коррозия замедляется, т.к. затрудняется доступ кислорода к металлу.

Особым случаем электрохимической коррозии следует считать *электрокоррозию*, т.е. коррозию за счет внешнего электрического тока. К электрокоррозии относится коррозия трубопроводов (газопроводы, нефтепроводы, трубы водопроводной сети и т.п.), а также растворение подземных металлических сооружений и оболочек кабелей под действием ответвленного постоянного тока (*коррозия блуждающими токами*). Как попадает электрический ток в почву? Источниками такого тока, который получил название «блуждающего», служат рельсовые пути трамвая и электрических железных дорог, электросварочные аппараты, электролизные ванны и т.д., то есть такие установки, которые используют постоянный электрический ток.

Рассмотрим простейшую принципиальную схему коррозии подземной трубы при наличии блуждающих токов от токонесущих рельсов (рис. 4). Ток поступает от положительного полюса источника в рабочий воздушный провод и возвращается обратно к отрицательному полюсу по рельсам.

Однако в большинстве случаев в связи с тем, что рельсы соприкасаются с почвой, часть тока ответвляется и направляется по почве. Почва, несмотря на то что в ней содержатся растворы солей, оказывает значительное сопротивление электрическому току. Поэтому ток ищет себе пути наименьшего сопротивления, которыми могут быть металлические сооружения, такие как трубопроводы (см. рис. 4).

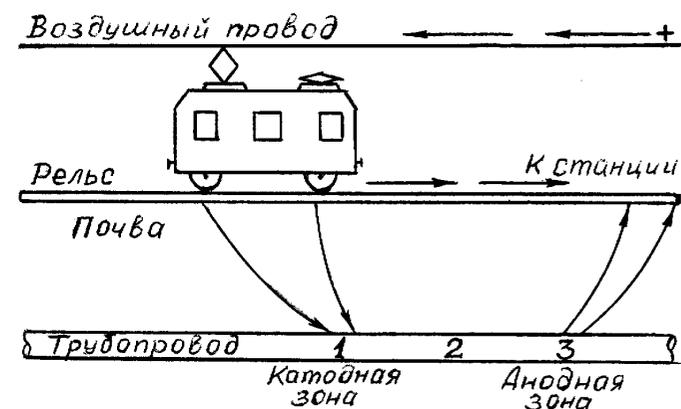


Рис. 4. Коррозия трубопровода блуждающим током

Если металлическая труба расположена вблизи токонесущих рельсов, то часть электрического тока потечет уже не по почве, а по трубе. Путь прохождения блуждающего тока можно разделить на три части.

1. *Катодная зона* – это участки входа блуждающего тока из почвы в трубопровод. Эта зона не опасна в коррозионном отношении.
2. *Зона протекания блуждающего тока по трубопроводу*. Эта зона также не опасна.
3. *Анодная зона* – участки выхода блуждающего тока из металла трубопровода в почву. Вот здесь-то и возникает коррозия трубопровода. Она проявляется в виде глубоких язв или даже разрывов в трубе. Коррозионное разрушение зависит от величины блуждающего тока, которая бывает довольно значительна.

Известны случаи протекания по трубопроводу тока силой до 300 А. Зная силу тока, можно по закону Фарадея подсчитать разрушение металла. Так, например, ток силой до 1 А в течение года разрушает около 9 кг железа, 11 кг меди и 34 кг свинца. Эти цифры показывают, к какому разрушению подземных сооружений может

привести блуждающий ток, учитывая, что радиус его действия определяется иногда несколькими десятками километров.

*Коррозия в растворах электролитов* (в растворах солей, кислот, оснований, морской воде и других природных водах).

Из всего многообразия факторов, влияющих на коррозионный процесс, весьма важным является водородный показатель раствора электролита. Уменьшение рН раствора обычно приводит к возрастанию скорости коррозии, так как потенциалы водородного и кислородного электродов становятся более положительными, и катодные процессы водородной и кислородной деполяризации облегчаются. В кислых растворах многие металлы (Fe, Zn, Mg и др.) окисляются преимущественно ионами водорода. Поэтому с увеличением концентрации ионов  $H^+$  скорость их коррозии возрастает. Однако это справедливо только для кислот, не обладающих пассивирующими свойствами. Кислоты, обладающие окислительными свойствами (кислоты-окислители:  $HNO_3$ , концентрированная  $H_2SO_4$  и др.), при определенных значениях рН пассивируют поверхность ряда металлов, таких как железо, алюминий, хром и др., и замедляют коррозионный процесс. Замедление коррозионного процесса имеет место также в некоторых кислотах при образовании на поверхности металла пленки труднорастворимого продукта коррозии. Например, свинец в не очень концентрированных растворах серной кислоты корродирует очень медленно, так как покрывается нерастворимой пленкой сульфата свинца.

Растворы с высокими значениями рН (щелочные среды) являются опасными для металлов, оксиды и гидроксиды которых амфотерны. Примерами таких металлов могут быть алюминий, свинец, олово, цинк, хром и некоторые другие. Так, скорость коррозии алюминия возрастает в кислой и щелочной среде, а для железа в щелочной среде наступает пассивация (см. рис. 5). При средних значениях рН скорость коррозии металлов часто мало зависит от величины рН. Основным фактором, лимитирующим скорость коррозионного процесса в растворах солей, является растворимость продуктов коррозии металлов. Так, скорость коррозии некоторых металлов (напри-

мер, железа) в растворах солей серной, азотной и галоидоводородных кислот протекает с образованием растворимых анодных продуктов.

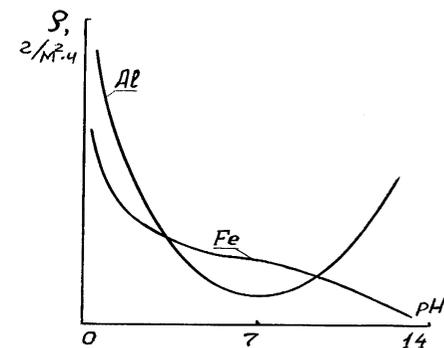


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии алюминия и железа от рН

Образование нерастворимых продуктов коррозии на анодных или катодных участках приводит к снижению скорости коррозии. Соли фосфорной, угольной кислот образуют на анодных участках железа нерастворимые пленки фосфата железа и карбоната железа. Некоторые соли, так называемые *пассиваторы*, образуют на поверхности металла защитные пленки оксидного характера. К солям-пассиваторам относятся хроматы, дихроматы, перманганаты, нитриты и некоторые другие.

В растворах могут присутствовать ионы или полярные молекулы, способные усилить коррозионные процессы. Данные частицы называются *активаторами*. К сильно действующим активаторам относятся анионы хлора, брома, циановодородной кислоты, молекулы аммиака, которые могут вступать как лиганды при комплексообразовании и растворять пассивирующие пленки.

Особое место в коррозионном разрушении металлов занимает морская вода. Состав солей и общая соленость вод мировых океанов довольно постоянны. Наиболее типичными солями морской воды являются  $NaCl$  – 77,9 % (от общего состава солей);

$MgCl_2$  – 10,9 %;  $MgSO_4$  – 4,7 %;  $CaSO_4$  – 3,6 %;  $K_2SO_4$  – 2,5 %;  $CaCO_3$  – 0,3 % и  $MgBr_2$  – 0,2 %.

В определенных количествах в морской воде содержатся почти все элементы периодической системы. Кроме того, в ней в растворенном состоянии всегда находятся газы: азот, кислород, оксид углерода (IV), оксиды азота и др. Морскую коррозию обуславливают не только соли морской воды, но и морские животные и растительные организмы. Морская коррозия наносит огромный урон народному хозяйству.

### **1.11. Экологический аспект**

Взаимосвязь коррозионной и экологической проблем определяется прежде всего тем, что при коррозии прежде всего теряется металлофонд, а при его восстановлении нерационально используются природные ресурсы и загрязняется окружающая среда.

Ресурсы многих технически важных металлов (Fe, Al, Ni) близки к истощению, а запасы Zn, Ag и Bi практически исчерпаны. Рост объемов производства ведет к увеличению количества отходов, а многие отходы вызывают усиленную коррозию металлов. Это – и печально известные кислотные дожди, возникающие за счет поглощения атмосферой оксидов серы и азота, и содержащая ртуть, уран и торий пыль из золы-уноса теплоэлектростанций. Поэтому затраты на защиту окружающей среды одновременно способствуют и снижению ущерба от коррозии.

В то же время прорывы нефтепроводов, вызванные коррозией, приводят к экологическим катастрофам. Применение антикоррозионных лакокрасочных покрытий на основе токсичных органических растворителей приводит к загрязнению атмосферы, а при нанесении защитных гальванопокрытий в сточные воды попадают ионы токсичных тяжелых металлов – кадмия, хрома, ртути и других. Однако многие отходы производства применяются в качестве вторичного сырья для защиты металлов от коррозии. Так, металлургические шлаки используют в качестве наполнителей противо-

коррозионных мастик, кубовые остатки нефтехимии входят в состав многих ингибиторов коррозии, отходы производства бутилкаучука применяют в качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов.

Таким образом, в современном мире вопросы экологии и коррозии настолько тесно взаимосвязаны, что *при разработке и применении любых противокоррозионных средств и методов необходимо учитывать не только их эффективность и экономичность, но и экологические факторы*. То же самое необходимо сказать о методах и средствах защиты природы.

## 2. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами, и прежде всего легкоплавким оловом. В трудах древнегреческого историка Геродота (V век до нашей эры) уже упоминается о применении олова для защиты железа от коррозии.

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются различные методы защиты. *Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в конкретном случае, а также экономической целесообразностью.*

### 2.1. Легирование

Имеется способ уменьшения коррозии металлов, который строго нельзя отнести к защите. Этим способом является получение сплавов, которое называется *легирование*. В настоящее время создано большое число нержавеющей сталей путем присадок к железу никеля, хрома, кобальта и др. Такие стали действительно не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия происходит, хотя и медленно. Оказалось, что при использовании легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно. Согласно правилу Таммана, резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве  $1/8$  атомной доли, то есть один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решетке твердого раствора, что и замедляет коррозию.

### 2.2. Защитные пленки

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность защитных пленок: *лака, краски, эмали, других металлов*. Лакокрасочные покрытия наиболее доступны. Лаки и краски обладают низкой газо- и паропроницаемостью, водоотталкивающими свойствами, поэтому они препятствуют доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а значит, лишь тормозит процесс коррозии. Именно поэтому важное значение имеет качество покрытия – толщина слоя, пористость, равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия). Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто она возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деструкции (при старении пленки). Поэтому обычно рекомендуют наносить не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри, которые образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия.

Для снижения смачиваемости водой лакокрасочные покрытия иногда, в свою очередь, защищают восковыми составами или вводят в состав красок кремнийорганические соединения. Лаки и краски наиболее эффективны для защиты от атмосферной коррозии. В большинстве случаев они не пригодны для защиты подземных сооружений и конструкций, так как трудно предупредить ме-

ханические повреждения защитных слоев при контакте с грунтом. Опыт показывает, что срок службы лакокрасочных покрытий в этих условиях не велик. Намного практичнее оказалось применять толстослойные покрытия из *каменноугольной смолы (битума)*.

В некоторых случаях пигменты красок выполняют также роль ингибиторов коррозии (см. 2.7). К числу таких пигментов относятся хроматы стронция, свинца и цинка ( $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ).

### **2.3. Грунтовки и фосфатирование**

Под лакокрасочный слой принято наносить *грунтовки*. Пигменты, входящие в их состав, также должны обладать ингибиторными свойствами. Проходя через слой грунтовки, вода растворяет некоторое количество пигмента и становится менее коррозионно-активной. Кроме того, грунтовка имеет хорошую адгезию к металлу. Среди пигментов, рекомендуемых для грунтов, наиболее эффективным признан свинцовый сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Вместо грунтовки иногда проводят *фосфатирование* поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью или распылителем наносят растворы ортофосфатов железа (III), марганца (II) или цинка (II), содержащие и саму ортофосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В заводских условиях фосфатирование ведут при 99–97 °С в течение 30–90 минут. В образовании фосфатного покрытия вносят вклад металл, растворяющийся в фосфатирующей смеси, и оставшиеся на его поверхности оксиды.

Для фосфатирования поверхности стальных изделий разработано несколько различных препаратов. Большинство из них состоят из смеси фосфатов марганца и железа. Возможно, наиболее распространенным препаратом является «*мажеф*» – смесь дигидрофосфатов марганца  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , железа  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и свободной фосфорной кислоты. Название препарата состоит из первых букв компонентов смеси. При фосфатировании им стальное изделие помещается в его раствор, нагретый примерно до 100 °С.

В растворе происходит разрушение поверхностного слоя железа с выделением водорода, а на поверхности образуется плотный, прочный и малорастворимый в воде защитный слой фосфатов марганца и железа серо-черного цвета. При достижении толщины слоя определенной величины дальнейшее растворение железа прекращается. Обычно процесс фосфатирования длится 40–60 минут. Для его ускорения в раствор вводят 50–70 г/л нитрата цинка. В этом случае время сокращается в 10–12 раз. Пленка фосфатов защищает поверхность изделия от атмосферных осадков, но мало эффективна при защите от растворов солей и даже слабых растворов кислот. Таким образом, *фосфатная пленка может служить лишь грунтом для последовательного нанесения органических защитных и декоративных покрытий – лаков, красок, смол*.

В производственных условиях используют также *электрохимический способ* – обработку изделий переменным током в растворе фосфата цинка при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>, напряжении 20 В и температуре 60–70 °С. Фосфатные покрытия представляют собой сетку плотно сцепленных с поверхностью фосфатов металлов. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают надежной коррозионной защиты. Преимущественно их используют как основу под окраску, обеспечивающую хорошее сцепление краски с металлом. Кроме того, фосфатный слой уменьшает коррозионные разрушения при образовании царапин или других дефектов.

### **2.4. Силикатные покрытия**

Для защиты металлов от коррозии используют *стекловидные и фарфоровые эмали*, коэффициент теплового расширения которых должен быть близок к таковому для покрываемых металлов. Эмалирование осуществляют нанесением на поверхность изделий водной суспензии или сухим напыдриванием. Вначале на очищенную поверхность наносят грунтовочный слой и обжигают его в печи. Далее наносят слой покровной эмали и обжиг повторяют.

Наиболее распространены стекловидные эмали – прозрачные или заглашенные. Их компонентами являются SiO<sub>2</sub> (основная масса), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, PbO. Кроме того, вводят вспомогательные материалы: окислители органических примесей, оксиды, способствующие сцеплению эмали с эмалируемой поверхностью, глушители, красители. Эмалирующий материал получают сплавлением исходных компонентов, измельчением в порошок и добавлением 6–10% глины. Эмаливые покрытия в основном наносят на сталь, а также на чугун, медь, латунь и алюминий.

Эмали обладают высокими защитными свойствами, которые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высокая стойкость при повышенных температурах. К основным недостаткам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий может появиться сетка трещин, которая обеспечивает доступ влаги и воздуха к металлу, вследствие чего и начинается коррозия. В последние годы получили распространение *плазменные методы* нанесения покрытий, позволяющие получать покрытия из силицидов, нитридов, карбидов, боридов, керамик и т.д., обладающие уникальными свойствами, в том числе и защитными.

### 2.5. Металлические покрытия

Широко распространенным способом защиты металлов от коррозии является покрытие их слоем других металлов. Покрываемые металлы сами корродируют с малой скоростью, так как покрываются плотной оксидной пленкой. Покрывающий слой наносят различными методами:

- *горячее покрытие* – кратковременное погружение в ванну с расплавленным металлом;
- *гальваническое покрытие* – электроосаждение из водных растворов электролитов;

- *металлизация* – напыление;
- *диффузионное покрытие* – обработка порошками при повышенной температуре в специальном барабане;
- с помощью *газофазной реакции*, например:  
 $3\text{CrCl}_2 + 2\text{Fe} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cr}$  (в расплаве с железом).

Имеются и другие методы нанесения металлических покрытий. Например, разновидностью диффузионного способа является погружение изделий в расплав хлорида кальция, в котором растворены наносимые металлы.

В производстве широко используется *химическое нанесение* металлических покрытий на изделия. Процесс химической металлизации является каталитическим или автокаталитическим, а катализатором является поверхность изделия. Используемый раствор содержит соединение наносимого металла и восстановитель. Поскольку катализатором является поверхность изделия, выделение металла и происходит именно на ней, а не в объеме раствора. В настоящее время разработаны методы химического покрытия металлических изделий никелем, кобальтом, железом, палладием, платиной, медью, золотом, серебром, родием, рутением и некоторыми сплавами на основе этих металлов. В качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия, формальдегид, гидразин. Естественно, что химическим никелированием можно наносить защитное покрытие не на любой металл.

Металлические покрытия делят на две группы:

- *коррозионностойкие*;
- *протекторные*.

Например, для покрытия сплавов на основе железа в первую группу входят никель, серебро, медь, свинец, хром. Они более электроположительны по отношению к железу, то есть в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее железа. Во вторую группу входят цинк, кадмий, алюминий. Они более электроотрицательны по отношению к железу.

В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое оловом – белой жстью. Первое в больших количествах идет на кровли домов, а второе – на изготовление консервных банок. Впервые способ хранения пищевых продуктов в жестяных банках предложил французский повар Аппер в 1810 году. И то и другое железо получают главным образом протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла.

Металлические покрытия защищают железо от коррозии при сохранении сплошности. При нарушении же покрывающего слоя коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется работой гальванического элемента железо–металл. Трещины и царапины заполняются влагой, в результате чего образуются растворы, ионные процессы в которых облегчают протекание электрохимического процесса (коррозии).

В настоящее время наиболее распространенными являются *гальванические покрытия*, широко применяемые в машиностроении и при производстве приборов. Гальванические покрытия различными металлами (анодные и катодные по механизму защитного действия), оксидные, микродуговые, электрофоретические, композиционные наносят с помощью электрического тока. При этом можно в широких пределах регулировать толщину, пористость и другие важнейшие свойства покрытий.

### 2.6. Электрохимические методы защиты

К электрохимическим (по механизму защитного действия) следует отнести катодную, анодную и протекторную защиту, широко применяемые в промышленности, энергетике, на транспорте, в системах связи. Протекторная защита основана на принесении в жертву коррозии активного металла – протектора (обычно это сплавы цинка или магния). Электроны с протектора перетекают на защищаемый металл и не дают ему растворяться. Такую защиту

применяют для крупных сооружений – топливных резервуаров, эстакад, корпусов судов. В случае катодной защиты защищаемый металл поляризуется катодно и с помощью станций катодной защиты отрицательный потенциал поддерживается постоянно. Так защищают трубопроводы, силовые и телефонные кабели. При анодной защите потенциал защищаемого объекта принудительно поддерживается в положительной области, в диапазоне пассивного состояния металла (рис. 6) с помощью специальных устройств – потенциостатов.

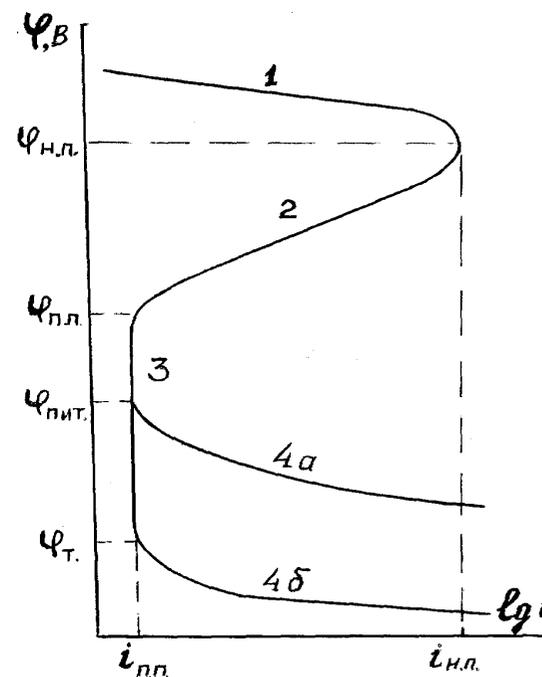


Рис. 6. Анодная потенциодинамическая кривая:  
 $\varphi_{нп}$ ,  $\varphi_{пл}$ ,  $\varphi_{пит}$ ,  $\varphi_{т}$  – потенциалы начала, полной пассивации, питтингообразования и транспассивации соответственно

## 2.7. Ингибиторы

Применение ингибиторов – один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах. *Ингибиторы* – это вещества, способные в малых количествах замедлять протекание химических процессов или останавливать их, не изменяя при этом рабочих свойств металла. Название «ингибитор» происходит от латинского *inhibere*, что означает *сдерживать, останавливать*. Ещё по данным 1980 года, число известных науке ингибиторов составило более пяти тысяч. Применение ингибиторов даёт народному хозяйству немалую экономию.

Ингибирующее воздействие на металлы, прежде всего на сталь, оказывают целый ряд неорганических и органических веществ, которые часто добавляются в среду, вызывающую коррозию. Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку, защищающую металл от коррозии.

По классификации Х. Фишера ингибиторы можно сгруппировать следующим образом.

1. *Экранирующие*, то есть покрывающие поверхность металла тонкой пленкой. Пленка образуется в результате поверхностной адсорбции. При воздействии физических ингибиторов химических реакций не происходит.

2. *Окислители (пассиваторы) типа хроматов*, вызывающие образование на поверхности металла плотно прилегающего защитного слоя окисей, которые замедляют протекание анодного процесса. Эти слои не очень стойки и при определенных условиях могут подвергаться восстановлению. Эффективность пассиваторов зависит от толщины образующегося защитного слоя и его проводимости.

3. *Катодные* – повышающие перенапряжение катодного процесса. Они замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот. К таким ингибиторам относятся соли или окислы мышьяка и висмута.

Эффективность действия ингибиторов зависит в основном от условий среды, поэтому универсальных ингибиторов нет. Для их выбора требуется проведение исследований и испытаний.

Наиболее часто применяются следующие ингибиторы: нитрит натрия, добавляемый, например, к холодильным соляным растворам, фосфаты и силикаты натрия, бихромат натрия, различные органические амины, крахмал, таннин и т. п. Поскольку ингибиторы со временем расходуются, они должны добавляться в агрессивную среду периодически. Количество ингибитора, добавляемого в агрессивные среды, невелико. Например, нитрит натрия добавляют в воду в количестве 0,01–0,05 %.

Ингибиторы подбираются в зависимости от кислого или щелочного характера среды. Например, часто применяемый в качестве ингибитора нитрит натрия может использоваться в основном в щелочной среде и перестает быть эффективным даже в слабокислых средах.

В газовой фазе применяют *летучие ингибиторы*, а для защиты деталей при длительном хранении используют *ингибированную оберточную бумагу*.

## 2.8. Неметаллические защитные покрытия

Для защиты оборудования и строительных конструкций от коррозии в отечественной и зарубежной противокоррозионной технике применяется большой ассортимент различных *химически стойких материалов* – листовые и пленочные полимерные материалы, бипластмассы, стеклопластики, углеграфитовые, керамические и другие неметаллические химически стойкие материалы.

Большой интерес для применения в противокоррозионной технике представляет новый химически стойкий материал – шлакоситалл.

Значительные запасы и дешевизна исходного сырья – металлургических шлаков – обуславливают экономическую эффективность производства и применения шлакоситалла. Шлакоситалл по

физико-механическим показателям и химической стойкости не уступает основным кислотоупорным материалам (керамике, каменному литью), широко применяемым в противокоррозионной технике.

В настоящее время расширяется применение полимерных материалов, благодаря их ценным физико-химическим показателям, легкости, химической стойкости и др. Среди многочисленных полимерных материалов, применяемых в противокоррозионной технике, значительное место занимают конструкционные пластмассы, а также стеклопластики, получаемые на основе различных синтетических смол и стекловолоконных наполнителей. В настоящее время химическая промышленность имеет значительный ассортимент материалов, обладающих высокой стойкостью к действию различных агрессивных сред. Особое место среди этих материалов занимает полиэтилен. Он инертен во многих кислотах, щелочах и растворителях, терлостоек, хорошо обрабатывается. Широкое применение полиэтиленовых покрытий объясняется тем, что они, будучи одними из самых дешевых, обладают высокими защитными свойствами. Покрытия легко наносятся на поверхность различными способами, в том числе пневматическим и электростатическим распылением.

Перспективны покрытия из фторопласта-4 (тефлон). Этот полимер не имеет себе равных по химической стойкости, термостоек (до +250 °С), обладает малым коэффициентом трения.

Таким образом, имеющийся в настоящее время арсенал противокоррозионных средств и технологий позволяет при грамотном применении надежно защитить металлические детали и конструкции от разрушения в самых агрессивных средах.

### 3. КОНТРОЛЬНЫЕ ТЕСТЫ

#### ВАРИАНТ I

1. Какие из указанных ниже металлов будут взаимодействовать с водой при комнатной температуре?
  - 1) Fe, Co, Ni;
  - 2) все металлы, стоящие в ряду напряжений отрицательнее  $-0,41$  В;
  - 3) Cu, Ag, Au;
  - 4) Ba, Sr, Ca ;
  - 5) Be, Al, Mn.
2. Никелевые пластинки опущены в водные растворы перечисленных ниже солей. С какими солями никель будет взаимодействовать?
  - 1)  $\text{BaCl}_2$  ;
  - 2)  $\text{PtCl}_4$  ;
  - 3)  $\text{FeSO}_4$  ;
  - 4)  $\text{AlCl}_3$  ;
  - 5)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  .
3. Какие продукты восстановления серной кислоты наиболее вероятны, если никель взаимодействует с разбавленной серной кислотой?
  - 1)  $\text{H}_2$  ;
  - 2)  $\text{H}_2\text{S}$  ;
  - 3)  $\text{SO}_2$  ;
  - 4) S ;
  - 5)  $\text{SO}_3$  .
4. Какая из указанных ниже реакций является наиболее вероятной?
  - 1)  $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ;
  - 2)  $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  ;
  - 3)  $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ;
  - 4)  $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ;
  - 5)  $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  .
5. Закончите уравнение реакции  $\text{Au} + 3 \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$   
Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты. Чему равна сумма коэффициентов правой части уравнения реакции?
  - 1) 6;
  - 2) 4;
  - 3) 2;
  - 4) 3;
  - 5) 5 .

### ВАРИАНТ II

- Какие продукты образуются при действии воды на магний?  
1) MgO, H<sub>2</sub>;      2) MgH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>;      3) Mg(OH)<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>;  
4) Mg(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>;      5) MgO, O<sub>2</sub>.
- Медные пластинки опущены в водные растворы перечисленных ниже солей. С какими солями медь будет взаимодействовать?  
1) (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb;      2) Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;      3) AgNO<sub>3</sub>;  
4) FeCl<sub>3</sub>;      5) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.
- Какие из перечисленных ниже кислот пассивируют хром?  
1) HCl<sub>(конц.)</sub>;      2) HNO<sub>3(конц.)</sub>;      3) HNO<sub>3(разб.)</sub>;  
4) H<sub>2</sub>SO<sub>4(разб.)</sub>;      5) H<sub>2</sub>SO<sub>4(конц.)</sub>.
- Какое из указанных ниже веществ преимущественно получается при взаимодействии магния с избытком разбавленной азотной кислоты?  
1) NO<sub>2</sub>;      2) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;      3) NO;      4) NH<sub>3</sub>;      5) N<sub>2</sub>O.
- Закончите уравнение реакции  $Al + HNO_{3(разб)} \rightarrow NH_4NO_3 +$   
Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты. Сколько моль азотной кислоты участвует в реакции?  
1) 10;      2) 18;      3) 24;      4) 30;      5) 12.

### ВАРИАНТ III

- Какие из перечисленных ниже металлов пассивируются холодной концентрированной азотной кислотой?  
1) хром;      2) медь;      3) магний;      4) кадмий;      5) цинк.
- Закончите уравнение реакции  $Mg + HNO_{3(разб)} \rightarrow N_2 +$   
Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты. Сколько моль азотной кислоты участвует в реакции?  
1) 12;      2) 10;      3) 8;      4) 6;      5) 4.

- В каком из перечисленных ниже растворов можно растворить золото?  
1) HCl<sub>(конц.)</sub>;      2) 3HCl<sub>(конц.)</sub> + HNO<sub>3(конц.)</sub>;      3) HNO<sub>3(конц.)</sub>;  
4) H<sub>2</sub>SO<sub>4(конц.)</sub>;      5) HNO<sub>3(разб.)</sub>.
- Какой продукт окисления марганца образуется при взаимодействии его с разбавленной соляной кислотой?  
1) MnCl<sub>3</sub>;      2) MnCl<sub>2</sub>;      3) MnCl<sub>4</sub>;      4) MnCl;      5) MnCl<sub>7</sub>.
- Как условно записывается коррозионный гальванический микроэлемент, возникающий при атмосферной коррозии углеродистой стали?  
1) Fe/кислота/C;      2) Fe/H<sub>2</sub>O/C;      3) Fe/H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>C;  
4) Fe/H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;      5) Fe<sub>3</sub>C/CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ВАРИАНТ IV

- Какие продукты восстановления азотной кислоты наиболее вероятны, если медь взаимодействует с разбавленной азотной кислотой?  
1) NO<sub>2</sub>;      2) NO;      3) N<sub>2</sub>O;      4) N<sub>2</sub>;      5) NH<sub>3</sub>.
- Закончите уравнение реакции  $Cu + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$   
Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты. Сколько моль серной кислоты участвует в реакции?  
1) 8;      2) 6;      3) 4;      4) 2;      5) 3.
- Укажите продукт взаимодействия железа с концентрированной соляной кислотой.  
1) FeCl<sub>3</sub>;      2) FeCl<sub>6</sub>;      3) H[FeCl<sub>4</sub>];      4) FeCl<sub>2</sub>;      5) H<sub>3</sub>[FeCl<sub>6</sub>].
- Какой из приведенных ниже реагентов является окислителем при коррозии металлических конструкций в атмосферных условиях?  
1) ионы водорода;      2) вода;      3) кислород;  
4) углекислый газ;      5) сернистый газ.

5. В каком из перечисленных коррозионных гальванических элементов катодный процесс будет протекать с водородной деполяризацией?

- 1)  $\text{Mg}/\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2/\text{Cu}$ ; 2)  $\text{Sn}/\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2/\text{Cu}$ ; 3)  $\text{Cd}/\text{NaCl}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ ;  
4)  $\text{Fe}/\text{KCl}/\text{Fe}_3\text{C}$ ; 5)  $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{C}$ .

### ВАРИАНТ V

1. До какого продукта восстанавливается концентрированная азотная кислота цинком?

- 1)  $\text{H}_2$ ; 2)  $\text{NH}_3$ ; 3)  $\text{NO}$ ; 4)  $\text{NO}_2$ ; 5)  $\text{N}_2$ .

2. Закончите уравнение реакции  $\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 +$

Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты. Сколько моль азотной кислоты участвует в реакции?

- 1) 16; 2) 12; 3) 10; 4) 8; 5) 4.

3. Укажите, в паре с каким металлом железо будет подвергаться наиболее интенсивной коррозии?

- 1) железо – магний; 2) железо – хром; 3) железо – никель;  
4) железо – цинк; 5) железо – свинец.

4. В каком из перечисленных растворов свинец будет подвергаться наиболее интенсивной коррозии?

- 1)  $\text{KOH}$ ; 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3)  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 5)  $\text{HCl}$ .

5. К какому методу защиты металлов от коррозии относится протекторная защита теплосилового оборудования?

- 1) катодная защита;  
2) анодная защита;  
3) металлические покрытия;  
4) химические покрытия;  
5) плакирование.

### ВАРИАНТ VI

1. До какой степени окисления окисляется железо разбавленной соляной кислотой?

- 1) +5; 2) +6; 3) +3; 4) +2; 5) +4.

2. Закончите уравнение реакции  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{H}_2\text{S} +$

Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты. Сколько моль серной кислоты участвует в реакции?

- 1) 10; 2) 8; 3) 6; 4) 4; 5) 3.

3. Какое из химических взаимодействий может привести к образованию хлорида железа (III)?

- 1)  $\text{Fe} + \text{HCl}(\text{конц.})$ ; 2)  $\text{Fe} + \text{HCl}(\text{разб.})$ ; 3)  $\text{FeO} + \text{HCl}(\text{конц.})$ ;  
4)  $\text{FeO} + \text{HCl}(\text{разб.})$ ; 5)  $\text{Fe} + \text{Cl}_2$ .

4. В каком из перечисленных коррозионных гальванических элементов катодный процесс будет протекать с кислородной деполяризацией?

- 1)  $\text{Cd} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Cu}$ ; 2)  $\text{Zn} / \text{MgCl}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{Cu}$ ;  
3)  $\text{Pb} / \text{MgSO}_4, \text{расплав} / \text{Au}$ ;  
4)  $\text{Cd} / \text{H}_2\text{O} / \text{Ni}$ ; 5)  $\text{Pb} / \text{H}_2\text{O} / \text{Ag}$ .

5. В каком из перечисленных растворов железо будет подвергаться наиболее интенсивной коррозии?

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ ; 2)  $\text{MgCl}_2$ ; 3)  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4)  $\text{KOH}$ ; 5)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

### ВАРИАНТ VII

1. До какого продукта восстанавливается концентрированная серная кислота кадмием?

- 1)  $\text{H}_2$ ; 2)  $\text{H}_2\text{S}$ ; 3)  $\text{SO}_2$ ; 4)  $\text{S}$ ; 5)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

2. Медные листы склепаны алюминиевыми заклепками. Конструкция эксплуатируется во влажной атмосфере, насыщенной сернистым га-

зом. Какой процесс будет протекать на катоде данного коррозионного гальванического элемента?

- 1)  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  ;
- 2)  $\text{Al} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  ;
- 3)  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$  ;
- 4)  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  ;
- 5)  $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  .

3. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Укажите, какой процесс протекает при этом на катоде.

- 1) катодом;  $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  ;
- 2) анодом;  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  ;
- 2) катодом;  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$  ;
- 4) анодом;  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  ;
- 5) анодом;  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  .

4. Какой из перечисленных ниже металлов может быть избран в качестве протектора для защиты стального трубопровода от почвенной коррозии?

- 1) цинк; 2) железо; 3) олово; 4) никель; 5) медь .

5. Какой металл будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя никелевых, свинцовых, оловянных и медных покрытий, нанесенных на углеродистую сталь?

- 1) железо; 2) никель; 3) свинец; 4) медь; 5) олово.

### **ВАРИАНТ VIII**

1. Какой продукт окисления золота образуется при его взаимодействии с царской водкой?

- 1)  $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ ; 2)  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ; 3)  $\text{AuCl}$ ; 4)  $\text{Au}(\text{NO}_3)_2$ ; 5)  $\text{AuCl}_3$  .

2. Какой из перечисленных ниже металлов будет корродировать в нейтральных водных средах, не содержащих кислорода и окислителей?

- 1) свинец; 2) никель; 3) медь; 4) олово; 5) магний.

3. Какой из перечисленных ниже металлов не корродирует во всех средах, кроме кислых, в присутствии сильных окислителей?

- 1) медь; 2) платина; 3) хром; 4) свинец; 5) серебро.

4. Какой из процессов будет протекать на поверхности олова при коррозии луженого железа в кислой среде?

- 1)  $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  ;
- 2)  $\text{Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  ;
- 3)  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  ;
- 4)  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  ;
- 5)  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$  .

5. Медь покрыта оловом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия в атмосфере промышленного района (влажный воздух содержит  $\text{CO}_2$  ,  $\text{H}_2\text{S}$  ,  $\text{SO}_2$  и др.) и какой процесс будет протекать на катоде?

- 1) олово;  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  ;
- 2) медь;  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  ;
- 3) олово;  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  ;
- 4) медь;  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  ;
- 5) медь;  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  .

### **ВАРИАНТ IX**

1. Какое соединение алюминия образуется при взаимодействии его с водным раствором гидроксида калия?

- 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 3)  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ; 4)  $\text{KAlO}_2$ ; 5)  $\text{AlH}_3$  .

2. Какой из перечисленных ниже металлов устойчив в кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода и окислителей?

- 1) магний; 2) железо; 3) кадмий; 4) цинк; 5) медь.

3. Укажите, каким металлом следует покрывать железное изделие, чтобы оно не разрушалось при нарушении целостности покрытия в воде.

- 1) медью; 2) серебром; 3) оловом; 4) цинком; 5) золотом.

4. Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов, укажите, какой из перечисленных ниже металлов может служить катодным покрытием при защите железных изделий от коррозии ( $\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ ).

- 1)  $\varphi^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 \text{ В}$ ;  
2)  $\varphi^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$ ;  
3)  $\varphi^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$ ;  
4)  $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$ ;  
5)  $\varphi^{\circ}_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,71 \text{ В}$ .

5. Изделие из углеродистой стали покрыто оловом ( $\varphi^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В}$ ).

Какое это покрытие – анодное или катодное? Какой процесс будет протекать на аноде при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе?

- 1) анодное;  $\text{Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  ;  
2) катодное;  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  ;  
3) катодное;  $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  ;  
4) анодное;  $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  ;  
5) катодное  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  .

### ВАРИАНТ X

1. Какой из перечисленных ниже металлов будет корродировать в нейтральных водных средах, содержащих кислород?

- 1) никель; 2) медь; 3) серебро; 4) алюминий; 5) цинк.

2. Какая из указанных ниже реакций является наиболее вероятной?

- 1)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$  ;  
2)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ;  
3)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ;  
4)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$  ;  
5)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S}$  .

3. Закончите уравнение реакции  $\text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

Составьте электронно-ионные уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты. Сколько моль воды участвует в реакции?

- 1) 2; 2) 3; 3) 4; 4) 6; 5) 8 .

4. Какое из указанных ниже веществ преимущественно получается при взаимодействии магния с избытком разбавленной азотной кислоты?

- 1)  $\text{NO}$ ; 2)  $\text{NO}_2$ ; 3)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 4)  $\text{H}_2$ ; 5)  $\text{N}_2\text{O}$  .

5. До каких степеней окисления окисляется железо разбавленной и концентрированной серной кислотой?

- 1) +3, +3; 2) +2, +3; 3) +3, +6; 4) +2, +2; 5) +3, +2 .

### ВАРИАНТ XI

1. Какая пара процессов протекает при анодировании алюминиевых сплавов в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на катоде (1) и аноде (2):

- 1) (1)  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$  ; (2)  $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$  ;  
2) (1)  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow$  ; (2)  $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{SO}_2 \uparrow$  ;  
3) (1)  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$  ; (2)  $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}^0$  ;  
4) (1)  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow$  ; (2)  $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$  ;  
5) (1)  $\text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{SH}^- + \text{OH}^-$  ; (2)  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$  .

2. Какая пара процессов протекает при повреждении цинкового покрытия на железе в кислой среде на катоде (1) и аноде (2):

- 1) (1)  $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ ; (2)  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow$ ;  
 2) (1)  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ ; (2)  $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$ ;  
 3) (1)  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow$ ; (2)  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ ;  
 4) (1)  $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$ ; (2)  $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{SO}_2 \uparrow$ ;  
 5) (1)  $\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ ; (2)  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ ;

3. Укажите массовый показатель коррозии и его размерность

- 1)  $\rho = (\Delta m \cdot s) / \tau$ , г/м<sup>2</sup>·год; 2)  $\rho = \Delta m / s \cdot \tau$ , г·м<sup>2</sup>/ч;  
 3)  $\rho = \Delta m / s \cdot \tau$ , г/м<sup>2</sup>·ч; 4)  $\rho = s \cdot \tau / \Delta m$ , г·ч/м<sup>2</sup>;  
 5)  $\rho = s / \Delta m \cdot \tau$ , м<sup>2</sup>/г·ч.

4. Вычислите убыль массы свинцовой оболочки подземного кабеля (г), если средний блуждающий ток в течение 1 часа составляет 2А.

- 1) 7,73; 2) 3,90; 3) 23,2; 4) 15,5; 5) 19,3 .

5. Найдите э.д.с. гальванопары (В), образованной железом и свинцом в стандартных условиях:

- 1) +0,57; 2) +0,44; 3) -0,13; 4) +0,13; 5) +0,31.

### ВАРИАНТ XII

1. Какая пара процессов протекает при повреждении медного покрытия на стали в нейтральной среде на катоде (1) и аноде (2):

- 1) (1)  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow$ ; (2)  $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ ;  
 2) (1)  $\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ ; (2)  $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ ;  
 3) (1)  $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$ ; (2)  $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$ ;  
 4) (1)  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$ ; (2)  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ ;  
 5) (1)  $2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$ ; (2)  $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{SO}_2 \uparrow$  .

2. Вычислите толщину защитного цинкового гальванопокрытия, нанесенного на сталь площадью 5 см<sup>2</sup> за 1 час при токе 0,58 А. Плотность Zn равна 7,1 г/см<sup>3</sup>.

- 1) 0,01 см; 2) 0,02 см; 3) 0,5 см; 4) 0,25 см; 5) 0,1 см.

3. Рассчитайте э.д.с. гальванопары (В), образованной кадмием и цинком, если кадмий находится в стандартных условиях, а цинк в 0,01м растворе ZnSO<sub>4</sub>.

- 1) +0,361; 2) -1,22; 3) +0,419; 4) +1,22; 5) +0,819.

4. Укажите анодный (1) и катодный (2) процессы при катодной защите стальной трубы, если положительный электрод – старый стальной рельс.

- 1) (1)  $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$ ; (2)  $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ ;  
 2) (1)  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$ ; (2)  $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$ ;  
 3) (1)  $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ ; (2)  $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$ ;  
 4) (1)  $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{SO}_2 \uparrow$ ; (2)  $\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow + \text{OH}^-$ ;  
 5) (1)  $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ ; (2)  $\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$  .

5. Укажите три металла, образующих плотную оксидную защитную пленку в условиях атмосферы.

- 1) Al, Zn, Cd; 2) Co, Cr, Ca; 3) Ni, Al, Cr;  
 4) Mg, Ni, Zn; 5) Ti, Mn, Fe.



## 5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Лабораторная работа № 1 КИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: исследование влияния различных факторов на скорость коррозии металлов в растворах кислот.

Приборы и реактивы: весы аналитические; рН-метр; штангенциркуль; термометр на 100 °С; щетка; шесть образцов из стали ст.3 или ст.20; шесть стаканов на 100 мл; растворы серной или соляной кислоты 0,1 н или 1,0 н; ацетон; фильтровальная и наждачная бумага; секундомер; магнитная мешалка.

#### Ход работы

Природа кислоты, ее концентрация, температура, перемешивание, наличие растворенных примесей или газов оказывают существенное влияние на скорость коррозии металлов. В неокислительных кислотах коррозия металлов протекает с водородной депполяризацией.

В три стакана наливают одной кислоты с известной концентрацией, в три других – другой кислоты. Везде объем кислоты по 100 мл. Шесть замаркированных образцов в виде пластин с отверстиями для подвешивания зачищают наждачной бумагой до равномерного блеска и измеряют штангенциркулем их размеры. Поверхность образцов обезжиривают, протирая фильтровальной бумагой, смоченной ацетоном, сушат на воздухе 10–15 минут и взвешивают на аналитических весах.

Подвешивают одновременно образцы в стаканы с кислотой на стеклянных или пластмассовых крючках и засекают время. По истечении времени, указанного преподавателем (обычно 1,5–2,5 часа), извлекают из раствора все образцы, промывают щеткой под струей теплой водопроводной воды, протирают ацетоном, высушивают 15 минут и взвешивают. Все данные сводят в таблицу.

Коррозионная среда	
Время опыта, t, ч	
Температура, °С	
Материал образцов	
Номер образца	
Размеры образца, мм	
Поверхность образца, S, м <sup>2</sup>	
Начальная масса образца, m <sub>0</sub> , г	
Конечная масса образца, m <sub>1</sub> , г	
Убыль массы, Δm, г	
Массовый показатель коррозии, г/м <sup>2</sup> ч	
Среднее значение массового показателя коррозии, г/м <sup>2</sup> ч	

Выливают растворы в бутылку для слива кислот и моют стаканы.

Рассчитывают для каждого образца массовый показатель коррозии по формуле

$$\rho = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где Δm – убыль массы; S – площадь образца, м<sup>2</sup>; τ – время опыта, ч.

Находят среднее значение массового показателя коррозии для каждой кислоты, сделав пересчет на глубинный показатель коррозии (см. работа № 4, формула (6)), находят (по приложению 1) балл и группу стойкости. Делают вывод о влиянии природы кислоты на скорость коррозии.

Возможны варианты этой работы: изучить влияние перемешивания, температуры, концентрации одной и той же кислоты на один и тот же металл или этих же факторов на разные металлы и сплавы.

### Контрольные вопросы

1. Какие свойства металла могут меняться при растворении в кислоте?
2. Укажите возможные продукты коррозии в водных растворах кислот.
3. Какие вещества могут быть катодными деполяризаторами?
4. Какое влияние на скорость коррозии могут оказывать окислители или восстановители, присутствующие в виде примесей в кислоте?

### Рекомендательный библиографический список

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – С. 6–25.
2. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – С. 164–169.
3. Томашов Н.Д. и др. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. – М.: Металлургия, 1971. – С. 280.

### Лабораторная работа № 2

### КОРРОЗИОННЫЕ ДИАГРАММЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Цель работы: снятие коррозионных диаграмм поляризации и анализ работы коррозионных элементов.

Приборы и реактивы: приборы и ячейка согласно схеме рис. 2.1; раствор KCl насыщенный; раствор NaCl, 3%-й; раствор  $K_2CrO_4$ , 5%-й.

### Ход работы

Приступая к выполнению работы, необходимо ознакомиться со схемой (рис. 2.1) и тщательно собрать ее. Поляризационные диаграммы снимают на модели микроэлемента, представляющего

собой ячейку с электролитом и двумя электродами из разных металлов.

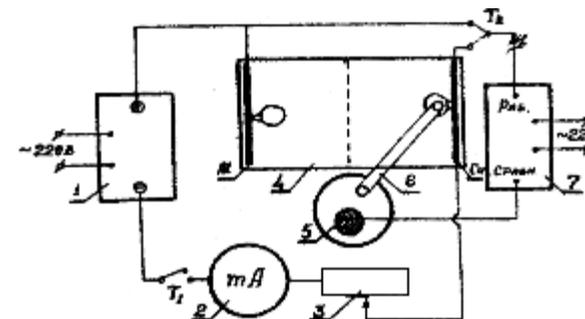


Рис. 2.1. Схема установки для снятия коррозионных диаграмм:

- 1 – выпрямитель ГД422А; 2 – миллиамперметр на 3 мА;  
3 – сопротивление переменное 20–30 кОм; 4 – электролитическая ячейка объемом 150 мл; 5 – электроды сравнения хлорсеребряные (2 шт.); 6 – ключи электролитические (2 шт.); 7 – лабораторный рН-метр милливольтметр рН-673

Ячейку поляризуют ступенчато нарастающим током через сопротивление (3) от выпрямителя (1). Медный и алюминиевый электроды соединяют электролитическими ключами (6) с хлорсеребряным электродом сравнения (5) и подключают к прибору рН-673 (7). По мере увеличения тока потенциалы катода и анода сближаются. Если омическое сопротивление цепи равно нулю, то через элемент потечет максимальный коррозионный ток  $I_{\max}$ , при этом поляризационные кривые пересекаются в точке С (рис. 2.2). В этом случае процесс коррозии идет на изопотенциальной поверхности, т.е. при условии, что разные участки ее имеют одинаковый потенциал. Это равенство потенциалов достигается за счет поляризации электродов внешним источником тока.

Однако величина коррозионного тока на практике никогда не достигает величины  $I_{\max}$ , поскольку даже если сопротивление внешней цепи равно нулю, остается еще внутреннее омическое сопротивление коррозионного элемента. Поэтому для графическо-

го определения реального тока коррозии измеряют омические потери напряжения в электролите при различных величинах тока и строят кривую ОВ (рис. 2.2).

Затем суммируют омическое падение напряжения ( $I \cdot R_{\text{ячейки}}$ ) с одной из поляризационных кривых, лучше с анодной. Получают кривую  $\phi_a^H - A^1$ . Пересечение этой кривой с катодной поляризационной кривой дает точку  $C^1$ , соответствующую реальному коррозионному току  $I_p$ . По такой диаграмме можно рассчитать скорость коррозии и вычислить величины катодной и анодной степени контроля.

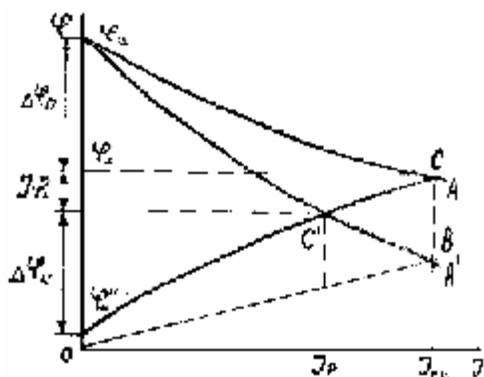


Рис. 2.2. Определение максимального и реального тока коррозии

### Задание 1. Получение диаграмм поляризации.

В ячейку заливают 3%-й раствор NaCl. Опыт начинается с определения величин начальных потенциалов катода  $\phi_k^H$  и анода  $\phi_a^H$  при отсутствии тока в цепи, когда ячейка отключена от выпрямителя. Для этого попеременно переставляя электролитический ключ к медному и алюминиевому электродам и переключая тумблер  $T_2$  соответственно в положение Cu и Al, снимают показания с прибора рН-673 при положении рода работ  $-mV$  и соответствующем положении переключателя диапазонов ( $-1-4$  или  $4-9$ ).

Затем снимают одновременно катодную и анодную поляризационные кривые. Для этого тумблер  $T_1$  переводят в положение

«ячейка вкл.» и, повышая ток каждый раз на  $0,2 \text{ mA}$ , записывают через 2 минуты после задания новой величины тока значения э.д.с. по прибору рН-673. Опыт заканчивают, когда величины потенциалов катода и анода сравняются, примерно при  $1,0 \text{ mA}$ . Величины потенциалов медного и алюминиевого электродов рассчитывают исходя из э.д.с. по формуле  $E = \phi_+ + \phi_-$ , принимая потенциал хлорсеребряного электрода сравнения равным  $0,201 \text{ В}$ . Знак рабочего электрода будет *минус*, так как на приборе рН-673 работали в положении  $-mV$ .

Для измерения падения напряжения в электролите  $I R_{\text{ячейки}}$  (омические потери) следует вторым электролитическим ключом присоединиться ко второму хлорсеребряному электроду сравнения и оба электрода сравнения подключить к прибору рН-673, отключив предварительно белый провод от гнезда «раб. электрод». В этом случае будет изменена э.д.с., соответствующая разности потенциалов между концами электролитических ключей, находящихся у медного и алюминиевого электродов. Поскольку электролит (3% NaCl) – хорошо проводящий, то эта э.д.с. не превышает  $10-15 \text{ mV}$ .

Можно увеличить сопротивление ячейки, закрыв часть диафрагмы экраном из оргстекла, при этом наблюдается заметное увеличение падения напряжения в электролите и омическая стадия может стать контролирующей. Результаты измерений заносят в таблицу.

Ток поляризации, mA	$E_{Cu}$ , В	$E_{Al}$ , В	$\phi_{Cu}$ , В	$\phi_{Al}$ , В	$I \cdot R_{\text{яч}}$ , В

### Задание 2. Влияние окислителя на коррозию.

Повторяют все сделанное в задании 1, введя в ячейку с 3% раствором NaCl пять или десять миллилитров 5% раствора  $K_2CrO_4$ . Делают вывод о влиянии хромата калия на коррозионные процессы.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется поляризационной кривой?
2. Какие стадии различают в процессе электрохимической коррозии?
3. Дайте определение контролирующего фактора коррозии.
4. Как можно подсчитать потенциал электрода?
5. Какой электрод называется анодом, а какой – катодом?

### **Рекомендательный библиографический список**

1. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Металлургия, 1979. – С. 304–308.
2. Томашов Н.Д. и др. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. – М.: Металлургия, 1971. – С. 116–121.
3. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1975. – С. 253–255.

### **Лабораторная работа № 3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ**

Цель работы: определение скорости коррозии металлов или сплавов по потере массы и по объему выделившегося водорода, сопоставление результатов.

Приборы и реактивы: склянки с нижним тубусом и краном; цилиндры мерные – 2 шт; пробки резиновые с диэлектрическими крючками – 2 шт; шкурка наждачная; образцы металлов и сплавов, например, сталь Ст.3, цинк Ц-О, алюминий АМГ-6 и др; штангенциркуль; серная или азотная кислота 0,1–0,7 М; гидроксид калия 0,5 М.

### **Ход работы**

Скорость коррозии можно определить различными методами – гравиметрически (по убыли массы), электрохимически (по поляризационному сопротивлению, по поляризационным кривым). Скорость коррозии можно установить и объемным методом, если в процессе коррозии идет выделение или поглощение газа. Точность этого метода в ряде случаев выше, чем при определении убыли массы.

Электрохимическая коррозия характерна для проводящих сред и протекает при наличии на поверхности металла пространственно разделенных катодных и анодных участков. Катодные участки возникают на более электроположительных примесях, структурных составляющих сплавов. Иногда образуются микрогальванические пары вследствие неоднородности внешней среды (дифференциальная аэрация, неодинаковое облучение разных участков). Но даже и на совершенно электрохимически однородной поверхности может протекать коррозия в присутствии «чужеродных» ионов в растворе, когда нарушается баланс по веществу данного вида (ионам корродирующего металла). В таком случае разрушение металла можно представить себе как реакцию электрохимического обмена между металлом и раствором (например, замещение металлического цинка ионами меди из раствора).

В случае водородной деполяризации скорость коррозии определяется в основном перенапряжением водорода. Интенсивность процесса будет зависеть от природы катодных участков, температуры, состава и pH среды. Коррозия с водородной деполяризацией характерна для металлов более отрицательных, чем водород, и протекает в кислых средах, однако активные металлы, такие как магний, алюминий, корродируют таким же образом в нейтральных и щелочных средах.

В неокислительных кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц.) черные металлы корродируют преимущественно при анодном контроле. В этих условиях катодные примеси увеличивают анодную поляризацию и облегчают пассивацию металла. Например, чугун, имеющий боль-

ше углерода в виде графитовых включений (катодные включения), пассивируется легче стали.

Если на примеси высокое перенапряжение водорода (например, на свинце), то коррозия замедляется. Так, цинк с примесью свинца корродирует медленнее, чем цинк с таким же количеством примеси меди (на меди низкое перенапряжение водорода). С увеличением площади катодных участков скорость коррозии возрастает, так как снижается перенапряжение водорода.

Работу выполняют следующим образом: в склянку с нижним тубусом (1) при закрытом кране (2) наливают по 250–300 мл коррозионной среды (3) азотной кислоты 0,7 М или другого раствора. Склянки с раствором располагают так, чтобы концы трубок кранов были опущены в мерные цилиндры (рис. 3.1).

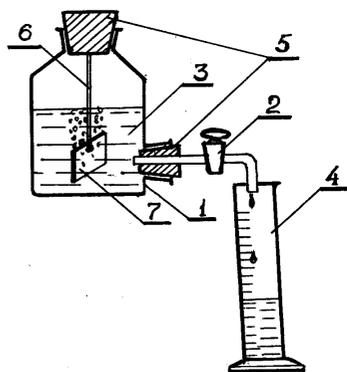


Рис. 3.1. Схема установки:

1 – склянка с нижним тубусом; 2 – кран; 3 – коррозионная среда; 4 – мерный цилиндр; 5 – пробка резиновая; 6 – диэлектрический крючок; 7 – образец

Два образца металла или сплава (7) (например, цинк Ц-О и алюминия АМГ-6) зачищают до равномерного блеска шкуркой. Измеряют с помощью штангенциркуля площадь поверхности каждого образца. Образцы обезжиривают ацетоном, высушивают на

воздухе и взвешивают на аналитических весах. Затем подвешивают образцы (7) на диэлектрические коррозионные крючки (6), укрепленные в резиновых пробках (5). Пробки с образцами аккуратно вставляют в горлышко склянок (1) так, чтобы образцы полностью погрузились в агрессивный раствор. Плотнo вставляют пробку в горлышко склянки и **одновременно (!!!)** очень быстро открывают кран (2), при этом агрессивная жидкость (3) начинает вытекать в цилиндр (4). Объем вытекшей жидкости отмечают каждые 5 минут. Данные заносят в таблицу, причем из первого объема через 5 минут необходимо вычесть 3 мл – это объем жидкости, вытекающей в холостом опыте (без выделения газа):

τ, мин	5	10	30	45	60
V, мл					

После окончания опыта сливают агрессивную жидкость обратно в исходную емкость, т.к. растворы могут быть использованы многократно. Склянку (1) промывают водопроводной водой.

Образцы промывают водой под краном, снимая щеткой продукты коррозии, протирают ацетоном, высушивают на воздухе 10–15 минут и взвешивают. Рассчитывают объемный показатель коррозии  $K_v$  по формуле (1), пересчитывают его на массовый показатель  $\rho_v$  по формуле (2), затем рассчитывают массовый показатель  $\rho_m$  по формуле (3). Сравнивают результаты расчетов по формулам (2) и (3), т.е.  $\rho_v$  и  $\rho_m$ . Строят графики в координатах: объем водорода – время. Делают выводы.

$$K_v = 760 \frac{V \cdot 273 \cdot (P - P_{H_2O})}{T \cdot \tau \cdot S \cdot 760} \text{ см}^3/\text{см}^2\text{ч}, \quad (1)$$

где  $P$  – атмосферное давление, мм рт. ст.;  $P_{H_2O}$  – упругость паров воды при температуре опыта, мм рт. ст.;  $V$  – объем выделившегося водорода, мл;  $S$  – площадь поверхности образца,  $\text{см}^2$ ;  $\tau$  – время опыта, ч;  $T$  – температура, К.

$$\rho_v = K_v \cdot \frac{2 \cdot A \cdot 10^4}{22429 \cdot n} \text{ г/м}^2\text{ч}, \quad (2)$$

где  $A$  – атомная масса металла;  $n$  – число электронов, теряемых металлом.

$$\rho_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \text{ г/м}^2 \text{ ч}, \quad (3)$$

где  $m_1$  – масса образца до опыта;  $m_2$  – масса образца после опыта, г;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – время опыта, ч.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие факторы влияют на величину перенапряжения водорода?
2. В каких случаях преобладает коррозия с водородной деполяризацией?
3. В каких случаях результаты, рассчитанные по формулам (2) и (3), могут значительно отличаться?

### **Рекомендательный библиографический список**

1. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Металлургия, 1979. – С. 295–301.
2. Томашов Н.Д., Жук Н.Н., Титов В.А., Веденева М.А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. – М.: Металлургия, 1971. – С. 82–86.

### **Лабораторная работа № 4 КОРРОЗИОННЫЕ ПАРЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ АЭРАЦИИ**

Цель работы: изучить влияние неодинакового доступа воздуха на скорость коррозии в нейтральной среде.

Приборы и реактивы: пластинка из кровельного железа размерами 30х30 мм (3 шт.) и 100х40 мм (2 шт.); магнитная мешалка; стаканы химические на 200 мл – 2 шт.; ванна из оргстекла с диафрагмой и трубкой для подвода воздуха; микрокомпрессор воз-

душный; микроамперметр М 906; провода с клеммами и зажимами «крокодил» – 2 шт.; раствор NaCl 3%-й; смесь 5 мл 3%-го K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>3</sub> и трех капель раствора фенолфталеина в капельнице; ацетон или содовый раствор для обезжиривания; фильтровальная бумага.

### **Ход работы**

При выполнении данной работы необходимо учесть, что коррозия металлов в электролитах является результатом работы многочисленных микроскопических короткозамкнутых гальванических элементов на их поверхности. Микроэлементы возникают вследствие разности потенциалов между отдельными участками поверхности металла из-за различного их состояния (степень пассивности) или структурной неоднородности. Различие в составе электролита, соприкасающегося с металлом, например, разная концентрация растворенных солей и газов, а также различная скорость движения электролита тоже может вызвать возникновение разности потенциалов. Наконец, имеется еще один вид гальванических пар, часто встречаемый в практике. Это так называемые пары дифференциальной аэрации. Они возникают в том случае, когда металл (или металлическое изделие) подвергается неравномерному воздействию кислорода воздуха. Поверхность металла, к которой проникает больше кислорода, становится катодом. Роль анода выполняет часть поверхности, менее доступная кислороду. Это является следствием изменения величины электродного потенциала металла при действии кислорода. Например, потенциал железа в нейтральной среде резко сдвигается в положительную сторону при увеличении концентрации кислорода в растворе. При этом повышается устойчивость защитной катодной пленки на поверхности железа. Между катодным (избыток кислорода) и анодным (недостаток кислорода) участками поверхности возникает ток и начинается коррозия анодного участка в результате работы электрохимической пары дифференциальной аэрации.

Анодные участки, имеющие более электроотрицательный потенциал, начинают активно растворяться. Атомы железа под действием возникающего тока и гидратирующего влияния молекул воды переходят в раствор в виде гидратированных ионов:



Освободившиеся электроны переходят на более электроположительные катодные участки (запасированную поверхность железа). Этот избыток электронов на катодной поверхности приводит к сдвигу ее потенциала в отрицательную сторону, возникает катодная поляризация.

В нейтральной коррозионной среде (растворы солей типа NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т. д.) концентрация ионов водорода слишком мала, чтобы они могли полностью выполнить роль деполяризатора. Поэтому в таких средах в роли деполяризатора выступает растворенный кислород воздуха:



Образующиеся ионы OH<sup>-</sup>, являясь переносчиками тока в растворе, передвигаются к анодным участкам поверхности, где взаимодействуют с перешедшими в раствор ионами железа:



Образуется гидроксид железа (2) – соединение белого цвета, нерастворимое в воде. В присутствии растворенного кислорода воздуха идет дальнейшее окисление:



Гидроксид железа (3) также не растворим в воде, бурого цвета. Смесь продуктов реакций (3) и (4) и составляет основную массу ржавчины.

Из уравнений реакций (3) и (4) следует, что коррозионная среда остается нейтральной. Поэтому такой процесс коррозии (при постоянстве других факторов) протекает обычно с определенной, почти постоянной скоростью.

Изменение скорости поступления кислорода к поверхности металла на практике чаще всего наблюдается в двух случаях:

1) меняется скорость протекания электролита возле поверхности изделия (раствор в трубопроводе, лопасти винта, насоса в воде);

2) изменяется количество кислорода, поступающего к различным частям работающей конструкции (сваи, выступающие из морской воды; резервуары, выступающие из влажной почвы и т.д.)

Если поверхность металла разрушается более или менее равномерно, то скорость коррозии может быть количественно оценена массовым показателем коррозии  $\rho$ , г/м<sup>2</sup>·ч, равным по массе металла, превращенного в продукты коррозии за единицу времени с единицы поверхности:

$$\rho = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (5)$$

где  $\Delta m$  – убыль массы металла, г;  $S$  – площадь образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время испытания, ч.

В ряде случаев (трубопроводы, резервуары) более полезен глубинный показатель коррозионного разрушения в металле за единицу времени (обычно год). Пересчет массового показателя на глубинный (мм/год) производят по формуле

$$\Pi = \frac{8,76 \cdot \rho}{d}, \quad (6)$$

где  $d$  – плотность металла, г/см<sup>3</sup>.

Если измеряют величину коррозионного тока (в случае электрохимической коррозии), то на основании закона Фарадея также можно рассчитать массовый показатель коррозии.

Поскольку 1 Фарадей электричества (96 500 Кл/моль или 26,8 А·ч/моль) растворяет на аноде 1 грамм – эквивалент металла, то массовый показатель можно выразить так:

$$\rho = \frac{M_{\text{Э}} \cdot I_{\text{корр.}}}{26,8 \cdot S}, \quad (7)$$

где  $M_{\text{Э}}$  – масса эквивалента металла, г/моль;  $S$  – площадь поверхности образца,  $\text{м}^2$ ;  $I_{\text{корр.}}$  – величина коррозионного тока, А.

Из формулы (7) следует, что величина  $I_{\text{корр.}}/S$  является плотностью коррозионного тока ( $\text{А}/\text{м}^2$ ) на аноде, от которой скорость коррозии находится в прямой зависимости.

В коррозионных процессах с кислородной деполяризацией контролирующими факторами являются концентрация кислорода в растворе и скорость диффузии его атомов к катодной поверхности. Первый фактор дает объяснение таких явлений, когда коррозия минимальна и вовсе прекращается, если перекрыть доступ кислорода из воздуха в коррозионную среду. Второй фактор касается кинетики катодного процесса. Известно, что в ходе катодной реакции (2) возникает перенапряжение при взаимодействии атомов кислорода с электронами. Однако величина этого перенапряжения сравнительно невелика, если учесть влияние диффузии кислорода на процесс в целом. Величина коррозионного тока сильно зависит от изменения скорости подачи кислорода к поверхности металла. Кроме того, приток кислорода ведет к пассивации катодных участков, увеличивается э.д.с. коррозионных элементов. Поскольку сопротивление раствора практически не меняется, то коррозионный ток возрастает.

#### *Задание 1. Качественная реакция.*

Зачистить до равномерного блеска поверхность стальной пластинки шкуркой, обезжирить ацетоном, содой или меловой кашицей, промыть теплой водой и высушить фильтровальной бумагой, не касаясь пальцами очищенной поверхности.

На чистую поверхность нанести каплю смеси, состоящей из равных объемов 3% растворов NaCl и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , к которой добавлен фенолфталеин (2–3 капли на 10 мл смеси).

На ярком свете наблюдайте появление различной окраски в центре капли и по ее краям. Учитывая дифференциальную аэрацию (различный доступ кислорода воздуха в центре и по краям капли) составьте схему работы возникающей гальванопары и напишите уравнения процессов, происходящих на разных участках капли.

#### *Задание 2. Метод гравиметрии.*

Приготовить 300 мл 3%-го раствора NaCl.

Подготовить два одинаковых по размерам (30x30 мм) образца листового железа с отверстиями для подвески. Зачистить их поверхность шкуркой, промыть теплой водой с мылом или порошком (содой), протереть фильтровальной бумагой, высушить и взвесить с точностью до четырех знаков после запятой.

С помощью проволочных крючков в хлорвиниловой изоляции подвесить образцы в стаканы с залитым в них раствором NaCl (по 150 мл в каждом).

Раствор в одном стакане перемешивать в течение часа на магнитной мешалке, другой стакан оставить в спокойном месте.

По окончании опыта образцы достать, ополоснуть теплой водой, протереть фильтровальной бумагой для удаления ржавчины, просушить и взвесить на тех же весах.

Рассчитать скорость коррозии по формуле (5) и сделать вывод по результатам опыта. Сделав пересчет по формуле (6), определить балл и группу стойкости (приложение 1).

#### *Задание 3. Электрохимический метод.*

Собрать установку, как показано на рис. 4.1.

Два образца листового железа (в виде хорошо зачищенных пластин листового железа размером 100x40 мм) поместить в ванну с 3%-м раствором NaCl и с помощью зажимов присоединить их к

клеммам микроамперметра, причем к положительной клемме прибора присоединяется образец, около которого продувается воздух.

В течение 10 минут продувать воздух через раствор, не допуская распыливания раствора.

Определить цену деления шкалы прибора и, заметив максимальную силу коррозионного тока, рассчитать его величину.

По формуле (7) вычислить скорость коррозии анодного участка макроэлементов и сделать выводы по результатам опыта.

Сделав пересчет по формуле (6), определить балл и группу стойкости (приложение 1).

Повторить опыт, предварительно растворив в 3%-ом растворе NaCl предложенный преподавателем ингибитор в указанной концентрации. Сделать вывод о влиянии ингибитора на скорость коррозии.

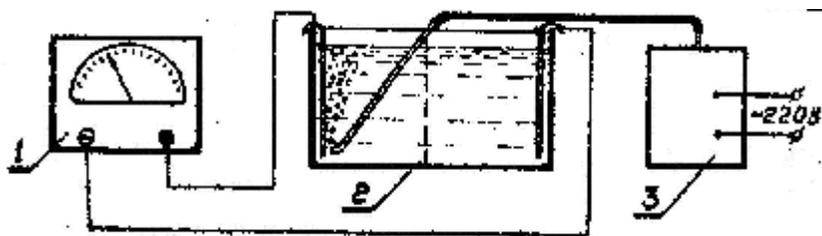


Рис. 4.1. Схема установки: 1 – микроамперметр МЗ66; 2 – ванна с диафрагмой; 3 – компрессор

#### Контрольные вопросы

1. Сущность коррозионных процессов с кислородной деполяризацией.
2. Контролирующие факторы при кислородной деполяризации и их влияние на скорость коррозии.
3. Сущность расчета скорости коррозии (по массе и на основе законов Фарадея).
4. Напишите уравнения процессов, происходящих при опускании железа в нейтральные, кислые и щелочные растворы.

#### Рекомендательный библиографический список

1. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов. – М.: Машгиз, 1957. – С. 96–121.
2. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – С. 149–157.
3. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1959. – С. 162–172.

#### Лабораторная работа № 5 ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СТАЛИ В КИСЛОТАХ

Цель работы: исследование и сравнение эффективности действия различных ингибиторов на коррозию стали в кислотах.

Приборы и реактивы: измеритель скорости коррозии Р-5035; ультратермостат У-3; ячейка измерительная с водяной рубашкой; наждачная и фильтровальная бумага; цапон-лак; ацетон; растворы  $H_2SO_4$  0,1 н и 1,0 н,  $HCl$  0,1 н и 1,0 н; растворы ингибиторов с известной концентрацией.

#### Ход работы

В кислотах коррозия стали протекает с водородной деполяризацией, и процесс  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$  наиболее эффективно будет замедлять катодные ингибиторы.

Это в основном соли мышьяка, висмута, многие органические вещества, которые повышают перенапряжение водорода или уменьшают площадь катодных участков. В последнем случае возможно одновременное распространение пленки ингибитора и на анодные участки. Происходит торможение анодного процесса, повышение омического сопротивления системы, и коррозия замедляется.

Таким образом, ингибиторами (замедлителями) коррозии являются вещества, введение небольших количеств которых в корро-

зионную среду заметно уменьшает скорость коррозии, не изменяя при этом механических и эксплуатационных характеристик металла.

Эффективность действия ингибитора обычно определяют, вычисляя по изменению убыли массы скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором. В последние годы массовый метод определения эффективности ингибиторов все чаще уступает место методу поляризационного сопротивления как более экспрессному.

При малых плотностях тока, а следовательно, и при малых перенапряжениях в случае обратимых электрохимических реакций в приэлектродных слоях изменения концентраций реагирующих веществ практически отсутствуют.

Если перенапряжение  $\eta \ll RT/nF \ll 5\text{мВ}$ , то справедливо следующее соотношение между приложенным внешним током и возникающим перенапряжением, называемое поляризационным сопротивлением:

$$R_{\Pi} = \frac{\eta}{i_{\text{вн}}} = \frac{R \cdot T}{i_c \cdot n \cdot F}, \quad (1)$$

где  $R_{\Pi}$  – поляризационное сопротивление,  $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $\eta$  – перенапряжение, В;  $i_c$  – токовый показатель коррозии в отсутствие внешней поляризации,  $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$ ;  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – заряд ионов металла, переходящих в раствор;  $F$  – постоянная Фарадея,  $96\,500 \text{ Кл/моль}$ .

Величину поляризационного сопротивления можно выразить как тангенс угла наклона начального линейного участка поляризационной кривой (рис. 5.1).

Как следует из рис. 5.1, вблизи стационарного потенциала корродирующего электрода наблюдается обратная пропорциональность между скоростью коррозии ( $i_c$ ) и величиной наклона поляризационной кривой, т. е. поляризационным сопротивлением  $R_{\Pi}$ .

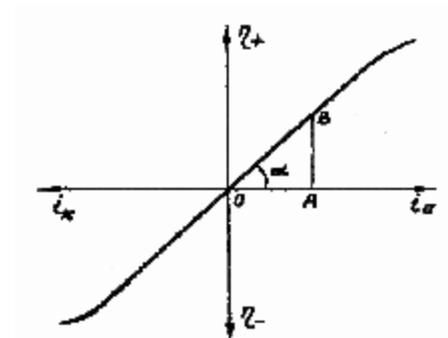


Рис. 4.1. Зависимость перенапряжения от плотности тока.  
(При малых плотностях тока  $\text{tg } \alpha = AB / AO = \eta / i_{\text{вн}} = R_{\Pi}$ )

Измеряя величину поляризационного сопротивления, можно определить скорость коррозии в любой момент времени. М. Штерн вывел теорию, указал пределы применимости и возможные ошибки метода [1–3].

Величину поляризационного сопротивления можно измерить на приборе Р-5035, а затем рассчитать токовый ( $i_{\text{т}}$ ), массовый ( $i_{\text{м}}$ ) и линейный (глубинный) ( $i_{\text{л}}$ ) показатели коррозии:

$$i_{\text{т}} = \frac{2 \cdot K_{\text{т}}}{R_{\Pi} \cdot S}, \text{ А/см}^2; \quad (2)$$

$$i_{\text{м}} = \frac{2 \cdot K_{\text{м}}}{R_{\Pi} \cdot S}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}; \quad (3)$$

$$i_{\text{л}} = \frac{2 \cdot K_{\text{л}}}{R_{\Pi} \cdot S}, \text{ мм/год}, \quad (4)$$

где для железа в кислых средах:  $K_{\text{т}} = 2,0 \cdot 10^2$ ;  $K_{\text{м}} = 2,1 \cdot 10^2$ ;  $K_{\text{л}} = 2,3 \cdot 10^2$ ;  $S$  – площадь образца,  $\text{см}^2$ .

#### *Подготовка поверхности образца перед измерением.*

Два образца зачищают мелкой шкуркой до равномерного блеска, протирают кончиком сложенной вчетверо фильтровальной бумаги, смоченной ацетоном. Затем, не касаясь пальцами места измерения, наносят остро отточенным карандашом метки по шаблону площадью 2 см<sup>2</sup>. Эту площадку оставляют чистой, а остальную площадь (за исключением места контакта с токоподводом – зажимом «крокодил») покрывают тонким равномерным слоем цапон-лака и высушивают. Подготовленную пару образцов укрепляют в подвеске так, чтобы чистые площадки находились друг против друга на расстоянии 5 мм, и подключают токоподводы, чтобы зажимы не касались друг друга.

#### *Термостатирование кислоты.*

В измерительную ячейку из стекла с водяной рубашкой наливают 70 мл раствора, в котором будут проводить измерение скорости коррозии. Включают в сеть вилку термостата U-3, устанавливают контактным термометром необходимую температуру и включают тумблер блока управления термостата в положение «Ein». При этом, если температура воды в термостате ниже заданной, на блоке управления загорается неоновая лампочка, которая горит до тех пор, пока идет нагрев воды до заданной температуры. Одновременно вода начинает циркулировать через измерительную ячейку. По достижении заданной температуры (по контрольному термометру в измерительной ячейке) можно поместить в ячейку подвеску с образцами и приступить к измерениям.

#### *Порядок работы с прибором P-5035 [4].*

1. Включить измеритель нажатием кнопки «ВКЛ», выждать 30 с.
2. Включить первый поддиапазон нажатием кнопки «0.1».
3. Произвести компенсацию сопротивления раствора  $R_p$ , для чего:
  - нажать кнопку « ~ » ;

- вращая ручку « $R_p$ », добиться нулевого показания нуль-индикатора, при этом помнить, что отклонение стрелки нуль-индикатора совпадает с направлением вращения ручки « $R_p$ ».

4. Произвести компенсацию начальной э.д.с. датчика, для чего:

- нажать кнопку «+» или «-» (поляризация образцов положительным или отрицательным напряжением постоянного тока);
- нажать кнопку « компенсация  $E_n$ », с помощью ручек «грубо» и «точно» добиться нулевого показания нуль-индикатора.

5. Измерить сопротивление поляризации  $R_n$ , для чего:

- вернуть кнопку «компенсация  $E_n$ » в исходное состояние повторным нажатием;
- вращая ручку « $R_n$ », добиться нулевого показания нуль-индикатора;
- произвести отсчет измеренного сопротивления поляризации по отсчетному устройству « $R_n \Omega$ » с учетом множителей поддиапазонов «0,1», «1», «10».

Оцифрованные деления от «1» до «5» на малом лимбе отсчетного устройства « $R_n \Omega$ » соответствуют сотням единиц измеряемой величины, а оцифрованные деления от «0» до «9» на большом лимбе и деления между ними соответствуют десяткам и единицам измеряемой величины.

#### *Примеры отсчета.*

Пусть измерение было произведено на первом поддиапазоне «0,1», а отсчет соответствует положению лимба на рис. 5.2.

Пусть измерение было произведено на втором диапазоне «1», а отсчет соответствует положению лимба на рис. 5.3.

Пусть измерение было произведено на третьем диапазоне «10», а отсчет соответствует положению лимба на рис. 5.4.

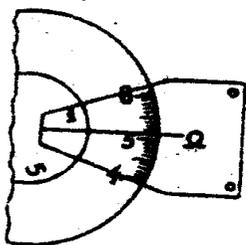


Рис. 5.2. Измеренное значение сопротивления поляризации  
 $0,1 \cdot 51 = 5,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$

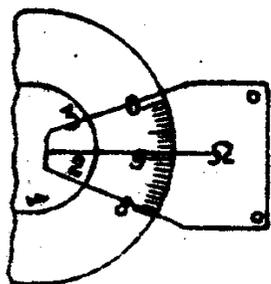


Рис. 5.3. Измеренное значение сопротивления поляризации  
 $1 \cdot 191 = 191 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$

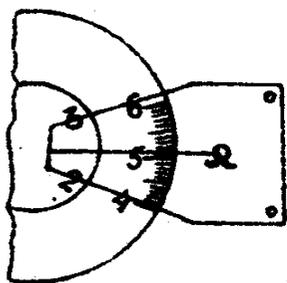


Рис. 5.4. Измеренное значение сопротивления поляризации  
 $10 \cdot 251 = 2510 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$

*Примечание.* Операции 4 и 5 производить попеременно несколько раз, пока показания нуль-индикатора не будут равны нулю как при нажатой, так и при опущенной кнопке «компенсация  $E_n$ ».

Если не удается добиться нулевого показания нуль-индикатора вращением ручек « $R_n$ » и « $R_p$ », переходить на следующие поддиапазоны нажатием кнопок «1» и «10» соответственно и опять провести операции 3–5.

После окончания работы с измерителем необходимо:

- выключить измеритель повторным нажатием кнопки «ВКЛ», а термостат – в положении «AUS» и из сети;
- отключить токоподводы от образцов, вынуть образцы из подвески, вылить раствор из ячейки; промыть подвеску, ячейку и образцы; образцы высушить фильтровальной бумагой.

Измерение поляризационного сопротивления производят через 5 минут после опускания образцов в раствор, затем – через 15 минут от начала опыта, а последующие измерения – с интервалом в 15 минут в течение двух часов. Таким образом, получается девять измерений. Результаты измерений заносят в таблицу:

Время, мин	15	315	430	445	760	975	190	105	1120
$R_n \text{ +/-}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$									

По данным таблицы строят график, находят по 5 последним измерениям среднее значение  $R_n$  ( $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$ ) и вычисляют токовый, массовый и линейный показатели коррозии по формулам 2, 3 и 4.

Эффективность действия (степень защиты) ингибитора (в процентах) выразится следующим соотношением:

$$Z = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0}, \quad (5)$$

где  $Z$  – защитное действие, %;  $\rho_0$  – скорость растворения металла в среде без ингибитора,  $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ ;  $\rho_1$  – скорость растворения металла в среде с ингибитором,  $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ .

Иногда действие ингибитора характеризуют защитным эффектом (коэффициент торможения)  $\gamma$ , равным

$$\gamma = \frac{\rho_0}{\rho_1},$$

где  $\rho_0$  и  $\rho_1$  – то же, что в формуле (5).

Делают выводы об эффективности ингибитора и сравнивают с эффективностью ингибиторов, испытанных другими студентами.

### **Контрольные вопросы**

1. Как рассчитать массовый показатель коррозии?
2. Что называется ингибитором?
3. Как рассчитать эффективность действия – степень защиты и коэффициент торможения?
4. Сущность метода поляризационного сопротивления.

### **Рекомендательный библиографический список**

1. Антропов Л.И. и др. // Защита металлов. – Т. 2. – 1966. – № 2. – С. 115.
2. Антропов Л. И. и др. // Защита металлов. – Т. 12. – 1976. – № 2. – С. 234.
3. Поляков С.Г. и др. // Защита металлов. – Т. 14. – 1978. – № 1. – С. 36.
4. Измеритель скорости коррозии Р-5035: Техническое описание и инструкция по эксплуатации.
5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – С. 6–37.

## **Лабораторная работа № 6 АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

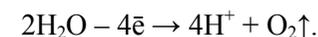
Цель работы: нанесение защитных оксидных пленок и испытание их качества.

Приборы и реактивы: выпрямитель на 20 В и 1–2 А; электролизер со свинцовыми катодами; секундомер; серная кислота, 100 г/л; раствор для обезжиривания (см. табл. 1); раствор красителя; раствор для испытания качества пленок; электроплитка; термометр на 100 °С.

### **Ход работы**

При выполнении работы следует учесть, что в условиях атмосферной коррозии сплавы алюминия, даже при облучении, отличаются повышенной стойкостью. Устойчивость сплавов алюминия объясняется наличием естественной оксидной пленки, имеющей толщину 0,02–0,10 мкм. Несмотря на высокую химическую активность алюминия (стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен – 1,66 В), тонкая и плотная пленка оксида защищает металл или сплав. Химический анализ показал, что пленка в основном состоит из гидратированного оксида  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Такая пленка устойчива в нейтральных водных растворах, однако в некоторых кислотах и щелочах она легко растворяется, при этом металл интенсивно корродирует.

При прохождении электрического тока через электролит (чаще всего раствора серной или щавелевой кислот) на аноде происходит окисление воды по реакции:



Выделяющийся кислород окисляет алюминиевую поверхность и поверхность примесей, выступающих из кристаллической решетки сплава. Благодаря этому поверхность алюминиевой основы полностью покрывается утолщенной пленкой, включая и дефекты ее на границах с кристаллами – примесями. Полученная

утолщенная пассивная пленка на алюминии и его сплавах обладает весьма высокой твердостью и коррозионной стойкостью.

Приготовить образец листового сплава алюминия АМг6 или АМц и провести с ним операции согласно табл. 1.

Таблица 1

**Порядок выполнения анодирования**

№ п/п	Операция	Состав ванн	Режим работы	Время, мин
1	Обезжиривание	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 50 г/ л NaOH 10 г/ л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 30 г/ л	t = 60–70 °С	3–5
2	Промывка в проточной воде	Холодная вода		0,5
3	Анодирование	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 г/ л	Плотность тока I – 1,5 А/дм <sup>2</sup> ; U = 12 В; t = 18–25 °С	20
4	Промывка в проточной воде	Холодная вода		0,5
5	Окрашивание пленки	0,1% Конго-рот или другой краситель	t = 70–80 °С	2
6	Промывка в проточной воде	Холодная вода		0,5
7	Уплотнение пленки	Дистиллированная вода	t = 90–100 °С	20
8	Сушка	Сушильный шкаф	t = 80– 90 °С	10–15

В случае необходимости пленку снимают растворами следующего состава: 100 мл/л ортофосфорной кислоты, 35 г/л CrO<sub>3</sub> или в концентрированной серной кислоте при t = 80 °С.

*Испытание качества пассивной пленки.*

1. Испытанию подлежат:

1.1. Исходный образец алюминия, не подвергшийся каким-либо видам обработки и имеющий естественную пассивную пленку;

1.2. Образец, полученный анодным оксидированием.

2. Для испытания коррозионной устойчивости оксидной пленки на поверхность каждого образца наносят (из пипетки) 1–2 капли раствора следующего состава:

HCl (плотность 1,19) 25 мл

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 3,0 г

H<sub>2</sub>O 75 мл

Качество пленки устанавливается по времени (по числу минут), протекшему до начала позеленения нанесенной капли. Согласно табл. 2 можно оценить толщину пассивной пленки на образцах.

Таблица 2

**Время, прошедшее с момента нанесения до позеленения капли при толщине пленки порядка 5 мкм**

Температура, °С	11–13	14–17	18–21	22–26	27–32
Норма времени, мин	10	8	5	4	3

Результаты опытов и отчет по выполненной работе предъявить преподавателю для проверки.

***Контрольные вопросы***

1. Какие химические процессы протекают при анодировании?
2. Какие факторы влияют на толщину оксидных пленок?
3. Как подсчитать ток, который необходимо задать при анодировании изделия?
4. В чем состоит сущность уплотнения и окраски оксидных пленок?
5. Какой химический процесс происходит при контроле качества пленки? Написать уравнение.

### Рекомендательный библиографический список

1. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
2. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. – М: Metallurgia, 1968. – С. 337–338.
3. Гальванические покрытия в машиностроении / Под ред. М.А. Шлугера и Л.Д. Тока. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1, 2. – 247 с.

### Лабораторная работа № 7 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

Цель работы: изучение особенностей нанесения медных покрытий на металлы и сплавы.

Приборы и реактивы: выпрямитель на 12 В, 1–5 А; весы химические; штангенциркуль; электролизер объемом 250–500 мл; медный кулонометр; электролит кислого или пирофосфатного меднения; растворы для обезжиривания, травления и декапирования; наждачная бумага; секундомер.

Метод электрохимического меднения является старейшим из всех видов гальванических покрытий, он послужил основой для развития гальванотехники. В настоящее время меднение применяется для защитно-декоративной отделки металлических изделий в машино- и приборостроении.

Стандартный потенциал меди  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = + 0,34$  В. При нанесении меди на детали из сплавов железа ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = - 0,44$  В) покрытие является катодом. Поэтому при нарушении медного покрытия в электропроводящей среде возникает гальваническая пара, в которой анодно разрушается сплав железа:



На поверхности медного покрытия в этом случае протекают восстановительные (катодные) процессы. Если  $\text{pH} < 7$ , то происходит разряд ионов водорода:



В нейтральной и щелочной среде ( $\text{pH} \geq 7$ ) на меди восстанавливается растворенный кислород:



Таким образом, по характеру своей «работы» медное покрытие является катодным и не защищает металл детали (железо) от коррозии в случае частичного повреждения покрытия или его пористости. Поэтому к качеству медных покрытий предъявляются особые требования.

Толщина медного покрытия выбирается в зависимости от назначения (подслой в многослойном покрытии, защита от цементации, гальванопластика и т. д.), условий и регламентируется ГОСТом 9.073.

Перед нанесением покрытия проводится обязательная предварительная подготовка поверхности деталей, включающая обычно обезжиривание, травление и декапирование с промежуточными промывками (см. приложение 2).

Меднение осуществляют в простых или комплексных электролитах. Наиболее распространенным является серноокислый электролит, для которого приняты следующие состав (г/л) и режим осаждения:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200–250;
$\text{H}_2\text{SO}_4$	50–70;
Рабочая температура	15–25 °С;
Катодная плотность тока	1–2 А/дм <sup>2</sup> ;
Выход по току	95–98 %;

При перемешивании электролита сжатым воздухом или его циркуляции с непрерывным фильтрованием можно повысить плотность тока до 6–8 А/дм<sup>2</sup>.

Медь из кислых электролитов разряжается на катоде из простых гидратированных ионов по схеме



Поэтому для предотвращения цементации стальные детали нужно опускать в ванну под током. Электрохимический эквивалент меди составляет 1,186 г/А·ч. Кислые электролиты характеризуются низкой рассеивающей способностью и выделением контактной меди на поверхности стальных деталей, в связи с чем при меднении стали в этом случае необходимо предварительное осаждение подслоя никеля или меди из цианистого электролита толщиной не менее 2–3 мкм.

Для получения гладких и блестящих покрытий в сернокислый электролит вводят различные добавки (этиловый спирт, тиомочевину, дисульфонафталиновый натрий и др.) в небольших количествах:  $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$  г/л.

Менее распространены борфтористоводородные и кремнефтористоводородные электролиты, характеризующиеся более высокой допустимой плотностью тока (до 10–30 А/дм<sup>2</sup>) и выходом по току, близким к 100%. Однако эти электролиты более сложны по приготовлению и эксплуатации.

Что касается анодов, то наличие в их составе мышьяка или закиси меди может привести к серьезным неполадкам в работе ванн. Площадь анодов должна быть в 2 раза больше площади катодов, иначе может наступить пассивация анодов.

Таким образом, кислые электролиты наиболее дешевые и простые, не ядовиты и устойчивы, допускают применение повышенных плотностей тока в ряде случаев, но обладают низкой рассеивающей способностью.

Среди комплексных электролитов наиболее известны щелочные, цианистые, из них возможно непосредственное осаждение меди на сталь, а завешивание деталей в ванну можно производить при включенном токе. Эти электролиты характеризуются высокой рассеивающей способностью, мелкокристаллическостью осадка. Выделение меди на катоде происходит из комплекса одновалент-

ной меди  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , при этом электрохимический эквивалент равен 2,372 г/А·ч. Поэтому скорость осаждения меди из комплексных электролитов намного выше, чем из кислых, хотя выход по току не превышает 70 %. Основным недостатком цианистых электролитов – их токсичность, однако при строгом соблюдении требований техники безопасности они обеспечивают высокое качество покрытия.

Для замены цианистых электролитов менее токсичными был предложен целый ряд составов (аммиачные, роданистые, триэтилоламиновые и др.). Наиболее распространен пирофосфатный, для которого применяют следующий состав (г/л) и режим работы:

Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	120–145;
или Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	70–90;
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12 · H <sub>2</sub> O	85–95;
CuSO <sub>4</sub> · 5 · H <sub>2</sub> O	30–35;
Рабочая температура	20–30 °С;
pH	7,5–8,9;
Катодная плотность тока	0,3–0,4 А/дм <sup>2</sup> ;
Выход по току	75–80 %.

В указанном режиме скорость осаждения меди не превышает 3–4 мкм/ч.

Площадь поверхности медных анодов должна быть в 2–3 раза больше площади покрываемых деталей. Интенсивное перемешивание электролита позволяет поднять допустимую плотность тока до 1 А/дм<sup>2</sup>.

При составлении электролита каждый его компонент растворяют отдельно в горячей дистиллированной воде, после чего сливают вместе при перемешивании. Готовый электролит темносинего цвета содержит комплексные ионы двухвалентной меди. При меднении стальных деталей в указанном растворе они должны завешиваться в ванну под током. Рассеивающая способность пирофосфатного электролита лишь немного ниже, чем у цианистых ванн.

Корректировка пирофосфатного электролита сводится к поддержанию заднего интервала рН посредством добавок разбавленного раствора гидроксида натрия или ортофосфорной кислоты. При величине рН > 8,9 аноды пассивируются с образованием на них рыхлого осадка, а на медном покрытии возникают полосы и коричневый налет. Падение рН < 7 приводит к выделению контактной меди.

Накопление солей двухвалентного железа, а также частичное восстановление меди до одновалентной ведет к шероховатости покрытия. Для устранения этого явления железо осаждают щелочью, а медь окисляют введением перекиси водорода.

Для кратковременной защиты медных покрытий от коррозии, если меднение является окончательным видом отделки, детали непосредственно после покрытия пассивируют в растворах, содержащих 100 г/л бихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) или хромового ангидрида ( $CrO_3$ ) с добавкой 10–15 г/л серной кислоты. Деталь погружают в указанный раствор на 10–15 с с покачиванием или встряхиванием. Затем детали промывают в воде и сушат.

Для длительной защиты от коррозии детали оксидируют в аммиачных растворах углекислой меди. В зависимости от концентрации раствора и времени выдержки детали в нем можно получить красивую оксидную пленку от синего до черного цвета.

Пористость медного покрытия на стали можно определить методом наложения на свежепокрытую и промытую поверхность детали фильтровальной бумаги, смоченной в растворе  $K_3Fe(CN)_6$  – 10 г/л, NaCl – 20 г/л на время – 5–10 минут. Затем фильтровальная бумага промывается водой и высушивается. Подсчитывается среднее количество синих точек на единицу площади.

### Ход работы

Получают у преподавателя задание на покрытие латунной, бронзовой или медной детали из кислого электролита или стальной детали из пирофосфатного электролита.

Предварительно подготовленную (см. приложение 2) деталь взвешивают на технических весах и подключают в качестве катода электролизной ванны. Последовательно с электролизной ванной включают медный кулонометр с предварительно взвешенным катодом (см. приложение 3). Рассчитывают величину необходимого тока по рекомендуемой плотности тока и площади поверхности детали. Завешивание детали в ванну производить только при небольшом включенном токе. После полного погружения детали задают рассчитанный ток. Электролиз ведут в течение времени, указанного преподавателем (10–30 мин). Записывают установившееся напряжение на ванне. По окончании электролиза выключают ток, промывают проточной водой деталь, высушивают и взвешивают, определяя  $m_n$  – практически полученное увеличение массы, т. е. массу медного покрытия. Промывают проточной водой, высушивают и взвешивают катод кулонометра, определяя увеличение массы катода кулонометра  $m_k$ .

Производят следующие расчеты.

1. Вычисляют теоретическую массу медного покрытия:

$$m_r = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса меди, 31,8 г/моль;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время электролиза, ч или с, в зависимости от выбранного значения постоянной Фарадея;  $F$  – постоянная Фарадея (26,8 А·ч/моль или 96500 Кл/моль).

2. Рассчитывают толщину покрытия:

$$\delta = \frac{m_n \cdot 10^5}{\rho \cdot S},$$

где  $m_n$  – практическая масса медного покрытия, г;  $S$  – площадь покрытия,  $dm^2$ ;  $\rho$  – плотность металла,  $kg/m^3$  (для меди  $\rho = 8960 kg/m^3$ );  $10^5$  – переводной коэффициент.

3. Находят выход по току:

$$A = \frac{m_n}{m_r}.$$

4. Вычисляют удельный расход электроэнергии:

$$W = \frac{IU_{\text{в}}\tau}{m_{\text{п}}},$$

где  $U_{\text{в}}$  – напряжение на ванне, В.

Все данные заносят в таблицу:

Сила тока I, А	
Плотность тока i, А/дм <sup>2</sup>	
Площадь покрытия S, дм <sup>2</sup>	
Время электролиза τ, ч	
Практическая масса покрытия m <sub>п</sub> , г	
Теоретическая масса покрытия m <sub>т</sub> , г	
Толщина покрытия δ, мкм	
Выход по току А, %	
Напряжение на ванне U, В	
Удельный расход электроэнергии W, Вт ч/г	
Увеличение массы катода кулонометра m <sub>к</sub> , г	
Количество электричества по кулонометру q, А ч	
Количество электричества по часам и амперметру q', А ч	

#### Контрольные вопросы

1. Какие процессы протекают при нарушении медного покрытия на стальной детали в среде электролита?
2. Дайте сравнительную характеристику электролитов меднения.
3. Как повысить коррозионную стойкость медного покрытия?
4. Как определить пористость медного покрытия на стальной детали?

#### Рекомендательный библиографический список

1. Ямпольский А.М. Меднение и никелирование: Изд. 3-е, доп. и перераб. / Под ред. П.М. Вячеславова. – Л.: Машиностроение, 1971. – 137 с.
2. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. – М.: Металлургия, 1985. – С. 73–83.
3. Цупак Т.Е. и др. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. – М.: Химия, 1980. – С. 49–56, 131–136.
4. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Металлургия, 1979. – С. 64–65.
5. Практикум по прикладной электрохимии / Под ред. Н.Т. Кудрявцева, П.М. Вячеславова. – Л.: Химия, 1973. – С. 33–38.

#### Лабораторная работа № 8 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЦИНКОВАНИЕ

Цель работы: ознакомление с процессом электрохимического цинкования, осветления и пассивации, изучение влияния режима электролиза на качество покрытия и выход по току.

Приборы и реактивы: выпрямитель на 12 В, 1–5 А; весы химических; штангенциркуль; электролизер объемом 250–500 мл; медный кулонометр; электролиты кислого цинкования, осветления, фосфатирования; растворы для обезжиривания, травления и декапирования; наждачная бумага; секундомер.

Защитные металлические покрытия, к которым в первую очередь относятся цинковые покрытия, широко применяются в машиностроении и приборостроении. Цинк является активным металлом, стандартный потенциал его ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$  В) значительно электроотрицательнее потенциала железа ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$  В) и других черных металлов. В паре с ними цинк является анодом и при коррозии, если покрытие нарушено, ионизируется по реакции:



На поверхности железа в этом случае протекают восстановительные (катодные) процессы. Если  $\text{pH} < 7$ , то разряжаются ионы водорода:



В нейтральной и щелочной средах ( $\text{pH} > 7$ ) на железе происходит восстановление растворенного кислорода:



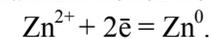
Поверхность железа при этом (в царапине или трещине) разрушаться не будет. Таким образом, по характеру своей «работы» цинковое покрытие является анодным и защищает основной металл (железо) и в случае пористости или частичного повреждения участка покрытия.

Цинковые покрытия могут быть нанесены несколькими способами. Чаще всего применяют термическое цинкование (шерардизация, цементация), метод окунания в расплавленный цинк, покрытие расплавленным цинком в струе горячего воздуха (шоопирование) или плазменную металлизацию, а также гальваническое цинкование.

Гальваническое (электрохимическое) цинкование является одним из наиболее удобных и экономичных способов, так как покрытие получается беспористым, равномерным, чистым и легко регулируемым по толщине, а механические свойства покрываемого изделия не изменяются.

Толщина цинкового покрытия выбираются в зависимости от условий эксплуатации. Чем больше толщина, тем дольше покрытие защищает основной металл. В жестких условиях (в атмосфере  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , других агрессивных газах, в присутствии хлоридов) скорость разрушения цинкового покрытия составляет 6,0–20,0 мкм/год. Повышенной коррозионной стойкостью в ряде случаев обладают блестящие цинковые покрытия.

Нанесение гальванического покрытия осуществляют после обязательной предварительной подготовки поверхности деталей (см. приложение 2) в простых или комплексных электролитах цинкования. К простым электролитам относятся серноокислые и борфтористоводородные. Эти электролиты характеризуются высоким выходом по току, высокой поляризацией и рассеивающей способностью. Цинк из этих электролитов выделяется на катоде при разряде простых гидратированных ионов по схеме:



Комплексные электролиты – цианистые, цинкатные, аммиакатные, пирофосфатные и др. характеризуются высокой рассеивающей способностью (вследствие высокой поляризации и падения выхода по току с повышением плотности тока).

Для покрытия деталей несложной формы чаще всего применяют кислый электролит следующего состава (в г/л):

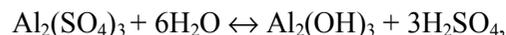
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	200–300;
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	50–100;
$\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	30;
Декстрин	8–10;
РН	3,5–4,5;
Температура	18–25 °С;
Катодная плотность тока	1,0–2,0 А/дм <sup>2</sup> .

Приготовление электролита описано в приложении 4.

В этом электролите сульфат цинка является источником ионов цинка при образовании покрытия на катоде. Сульфат натрия вводится с целью увеличения электропроводности электролита, а это приводит к повышению рассеивающей способности.

Существенную роль в серноокислых электролитах играет кислотность, оптимальное значение рН лежит в пределах 4,0–4,5. При уменьшении рН падает выход по току цинка из-за усиленного разряда ионов водорода. В то же время растет анодный выход по току цинка из-за усиления коррозии анодов. При значении рН 5 возможно образование малорастворимых основных солей и гидро-

ксида цинка вследствие подщелачивания прикатодного слоя. Включение этих твердых продуктов в цинковое покрытие резко снижает его качество. Для стабилизации кислотности в сернокислый электролит вводят буферную добавку – сульфат алюминия. В интервале pH 3,5–4,5 эта соль гидролизуется с образованием серной кислоты:



что позволяет поддерживать кислотность электролита на нужном уровне.

Все соли электроположительных металлов (меди, свинца, олова, серебра) ухудшают качество покрытия, поэтому накапливающиеся в процессе работы такие примеси удаляют проработкой электролита при низких плотностях тока.

Добавки органических веществ (декстрин, гуммиарабик) способствуют увеличению катодной поляризации и образованию мелкокристаллических светлых покрытий. Блестящие покрытия можно получить вводя дисульфонафталиновую кислоту или ее соли, а также блескообразователи У-2 и ДЦУ – продукты конденсации дицианамидов с формальдегидом.

Кислые электролиты наиболее простые и дешевые, они устойчивы, не ядовиты, допускают применение повышенных плотностей тока при перемешивании и повышенной температуре. Основной их недостаток – низкая рассеивающая способность.

Вследствие высокой химической активности цинка во влажной среде даже чистый электролитический цинк быстро корродирует. Для повышения защитных свойств цинкового покрытия оцинкованные детали осветляют в азотнокислых растворах и затем пассивируют (хроматируют) в растворах хромовой кислоты и ее солей. Совместить осветление и пассивирование можно в растворе следующего состава (в г/л):

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	25–35;
$\text{HNO}_3$	4–7;
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10 $\text{H}_2\text{O}$	9–15.

Продолжительность обработки 30–69 с. После такой обработки и промывки в холодной проточной воде поверхность покрытия приобретает золотистую окраску, изделие приобретает декоративный вид. Доброкачественная хроматная пленка не должна стираться мягкой карандашной резинкой.

В процессе осветления и пассивирования покрытие частично растворяется, поэтому при нанесении покрытия делают припуск 2–3 мкм.

Еще один метод повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий – фосфатирование с последующим окрашиванием. Фосфатирование осуществляют, погружая деталь на 20–30 мин в один из следующих растворов (в г/л):

<i>Раствор № 1</i>		<i>Раствор № 2</i>	
Препарат МАЖЕФ	30–40	ZnO	20–35
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	30–60	$\text{H}_3\text{PO}_4$	20–30
Температура	85–95 °С	$\text{NaNO}_3$	1,5–2,0
		Температура	15–25 °С

При взаимодействии цинка с кислыми солями ортофосфатов марганца и железа образуются нерастворимые фосфаты цинка и железа в виде прочной пленки темно-серого цвета. В процессе фосфатирования цинк частично растворяется, и при цинковании нужно делать припуск на 6–9 мкм.

### Ход работы

Предварительно подготовленную (см. приложение 2) деталь взвешивают на технических весах и подключают в качестве катода электролизной ванны. Последовательно с электролизной ванной включают медный кулонометр с предварительно взвешенным катодом (см. приложение 3). Включают и задают нужный ток, предварительно рассчитав его по рекомендуемой плотности тока и площади поверхности детали. Замечают время начала электролиза. Электролиз ведут в течение времени, указанного преподавателем

(10–20 мин). Записывают установившееся напряжение на ванне. По окончании электролиза выключают выпрямитель, промывают проточной водой деталь, высушивают и вновь взвешивают, определяя  $m_n$  – практически полученное увеличение массы, т.е. массу цинкового покрытия. Промывают проточной водой, высушивают и взвешивают катод кулонометра, определяя увеличение массы катода кулонометра.

Расчеты производят по формулам, приведенным в лабораторной работе № 7 в разделе «Ход работы», приняв для цинка плотность  $\rho = 7100 \text{ кг/м}^3$ . Условия электролиза и параметры покрытия занести в таблицу, аналогичную таблице в лабораторной работе № 7.

Делают вывод о внешнем виде и качестве покрытия. Осветляют и пассивируют покрытие, проверяют качество пассивной пленки.

#### **Контрольные вопросы**

1. Для чего наносят гальванические покрытия?
2. Какие покрытия называются анодными, а какие катодными?
3. В чем заключается предварительная подготовка деталей перед покрытием и для чего она выполняется?
4. Почему растворы для осаждения гальванических покрытий имеют сложный состав?
5. Что называется плотностью электрического тока?
6. Как определить выход по току?
7. Как рассчитать удельный расход электроэнергии?
8. Как определить толщину гальванического покрытия на плоской детали?
9. Как рассчитать продолжительность электролиза при заданной толщине покрытия? В каких случаях делается припуск по толщине покрытия?
10. Как подсчитать теоретическую массу осажденного металла?
11. Почему не все металлы можно получить электролизом из водного раствора?

#### **Рекомендательный библиографический список**

1. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. – Л.: Машиностроение, 1977. – С. 3–37.
2. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. – М.: Metallurgy, 1985. – С. 54–57.
3. Цупак Т.Е. и др. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. – М.: Химия, 1980. – С. 22–32.
4. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Metallurgy, 1976. – С. 64–65.
5. Практикум по прикладной электрохимии / Под ред. Н.Т. Кудрявцева, П.М. Вячеславова. – Л.: Химия, 1973. – С. 23–29.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Акользин А.П., Жуков А.П.* Кислородная коррозия оборудования химических производств. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
2. *Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А.* Микробная коррозия и её возбудители. – Киев: Наукова думка, 1980. – 287 с.
3. *Бахвалов Г.Т., Турковская А.В.* Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургиздат, 1959. – 310 с.
4. *Бахчисарайцыян Н.Г.* Практикум по прикладной электрохимии / Под ред. В.Н. Кудрявцева, В.Н. Варыпаева. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
5. *Бэкмен В., Швенк В.* Катодная защита от коррозии: Справочник; Пер. с немецкого. – М.: Металлургия, 1984. – 496 с.
6. *Варыпаев В.Н., Зайцева Н.А.* Электрохимическая коррозия и защита металлов: Учебное пособие / ЛТИ им. Ленсовета. – Л.: 1989. – 100 с.
7. *Войтович В.А., Мокеева Л.Н.* Биологическая коррозия, – М.: Знание, 1980. – 63 с. (Новое в жизни, науке, технике. Сер.: Химия. № 10).
8. *Воробьева Г.Я.* Коррозионная стойкость материалов. – М.: Химия, 1975. – 816 с.
9. *Емелин М.И., Герасименко А.А.* Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. – М.: Машиностроение, 1980. – 224 с.
10. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 408 с.
11. *Кеше Г.* Коррозия металлов. – М.: Машиностроение, 1984. – 400 с.
12. *Клинов И.Я.* Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы. – М.; Л.: Госхимиздат, 1950. – 292 с.
13. *Красноярский В.В., Цикерман Л.Я.* Коррозия и защита подземных металлических сооружений. – М.: Высшая школа, 1968. – 296 с.
14. *Кузуб В.С.* Анодная защита металлов от коррозии. – М.: Химия, 1983. – 184 с.
15. *Лабутин А.Л.* Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. – Л.: Химия, 1985. – 214 с.
16. *Малахов А.И., Андреев Н.Х.* Конструкционные материалы химической аппаратуры. – М.: Химия, 1978. – 224 с.
17. *Малахов А.И., Жуков А.П.* Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высшая школа, 1978. – 192 с.
18. *Малахов А.И., Тютина К.М., Цупак Т.Е.* Коррозия и основы гальваностегии. – М.: Химия, 1987. – 208 с.
19. *Михайлова А.А., Игнатьев Р.А.* Противокоррозионная защита сельскохозяйственной техники: Справочник. – М.: Россельхозиздат, 1981. – 256 с.
20. *Плудек В.* Защита от коррозии на стадии проектирования. – М.: Мир, 1980. – 438 с.
21. *Рачев Х., Стефанова С.* Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982. – 519 с.
22. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
23. *Романов В.В.* Методы исследования коррозии металлов. – М.: Машиностроение, 1998. – 280 с.
24. *Скалли Дж.* Основы учения о коррозии и защите металлов. – М.: Мир, 1978. – 223 с.
25. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 284 с.
26. *Сокол И.Я., Ульянов Е.А., Фельдгандлер Э.Г. и др.* Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас: Справочное издание. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.
27. *Стрижевский И.В., Зиневич А.М., Никольский К.К. и др.* Защита металлических сооружений от подземной коррозии: Справочник. – М.: Недра, 1981. – 293 с.
28. *Сухотин А.М.* Справочник по электрохимии. – Л.: Химия, 1981. – 781 с.

29. Коррозия и защита химической аппаратуры: Справочное руководство / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1969–1974. – Т. 1–9.
30. Сухотин А.М., Зотиков В.С. Химическое сопротивление материалов. – Л.: Химия, 1975. – 408 с.
31. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. – Л.: Химия, 1967. – 710 с.
32. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989. – 455 с.
33. Устерхауз Р.Б. Фреттинг – коррозия. – Л.: Машиностроение, 1976. – 271 с.
34. Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии: Энциклопедия международных стандартов. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 443 с.
35. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.Н. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.

## Приложение 1

### Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов (старый ГОСТ 13819 – 68). (В новом ГОСТе 9. 908 – 85 данная шкала отсутствует)

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, П, мм/год	Балл
1. Совершенно стойкие	0,001	1
2. Весьма стойкие	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,010	3
3. Стойкие	0,010 – 0,050	4
	0,050 – 0,100	5
4. Пониженно стойкие	0,100 – 0,500	6
	0,500 – 1,000	7
5. Малостойкие	1,000 – 5,000	8
	5,000 – 10,000	9
6. Нестойкие	10,000	10

Приложение 2

**Подготовка поверхности образцов**

Подготовка поверхности имеет решающее значение для качества покрытий. Поверхность детали должна быть тщательно очищена от механических, жировых и оксидных пленок.

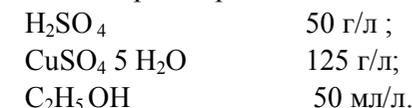
*Последовательность операций при подготовке поверхности стальных образцов перед нанесением гальванических покрытий*

№ п/п	Операция	Состав раствора	Концентрация, г/л	Температура, °С	Время, мин
1	2	3	4	5	6
1	Обезжиривание	NaOH Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Синтанол ДС-10	5–15 15–35 15–35 3–5	60–80	5–20
а	химическое				
б	электрохимическое, плотность тока 5–10 А/дм <sup>2</sup>	NaOH Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12·H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20–40 20–40 20–40	60–80	2–3 на катоде, а затем 1–2 на аноде
в	протирка венской известью		–	–	–
2	Промывка водой после операций 1а и 1б	непроточная	–	60	1–2
	После операции 1в	проточная	–	18–25	1–2
3	Травление*	HCl или H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150–200	18–25	3–10
4	Промывка водой	проточная	–	18–25	1–2
5	Протирика венской известью	–	–	–	–
6	Промывка водой	проточная	–	18–25	1–2
7	Активация (декапирование)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	18–25	0,5–1
8	Промывка водой	проточная	–	18–25	1–2

\* Примечание. Операции 3–6 проводят при наличии на образцах видимых следов окисления.

**Определение количества электричества, прошедшего через электролизер, с помощью медного кулонометра**

Медный кулонометр наиболее распространен в практике лабораторных измерений, так как он прост в изготовлении, легко доступен и достаточно точен (0,1%). Выход по току в медном кулонометре 100 %, т.к. отсутствуют побочные процессы. Он представляет собой стеклянный или пластмассовый сосуд, в котором находятся 3 медные пластинки – два анода возле противоположных стенок, а между ними на равном расстоянии катод. Электролитом является водный раствор состава:



Готовят электролит, растворяя компоненты в небольшом количестве воды в отдельных сосудах, и затем сливают полученные растворы вместе, добавляя водой до нужного объема.

Кулонометр включается в цепь последовательно с электролизной ванной. Количество прошедшего через кулонометр, а следовательно, и через электролизную ванну электричества определяют по увеличению массы катода кулонометра:

$$Q = I \cdot \tau = \frac{m_k \cdot F}{\mathcal{E}}, \text{ А}\cdot\text{ч},$$

где  $m_k$  – увеличение массы катода кулонометра, г;  $F$  – постоянная Фарадея (26,8 А·ч/моль или 96500 Кл/моль);  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса меди, 31,8 г/моль.

Размеры катода кулонометра выбирают таким образом, чтобы катодная плотность тока была в пределах 0,2–2,0 А/дм<sup>2</sup>. При более высокой плотности тока осадок меди на катоде кулонометра будет рыхлым, в виде порошка, и при промывке, сушке и взвешивании могут быть большие потери.

#### Приложение 4

##### Приготовление электролита кислого цинкования

Каждый из компонентов взвешивают в соответствии с заданным составом и объемом ванны, растворяют в отдельных емкостях в горячей дистиллированной воде, фильтруют и затем сливают вместе в рабочую ванну, доливая водой до требуемого объема.

Навеску декстрина растворяют отдельно в небольшом количестве холодной воды, полученный мутный раствор добавляют в ванну (перед доливкой ее водой до требуемого объема) и подогревают до температуры 70 °С при непрерывном перемешивании. После такого подогрева электролит становится прозрачным.

В свежеприготовленном электролите определяют величину рН. При отклонении от установленных пределов рН производят корректировку трехпроцентной серной кислотой (если рН > 4,5) или пятипроцентным едким натром (если рН < 3,5). Снизить кислотность можно, оставив в электролите цинковые аноды, которые при химическом растворении связывают излишек кислоты.

Свежеприготовленный электролит прорабатывают на стальных катодах при плотности тока 0,7–1,0 А·дм<sup>-2</sup> до получения гладких и светлых покрытий.

#### Приложение 5

##### Стандартные электродные потенциалы (ряд напряжений), В

Li <sup>+</sup> /Li	K <sup>+</sup> /K	Ba <sup>2+</sup> /Ba	Na <sup>+</sup> /Na	Mg <sup>2+</sup> /Mg	Be <sup>2+</sup> /Be	Ti <sup>2+</sup> /Ti
-3,02	-2,92	-2,90	-2,71	-2,34	-1,85	-1,75

Al <sup>3+</sup> /Al	Mn <sup>2+</sup> /Mn	Cr <sup>2+</sup> /Cr	Zn <sup>2+</sup> /Zn	Cr <sup>3+</sup> /Cr	Fe <sup>2+</sup> /Fe
-1,67	-1,05	-0,90	-0,76	-0,71	-0,44

корродируют даже в нейтральных средах без окислителей

Cd <sup>2+</sup> /Cd	Co <sup>2+</sup> /Co	Ni <sup>2+</sup> /Ni	Sn <sup>2+</sup> /Sn	Pb <sup>2+</sup> /Pb	Fe <sup>3+</sup> /Fe	2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>
-0,40	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	-0,036	±0,00

корродируют в нейтральных средах в присутствии O<sub>2</sub>,  
в кислых средах и без O<sub>2</sub>

Bi <sup>3+</sup> /Bi	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Co <sup>3+</sup> /Co	Cu <sup>+</sup> /Cu	Hg <sup>2+</sup> /2Hg	Ag <sup>+</sup> /Ag
+0,20	+0,34	+0,40	+0,52	+0,79	+0,80

корродируют в нейтральных и кислых средах  
в присутствии O<sub>2</sub> и окислителей

Hg <sup>2+</sup> /Hg	Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pt <sup>2+</sup> /Pt	Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> /Au
+0,85	+0,99	+1,20	+1,50	+1,70

корродируют только в кислых средах в присутствии O<sub>2</sub>,  
окислителей или комплексообразователей

*Учебное издание*

*Составитель*  
*Валерий Анатольевич Мухин*

## КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Учебно-методическое пособие  
(для студентов IV курса химического факультета)

Технический редактор *М.В. Быкова*  
Редактор *Л.М. Кицина*

---

Подписано в печать 29.04.04. Формат 60x84 1/16.  
Печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 5,7. Тираж 100 экз. Заказ 260.

---

*Издательско-полиграфический отдел ОмГУ*  
*644077, г. Омск-77, пр. Мира, 55а, госуниверситет*