

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2019
Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета

УДК 620.1(075.32)
ББК 34.66я723
К66

Авторы:

Ярославцева Оксана Владимировна — доцент, в прошлом доцент кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Останина Татьяна Николаевна — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Рудой Валентин Михайлович — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Мурашова Ирина Борисовна — профессор, в прошлом профессор кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Рецензенты:

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

Чемезов О. В. — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Коррозия и защита металлов : учеб. пособие для СПО / под науч. ред. А. Б. Даринцевой. — М. : Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 89 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-10979-5 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1415-7 (Изд-во Урал. ун-та)

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

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

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

УДК 620.1(075.32)

ББК 34.66я723



Delphi Law Company

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-10979-5

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1415-7

(Изд-во Урал. ун-та)

© Коллектив авторов, 2015

© Уральский федеральный университет, 2015

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

В результате изучения материалов пособия студенты должны освоить:

трудовые действия

- владения методами оценки коррозионной стойкости металлических материалов;
- методологией выбора оборудования, материала для его изготовления, а также способа защиты оборудования от коррозии;

необходимые умения

- оценить характер влияния окружающей или производственной среды на закономерности течения коррозионных процессов; выбрать конструкционный материал;
- обосновать конструкцию аппарата и комплекс мероприятий по защите оборудования и транспортных коммуникаций от коррозионного воздействия окружающей среды;

необходимые знания

- основ теории коррозионных процессов в газовых и жидких электропроводящих средах;
- общих сведений о состоянии и изменении свойств конструкционных материалов под влиянием техногенных и антропогенных факторов.

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

1. УСТАНОВИВШИЙСЯ (СТАЦИОНАРНЫЙ) ПОТЕНЦИАЛ МЕТАЛЛА В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ

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

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



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

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

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

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

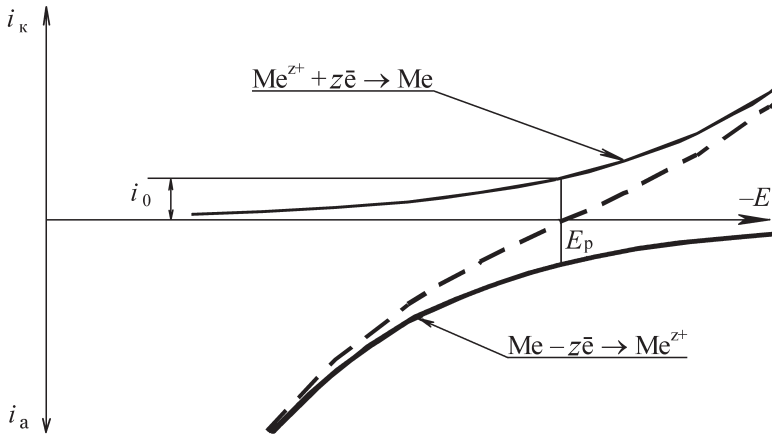


Рис. 1.1. Парциальные поляризационные кривые в электрохимической системе $\text{Me}|\text{Me}^{z+}$

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

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

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

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

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

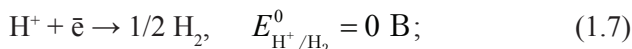
где E^0 — стандартный потенциал металла в растворе своих ионов; R — универсальная газовая постоянная, T — температура; z — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея; $a_{\text{Me}^{z+}}$ — активность ионов металла в растворе; St — стандарт концентрации в выбранной концентрационной шкале.

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

В катодной реакции могут принимать участие
— молекулы воды:



— ионы водорода (в кислом растворе):



— растворенный кислород:



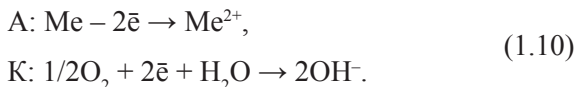
Неравновесные потенциалы могут быть стационарными, если они установились во времени на вполне определенном значении, и нестационарными, если они не устанавливаются во времени на каком-то определенном значении. Условием образования стационарного потенциала является равенство скоростей переноса зарядов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

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



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

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



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

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

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

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

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

Практическая часть

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

Методика эксперимента

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

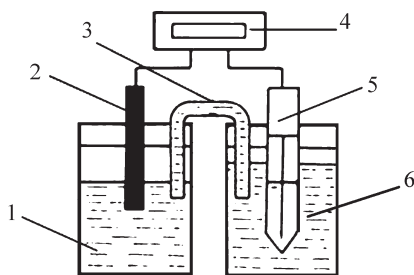


Рис. 1.2. Схема установки для измерения электродного потенциала:

1 — стакан с рабочим раствором; 2 — рабочий электрод; 3 — электролитический ключ, заполненный насыщенным раствором KNO_3 ; 4 — высокоомный вольтметр; 5 — хлорсеребряный электрод сравнения; 6 — стакан с насыщенным раствором KCl

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

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

где знаки электродов определяют по схеме измерения.

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

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

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

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

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

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

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

Оформление отчета

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

Сформулировать цель исследования.

Привести схему измерения электродного потенциала металла.

Привести результаты измерения потенциала электрода и pH раствора.

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

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

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

Вопросы к коллоквиуму

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

2. Уравнение Нернста для электродов первого и второго рода.

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

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

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ДЕПОЛЯРИЗАТОРА КАТОДНОЙ РЕАКЦИИ ПРИ УСТАНОВЛЕНИИ СТАЦИОНАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

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

Анодный процесс осуществляется за счет растворения металла:

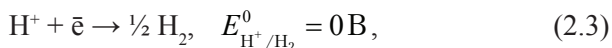


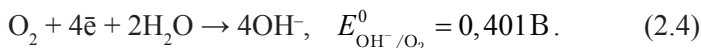
описывается уравнением замедленного разряда и представлен парциальной поляризационной кривой ионизации металла (рис. 2.1, кривая 1):

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

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

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





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

Восстановление ионов водорода протекает по механизму замедленного разряда. Зависимость $i_{\text{к}}-E$ имеет вид экспоненты (рис. 2.1, кривая 3) и описывается уравнением

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

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

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

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

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

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода в воде, близкий к $1,87 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (при $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$); C_{O_2} — концентрация молекулярного кислорода в воде (моль/м³); δ — толщина диффузионного слоя, составляющая в перемешиваемом растворе 10^{-4} м .

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

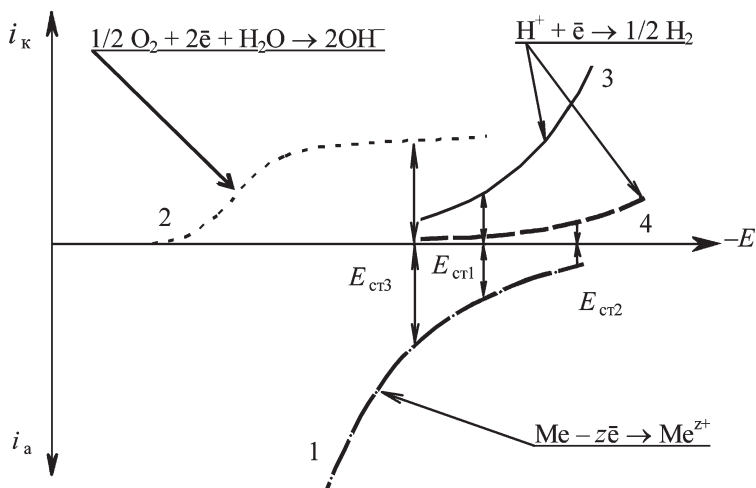


Рис. 2.1. Парциальные поляризационные кривые в системе $\text{Me} | \text{H}^+$:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Практическая часть

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

Методика эксперимента

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