

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

О.Н. НОВГОРОДЦЕВА, Н.А. РОГОЖНИКОВ

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2019

УДК 620.193/.197(075.8) + 669.018.8(075.8)
Н 726

Рецензенты:

канд. пед. наук *Е.М. Турло*
канд. хим. наук *А.Г. Зелинский*

Работа подготовлена на кафедре химии и химической технологии для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 – Химическая технология и 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Новгородцева О.Н.

Н 726 Коррозия металлов и методы защиты от коррозии: учебное пособие / О.Н. Новгородцева, Н.А. Рогожников. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 162 с.

ISBN 978-5-7782-3843-5

Пособие включает в себя общие сведения о процессах коррозии и рассматривает основные механизмы химической и электрохимической коррозии. Изложены основы теоретического описания коррозионных явлений, а также термодинамический анализ и вопросы, связанные с кинетикой реакций. Рассмотрено влияние окружающей среды на коррозионные процессы. Освещены основные методы защиты металлов от коррозии. Даны примеры решения типовых задач и приводятся задания для самостоятельной работы. В приложении содержится справочный материал.

УДК 620.193/.197(075.8) + 669.018.8(075.8)

ISBN 978-5-7782-3843-5

© Новгородцева О.Н., Рогожников Н.А., 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Общие сведения о коррозии материалов.....	6
1.1. Классификация процессов коррозии.....	6
1.2. Показатели скорости коррозии.....	9
2. Химическая коррозия	18
2.1. Химическая коррозия в неэлектролитах.....	18
2.2. Химическая газовая коррозия.....	19
2.3. Факторы газовой коррозии	24
3. Электрохимическая коррозия. Анодные и катодные процессы	37
3.1. Электрохимическая коррозия	37
3.2. Механизм электрохимической коррозии.....	38
3.3. Определение возможности коррозионных процессов.....	45
3.4. Потенциал и ток коррозии	48
3.5. Влияние среды на протекание электрохимической коррозии	56
3.6. Межкристаллитная и контактная коррозия	61
4. Диаграмма состояния системы металл – вода. Анодная пассивность металлов	66
4.1. Построение диаграмм Пурбе	66
4.2. Решение задач с помощью диаграмм « $E - pH$ ».....	73
4.3. Анодная пассивность металлов	80
5. Сплавы. Защитные покрытия. Электрохимическая защита	84
5.1. Сплавы. Жаростойкое легирование.....	84
5.2. Защита от коррозии изменением состава среды	92

5.3. Защитные покрытия.....	93
5.3.1. Металлические покрытия.....	93
5.3.2. Неметаллические покрытия.....	95
5.4. Электрохимическая защита.....	99
5.4.1. Катодная защита.....	99
5.4.2. Анодная защита.....	108
5.5. Поляризационные кривые коррозионных процессов.....	112
5.6. Измерение коррозионного тока методом поляризационного сопротивления.....	117
6. Многовариантные и домашние задания.....	120
Тема 1. Общие сведения о коррозии материалов.....	120
Тема 2. Химическая коррозия.....	122
Расчетно-графическое задание по коррозии.....	127
Тема 3. Электрохимическая коррозия. Анодные и катодные процессы.....	128
Тема 4. Диаграмма состояния системы металл – вода. Анодная пассивность металлов.....	130
Контрольная работа.....	132
Тема 5. Сплавы. Защитные покрытия. Электрохимическая защита.....	141
Контрольная работа.....	143
Библиографический список.....	144
Приложения.....	146
Справочные таблицы.....	146
Периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева.....	146
Таблица растворимости солей и оснований в воде.....	147
Константы диссоциации слабых кислот и оснований.....	147

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие по коррозии металлов и методам защиты от нее содержит изложение основ электрохимической коррозии. Необходимость курса по коррозии металлов и борьбы с нею обусловлена распространенностью коррозионных процессов в природе. Ущерб от коррозии проявляется в виде безвозвратных потерь конструкционных металлов и продукции. Экономические потери включают в себя, кроме того, также затраты на ремонт и замену конструкций, ущерб от аварий и затраты на ликвидацию их последствий. В целом экономические потери от коррозии оцениваются в 3 % от ВВП. Поэтому защита металлов и сплавов от влияния коррозии была и остается одной из основных проблем промышленности.

В первом разделе даны общие сведения о процессе коррозии. Во втором разделе приводятся сведения о химической коррозии. В третьем разделе изложены основные положения электрохимической коррозии: вид реакций окисления металлов и восстановления окислителей, определена возможность коррозии, потенциал и ток коррозии, влияние окружающей среды на протекание коррозии. Четвертый раздел посвящен анализу равновесных состояний с помощью диаграмм Пурбе, рассмотрены вопросы влияния pH на потенциал и анодной пассивности металла. В пятом разделе освещены основные методы защиты металлов от коррозии. Шестой раздел содержит многовариантные и домашние задания. Все темы курса сопровождаются примерами решений типовых задач, углубляющих понимание сути коррозионных процессов и методов защиты.

В приложении приведен справочный материал, необходимый для выполнения заданий.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ

Коррозией металлов и сплавов называется процесс самопроизвольного разрушения материалов при химическом, электрохимическом и биохимическом взаимодействии их с окружающей средой. Коррозия – это сопряженный окислительно-восстановительный процесс, в ходе которого происходит окисление (разрушение) металла и восстановление окислителя из окружающей среды. Коррозионные процессы протекают на границе раздела фаз металл – окружающая среда, т. е. являются гетерогенным взаимодействием поверхностного слоя металла с раствором или газом.

Коррозию металлов и сплавов классифицируют по механизму, условиям протекания процесса и характеру коррозионного разрушения. По механизму разрушения металла коррозионные процессы подразделяют на химическую и электрохимическую коррозию. *Химическая коррозия* наблюдается при взаимодействии металла с сухим газом или жидкостью – неэлектролитом, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одну стадию при непосредственном соприкосновении.

Электрохимическая коррозия наблюдается при взаимодействии металла с раствором электролита, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одну стадию. При этом растворение металла в коррозионной среде сопровождается появлением электрического тока. Электрохимическая коррозия является широко распространенным явлением и наиболее опасным для металлов и их сплавов.

Классификация коррозионных процессов по условиям протекания

1. Химическая газовая коррозия металлов протекает при высокой температуре в атмосфере газа (пример: окисление или обезуглероживание сталей).

2. Атмосферная коррозия протекает при комнатной температуре в цеховых условиях или в атмосфере открытого воздуха. Окисление стали во влажном воздухе – электрохимическая коррозия, в сухом воздухе – химическая коррозия.

3. Жидкостная коррозия имеет место в жидкой среде. В среде неэлектролита (органические жидкости, нефть, бензин, расплавленная сера и т. д.) металл корродирует по химическому механизму, в среде электролита (растворы кислот, щелочей, солей, расплавы, морская и речная вода, влажный грунт) – по электрохимическому механизму.

4. Подземная коррозия металлических конструкций в грунте имеет электрохимическую природу (пример – коррозия стальных трубопроводов).

5. Биокоррозия металла в грунте вызывается жизнедеятельностью микроорганизмов. Во влажном грунте одновременно с биокоррозией протекает электрохимическая коррозия.

6. Структурная электрохимическая коррозия связана с присутствием катодных включений в металле (карбид в стали, интерметаллид CuAl_2 в дюралюмине, графит в чугуне); вследствие неоднородности поверхности в растворе соляной или серной кислот может происходить усиление электрохимической коррозии.

7. Электрохимическая коррозия блуждающим током в грунте возникает при протекании постоянного тока от рельсов электрифицированного транспорта к подземному трубопроводу.

8. Контактная коррозия при соприкосновении двух разнородных металлов с разным стационарным потенциалом носит электрохимический характер (пример – контакт деталей из меди и алюминиевого сплава в морской воде).

9. Щелевой коррозией называют усиление коррозии в зазорах между металлами (пример: резьба и фланцы соединений в воде) или между металлами.

10. Коррозия под напряжением – коррозия металла при одновременном воздействии агрессивной среды и механического напряжения.

11. Коррозионная кавитация происходит при сложении ударного воздействия и коррозионного процесса (пример: коррозия гребных винтов в морской воде).

12. Коррозия при трении (пример: коррозия в морской воде шейки вала при вращении в подшипнике).

13. Фреттинг – коррозия, возникающая в атмосфере при вибрации двух соединенных болтами металлических деталей.

Классификация процессов коррозии по виду коррозионного разрушения

Различают общую, или сплошную коррозию, которая протекает на всей поверхности металла, местную, которой подвергаются только отдельные части поверхности, и растрескивающую.

Виды сплошной (общей) коррозии:

– равномерная, имеющая одинаковую скорость на всех частях поверхности (пример: коррозия углеродистой стали в растворах H_2SO_4);

– неравномерная, при которой на разных частях поверхности скорость коррозии различна (пример: коррозия углеродистой стали в морской воде);

– избирательная, когда происходит разрушение одного из компонентов сплава (пример: обесцинкование латуни) или одной из структур сплава.

Виды местной коррозии:

– пятна (пример: коррозия латуни в морской воде);

– язвы – разрушения в виде раковин (пример: коррозия стали в грунте);

– точечная (питтинг), проникающая в глубь металла (пример: коррозия хромоникелевой стали в морской воде);

– сквозная, представляющая собой дальнейшее развитие точечной или язвенной коррозии листового металла;

– нитевидная, которая появляется под защитными неметаллическими покрытиями в виде нитей (пример: коррозия углеродистой стали под пленкой лака);

– подповерхностная, проникающая внутрь, под поверхность металла, что вызывает образование вздутий (пример: коррозия недоброкачественно прокатанного листового металла);

– межкристаллитная, которой подвергается граница зерен металла (пример: коррозия хромоникелевой стали X18H10 после ее замедленного охлаждения или нагрева при 500...550 °C);

– ножевая, появляющаяся в виде надреза ножом (пример: коррозия сварных швов стали X18H10 в крепкой азотной кислоте).

Растрескивающаяся коррозия, возникающая при сочетании влияния агрессивной среды и напряжений растяжения (пример: коррозия сплавов магния с алюминием).

В ходе коррозии металл может приобретать коррозионную хрупкость – свойство разрушаться без заметного поглощения энергии (пример: водородное охрупчивание труб в сероводородной среде).

1.2. ПОКАЗАТЕЛИ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ

Для оценки коррозионной устойчивости металлов проводят коррозионные испытания, которые позволяют определить влияние различных факторов (физико-химических, технологических, эксплуатационных) на скорость коррозии металлов. Скорость коррозии зависит от множества одновременно действующих факторов, таких как внутренние, характеризующие природу материала, его технологию, состав и тип структуры, состояние поверхности, и внешние, характеризующие состав агрессивной среды и условия протекания процесса (давление, температура, гидродинамические условия и др.).

Оценка скорости коррозии может осуществляться с помощью весовых K_m^- и K_m^+ , объемных $K_{V_{H_2}}$ и $K_{V_{O_2}}$, токового K_j и глубинного K_d показателей.

Весовой показатель коррозии K_m – изменение массы образца m [г] на единице площади поверхности s [м²] в единицу времени t [ч]:

$$K_m = \frac{\Delta m}{st}. \quad (1.1)$$

При уменьшении массы $K_m^- \sim (m_0 - m_1)$, где m_0 и m_1 – масса образца в нулевой момент времени t_0 и в момент времени t_1 ; при увеличении массы до $m_2 K_m^+ \sim (m_2 - m_0)$.

Для оценки коррозионной устойчивости материалов с помощью весового показателя K_m^- принята классификация, приведенная в табл. 1.1.

Объемный показатель коррозии K_V равен объему водорода V_{H_2} или кислорода V_{O_2} , который выделяется при коррозии на единице площади поверхности s [м²] в единицу времени t [ч]:

$$K_{V_{H_2}} = \frac{V_{H_2}}{st}, \quad K_{V_{O_2}} = \frac{V_{O_2}}{st}. \quad (1.2)$$

Классы коррозионной устойчивости

Класс	Характеристика материала	Значение K_m [г/м ² ·ч]
В	Материалы с высокой устойчивостью	Менее 0,1; для Al и его сплавов до 0,033
Х	Материалы с хорошей устойчивостью	Менее 1; для Al и его сплавов до 0,33
П	Материалы с пониженной устойчивостью, но пригодные к практическому применению	Менее 3; для Al и его сплавов до 1
Н	Неустойчивые материалы	Более 3; для Al и его сплавов выше 3

Согласно закону эквивалентов объем выделившегося газа $V_{\text{газ}}$ пропорционален массе Δm прородировавшего металла. При нормальных условиях

$$\frac{V_{\text{газ}}}{\Delta m} = \frac{V_{\text{эк газ}}}{M_{\text{эк Me}}}, \quad (1.3)$$

где $V_{\text{эк газ}}$ – эквивалентный объем газа ($V_{\text{эк H}_2} = 11200 \text{ см}^3/\text{моль}$; $V_{\text{эк O}_2} = 5600 \text{ см}^3/\text{моль}$); $M_{\text{эк Me}}$ – молярная масса эквивалентов металла [г/моль].

Уравнения для расчета эквивалентных объемов и масс:

$$V_{\text{эк H}_2} = \frac{V_m}{2}, \quad V_{\text{эк O}_2} = \frac{V_m}{4}, \quad M_{\text{эк Me}} = \frac{M}{n_m}, \quad (1.4)$$

где V_m – молярный объем идеального газа, $V_m = 22400 \text{ см}^3/\text{моль}$; M – молярная масса металла [г/моль]; n_m – число электронов, участвующих в реакции окисления металла.

Соотношения между K_V и K_m :

$$K_V = \frac{V_{\text{газ}} \Delta m}{st \Delta m} = \frac{(K_m^-) V_{\text{газ}}}{\Delta m} = \frac{(K_m^-) V_{\text{эк газ}}}{M_{\text{эк Me}}}. \quad (1.5)$$

Соотношение между единицами измерения для K_m^- и K_V :

$$\frac{K_m^- V_{\text{эк газ}}}{M_{\text{эк Me}}} = \frac{\text{г} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{моль} \cdot \text{г}} = \frac{\text{см}^3 (\text{газ})}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}. \quad (1.6)$$

Токовый показатель коррозии K_j равен плотности тока коррозии $j_{\text{корр}} [\text{А}/\text{м}^2]$.

Обобщенное уравнение Фарадея

$$\Delta m = \frac{M_{\text{эк}} I_{\text{корр}} t}{F}, \quad (1.7)$$

где $I_{\text{корр}}$ – ток коррозии [А]; F – постоянная Фарадея, позволяет получить соотношение между токовым и весовым показателями:

$$K_j = j_{\text{корр}} = \frac{I_{\text{корр}}}{s}, \quad K_j = \frac{\Delta m F}{st M_{\text{эк Me}}}, \quad K_j = \frac{(K_m^-) F}{M_{\text{эк Me}}}. \quad (1.8)$$

При измерении времени в часах применяют следующее преобразование численного значения постоянной Фарадея:

$$F = 96\,485 \text{ А} \cdot \text{с}/\text{моль} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{моль}. \quad (1.9)$$

Величина $M_{\text{эк}} / F = M_{\text{элх}}$ – молярная масса электрохимических эквивалентов вещества, [г/Кл или г/А · ч]. Другое название – электрохимический эквивалент вещества q . Его значение показывает, сколько граммов вещества выделится при пропускании в цепи единицы количества электричества.

Соотношение между единицами измерения K_m^- и K_j :

$$\frac{K_m^- F}{M_{\text{эк Me}}} = \frac{\text{г} \cdot \text{А} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{моль} \cdot \text{г}} = \frac{\text{А}}{\text{м}^2}. \quad (1.10)$$

Глубинный показатель коррозии K_d характеризует процесс при равномерном разрушении поверхности металла. Он равен толщине

слоя металла d [мм], который прокорродировал за единицу времени t [год],

$$K_d = \frac{d}{t}, \quad \frac{\text{мм}}{\text{год}} = \frac{10^{-3} \text{ м}}{8760 \text{ ч}} = \frac{\text{м}}{8,76 \cdot 10^6 \text{ ч}}. \quad (1.11)$$

Численные значения глубинного показателя K_d , полученные через толщину слоя потерянного при коррозии металла, положены в основу шкалы коррозионной стойкости (табл. 1.2).

Т а б л и ц а 1.2

Десятибалльная шкала коррозионной устойчивости металлов и сплавов (ГОСТ 13819–68)

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл	Коррозионная активность среды
1. Совершенно стойкие	Менее 0,001	1	Неактивная
2. Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2	Низкая
	Свыше 0,005 до 0,01	3	
3. Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4	Средняя
	Свыше 0,05 до 0,1	5	
4. Пониженно стойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6	Повышенная
	Свыше 0,5 до 1,0	7	
5. Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0	8	Высокая
	Свыше 5,0 до 10,0	9	
6. Нестойкие	Свыше 10,0	10	Очень высокая

Для четырех основных конструкционных металлов (Fe, Al, Cu, Ti) вычислим значения K_m^- , соответствующие десяти баллам коррозионной устойчивости. Для этого применим значение K_d , выраженное в мм/год (в м / (8,76 · 10⁶ ч)) к образцу, площадь которого $s = 1 \text{ м}^2$. Полученный объем потерянного металла умножим на плотность металла ρ , выраженную в г/см³ (в г / (10⁻⁶ м³)). Единица измерения произведения $K_m^- \rho$:

$$K_d \rho = \frac{\text{м}}{8,76 \cdot 10^6 \text{ ч}} \frac{\text{г}}{10^{-6} \text{ м}^3} = \frac{\text{г}}{8,76 \text{ м}^2 \text{ ч}}. \quad (1.12)$$

Отсюда

$$K_m^- = K_d \rho \cdot 8,76, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}). \quad (1.13)$$

Для проверки произведем обратный пересчет единицы измерения:

$$K_d = \frac{K_m^-}{8,76\rho}, \quad (1.14)$$

$$\frac{K_m^-}{8,76\rho} = \frac{\text{г} \cdot 10^{-6} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot 8,76 \cdot \text{г}} = \frac{10^{-6} \cdot \text{м}}{8,76 \cdot \text{ч}} = \frac{10^{-3} \cdot \text{м}}{8760 \cdot \text{ч}} = \frac{\text{мм}}{\text{год}}.$$

Получим значения K_m^- для четырех выбранных металлов по уравнению (1.13), где значение плотности металлов составляет:

$$r_{\text{Fe}} = 7,87 \text{ г}/\text{см}^3, \quad r_{\text{Al}} = 2,7 \text{ г}/\text{см}^3, \quad r_{\text{Cu}} = 8,94 \text{ г}/\text{см}^3, \quad r_{\text{Ti}} = 4,54 \text{ г}/\text{см}^3.$$

Таблица 1.3

Значения весового показателя K_m^- для железа, алюминия, меди и титана в десятибалльной шкале коррозионной устойчивости

K_d , мм/год	Балл	Металл			
		Fe	Al	Cu	Ti
		K_m^- , г/(м ² · ч)			
<0,001	1	<0,0689	<0,0236	<0,0783	<0,0398
<0,005	2	<0,345	<0,118	<0,392	<0,199
<0,01	3	<0,689	<0,236	<0,783	<0,398
<0,05	4	<3,447	<1,182	<3,915	<1,988
<0,1	5	<6,894	<2,365	<7,831	<3,977
<0,5	6	<34,47	<11,82	<39,15	<19,88
<1,0	7	<68,94	<23,65	<78,31	<39,77
<5,0	8	<347,7	<118,2	<391,5	<198,8
<10,0	9	<689,4	<236,5	<783,1	<397,7
>10,0	10	>689,4	>236,5	>783,1	>397,7

В табл. 1.3 даны только верхние значения K_d и K_m^- (кроме балла 10). Нижней границей является предыдущее значение показателя.

На практике обычно рассчитывают сначала по массе потерянного металла весовой показатель K_m^- , затем производят пересчет на величину глубинного показателя K_d .

Сравним данные классификации по K_m^- (см. табл. 1.1) и шкалы коррозионной стойкости через K_d (см. табл. 1.2) для железа и алюминия с применением уравнения (1.14) при расчете K_d из данных по K_m^- . Результаты расчета глубинного показателя K_d на основе имеющихся значений K_m^- приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Соотношение между классами В, Х, П, Н и баллами
коррозионной устойчивости**

Весовой показатель, г/м ² · ч			Глубинный показатель, мм/год			
Класс	K_{mFe}^-	K_{mAl}^-	K_{dFe}	Балл	K_{dAl}	Балл
В	<0,1	<0,033	<0,0014	1;2	<0,0014	1;2
Х	<1	<0,33	<0,014	3	<0,014	3
П	<3	<1	<0,044	4	<0,042	4
Н	>3	>3	>0,044	5 и более	>0,127	6 и более

Из табл. 1.4 видно, что имеется согласие между классами весового показателя и баллами глубинного показателя коррозии, если пересчет производить по уравнению (1.14). Четыре класса (В, Х, П и Н) весового показателя (см. табл. 1.1) в основном соответствуют баллам стойкости 1-2, 3, 4 и 5-6 из шкалы глубинного показателя (табл. 1.2).

Следует отметить, что применяемое обычно для пересчета уравнение $K_d = K_m^- \cdot 8,76 / \rho$ не дает такого же разумного согласия между классами и группами стойкости. Так, если для железа возьмем $K_m^- = 0,95$ г/(м² · ч) (класс Х – материалы с хорошей устойчивостью), то получим $K_d = 0,95 \cdot 8,76 / 7,87 = 1,057$ мм/год – балл 8, группа мало-стойких металлов. Согласие между K_m^- и K_d в приведенном примере отсутствует.

Кроме рассмотренных применяются также показатели коррозии, учитывающие другие свойства металла, например, прочностной пока-

затель K_{σ} , характеризующий изменение прочности при растяжении, или показатель изменения электрического сопротивления в ходе коррозии K_R .

Приведем значения физических величин, входящих в уравнения для расчета показателей коррозии (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Плотность ρ , молярная масса M , число электронов в реакции n_m , молярная масса эквивалентов $M_{\text{эк}}$, молярная масса электрохимических эквивалентов $M_{\text{элх}}$ для ряда конструкционных металлов

Металл	ρ , г/см ³	M, г/моль	n_m	$M_{\text{эк}}$, г/моль	$M_{\text{элх}} = q$	
					г/Кл	г/А · ч
Алюминий Al	2,7	27	3	9	$9,33 \cdot 10^{-5}$	0,336
Железо Fe	7,87	55,8	2	27,9	$2,89 \cdot 10^{-4}$	1,041
			3	18,6	$1,93 \cdot 10^{-4}$	0,694
Кадмий Cd	8,64	112,4	2	56,2	$5,82 \cdot 10^{-4}$	2,095
Кобальт Co	8,9	58,9	2	29,5	$3,06 \cdot 10^{-4}$	1,102
			3	19,6	$2,03 \cdot 10^{-4}$	0,731
Магний Mg	1,74	24,3	2	12,15	$1,26 \cdot 10^{-4}$	0,453
Медь Cu	8,94	63,5	1	63,5	$6,58 \cdot 10^{-4}$	2,369
			2	31,8	$3,29 \cdot 10^{-4}$	1,186
Никель Ni	8,9	58,7	2	29,4	$3,05 \cdot 10^{-4}$	1,097
			3	19,6	$2,03 \cdot 10^{-4}$	0,731
Олово Sn	7,28	118,7	2	59,4	$6,16 \cdot 10^{-4}$	2,18
			4	29,7	$3,08 \cdot 10^{-4}$	1,109
Свинец Pb	11,34	207,2	2	103,6	$1,07 \cdot 10^{-3}$	3,86
			4	51,8	$5,37 \cdot 10^{-4}$	1,93
Серебро Ag	10,5	107,9	1	107,9	$1,11810^{-3}$	4,025
Титан Ti	4,54	47,9	2	24	$2,49 \cdot 10^{-4}$	0,896
			3	16	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,394
Цинк Zn	7,14	65,4	2	32,7	$3,39 \cdot 10^{-4}$	1,22

Задача 1.1. Скорость коррозии магния в морской воде составляет 0,06 г/(м² · ч). Вычислить значения токового и глубинного показате-

лей. Определить класс устойчивости по значению K_m , группу и балл стойкости по значению K_d .

Решение. Весовой показатель $K_m = 0,06 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; вычислим значения токового K_j и глубинного K_d показателей с учетом данных табл. 1.5:

$$K_j = K_m \cdot F / M_{\text{эк Mg}} = 0,06 \cdot 26,8 / 12,15 = 0,132 \text{ А}/\text{м}^2;$$

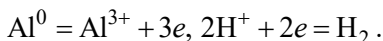
$$K_d = K_m / (8,76 \rho_{\text{Mg}}) = 0,06 / (8,76 \cdot 1,74) = 0,004 \text{ мм}/\text{год}.$$

Вывод: $K_m < 0,1 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ соответствует классу В (высокая устойчивость); $K_d = 0,001 \dots 0,005 \text{ мм}/\text{год}$ относит магний к группе 2 (весьма стойкие, балл 2).

Задача 1.2. Образец алюминия $5 \times 2 \times 0,5 \text{ см}$ корродирует в растворе серной кислоты с выделением водорода. Время опыта составляет пять суток. Масса образца до опыта 4,1 г, после опыта 4,07 г.

Запишите реакции окисления и восстановления в коррозионном процессе. Рассчитайте значения показателей K_m, K_V, K_j, K_d .

Решение. Процессы окисления алюминия и восстановления водорода:



Для расчета K_m определим массу растворенного алюминия m , площадь образца s , м^2 и время t , ч:

$$m = 4,1 - 4,07 = 0,03 \text{ г};$$

$$s = (5 \cdot 2 \cdot 2 + 0,5 \cdot 14) 10^{-4} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ м}^2; \quad t = 5 \cdot 24 = 120 \text{ ч}.$$

Значения показателей коррозии:

$$K_m = m / (st) = 0,03 / (2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 120) = 0,092 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч});$$

$$K_V = K_m V_{\text{эк H}_2} / M_{\text{эк Al}} = 0,092 \cdot 11\,200 / 9 = 114,5 \text{ см}^3(\text{H}_2)/(\text{м}^2 \cdot \text{ч});$$

$$K_j = K_m \cdot F / M_{\text{эк Al}} = 0,092 \cdot 26,8 / 9 = 0,274 \text{ А/м}^2;$$

$$K_d = K_m / (8,76 \cdot \rho_{\text{Al}}) = 0,092 / (8,76 \cdot 2,7) = 0,0039 \text{ мм/год.}$$

Задача 1.3. Коррозия железного образца площадью $2 \times 10^{-3} \text{ м}^2$ проводилась в растворе кислоты в течение 20 часов. Весовой показатель коррозии составил $7,6 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$. Рассчитать массу прокорродированного металла, объем выделившегося водорода и плотность коррозионного тока. Определить значение глубинного показателя. Сравнить класс устойчивости по K_m и группу стойкости по K_d .

Решение. Масса растворенного железа составляет:

$$m = K_m st = 7,6 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 0,304 \text{ г.}$$

Определим объем выделившегося водорода:

$$K_V = K_m V_{\text{эк H}_2} / M_{\text{эк Fe}} = V / (st); \quad V = K_m V_{\text{эк H}_2} st / M_{\text{эк Fe}},$$

$$V = 7,6 \cdot 11\,200 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 20 / 27,9 = 122 \text{ см}^3(\text{H}_2)/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}).$$

Плотность коррозионного тока j :

$$j = K_m F / M_{\text{эк Fe}} = 7,6 \cdot 26,8 / 27,9 = 7,3 \text{ А/м}^2.$$

Глубинный показатель:

$$K_d = K_m / (8,76 \cdot \rho_{\text{Fe}}) = 7,6 / (8,76 \cdot 7,87) = 0,11 \text{ мм/год.}$$

Вывод: $K_m = 7,6 > 3 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, класс Н, неустойчивый материал;
 $K_d = 0,1 \dots 0,5 \text{ мм/год}$, группа 4 пониженно-стойких материалов, балл 6.

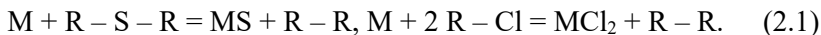
2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозионные разрушения, имеющие химическую природу, возникают при контакте металла с сухими газами при высокой температуре или с растворами – неэлектролитами. Химическая коррозия представляет собой гетерогенную окислительно-восстановительную реакцию, в которой разрушаемый металл является восстановителем и непосредственно вступает во взаимодействие с окислителем коррозионной среды. По виду агрессивной среды, в которой протекает процесс химической коррозии, различают:

- а) химическую коррозию в жидкостях – неэлектролитах;
- б) химическую газовую коррозию.

2.1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ В НЕЭЛЕКТРОЛИТАХ

К жидким средам, не проводящим электрический ток (неэлектролиты), относят: расплавленную серу, жидкий бром, жидкие органические вещества (например, бензол, хлороформ и др.), жидкое топливо, масла. В чистом виде эти соединения малоагрессивны, однако присутствие в них небольшого количества примесей (воды, пара, сероводорода, меркаптидов, тиоспиртов и др.) резко увеличивает их активность. Наиболее агрессивными являются серо- и хлорсодержащие компоненты:



Повышение температуры коррозионной среды, наличие в ней растворенного кислорода приводит к усилению коррозии.

Химическая коррозия в неэлектролитах состоит из следующих стадий:

- а) диффузия окислителя к поверхности металла;
- б) адсорбция молекул окислителя на металле;

- в) химическая реакция окислителя с металлом;
- г) десорбция продуктов реакций с поверхности металла;
- д) диффузия продуктов реакции от металла в объем неэлектролита.

Если в стадии (в) образуется пленка продуктов коррозии, то стадии (г) и (д) отсутствуют.

Углеводороды и органические растворители в составе жидкого топлива при отсутствии воды не разрушают металлы. Коррозионно-активными являются различные примеси. В нефти активны сернистые соединения:

а) меркаптаны (тиоспирты R-S-H) разрушают Co, Ni, Pb, Cu, Ag и образуют меркаптиды (например, $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Pb}$, $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Cu}$);

б) сероводород H_2S взаимодействует с Fe, Pb, Cu, Ag и образует сульфиды (например, FeS, PbS);

в) аналогичным образом действуют на металлы элементарная сера и фенолы, содержащие сернистые соединения.

Некоторые сорта бензина, окисляющиеся на воздухе, образуют органические кислоты, которые вызывают коррозию стали.

Жидкий бром взаимодействует с углеродистой сталью, титаном, алюминием, в меньшей степени с никелем.

Жидкие металлы используют для нагревания или охлаждения технических систем. При жидкометаллическом разрушении твердых металлов протекают как химические коррозионные процессы, так и физические процессы растворения, эрозии (выбивание частиц из поверхности) и кавитации (разрушение твердого металла под микроударным воздействием жидкометаллической среды).

2.2. ХИМИЧЕСКАЯ ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ

Газовая коррозия протекает при контакте металлов с газами и парами агрессивных веществ при высоких температурах в отсутствие электропроводящих растворов.

При газовой коррозии происходит взаимодействие атомов металла с кислородом, соединениями хлора и серы, оксидами азота, сероводорода с образованием оксидных или солевых соединений на поверхности металла. В большинстве случаев образовавшиеся продукты газовой коррозии остаются на металле в виде пленок.

Начальной стадией процесса газовой коррозии является адсорбция газа (например, кислорода) на поверхности металла. Существуют два типа адсорбции: физическая, происходящая за счет ван-дер-ваальсовых сил, и химическая, осуществляемая за счет сил химического взаимодействия (хемосорбция). Далее следует образование зародышей пленки продуктов коррозии, сопровождаемое диффузией атомов реагентов на поверхности, и рост кристаллов пленки. Толщина образуемых пленок во многом определяется условиями окисления и изменяется в широких пределах. По толщине пленки подразделяются на тонкие (до 40 нм), средние (40...500 нм) и толстые (более 500 нм).

Поверхностная пленка, которая образуется на металле, определяет его коррозионную устойчивость в агрессивной среде. Защитные свойства поверхностной пленки оценивают по значению скорости окисления металла, которая устанавливается при возникновении пленки, характеру изменений этой пленки во времени. Хорошими защитными свойствами могут обладать только сплошные пленки, которые покрывают поверхность металла сплошным слоем. Возможность образования такой пленки определяется условием сплошности, сформулированным Пиллингем и Бедвордсом.

Чтобы поверхностная пленка обладала защитными свойствами, ей необходимо соответствовать следующим требованиям: быть сплошной и беспористой, обладать хорошей адгезией к металлу и быть химически стойкой в агрессивной среде. Если поверхностная пленка не соответствует заявленным требованиям, то она плохо защищает металлы от коррозии. Часто такие пленки имеют рыхлое и пористое строение.

Рост незащитной пленки. Процесс роста пористой (незащитной) пленки состоит из следующих последовательных стадий (рис. 2.1):

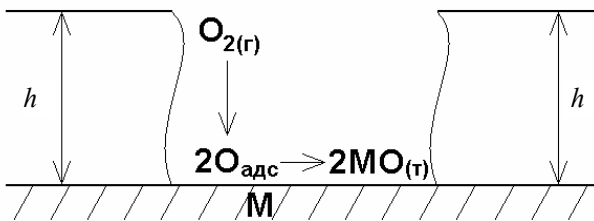


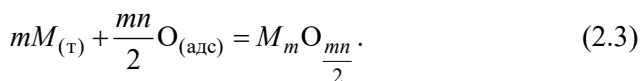
Рис. 2.1. Схема процесса адсорбции кислорода и образования MO в порах незащитной пленки толщиной h

а) перенос молекул кислорода к поверхности металла по порам в пленке;

б) адсорбция молекул кислорода на поверхности:



в) образование оксида



Реакция (2.3) является наиболее медленной стадией процесса. Скорость реакции не зависит от толщины образующейся пористой пленки h :

$$v_{\text{кор}} = \frac{dh}{dt} = kc = \text{const}, \quad (2.4)$$

где t – время; k – константа скорости; c – концентрация кислорода на поверхности металла, которая постоянна во времени, так как стадия доставки молекул к поверхности и адсорбции совершаются быстро.

Решением (2.4) является уравнение прямой:

$$h = kct + h_{t=0}, \quad (2.5)$$

где $h_{t=0}$ – начальная толщина пленки на металле.

Таким образом, рост пористой пленки во времени протекает по линейному закону.

Рост защитной сплошной пленки. Процесс роста сплошной пленки может протекать через следующие отдельные последовательные и параллельные стадии (рис. 2.2):

а) переход металла из металлической фазы в оксидную пленку в виде ионов M^{z+} и электронов e^- :



б) перемещение M^{z+} и ne^- в оксидной пленке $M_m\text{O}_{mn/2}$;

в) перенос молекул кислорода из газовой фазы к поверхности пленки оксида;

г) адсорбция молекул кислорода на поверхности оксидной пленки



д) переход в пленку адсорбированного кислорода и его ионизация



е) перемещение ионов O^{2-} в оксидной пленке $M_m\text{O}_{mn/2}$;

ж) реакция образования молекул $M_m\text{O}_{mn/2}$ внутри пленки, уплотнение слоя оксида

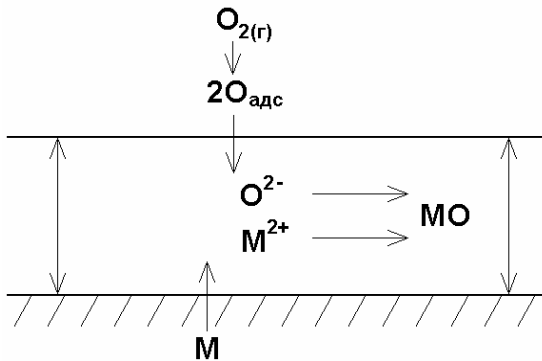
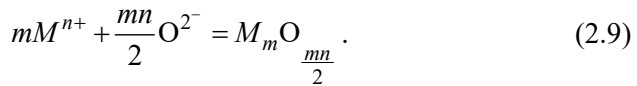


Рис. 2.2. Схема процесса диффузии в газовой фазе, адсорбции, ионизации кислорода, ионизации металла, диффузии O^{2-} и M^{2+} внутри сплошной защитной пленки и образования оксида MO ; h – толщина пленки

В процессе образования сплошной пленки стадии (б) и (е) могут протекать параллельно, остальные стадии протекают последовательно и взаимосвязаны друг с другом.

Электроны проходят слой оксида благодаря туннельному эффекту. В пленке концентрируются вблизи границы «оксид|металл» – катионы

M^{n+} , вблизи границы «оксид|газ» – анионы O^{2-} . В результате в пленке толщиной h устанавливается разность потенциалов $\Delta\varphi_{пл}$ и электрическое поле с напряженностью $\varepsilon = \Delta\varphi_{пл} / h$. Направленное перемещение ионов в слое оксида обусловлено диффузией и миграцией.

Механизм роста сплошной пленки в ряде случаев может быть охарактеризован достаточно простым математическим уравнением.

1. В тонких пленках диффузией можно пренебречь. Если скорость процесса контролируется туннельным переносом электронов, то рост пленки происходит по логарифмическому закону

$$h = \left(\frac{1}{k_1} \right) \lg(k_2 t + 1), \quad (2.10)$$

где k_2 – константа скорости, c^{-1} ; k_1 – постоянная величина, характеризующая число электронов N с определенной кинетической энергией, проходящих сквозь энергетический барьер,

$$N = \exp(-k_1 h), \quad (2.11)$$

где h – постоянная Планка.

2. Если скорость процесса контролируется миграцией катионов в электрическом поле, то в случае полупроводниковых оксидных пленок n -типа имеет место параболический закон роста пленок:

$$h^2 = k_3 t \quad (2.12)$$

или обратный логарифмический закон роста (для очень тонких пленок с высоким градиентом потенциала):

$$\frac{1}{h} = k_4 - k_5 \lg t, \quad (2.13)$$

в случае полупроводниковых оксидных пленок p -типа осуществляется кубический закон роста:

$$h^3 = k_6 t, \quad (2.14)$$

где k_3, k_4, k_5 и k_6 – постоянные, характеризующие количество меж-узельных ионов или катионных вакансий, а также энергетические параметры, влияющие на скорость перемещения частиц.

3. При невысоких температурах для некоторых металлов имеется логарифмический закон роста пленок (Cu, Ta – до 900 °С; Al, Fe, Ni, Zn – до 300 °С):

$$h = k_7 \lg(at + b), \quad (2.15)$$

где k_7 , a , b – постоянные величины.

4. Перемещение реагентов в толстых сплошных пленках осуществляется с помощью диффузии, так как определяющей движущей силой становится градиент химического потенциала. В случае преимущественной диффузии кислорода через оксидную пленку можно записать следующее уравнение для скорости роста пленки:

$$\frac{dh}{dt} = D_k \frac{c_O - c_{ст}}{h}, \quad (2.16)$$

где D_k – коэффициент диффузии кислорода в пленке; c_O и $c_{ст}$ – концентрация кислорода соответственно на внешней и внутренней поверхностях пленки в стационарном режиме.

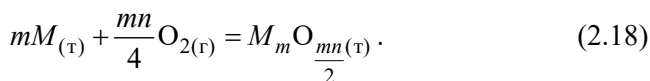
5. В толстых пленках в условиях смешанного диффузионно-кинетического контроля зависимость пленки h от времени t имеет сложнопараболическую форму (уравнение Эванса):

$$\frac{h^2}{2D} + \frac{h}{k_c} = c_0 t, \quad (2.17)$$

где k_c – константа скорости; при $t = 0$ пленка отсутствует, $h = 0$.

2.3. ФАКТОРЫ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

1. Термодинамическая возможность газовой коррозии. Коррозия возникает в результате термодинамической неустойчивости металла, $\Delta G_{кор} < 0$. Металл, взаимодействуя с газовой средой и окисляясь при этом, переходит в более устойчивый продукт реакции. Расчет $\Delta G_{кор}$ возможен по уравнению изотермы химической реакции. Реакцию окисления металла при газовой коррозии можно представить в общем виде уравнением



Изменение энергии Гиббса для данной реакции составляет

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{1}{p_{O_2}^{mn/4}} \right) - RT \ln \left(\frac{1}{p_{O_2 \text{ равн}}^{mn/4}} \right) = RT \ln \left(\frac{1}{p_{O_2}^{mn/4}} \right) + \Delta G^0, \quad (2.19)$$

где ΔG^0 – стандартное значение энергии Гиббса; p_{O_2} – парциальное давление кислорода в исходном состоянии системы, атм; $p_{O_2 \text{ равн}}$ – парциальное давление кислорода при равновесии, атм, называемое давлением диссоциации оксида; n – степень окисления металла M в оксиде; m – число атомов металла в молекуле оксида.

Из (2.19) следует вывод:

$$\Delta G < 0, \text{ если } \left(\frac{p_{O_2 \text{ равн}}}{p_{O_2}} \right) < 1, \quad p_{O_2 \text{ равн}} < p_{O_2}. \quad (2.20)$$

Технические значения p_{O_2} находятся в интервале $10^{-10} \dots 10^4$ атм. Поэтому принято считать, что газовая коррозия металла возможна, если $p_{O_2 \text{ равн}} \leq 10^{-10}$ атм, и не возможна, если $p_{O_2 \text{ равн}} \geq 10^4$ атм. В промежуточных вариантах следует проводить расчет ΔG по уравнению (2.19).

Уравнение (2.19) можно также представить в виде

$$\Delta G = \frac{RTmn}{4} \ln \frac{p_{O_2 \text{ равн}}}{p_{O_2}} = \frac{2,3RTmn}{4} \lg \frac{p_{O_2 \text{ равн}}}{p_{O_2}}. \quad (2.21)$$

Зависимость равновесного давления диссоциации оксида $p_{O_2 \text{ равн}}$ от величины обратной температуры имеет линейный вид. На рис. 2.3 для ряда оксидов приведены зависимости $p_{O_2 \text{ равн}}$, атм, от $1/T$, К.

По экспериментальным зависимостям, представленным на графике (рис. 2.3), можно определить равновесное давление диссоциации оксида $p_{O_2 \text{ равн}}$ при заданной температуре или определить температуру, соответствующую заданному значению $p_{O_2 \text{ равн}}$.

Задача 2.1. Определить термодинамическую возможность коррозии железа при температурах 273 К, 303 К, 323 К, 333 К, 363 К, 373 К. Продуктом коррозии является Fe_2O_3 .

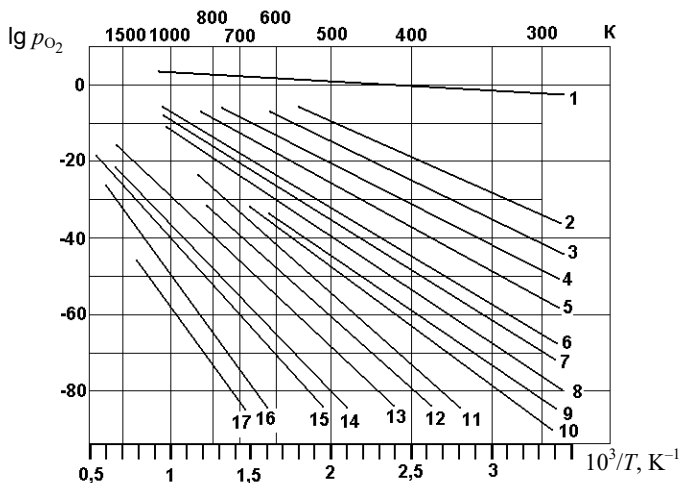
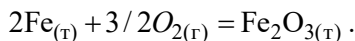


Рис. 2.3. Зависимость логарифма давления диссоциации оксида $p_{O_2 \text{ равн}}$ от $1/T$ для следующих оксидов:

- 1) Ag_2O ; 2) PdO_2 ; 3) CuO ; 4) Cu_2O ; 5) Bi_2O_3 ; 6) Co_3O_4 ; 7) As_2O_3 ; 8) NiO ; 9) FeO ; 10) WO_2 ; 11) Mn_2O_3 ; 12) ZnO ; 13) V_2O_4 ; 14) MnO ; 15) V_2O_5 ; 16) ZrO_2 ; 17) BeO (линия « $p_{O_2} = 0,21$ атм» отвечает парциальному давлению кислорода в воздухе)

Построить график зависимости изменения энергии Гиббса от температуры и сделать вывод о влиянии температуры на термодинамическую возможность коррозии. Оценить возможность коррозии в изученном интервале температур.

Решение. Так как продукт коррозии Fe_2O_3 – это вариант химической коррозии, то



Термодинамическую возможность процесса определяем по знаку энергии Гиббса (ΔG).

Для расчета энергии Гиббса (ΔG) используем основное уравнение термодинамики, связывающее энергию с энтальпией (ΔH), температурой и энтропией (ΔS):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

где ΔG^0 – энергия Гиббса; ΔH^0 – стандартное изменение энтальпии реакции, кДж/моль; ΔS^0 – стандартное изменение энтропии реакции.

ΔH^0 рассчитываем согласно закону Гесса:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх.в-в}}^0;$$

$\Delta H_{\text{прод}}^0$ и $\Delta H_{\text{исх.в-в}}^0$ определяем из справочных данных по термодинамическим характеристикам веществ.

$$\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -822,16 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{Fe}}^0 = 0; \Delta H_{\text{O}_2}^0 = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда следует, что $\Delta H^0 = -822,16 \text{ кДж/моль}$.

Находим изменение энтропии реакции образования оксида железа(III), используя справочные данные по термодинамическим характеристикам веществ:

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исх.в-в}}^0;$$

$$\Delta S^0 = S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 2S_{\text{Fe}}^0 - 3/2S_{\text{O}_2}^0;$$

$$\Delta S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 87,45 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \Delta S_{\text{Fe}}^0 = 27,15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta S_{\text{O}_2}^0 = 205,04 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

На основании из приведенных данных получаем

$$\Delta S^0 = -274,41 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Рассчитываем ΔG^0 реакции для каждой заданных в условиях задачи температур:

$$\Delta G_{273}^0 = -822,16 - 273(-0,274) = -747,36 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{303}^0 = -739,14 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{323}^0 = -733,66 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{333}^0 = -730,92 \text{ кДж/моль},$$

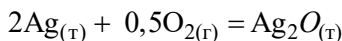
$$\Delta G_{363}^0 = -722,7 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{373}^0 = -719,9 \text{ кДж/моль}.$$

По полученным данным строим график зависимости $\Delta G^0 = f(T)$.

Вывод: в рассмотренном диапазоне температур $\Delta G^0 < 0$, тогда процесс химической коррозии термодинамически возможен. С повышением температуры ΔG^0 увеличивается, следовательно, термодинамическая возможность коррозии уменьшается.

Задача 2.2. Для реакции окисления серебра



определить: 1) температуру, соответствующую значениям $\lg p_{\text{O}_2 \text{ равн}} = 0$; $-0,68$; 2) значение $p_{\text{O}_2 \text{ равн}}$ при $T = 298 \text{ К}$, если $\Delta G^0 = -10\,826 \text{ Дж}$; 3) область p_{O_2} при $T = 298 \text{ К}$, где окисление серебра не происходит; 4) области температур, в которых не происходит окисления Ag при $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$ и $0,21 \text{ атм}$.

Решение. 1. Согласно рис. 2.3 зависимость $\lg p_{\text{O}_2 \text{ равн}}$ от $1/T$ для Ag_2O изображена прямой линией l . Из графика можно определить, что значениям $\lg p_{\text{O}_2 \text{ равн}} = 0$ и $-0,68$ ($p_{\text{O}_2} = 1$ и $0,21 \text{ атм}$) соответствуют равенства $10^3/T_1 = 2,2$ и $10^3/T_2 = 2,5$. Отсюда

$$T_1 = 10^3 / 2,2 = 454,5 \text{ К}; T_2 = 10^3 / 2,5 = 400 \text{ К}.$$

2. Изотерма химической реакции

$$\Delta G^0 = (2,3 RT \ln/4) \cdot \lg(p_{\text{O}_2 \text{ равн}}),$$

$$\lg(p_{\text{O}_2 \text{ равн}}) = -10\,826 \cdot 4 / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 2 \cdot 1) = -3,8.$$

При $T = 298$ К равновесное давление диссоциации оксида серебра составляет $p_{\text{O}_2, \text{равн}} = 0,000158$ атм = $0,00158 \cdot 101325 = 16,06$ Па.

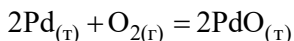
3. Так как реакция окисления серебра не протекает, то $\Delta G > 0$. Согласно условию (2.20) искомая область определяется неравенством: $p_{\text{O}_2} < p_{\text{O}_2, \text{равн}}$, что означает $p_{\text{O}_2} < 16,06$ Па.

4. Области температур, где серебро не окисляется при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм или $p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм, найдем из условия $p_{\text{O}_2} < p_{\text{O}_2, \text{равн}}$. Согласно рис. 2.3 (прямая 1) и значениям T_1, T_2 из п. 1 решения задачи приходим к выводу, что:

1) $p_{\text{O}_2, \text{равн}} = 1$ атм при $T = 454,5$ К; область устойчивости серебра при данном давлении находится в области $T > 454,5$ К;

2) $p_{\text{O}_2, \text{равн}} = 0,21$ атм при $T_2 = 400$ К; область устойчивости серебра располагается при $T > 400$ К.

Задача 2.3. Для реакции окисления палладия



определить термодинамическую возможность процесса в атмосфере кислорода ($p_{\text{O}_2} = 1$ атм) и в атмосфере воздуха ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм) при $T = 1123$ К. Давление диссоциации оксида палладия при заданной температуре составляет $p_{\text{O}_2, \text{равн}} = 0,658$ атм.

Решение. Определим значение ΔG . Согласно (2.21):
для атмосферы кислорода

$$\Delta G = (2,3 \cdot 8,31 \cdot 1123 \cdot 2 \cdot 2/4) \lg(0,658/1) = -3092 \text{ Дж};$$

для атмосферы воздуха

$$\Delta G = (2,3 \cdot 8,31 \cdot 1123 \cdot 2 \cdot 2/4) \lg(0,658/0,21) = +10\,646 \text{ Дж}.$$

При $T = 1123$ К получено для атмосферы кислорода $\Delta G < 0$, окисление палладия возможно. Для атмосферы воздуха получено $\Delta G > 0$, окисление палладия невозможно.

2. Положительный массовый показатель коррозии. При образовании оксида на поверхности масса образца увеличивается. В этом случае применяют для оценки скорости коррозии положительный массовый показатель K_M^+ .

$$K_M^+ = \frac{(m_2 - m_0)}{st}, \quad m_2 - m_0 = m(O_2), \quad (2.22)$$

где m_2 – масса образца с учетом продуктов коррозии; m_0 – начальная масса образца; $m(O_2)$ – масса кислорода в образовавшемся оксиде.

Возможен переход от K_M^+ к отрицательному массовому показателю K_M^- , если химическая формула образующегося оксида известна. Так как

$$K_M^- = \frac{(m_0 - m_1)}{st}, \quad m_0 - m_1 = m(M), \quad (2.23)$$

то

$$K_M^- = \frac{m(M)}{st} \frac{m(O_2)}{m(O_2)} = K_M^+ \frac{m(M)}{m(O_2)} = K_M^+ \frac{M_{\text{эк}}(M)}{M_{\text{эк}}(O_2)}, \quad (2.24)$$

где m_1 – масса образца с учетом потери металла, вошедшего в оксид; $m(M)$ – масса потерянного металла; $M_{\text{эк}}(M)$ и $M_{\text{эк}}(O)$ – молярные массы эквивалентов металла и кислорода, г/моль.

Задача 2.4. Коррозия меди на воздухе при $T = 400$ °С сопровождается образованием оксида Cu_2O . Отрицательный массовый показатель $K_M^- = 0,86$ г/(м²·ч). Определить значение положительного массового показателя K_M^+ . Объяснить численные значения K_M^- и K_M^+ .

Решение. Молярные массы эквивалентов равны:

$$M_{\text{эк}}(O) = 16/2 = 8 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{эк}}(\text{Cu}) = 63,54/1 = 63,54 \text{ г/моль}.$$

$$\text{Расчет } K_M^+ : K_M^+ = \frac{K_M^- M_{\text{ЭК}}(\text{O})}{M_{\text{ЭК}}(\text{M})} = \frac{0,86 \cdot 8}{63,54} = 0,108 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}).$$

Экспериментальное значение $K_M^- = 0,86 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ означает, что потеря металла составляет 0,86 г меди с 1 м^2 медного образца за один час. Потерянный металл вошел в состав оксида Cu_2O . Значение $K_M^+ = 0,108 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ свидетельствует о том, что происходит увеличение массы образца на 0,108 г/ч на площади 1 м^2 . Увеличение массы образца – увеличение массы кислорода в образовавшемся оксиде.

Задача 2.5. Образец из стали X18H9T, $s = 0,001 \text{ м}^2$ корродирует на воздухе при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 часов. Масса образца до испытаний составляла 25,2215 г, после испытаний – 25,2231 г. Определить массовый показатель K_M^+ .

Решение. Согласно выражению (2.22):

$$K_M^+ = (m_2 - m_0) / (st) = (25,2231 - 25,2215) / (0,001 \cdot 100) = 0,016 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}.$$

3. Показатель сплошности оксидных пленок. Только сплошные плотные пленки могут обладать защитными свойствами. Для оценки защитных свойств используется условие сплошности, предложенное Пиллингсом и Бедвордсом: объем образовавшегося оксида $V_{\text{ок}}$ должен быть больше объема металла V_{Me} , участвующего в образовании оксида.

Объемы $V_{\text{ок}}$ и V_{Me} , а также их отношение, можно выразить через молярные массы оксида $M_{\text{ок}}$ и металла M_{Me} :

$$V_{\text{ок}} = \frac{M_{\text{ок}}}{\rho_{\text{ок}}}, \quad V_{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Me}} m}{\rho_{\text{Me}}}, \quad \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{ок}} \rho_{\text{Me}}}{\rho_{\text{ок}} m M_{\text{Me}}}, \quad (2.25)$$

где $\rho_{\text{ок}}$ и ρ_{Me} – плотность оксида и металла; m – число атомов металла в молекуле оксида.

Когда отношение объемов $V_{\text{ок}} / V_{\text{Me}} < 1$, то оксида образуется слишком мало и он не полностью закрывает поверхность металла. Такие пленки не обладают защитными свойствами.

К оксидным пленкам, обладающим хорошими защитными свойствами, относятся пленки, удовлетворяющие условию

$$1 < \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} < 2,5. \quad (2.26)$$

Когда отношение объемов $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} > 2,5$, то образуется излишнее количество оксида. Он может растрескиваться и отслаиваться, что приводит к ослаблению защитных свойств пленки.

Задача 2.6. Определить, может ли пленка оксида Mn_2O_3 быть сплошной и обладать хорошими защитными свойствами. Плотность металла и оксида составляет $\rho_{\text{Mn}} = 7,2 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = 4,3 \text{ г/см}^3$.

Решение. Значение молярных масс металла и оксида

$$M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ г/моль}, \quad M(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 157,9 \text{ г/моль}.$$

Отношение объемов, согласно выражению (2.25):

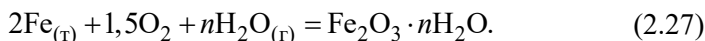
$$\frac{V_{\text{Mn}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Mn}}} = \frac{157,9 \cdot 7,2}{4,3 \cdot 2 \cdot 54,9} = 2,41.$$

По условию сплошности (2.26) можно считать, что пленка оксида Mn_2O_3 обладает защитными свойствами.

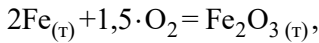
4. Жаростойкость металлов. Газообразные продукты сгорания, а также зола топлива вызывают высокотемпературную коррозию элементов металлургических и теплоэнергетических установок. В качестве топлива используют уголь, мазут, природный газ. Дымовые газы – продукты сгорания на 75 % состоят из азота и его оксидов, содержат также кислород 15...20 %, оксиды углерода и пары воды до 10 %, оксиды серы и сероводорода – доли процента.

При коррозии образуются тонкие оксидные пленки. Водяной пар, оксиды серы и воздух совместно усиливают процесс коррозии. Зола оседает в виде отложений на поверхности.

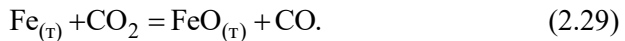
Во влажном воздухе железо корродирует с образованием рыхлого бурого гидроксида переменного состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



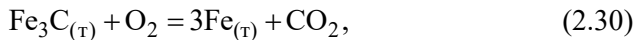
С кислородом сухого воздуха железо образует оксид Fe_2O_3 при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$:



оксид F_3O_4 при $T = 400\dots 575\text{ }^\circ\text{C}$. В кристаллической решетке оксидов диффузия кислорода затруднена. При $T > 575\text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксид FeO :



Кристаллическая решетка FeO содержит дефекты, поэтому ее защитные свойства ослаблены. При $T > 700\text{ }^\circ\text{C}$ может происходить обезуглероживание стали и чугуна:



Глубина коррозии оценивается толщиной слоя d , мм, на поверхности, где произошла коррозия в течение длительной эксплуатации. Чем меньше d , тем больше жаростойкость металла и его способность сопротивляться высокотемпературной коррозии. Уравнение жаростойкости

$$\lg d = a + \frac{b}{T} + (c + d'T) \lg t, \quad (2.34)$$

где a, b, c, d' – коэффициенты уравнения жаростойкости металла.

Задача 2.7. Определить толщину слоя d коррозионного разрушения на поверхности стали 12Х18Н12Т по уравнению жаростойкости. Окисление происходило при $T = 850\text{ K}$ в продуктах сгорания природного газа в течение 6000 ч, коэффициенты уравнения жаростойкости: $a = 3,28, b = -5850, c = 0,5, d' = 0,167 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Вычислим толщину коррозионного слоя по уравнению (2.34):

$$\lg d = 3,28 - \frac{5850}{850} + (0,5 + 0,167 \cdot 10^{-5} \cdot 850) \lg 6000, \quad \lg d = -1,71,$$

$$d = 0,02 \text{ мм.}$$

5. Энергия активации процесса коррозии. Для характеристики коррозионных процессов применимо уравнение Аррениуса:

$$k = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (2.35)$$

где k – константа скорости; E_a – энергия активации; K_0 – множитель, равный k при $E_a = 0$.

Величины E_a и K_0 при небольшом изменении температуры не зависят от T . Для определения значений E_a и K_0 приведем уравнение (2.35) к линейному виду в координатах $(\ln k, 1/T)$:

$$\ln k = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (2.36)$$

Изменяя T , а следовательно, и $\ln k$, можно определить энергию активации

$$E_a = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)}, \quad (2.37)$$

а затем найти значение K_0 при данной температуре T_i :

$$\ln K_0 = \ln k_i + \frac{E_a}{RT_i}. \quad (2.38)$$

Для расчетов по уравнению (2.37) следует построить график по нескольким значениям $\ln k_i$ и T_i . Более простой метод – определение E_a по значениям константы скорости при двух значениях T :

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_2 / k_1)}{T_2 - T_1}, \quad (2.39)$$

где k_2 и k_1 – константы скорости при T_2 и T_1 .

Для процессов коррозии константа скорости k является аналогом показателя коррозии (K_m , K_v или K_d). Если изменение глубины разрушения d со временем t происходит по линейному или параболическому закону

$$d = k_1 t, \text{ или } d^2 = k_2 t, \quad (2.40)$$

то сочетанием (2.35) и (2.40) получим:

для уравнения линейного вида

$$d = K_{01} t \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right), \quad (2.41)$$

для параболического уравнения

$$d = \sqrt{K_{02} t} \exp\left(\frac{-E_{a2}}{2RT}\right), \quad (2.42)$$

где обычно единицы измерения для K_{01} – мм/ч, для K_{02} – мм²/ч.

Приведем экспериментальные данные для окисления железа до FeO при $T = 600 \dots 1000$ °C (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Экспериментальные данные для окисления железа до FeO

Атмосфера	K_{02} , мм ² /ч	E_{a2} , Дж/моль
Воздух	356	149 784
Кислород	4200	167 701

В уравнениях (2.41) и (2.42) в левой части может находиться изменение массы Δm . Тогда линейное уравнение имеет вид

$$\Delta m = k_1 s t, \quad \Delta m = K_{01} s t \exp(-E_{a1} / RT), \quad (2.43)$$

параболическое уравнение

$$\Delta m^2 = k_2 s t, \quad \Delta m = \sqrt{K_{02} s t} \exp(-E_{a2} / 2RT), \quad (2.44)$$

где s – площадь образца, единицы измерения для K_{01} – г/(см² · с), или г/(м² · ч), для K_{02} – г²/(см² · с), или г²/(м² · ч).

Ниже приведены значения множителей (см. табл. 2.2 и 2.3) K_{01} и K_{02} , энергии активации E_{a1} и E_{a2} , полученные в атмосфере кислорода (Mg, Ti, Al) или в атмосфере воздуха (W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb) под давлением 0,1 МПа.

Задача 2.8. Определить энергию активации железа на воздухе, если толщина слоя оксида d , образовавшегося за один час, составила $0,48 \cdot 10^{-5}$ мм при $T_1 = 423$ К и $1,22 \cdot 10^{-5}$ мм при $T_2 = 473$ К.

Таблица 2.2

Значения множителей K_{01} , энергии E_{a1}

Металл	Закон окисления	Температура, °С	K_{01} , г/(см ² ·с)	E_{a1} , кДж/моль
Mg	Линейный	475...575	$1.7 \cdot 10^6$	211
Ti		650...830	400	167

Таблица 2.3

Значения множителей K_{02} , энергии E_{a2}

Металл	Закон окисления	Температура, °С	K_{02} , г/(см ² ·с)	E_{a2} , кДж/моль
W	Параболический	400...840	$5,1 \cdot 10^{-3}$	226
Mn		400...1000	$1,95 \cdot 10^{-3}$	118
Fe		500...1100	0,37	138
Co		625...1100	0,56	184
Co		400...625	$3 \cdot 10^{-6}$	93
Ni		750...1240	$3,2 \cdot 10^{-2}$	188
Cu		550...900	0,266	158
Cu		300...550	$1,5 \cdot 10^{-5}$	84
Al		350...475	$2,75 \cdot 10^{-8}$	95
Pb		100...300	$0,9 \cdot 10^{-2}$	101

Решение. Окисление железа происходит по параболическому закону, поэтому для вычисления E_{a2} воспользуемся уравнением (2.42):

$$\ln \frac{d_2}{d_1} = \frac{E_{a2}}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.45)$$

$$E_{a_2} = \frac{2RT_1T_2 \ln(d_2 / d_1)}{T_2 - T_1} = \frac{2 \cdot 8,31 \cdot 423 \cdot 473 \cdot \ln(1,22 / 0,48)}{473 - 423} = 62038 \text{ Дж/моль.}$$

Значение энергии активации зависит от области температур, в которой определяется E_a . В задаче при $T = 423 \dots 473$ К получено $E_{a_2} = 62,04$ кДж, в выше приведенной таблице $E_{a_2} = 138$ кДж при $773 \dots 1373$ К. Аналогичные изменения E_{a_2} отмечены в таблице для Со и Си.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Электрохимическая коррозия возникает в средах, содержащих ионы электролита, где может протекать электрический ток. Это среда влажного воздуха, раствора электролита, влажной почвы.

Причиной возникновения электрохимической коррозии является неоднородность поверхности (химическая, энергетическая и др.) металла или сплава. Неоднородность поверхности может приводить к возникновению коррозионных гальванопар, которые состоят из анодных и катодных участков.

Выделяют три основные причины, создающие неоднородность в системе металл – электролит:

1) неоднородность металлической фазы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др.);

2) неоднородность жидкой фазы (различная концентрация в электролите ионов данного металла и растворенного кислорода на отдель-

ных участках контакта фаз, разница в рН отдельных зон объема электролита и др.);

3) неоднородность наложения внешних условий (неоднородная температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений в одной и той же детали и др.).

Таким образом, электрохимической коррозией называется самопроизвольное разрушение металла под действием электрического тока, возникающего вследствие работы короткозамкнутых гальванических элементов на поверхности металла при ее электрохимической неоднородности.

При работе коррозионного микрогальванического элемента одновременно протекают анодный и катодный процесс. На анодном участке происходит окисление металла, на катодном – восстановление окислителя. Условием протекания коррозионного процесса служит неравенство: потенциал разрушения металла E_M меньше потенциала восстановления окислителя $E_{ок}$:

$$E_M < E_{ок}, \Delta G_{кор} < 0. \quad (3.1)$$

Если поверхность однородна, то процессы окисления-восстановления могут протекать на любом участке поверхности при выполнении условия (3.1).

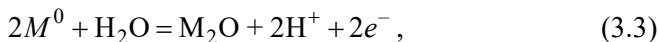
3.2. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

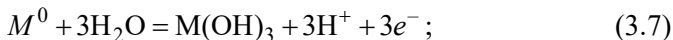
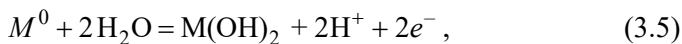
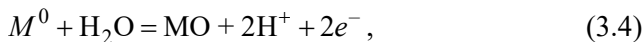
Процессы окисления. Вид процессов окисления зависит от природы металла, состава раствора и значения водородного показателя среды рН. Общую зависимость вида процесса окисления металла от рН можно представить реакциями:

1) в кислой среде происходит активное окисление металла с образованием простых ионов:

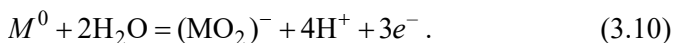
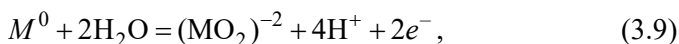


2) в нейтральной, слабо- и среднещелочной среде происходит образование труднорастворимых гидроксидов и оксидов металла:





3) в сильнощелочной среде растворение металла сопровождается образованием сложных кислородсодержащих анионов:



Рассмотрим в качестве примера экспериментальное изменение скорости коррозии цинка $v_{кор}$ с увеличением pH (рис. 3.1).

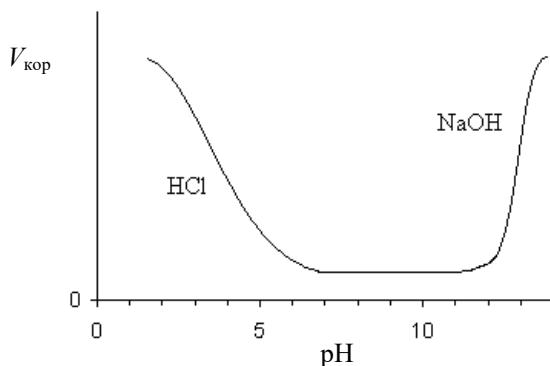
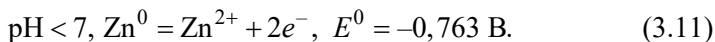
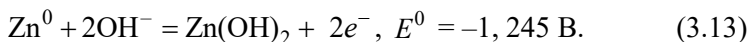


Рис. 3.1. Зависимость $v_{кор}$ от pH для цинка в кислой, нейтральной и щелочной среде

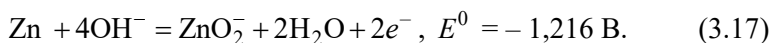
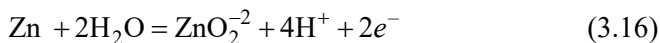
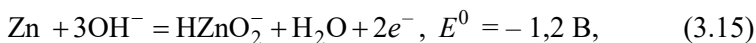
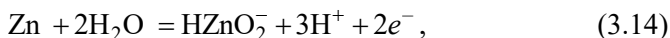
В кислой среде скорость коррозии велика, при растворении цинка образуются катионы Zn^{2+} :



При $\text{pH} = 7 \dots 12$ скорость коррозии резко замедляется, так как образуется труднорастворимый гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



В щелочной среде при $\text{pH} > 12$ растворение цинка вновь усиливается и происходит образование кислородсодержащих анионов:



Более подробная информация о зависимости вида реакции окисления металла от значения водородного показателя pH и электродного потенциала E для индивидуальных металлов содержится в диаграммах Пурбе. Диаграммы получены путем расчета термодинамических равновесий для электродных равновесных потенциалов окислительно-восстановительных реакций и для констант равновесия химического обмена между ионами и труднорастворимыми оксидами, гидроксидами.

Диаграмма Пурбе для цинка при концентрации в растворе $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л изображена на рис. 3.2.

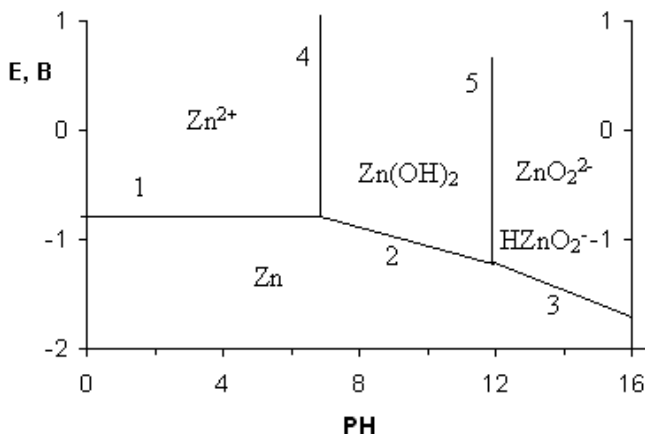


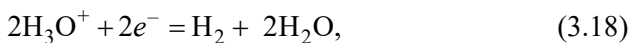
Рис. 3.2. Диаграмма состояния E - pH для системы « $Zn - H_2O$ », концентрация в растворе $[Zn^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л

Линия 1 отвечает электрохимическому равновесию между Zn и ионами Zn^{2+} , уравнение (3.11). Линия 2 характеризует электрохимическое равновесие между Zn и $Zn(OH)_2$, уравнения (3.12), (3.13). Линия 3 на более подробной диаграмме разделяется на две – 3 и 3', что соответствует электрохимическим равновесиям $Zn - HZnO_2^-$ и $Zn - ZnO_2^{2-}$, уравнения (3.14)–(3.17). С помощью линии 4 определяют химическое равновесие $Zn^{2+} - Zn(OH)_2$. Линия 5 на более подробной диаграмме разделяется на две линии – 5 и 5', что отвечает химическим равновесиям $Zn(OH)_2 - HZnO_2^-$ и $Zn(OH)_2 - ZnO_2^{2-}$. Все линии диаграммы, кроме линии 2, могут смещаться параллельно самим себе при изменении концентрации ионов.

Экспериментальная зависимость скорости коррозии цинка от pH (см. рис. 3.1) согласуется с теоретически определенным расположением линий 1, 2, 3 относительно pH , показанных на диаграмме (рис. 3.2). В обоих случаях окисление цинка сопровождается образованием Zn^{2+} при $pH < 7$, $Zn(OH)_2$ при $pH = 7-12$, $HZnO_2^-$ и ZnO_2^{2-} при $pH > 12$.

Процессы восстановления. Окислителями при коррозии обычно являются ионы водорода H^+ , молекулы кислорода O_2 и воды H_2O , а также при большом положительном потенциале H_2O_2 и HO_2^- . Для реакций восстановления окислителей рассмотрим диаграмму Пурбе в координатах «потенциал электродной реакции E – pH среды» (рис. 3.3).

Линия a на диаграмме (рис. 3.3) выражает зависимость равновесного потенциала водородного электрода от pH. Ниже линии a идет процесс восстановления, образование H_2 из H_3O^+ или H_2O ; происходит разложение воды. Выше линии a идет обратный процесс – окисление H_2 , образование воды. В кислой среде [область 1 диаграммы (рис. 3.3)] протекает реакция восстановления



более простая запись:



Уравнение равновесного потенциала $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}}$:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}, \quad (3.20)$$

где E^0 – стандартный потенциал, В; a_{H^+} – активность ионов водорода H^+ , p_{H_2} – парциальное давление водорода, атм; T – температура, К; F – постоянная Фарадея, $F = 96\,485$ Кл/моль.

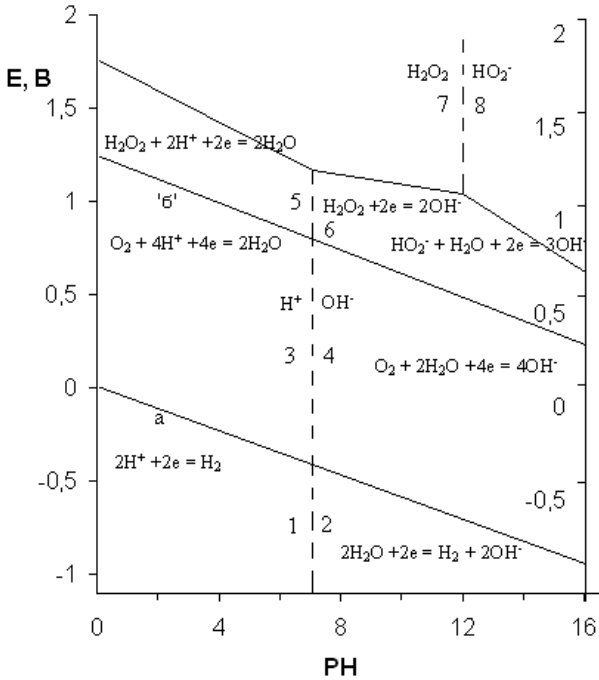
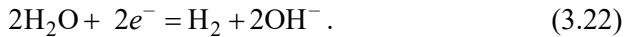


Рис. 3.3. Диаграмма E - pH для воды 25 °С, показывающая вид процессов восстановления при коррозии металлов в водных растворах, а также преимущественное наличие компонентов раствора H^+ или OH^- , H_2O_2 или HO_2^-

При $T = 298 \text{ K}$

$$E_{H^+/H_2}^P = -0,059 pH - 0,0295 \lg p_{H_2} . \quad (3.21)$$

В щелочной среде (область 2) водород выделяется непосредственно из воды



Выражение для равновесного электродного потенциала

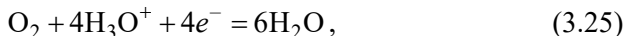
$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{P}} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}}, \quad E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,828 \text{ В}. \quad (3.23)$$

При $T = 298 \text{ К}$ из (3.23) можно получить (3.21). Если $T = 298 \text{ К}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, то

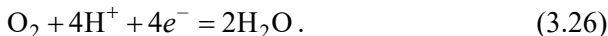
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{ рН}. \quad (3.24)$$

Линия \bar{b} на диаграмме (рис. 3.3) характеризует зависимость равновесного потенциала кислородного электрода от рН. Ниже линии \bar{b} в процессе восстановления из молекул O_2 образуются молекулы воды H_2O или ионы OH^- . Выше линии \bar{b} происходит обратный процесс – образование молекул O_2 , идет разложение воды.

В кислой среде (область 3 диаграммы (см. рис. 3.3)) суммарный процесс восстановления кислорода выражен уравнениями



или



Для равновесного потенциала запишем:

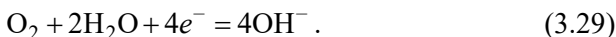
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4), \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ В}, \quad (3.27)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода, атм.

Если $T = 298 \text{ К}$, то

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{P}} = 1,229 - 0,059 \text{ рН} + 0,0147 \lg p_{\text{O}_2}. \quad (3.28)$$

Суммарный процесс восстановления кислорода в щелочной среде (область 4):



Уравнение равновесного потенциала:

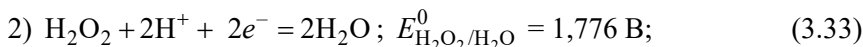
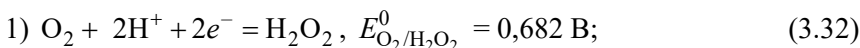
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}, \quad E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = 0,401 \text{ В}. \quad (3.30)$$

При $T = 298 \text{ К}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$

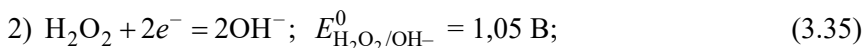
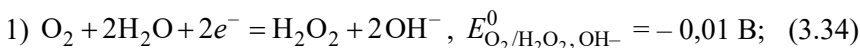
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,229 - 0,059 \text{ рН}. \quad (3.31)$$

Процессы восстановления O_2 (3.26) и (3.29) являются многостадийными.

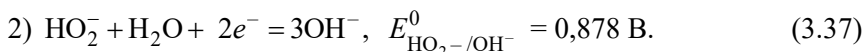
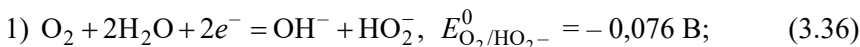
$\text{рН} < 7$:



$\text{рН} = 7 \dots 12$:



$\text{рН} > 12$:



Из суммы реакций (3.32) и (3.33) получается уравнение (3.26), суммы реакций (3.34) и (3.35), а также реакций (3.36) и (3.37) дают уравнение (3.29).

Выше линии *b* процессы восстановления O_2 не протекают, поэтому в областях 5 и 6 диаграммы (рис. 3.3) протекают процессы восстановления H_2O_2 [уравнения (3.33) и (3.35)] или HO_2^- [уравнение (3.37)].

Следует отметить, что большинство конструкционных материалов имеет стандартный потенциал $E^0 < 1 \text{ В}$, поэтому в практике используют на диаграмме (рис. 3.3) обычно области 1...4. Реакции восстанов-

ления водорода, записанные в областях 1 или 2, сопряжены с реакциями окисления тех металлов, чьи потенциалы располагаются в областях 1 или 2, и соблюдается условие возникновения коррозии (3.1).

Реакции восстановления O_2 , записанные в областях 3 или 4, при соблюдении условия (3.1), сопряжены с реакциями окисления металлов, потенциалы которых располагаются в областях 3, 1 или 4, 2.

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамическую возможность электрохимической коррозии, как любого химического процесса, можно определить по изменению энергии Гиббса. Поскольку коррозия является самопроизвольно протекающим процессом, то сопровождается ее убылью, т. е. $\Delta G < 0$. Так как электрохимическая коррозия представляет собой работу совокупности микрогальванических элементов, то ее термодинамическую возможность можно оценить и по знаку электродвижущей силы (ЭДС). Последняя связана с энергией Гиббса соотношениями

$$\Delta G_{\text{кор}} = -nF\Delta E, \quad (3.38)$$

$$\Delta E = \Delta E_{\text{кор}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{Me}}, \quad (3.39)$$

ΔE – ЭДС; $E_{\text{ок}}$ – стационарный потенциал окислителя; E_{Me} – стационарный потенциал металла; n – число электронов в суммарной реакции окисления и восстановления.

Если $T = 298$ К, парциальное давление газообразного водорода или кислорода равно 1 атм, то значение $E_{\text{ок}}^p$, как функцию рН можно определить по диаграмме (рис. 3.3) или по уравнениям (3.24), (3.31).

Если стационарные потенциалы неизвестны, то упрощенно можно ввести расчет через равновесные потенциалы

$$\Delta E_{\text{кор}} = E_{\text{ок}}^p - E_{\text{Me}}^p, \quad (3.40)$$

$E_{\text{ок}}^p$ – равновесный потенциал окислителя; E_{Me}^p – равновесный потенциал металла.

Трудности возникают при определении значения E_{Me}^p , так как в практических условиях активность ионов металла обычно неизвестна. Однако определить принципиальную возможность протекания корро-

зии можно с помощью значений стандартного потенциала. Для этого на диаграмму Пурбе для катодных процессов помещают точку, соответствующую значениям стандартного потенциала металла $E_{Me^{z+}/Me}^0$ и заданного pH, затем сравнивают со значением равновесных потенциалов окислителей.

Задача 3.1. Сделать вывод о возможности протекания процесса коррозии железа в кислой среде, pH = 2.

Решение. Значение стандартного потенциала железа равно – 0,44 В. Точку 1 с координатами (–0,44 В; pH = 2) помещаем на диаграмму (рис. 3.4) восстановления окислителей.

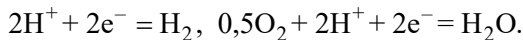
Значения равновесных потенциалов окислителей:

$$E_{H_2}^p = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ В, точка 2 на диаграмме;}$$

$$E_{O_2}^p = 1,229 - 0,059 \text{ pH} = 1,229 - 0,059 \cdot 2 = +1,111 \text{ В, точка 3.}$$

Таким образом, условие коррозии (3.1) выполняется: $E_{Fe}^0 < E_{H_2}^p$ и $E_{Fe}^0 < E_{O_2}^p$. Данные неравенства наглядно представлены на рис. 3.4 расположением точек 1, 2 и 1, 3. Окисление железа протекает по реакции $Fe^0 = Fe^{+2} + 2e^-$.

Возможные процессы восстановления водорода и кислорода совершаются по уравнениям



Термодинамическое условие коррозии, $\Delta G_{кор} < 0$, оценим как разность между равновесными потенциалами окислителей и стандартным потенциалом металла:

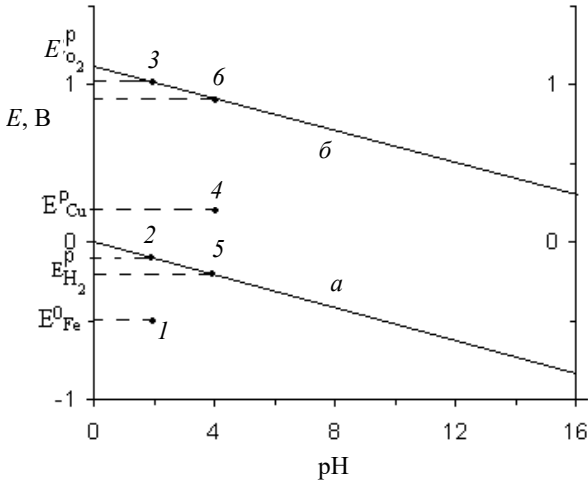


Рис. 3.4. Расположение значений стандартных и равновесных потенциалов на диаграмме $E - \text{pH}$. Точки 1, 2, 3 – для задачи 3.1, точки 4, 5, 6 – для задачи 3.2

$$1) \Delta G_{\text{кор}1} = -nF(E_{\text{H}_2}^{\text{p}} - E_{\text{Fe}}^0) = \\ = -2 \cdot 96\,485(-0,118 + 0,44) = -62,1 \text{ кДж};$$

$$2) \Delta G_{\text{кор}2} = -nF(E_{\text{O}_2}^{\text{p}} - E_{\text{Fe}}^0) = \\ = -2 \cdot 96\,485(1,111 + 0,44) = -29,9 \text{ кДж}.$$

Таким образом, условие $\Delta G_{\text{кор}} < 0$ выполняется, процесс коррозии протекает со смешанной водородно-кислородной деполяризацией.

Более точный вывод о возможности коррозионного процесса можно сделать по величине равновесного потенциала металла.

Задача 3.2. Определить возможность коррозии меди при $\text{pH} = 4$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-5}$ моль/л. Возможным образованием Cu_2O при $\text{pH} = 4$ пренебрегаем.

Решение. Вычислим значения равновесных потенциалов окислителей:

$$E_{\text{H}_2}^{\text{p}} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В}.$$

$$E_{\text{O}_2}^{\text{p}} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} = 0,993 \text{ В}.$$

Стандартный потенциал меди $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337$ В. Так как известна равновесная концентрация ионов меди, то для вывода о возможности коррозии воспользуемся значением равновесного потенциала меди:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^p = 0,337 + (0,059/2) \lg(10^{-5}) = 0,190 \text{ В.}$$

Значения E_{Cu}^p , $E_{\text{H}_2}^p$, $E_{\text{O}_2}^p$ отметим на диаграмме (рис. 3.4) соответственно точками 4, 5 и 6.

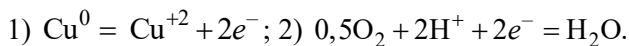
Расчет изменения энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} 1) \Delta G_{\text{кор1}} &= -nF(E_{\text{H}_2}^p - E_{\text{Cu}}^0) = -2 \cdot 96485(-0,236 - 0,190) = \\ &= + 82,2 \text{ кДж;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \Delta G_{\text{кор2}} &= -nF(E_{\text{O}_2}^p - E_{\text{Cu}}^0) = -2 \cdot 96485(0,993 - 0,190) = \\ &= - 155 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Получили $E_{\text{Cu}}^p > E_{\text{H}_2}^p$, $E_{\text{Cu}}^p < E_{\text{O}_2}^p$, $\Delta G_{\text{кор1}} > 0$, $\Delta G_{\text{кор2}} < 0$.

Результаты расчетов показывают, что возможен вариант сопряженного процесса «окисление меди – восстановление кислорода», что видно также на диаграмме (рис. 3.4), точки 4 и 6. Процесс коррозии меди протекает с кислородной деполяризацией. Реакции сопряженного процесса:



3.4. ПОТЕНЦИАЛ И ТОК КОРРОЗИИ

На поверхности металла при коррозии протекают два сопряженных процесса – анодное окисление металла и катодное восстановление окислителя. Если коррозионная среда и поверхность металла однородны, то сопряженные процессы могут протекать на любом участке поверхности. Протекание процессов подчиняется законам электрохимической кинетики. Типичные поляризационные кривые, отображающие процесс коррозии, показаны на рис. 3.5.

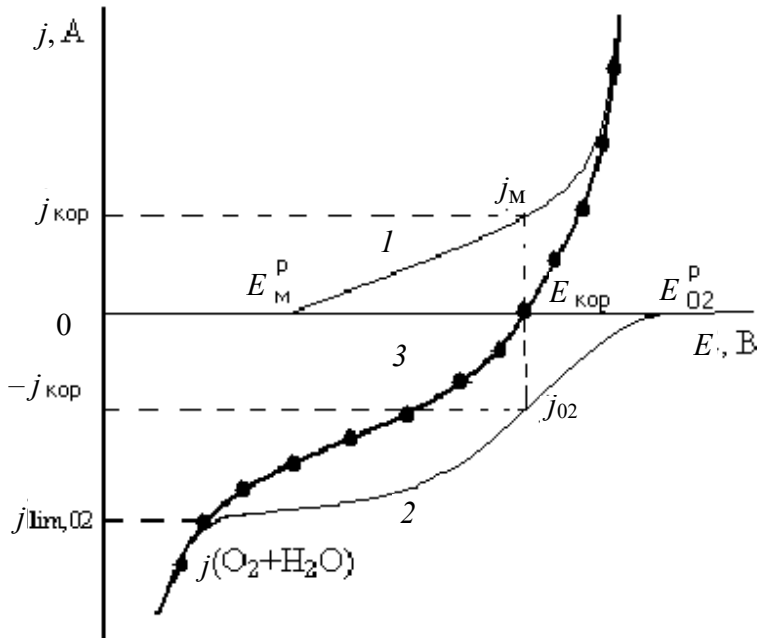


Рис. 3.5. Зависимость тока окисления (растворения) металла j_M (кривая 1), восстановления кислорода j_{O_2} и совместного восстановления кислорода и молекулы воды $j_{(O_2 + H_2O)}$ (кривая 2) от потенциала электрода E . Точками обозначена суммарная поляризационная (кривая 3)

Ток окисления металла j_{Me} имеет положительное значение. При растворении металла диффузионные ограничения незначительны. Поэтому при смещении от равновесия зависимость тока j_{Me} от перенапряжения η_a можно выразить уравнением Тафеля

$$\eta_a = E_{Me} - E_{Me}^p = \alpha_{Me} + \beta_{Me} \lg j_{Me}, \quad (3.41)$$

где α_{Me} и β_{Me} – постоянные коэффициенты уравнения Тафеля для окисления металла. Уравнение (3.41) имеет место в области активного растворения металла.

Ток восстановления кислорода j_{O_2} при значительном смещении потенциала от равновесия в отрицательную сторону приобретает по-

стоянное значение, равное величине предельного тока $j_{\text{lim O}_2}$. При дальнейшем отклонении от равновесия наблюдается добавление к току восстановления кислорода тока восстановления водорода из воды, происходит рост суммарного тока $j_{(\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})}$. В области небольших перенапряжений, не достигающих перенапряжения предельного тока, зависимость тока j_{O_2} от перенапряжения $\eta_{\text{к}}$ можно представить уравнением Тафеля:

$$\eta_{\text{к}} = E_{\text{O}_2} - E_{\text{O}_2}^{\text{р}} = \alpha_{\text{O}_2} + \beta_{\text{O}_2} \lg j_{\text{O}_2}, \quad (3.42)$$

где α_{O_2} и β_{O_2} – постоянные коэффициенты уравнения Тафеля для восстановления кислорода.

Потенциал коррозии (рис. 3.5) соответствует току коррозии:

$$E = E_{\text{корр}}, \quad j_{\text{Me}} = |j_{\text{O}_2}| = j_{\text{корр}}. \quad (3.43)$$

При определении потенциала $E_{\text{корр}}$ и тока коррозии $j_{\text{корр}}$ наносят на один график кривые $(\lg j, E)$ как для окисления металла, так и для восстановления окислителя (рис. 3.6).

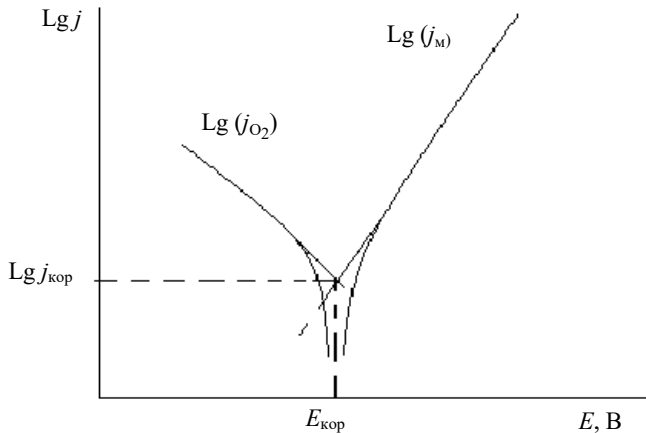


Рис. 3.6. Зависимость $(\lg j, E)$ для тока окисления металла j_{M} и восстановления кислорода j_{O_2}

На рис. 3.6 проведены прямые линии согласно уравнениям (3.41) и (3.42) до их пересечения. Координаты точки пересечения позволяют определить на оси абсцисс потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$, а на оси ординат – логарифм тока коррозии $\lg j_{\text{кор}}$. Потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ представляет собой реальный стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$, при котором протекает коррозия. Это компромиссный потенциал для сопряженных процессов окисления металла и восстановления окислителя.

При потенциале коррозии значения анодного и катодного перенапряжения равны отклонению от равновесного потенциала до $E_{\text{кор}}$:

$$\eta_{\text{а}} = E_{\text{кор}} - E_{\text{Me}}^{\text{P}}, \quad \eta_{\text{к}} = E_{\text{кор}} - E_{\text{ок}}^{\text{P}}. \quad (3.44)$$

Сопряженные реакции являются параллельными. Скорость процесса в целом для независимых параллельных реакций определяется скоростью наиболее быстрой реакции. Однако сопряженные реакции, являющиеся параллельными, в то же время зависят одна от другой. Поэтому контролирует процесс в целом реакция с меньшей скоростью. Степень анодного $C_{\text{а}}$ и катодного $C_{\text{к}}$ контроля при потенциале коррозии $E = E_{\text{кор}}$ определяется следующими соотношениями:

$$C_{\text{а}} = \eta_{\text{а}} / \Delta E^{\text{P}}, \quad (3.45)$$

$$C_{\text{к}} = |\eta_{\text{к}}| / \Delta E^{\text{P}}, \quad \text{где } \Delta E^{\text{P}} = E_{\text{ок}}^{\text{P}} - E_{\text{Me}}^{\text{P}}. \quad (3.46)$$

Пример. Если $\eta_{\text{а}} \gg \eta_{\text{к}}$, то $\eta_{\text{а}} \approx \Delta E^{\text{P}}$, $|\eta_{\text{к}}| \ll \Delta E^{\text{P}}$, $C_{\text{а}} \gg C_{\text{к}}$, и скорость процесса в целом определяется скоростью анодного растворения металла.

Стационарные потенциалы $E_{\text{ст}}$ металлов в растворах чужеродных ионов (NaCl, H₂SO₄ и др.), а также ряда металлов в растворах собственных ионов (Mg, Ti, Cr, Tl, Al, и др.) отличаются по своему значению от стандартных потенциалов E^0 . Значение E^0 соответствует химической природе металла. Отклонение значения $E_{\text{ст}}$ зависит от химической природы и концентрации раствора, наличия на поверхности защитных пленок, адсорбции атомов, ионов и молекул, температуры, механических деформаций и напряжения (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Начальные потенциалы металлов $E_{\text{нач}}$, измеренные в нулевой момент времени, и установившиеся стационарные потенциалы $E_{\text{ст}}$ в 3 %-м водном растворе NaCl (по Г.В. Акимову), а также стандартные потенциалы E^0 в системе M^{n+}/M

Металл	Системы «3 %-й раствор NaCl/M»		Системы « M^{n+}/M »	
	$E_{\text{нач}}$, В	$E_{\text{ст}}$, В	система	E^0 , В
Mg	-1,45	–	Mg^{2+}/Mg	-2,37
Mn	-1,05	-0,91	Mn^{2+}/Mn	-1,18
Zn	-0,83	-0,83	Zn^{2+}/Zn	-0,763
Al	-0,63	-0,63	Al^{3+}/Al	-1,66
Cd	-0,58	-0,52	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Fe	-0,34	-0,50	Fe^{2+}/Fe	-0,440
Co	-0,17	-0,45	Co^{2+}/Co	-0,277
Pb	-0,39	-0,26	Pb^{2+}/Pb	-0,126
Sn	-0,25	-0,25	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Bi	-0,15	-0,18	Bi^{3+}/Bi	+0,32
Ni	-0,13	-0,02	Ni^{2+}/Ni	-0,250
Cu	+0,02	+0,05	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Ag	+0,24	+0,20	Ag^+/Ag	+0,799
Cr	-0,02	+0,23	Cr^{3+}/Cr	-0,744

Расчет количества электричества и концентрации ионов металла. Величина плотности анодного тока j_a может быть использована для расчета количества электричества $Q_{\text{эл}}$, прошедшего через электрохимическую систему в течение времени t ,

$$Q_{\text{эл}} = j_a t, \quad (3.47)$$

и массы растворившегося металла Δm с единицы площади s ,

$$\Delta m = M Q_{\text{эл}} / nF, \quad (3.48)$$

где M – молярная масса вещества; n – число электронов в электродной реакции.

Образовавшиеся при коррозии концентрация $C_{Me^{n+}}$ и потенциал металла E :

$$C_{Me^{n+}} = \frac{\Delta m}{MV}, \quad (3.49)$$

где V – объем раствора,

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln C_{Me^{n+}}. \quad (3.50)$$

Задача 3.3. Определить вид процесса восстановления на поверхности Fe при рН = 7, если потенциал коррозии $E_{кор} = -0,3$ В.

Решение. Значение равновесных потенциалов окислителей:

$$E_{H_2}^p = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В};$$

$$E_{O_2}^p = 1,229 - 0,059 \text{ рН} = 1,229 - 0,059 \cdot 7 = +0,816 \text{ В}.$$

Стандартный потенциал железа $E_{Fe}^0 = -0,44$ В. Если ориентироваться на стандартный потенциал E_{Fe}^0 , то получим: $E_{Fe}^0 < E_{O_2}^p$, $E_{Fe}^0 < E_{H_2}^p$.

Если же воспользоваться реальным стационарным потенциалом коррозии железа $E_{кор Fe} = -0,3$ В, то результат окажется частично другим:

$$E_{кор Fe} > E_{H_2}^p, E_{кор Fe} < E_{O_2}^p.$$

Вывод: условием коррозии является условие $E_{кор Fe} < E_{O_2}^p$, поэтому реакция восстановления имеет вид $0,5O_2 + 2H_2O + 2e^- = 2OH^-$. Реакция восстановления водорода при потенциале коррозии, равном $-0,3$ В, не протекает.

Задача 3.4. Определить потенциал и ток коррозии по зависимости тока окисления металла и тока восстановления окислителя от потенциала E .

$E, \text{ В}$	$-0,22; -0,23; -0,24; -0,25; -0,26$	$-0,33; -0,36; -0,38; -0,4$
$\lg j $	$-1,2; -1,5; -1,85; -2,2; -2,6$	$-3,1; -2,8; -2,65; -2,25$

Решение. В интервале более положительных потенциалов ($-0,22 \dots -0,26$ В), $E > E_{\text{кор}}$, зависимость ($\lg j, E$) характеризует окисление металла. При отклонении в отрицательную сторону от потенциала коррозии, интервал ($-0,33 \dots -0,4$ В) зависимость ($\lg |j|, E$) обусловлена протеканием процесса восстановления окислителя.

Строим график в координатах ($\lg j, E$), проводим экстраполяцию линий аналогично рис. 3.6 и находим параметры, характеризующие процесс коррозии:

$$E_{\text{кор}} = -0,28 \text{ В}, \lg j_{\text{кор}} = -3,5, j_{\text{кор}} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2.$$

Контактный потенциал. Скорость коррозии металла с меньшим потенциалом коррозии увеличивается, если корродируют два разных металла, находящихся в контакте. Можно определить значение потенциала $E_{\text{конт}}$ и тока $j_{\text{конт}}$ при контакте двух металлов, если нанести на один график поляризационные кривые для каждого из металлов. Кривые снимают отдельно для каждого металла в растворах одного состава в одинаковых условиях. Строят графики в координатах ($E, \lg j$).

Из рис. 3.7 видно, что в результате контакта устанавливается обобщенный контактный потенциал $E_{\text{конт}}$, возрастает ток окисления второго металла j_{Me_2} и ток восстановления окислителя на первом металле $j_{\text{ок1}}$. При этом ток окисления первого металла j_{Me_1} и ток восстановления окислителя на втором металле $j_{\text{ок2}}$ могут стать равными нулю. Металл 2, имеющий меньшие равновесный $E_{\text{Me}_2}^{\text{р}}$ и коррозионный $E_{\text{кор2}}$ потенциалы по сравнению с металлом 1, окисляясь, защищает металл 1 от коррозии.

Значение контактного потенциала $E_{\text{конт}}$ можно определить по диаграмме, изображенной на рис. 3.7, а также с помощью прямого эксперимента, измерив относительно электрода сравнения потенциал гальванопары, состоящей из металла 1 и металла 2, соединенных накоротко между собой.

В практике используют часто насыщенный хлорсеребряный или насыщенный каломельный электрод сравнения. Значения их потенциалов относительно водородного электрода сравнения составляют

$$E_{\text{нас.хс.э}}^{\text{р}} = +0,201 \text{ В}, E_{\text{нас.к.э}}^{\text{р}} = +0,244 \text{ В (с.в.э.)}. \quad (3.51)$$

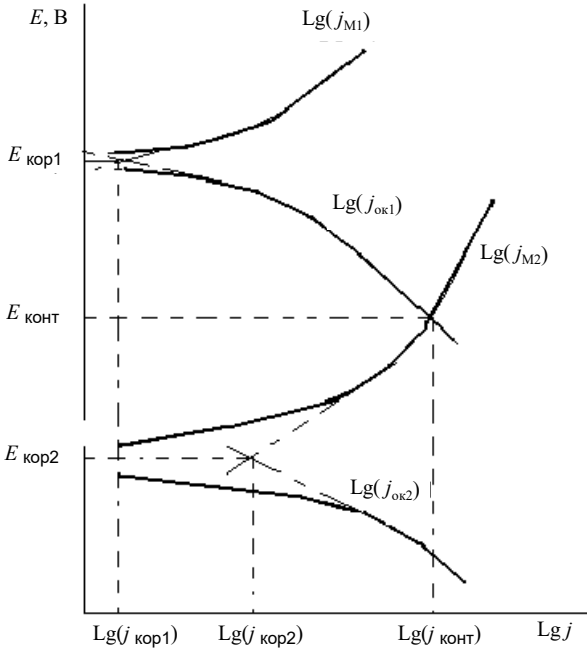


Рис. 3.7. Зависимость $(E, \lg j)$ для двух различных металлов; j_{Me_1} и $j_{ок1}$ – токи окисления и восстановления на поверхности металла 1; j_{Me_2} и $j_{ок2}$ – токи окисления и восстановления на поверхности металла 2, А; $E_{кор2} < E_{кор1}$

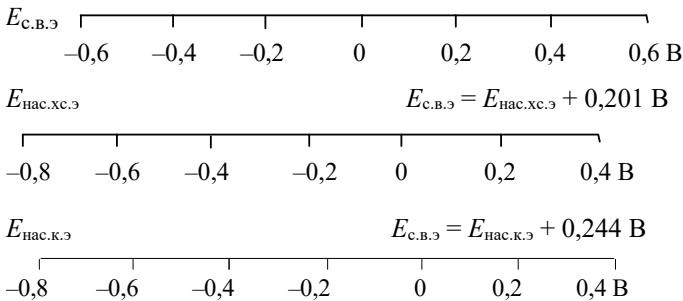


Рис. 3.8. Соотношения шкалы потенциалов стандартного водородного электрода (с.в.э.), насыщенного хлорсеребряного электрода (нас.хс.э.) и насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.)

Соотношение потенциалов трех электродов сравнения представлено на рис. 3.8.

Пример. Если потенциал исследуемого электрода относительно хлорсеребряного составляет $E = 0$ В (нас.х.э), то относительно водородного электрода $E = + 0,201$ В (с.в.э), а относительно каломельного электрода $E = - 0,043$ В (нас.к.э).

3.5. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОТЕКАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Во влажном воздухе на поверхности металла образуется слой влаги толщиной $d_{\text{вл}} = 10^{-3} \dots 10^{-7}$ м. Толщина слоя более 10^{-3} м соответствует полному погружению в электролит. В слое влаги всегда находится кислород O_2 и двуокись углерода CO_2 . Промышленные выбросы несут двуокись серы SO_2 , сероводород H_2S , окислы азота и др.

При 100 %-й относительной влажности влага собирается в виде капель. При влажности 40...70 % наблюдается капиллярная и химическая конденсация. Капиллярная конденсация вызывается микровпадинами на поверхности, химическая – гигроскопичностью продуктов коррозии.

Различают атмосферную коррозию влажную ($d_{\text{вл}} = 10^{-8} \dots 10^{-7}$ м) и мокрую ($d_{\text{вл}} = 10^{-7} \dots 10^{-4}$ м), которые представляют электрохимическую коррозию с кислородной деполяризацией. Двуокись SO_2 , растворяясь во влаге, образует растворы коррозионноопасных сернистых соединений, опасными являются двуокись азота NO_2 , аммиак и хлор. Промышленная пыль, способствующая конденсации, увеличивает скорость коррозии.

Морской коррозии подвергаются суда, портовые конструкции, береговые сооружения, устройства для добычи нефти и для получения питьевой воды и др. Морская вода является высокоагрессивной средой, так как содержит 30...50 г/л солей. Значительную часть составляют хлориды натрия и магния. Хлор, являющийся активатором, увеличивает скорость коррозии, которая протекает с кислородной деполяризацией. Скорость коррозии также увеличивается при волнении моря. Морская вода обладает высокой электропроводностью, $\sigma \approx 3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Благодаря этому возможна контактная коррозия судовых деталей из

разных материалов, например, гребной винт из бронзы и корпус судна из стали. Подвержена коррозии также ватерлиния благодаря разностной аэрации.

Почвенной коррозии подвержены подземные опоры, трубопроводы, кабели и др. Механизм почвенной коррозии не отличается от механизма коррозии во влажном воздухе или в морской воде. Содержание солей в почве составляет 0,01...4 г/л. По величине удельного сопротивления $\rho_{\text{п}}$ различают почвы: высокоагрессивные ($\rho_{\text{п}} < 10 \text{ Ом} \cdot \text{м}$), среднеагрессивные ($\rho_{\text{п}} = 10 \dots 20 \text{ Ом} \cdot \text{м}$) и слабоагрессивные ($\rho_{\text{п}} > 20 \text{ Ом} \cdot \text{м}$). При коррозии образуются глубокие каверны, наблюдается также питтинг. Возможно образование коррозионных гальванопар по длине трубопровода вследствие разной аэрации или разнородных металлов. Наиболее коррозионно опасны почвы, имеющие влажность 15...20 % и $\text{pH} = 3$.

Рассмотрим факторы, влияющие на скорость электрохимической реакции.

Водородный показатель раствора. С помощью диаграммы Пурбе можно указать в координатах E - pH области пассивного и активного состояния металла по отношению к коррозии в условиях равновесия. Однако коррозия протекает в неравновесных условиях, когда перенапряжение оказывает влияние на скорость коррозии. С одной стороны, скорость коррозии с водородной деполяризацией увеличивается с концентрацией ионов водорода H^+ ; с другой – сильные окислители могут пассивировать поверхность металла (например, Fe в концентрированной H_2SO_4), образовывать защитные пленки труднорастворимых соединений на поверхности металла (например, MgF_2 в HF или $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ в H_3PO_4). Таким образом, при комнатной температуре зависимость скорости коррозии $v_{\text{кор}}$ от pH зависит от природы металла. Согласно данным А.Я. Шаталова, можно выделить пять групп металлов, имеющих разную форму зависимости $v_{\text{кор}}$ от pH . Кривые ($v_{\text{кор}}$, pH) изображены на рис. 3.9.

Группа 1 – металлы, коррозионно-стойкие и в кислых, и в щелочных растворах. Это благородные металлы (Pt, Au, Ag и др.), а также в достаточной степени Ti, рис. 3.9, а.

Группа 2 – металлы, нестойкие в кислой среде, но коррозионная стойкость которых увеличивается в нейтральной среде и наиболее при

pH = 12...14 вследствие образования пленки гидроксида (металлы Mg, Mn, Fe, Cr, Cu), рис. 3.9, б.

Группа 3 – металлы, скорость коррозии которых значительна в кислой среде и мала в нейтральной и щелочной средах, так как образуются защитные пленки оксидов и гидроксидов. Это металлы Ni, Co, Cd, рис. 3.9, в.

Группа 4 – металлы Ta, Mo и V имеют малую скорость коррозии в кислой и нейтральной средах, так как образуются кислотостойкие оксиды Ta₂O₅, MoO₃ и VO₃. В щелочных растворах стойкость оксидов понижена, и скорость коррозии металлов возрастает, рис. 3.9, г.

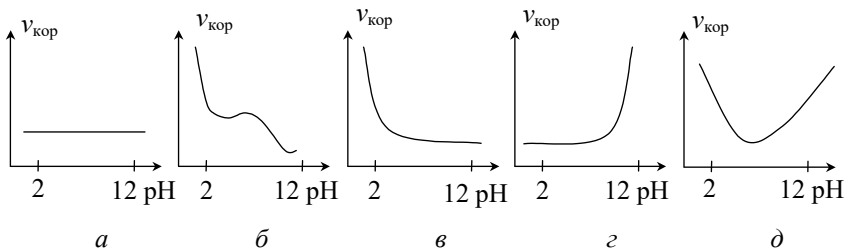
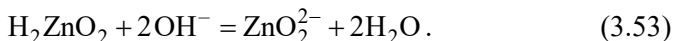
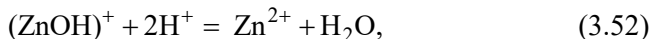


Рис. 3.9. Зависимость скорости $v_{кор}$ от pH для пяти групп металлов

Группа 5 – амфотерные металлы, чьи оксиды и гидроксиды устойчивы в нейтральной среде, но растворимы в кислотах и щелочах:



К таким металлам относятся Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Be, рис. 3.9, д (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3.2

Значения pH, при которых скорость коррозии амфотерных металлов минимальна, $T = 25^\circ C$

Металл	Al	Pb	Sn	Zn	Bi	Cu	Fe
pH	7	8	9	10	10	11	14

В кислых растворах $v_{кор}$ зависит от активности ионов H^+ ,

$$v_{кор} \sim a_{H^+}^n. \quad (3.54)$$

Значения показателей степени для некоторых металлов:

$$n_{\text{Mg}} = 2; \quad n_{\text{Mn}} = 2; \quad n_{\text{Zn}} = 1,1; \quad n_{\text{Fe}} = 0,42; \quad n_{\text{Sn}} = 0,13.$$

В щелочных растворах $v_{\text{кор}}$ зависит от активности ионов OH^- :

$$v_{\text{кор}} \sim a_{\text{OH}^-}^n \quad (3.55)$$

Например, для алюминия $n_{\text{Al}} \approx 0,63$.

Нейтральные растворы солей. В растворах солей на поверхности металлов могут образовываться труднорастворимые соединения металлов, которые замедляют скорость коррозии, например, карбонаты железа и цинка, сульфат свинца.

Поверхность металла пассивируется при воздействии хромата олова, бихромата и перманганата калия. При гидролизе солей изменяется рН среды, что может оказать влияние на скорость коррозии. Нитраты, а в ряде случаев сульфаты, образуют растворимые соединения с металлами. Галоген-ионы оказывают активирующее действие на поверхность, $v_{\text{кор}}$ при этом увеличивается. Активирующее воздействие галоген-ионов в таблице Д.И. Менделеева увеличивается в группе снизу вверх: I^- , Br^- , Cl^- , F^- , умеренное увеличение концентрации солей увеличивает электропроводность растворов, что благоприятствует коррозии. В кислых растворах с увеличением концентрации H^+ для большинства металлов $v_{\text{кор}}$ увеличивается.

Образование комплексных ионов (ион корродирующего металла плюс ион соли) уменьшает концентрационную поляризацию и способствует протеканию коррозионного процесса.

Воды морей, рек и озер имеют значение рН, близкое к нейтральному, $\text{pH} = 6,5 \dots 8,5$, и насыщены кислородом. Коррозионный процесс протекает с кислородной деполяризацией и скорость коррозии пропорциональна концентрации кислорода в воде. Однако при большой концентрации наблюдается пассивация поверхности. При увеличении температуры (до 100°C) растворимость кислорода в воде уменьшается, что ведет к замедлению процесса коррозии. Скорость коррозии с водородной деполяризацией растет с увеличением температуры.

Ингибиторы, или замедлители коррозии, – вещества, которые при введении их в коррозионную среду в незначительном количестве за-

метно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава.

Классификация ингибиторов

1. По своей природе коррозионные ингибиторы могут быть **катионными** (например, катапин), **анионными** (тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) и **молекулярными** (например, антрипириловатая кислота).

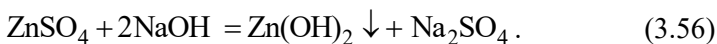
2. При адсорбции ингибиторов различают электростатическую адсорбцию полярных молекул за счет кулоновских сил и специфическую адсорбцию поверхностно-активных ионов или молекул за счет молекулярных сил Ван-дер-Ваальса (общее название – **физическая адсорбция**), а также **хемосорбцию** ионов и молекул – гетерогенное взаимодействие с поверхностью металла с образованием химической связи.

3. По механизму тормозящего действия имеются ингибиторы **анодные**, **катодные**, **экранирующие** (пленкообразователи) и **смешанные**. Происходит замедление анодного или катодного процесса или образуется пленка на поверхности.

Анодные ингибиторы – окислители, пассивирующие поверхность (кислород O_2 , нитрит-ион NO_2^- , хромат-ион CrO_4^{2-} и бихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Катодные ингибиторы повышают перенапряжение катодного процесса (AsCl_3 , As_2O_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, желатин, агар-агар, декстрин).

Экранирующие ингибиторы взаимодействуют с анодными продуктами коррозии и образуют нерастворимую защитную пленку, например:



Экранирующие пленки, как правило, одновременно замедляют и анодный, и катодный процесс. Смешанные ингибиторы также замедляют оба электродных процесса.

4. По составу бывают **неорганические** или **органические** ингибиторы. Полярные атомы азота и серы в органических молекулах могут образовать ковалентную связь с металлом.

3.6. МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ И КОНТАКТНАЯ КОРРОЗИЯ

Межкристаллитная коррозия. В сплавах возможно образование зерен с повышенным содержанием на границе легирующих компонентов. В результате пограничные участки зерен более склонны к пассивации, более устойчивы по сравнению с массой основного металла. Возникает межкристаллитная коррозия (МКК) – разрушение основного металла по границам зерен-кристаллитов. Наиболее часто МКК наблюдается в нержавеющей стали состава Fe-Cr-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni-Mn и других, встречается в никелевых (Ni-Cr-Mo) и алюминиевых сплавах (Al-Si-Mg), после кратковременного прогрева при 450...850 °С в хромистых сплавах железа.

На границах зерен образуются богатые хромом карбиды вида $(CrFe)_{23}C_6$ и Cr_7C_3 , которые соседствуют с участками твердого раствора, обедненного хромом, и потому менее стойки к коррозии. Создается коррозионная микрогальванопара, в которой разрушается менее стойкий пограничный участок.

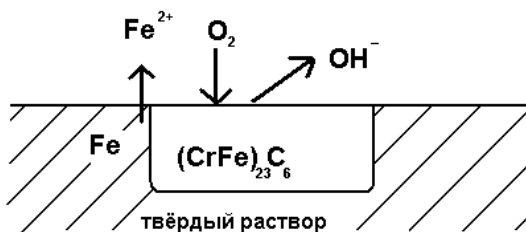
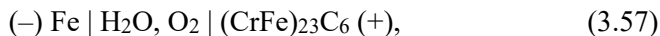


Рис. 3.10. Схема межкристаллитной коррозии в водной нейтральной среде

В водной среде разнородные участки поверхности имеют разный потенциал. Меньший потенциал будет на менее стойком участке, здесь идет процесс окисления металла. Участку с более прочными химическими связями отвечает больший по своему значению потенциал, здесь протекает процесс восстановления реагента из окружающей среды. Реагентами обычно являются: в нейтральной среде – молекулы растворенного в воде кислорода, в кислой среде – ионы водорода. Коррозионную гальванопару, изображенную на рис. 3.10, можно представить электрохимической системой



Процессы, протекающие в такой гальванопаре, описываются уравнениями реакций:

– окисление:



– восстановление:



На поляризационной кривой с пассивацией металлов можно выделить две области МКК: 1) область $\Delta E_{1\text{МКК}}$ располагается между потенциалом начала пассивации $E_{\text{пп}}$ и потенциалом полной пассивации $E_{\text{пп}}$; 2) область $\Delta E_{2\text{МКК}}$ совпадает с областью перепассивации. Причиной межкристаллитной коррозии в области $\Delta E_{1\text{МКК}}$ является обеднение пограничных участков твердого раствора хромом, в области $\Delta E_{2\text{МКК}}$ – влияние неметаллических включений.

МКК замедляется при уменьшении концентрации углерода в стали, при введении в сплав на стадии выплавки титана, тантала и ниобия, которые реагируют с углеродом образуют карбиды и уменьшают количество карбидов хрома в твердом растворе.

Применяют также термические методы:

- 1) закалка или перекалка стали при 1050...1100 °С.
- 2) стабилизирующий отжиг в течение нескольких часов при 850...950 °С.

Контактная коррозия. В растворе электролита, в морской воде, во влажных атмосферных условиях при нарушении металлических покрытий создаются коррозионные гальванопары «металл анодного покрытия M_1 | металл изделия M_2 » и «металл изделия M_2 | металл катодного покрытия M_3 ». Так как контактирующие металлы имеют различный стационарный потенциал, то электроны в металлах вблизи поверхности начинают смещаться от участка с меньшим потенциалом к участку с большим потенциалом. Возникает контактный ток. Контактная коррозия – электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы.

Металлическое покрытие может иметь поры, достигающие поверхности металла изделия M_2 . В этом случае возникают также коррозионные гальванопары «металлическое покрытие | дно пор».

Если потенциал изделия больше потенциала покрытия, то разрушается металл анодного покрытия, металл изделия M_2 не разрушается. Если потенциал изделия меньше потенциала покрытия, то разрушается металл изделия M_2 . Контактная коррозия локализуется в основном в области контакта двух металлов.

Менее всего подвергаются контактной коррозии металлы с близкими значениями стационарных потенциалов. Можно выделить шесть групп таких металлов согласно табл. 1.1: 1) Mg, Zn, Mn; 2) Cd, Al; 3) Fe, Pb, Sn, Co, Bi; 4) Ni, нержавеющие стали, Cu, латуни, бронзы, Cu-Ni сплавы; 5) Ag, Cr; 6) Au, Pt.

В табл. 3.3 представлены данные о контактной коррозии между металлом и покрытиями в атмосферных условиях.

Таблица 3.3

**Коррозия при контакте между металлами и сплавами
в различных атмосферных условиях**

Покрытия	Металлы, сплавы					Условия эксплуатации
	Сталь хромо- никелевая (нерж)	Титан и его спла- вы	Алюминий и его сплавы		Медь, латунь, бронзы	
			Неоксидиро- ванные	Оксидиро- ванные		
Ag, Au, Pd, Rh	0	0	2	1	0	ПОВ ПН.ОВ
	0	0	2	1	0	
	0	0	2	2	0	
Ni	0	0	0	0	0	ПОВ ПН.ОВ.
	0	0	1	0	0	
	0	0	2	1	0	
Cr многослойный	0	0	0	0	0	ПОВ ПН.ОВ.
	0	0	1	0	0	
	0	0	2	0	0	
Zn хроматиро- ванный	0	1	0	0	2	ПОВ ПН.ОВ
	1	1	0	1	2	
	2	2	0	1	2	
Cd хроматиро- ванный	0	1	0	0	2	ПОВ ПН.ОВ
	1	1	0	1	2	
	1	2	0	1	2	
Sn, Sn-Pb	0	0	0	0	0	ПОВ ПН.ОВ
	0	0	1	0	0	
	0	0	1	0	0	

Пояснения к табл. 3.3: 0 – контактная коррозия не возникает; 1 – небольшая коррозия, однако контакт допустим; 2 – сильная коррозия, контакт не допустим. Условия эксплуатации: ПОВ – помещения отапливаемые и вентилируемые; ПН – помещения неотапливаемые или навес; ОВ – открытый воздух.

Задача 3.5. Контактная коррозия протекает в 3 %-м растворе NaCl при нарушении Zn- и Sn- покрытий на листовом железе:

- 1) оцинкованное железо, pH = 7;
- 2) луженое железо, pH = 3.

Для вариантов 1 и 2 представить схему коррозионной гальванопары в виде рисунка, записать электрохимическую систему и процессы окисления- восстановления, определить вид покрытия.

Решение. Выпишем из табл. 3.1 значения стационарных потенциалов металлов в 3 %-м растворе NaCl:

$$E_{\text{ст Zn}} = -0,83 \text{ В}; \quad E_{\text{ст Fe}} = -0,50 \text{ В}; \quad E_{\text{ст Sn}} = -0,25 \text{ В}.$$

Разрушается металл с меньшим потенциалом. В гальванопаре Zn|Fe окисляется Zn, в гальванопаре Fe|Sn окисляется Fe. При контакте двух разнородных металлов устанавливается общий контактный потенциал $E_{\text{конт}}$, и вид процессов восстановления может зависеть от величины контактного потенциала.

Для гальванопары Zn|Fe значение $E_{\text{конт1}}$ располагается в интервале от $-0,83 \text{ В}$ до $-0,5 \text{ В}$. Значение потенциала водорода и кислорода при pH = 7:

$$E_{\text{H}_2,1} = -0,059 \text{ pH} = -0,413 \text{ В}; \quad E_{\text{O}_2,1} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} = 0,816 \text{ В}.$$

$$\text{Получили } E_{\text{конт1}} < E_{\text{H}_2,1}, \quad E_{\text{конт1}} < E_{\text{O}_2,1}.$$

Вывод: в гальванопаре Zn|Fe при pH = 7 на поверхности Fe восстанавливаются O_2 и H_2O , см. диаграмму (рис. 3.3).

Для гальванопары Fe|Sn контактный потенциал находится в интервале $E_{\text{конт2}} = -0,5 \dots -0,25 \text{ В}$.

Рассчитаем значение $E_{\text{H}_2,2}$ и $E_{\text{O}_2,2}$ при pH = 3:

$$E_{\text{H}_2,2} = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В}; \quad E_{\text{O}_2,2} = 1,229 - 0,059 \cdot 3 = 1,052 \text{ В}.$$

Так как $E_{\text{конт2}} < E_{\text{H}_2,2}$ и $E_{\text{конт2}} < E_{\text{O}_2,2}$, то в гальванопаре Fe|Sn при pH = 3 восстанавливаются O_2 и H^+ .

Схемы контактной коррозии представлены на рис. 3.11.

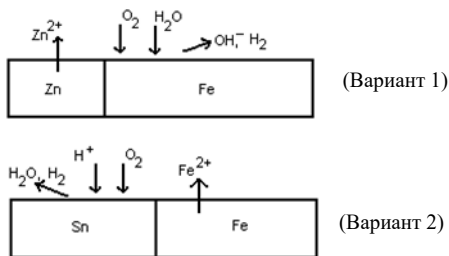
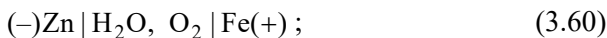


Рис. 3.11. Схема контактной коррозии при нарушении покрытия в случае оцинкованного железа (вариант 1) и луженого железа (вариант 2)

Электрохимическая система коррозионной гальванопары в нейтральной среде:



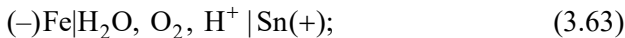
– окисление:



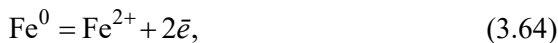
– восстановление:



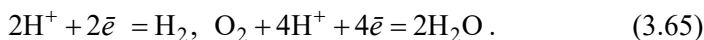
Электрохимическая система коррозионной гальванопары Sn-Fe в кислой среде:



– окисление:



– восстановление:



По отношению к железу Zn – анодное покрытие, Sn – катодное.

4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ – ВОДА АНОДНАЯ ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

4.1. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПУРБЕ

Термодинамическое равновесие металла с продуктами его коррозии удобно представлять на диаграмме «Электродный потенциал E – рН среды», $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Расчет изменения энергии Гиббса ΔG при переходе от одного состояния к другому позволяет делать выводы о термодинамической возможности коррозионного процесса, о химических веществах – продуктах коррозии, о границах рН и потенциалов, внутри которых твердые фазы (металл, оксид, гидроксид) являются устойчивыми. Такие диаграммы электрохимического и химического равновесия для систем «металл – вода» были построены М. Пурбе.

Обобщенный вид диаграммы, содержащий большинство возможных линий равновесия, представлен на рис. 4.1.

Линии I – 10 (рис. 4.1) характеризуют равновесие между отдельными состояниями системы. Стрелками указано смещение линий параллельно самим себе при увеличении активности ионов металла в растворе (пояснения даны в тексте ниже). Пунктирные линии a и b соответствуют равновесным потенциалам водородного и кислородного электродов. Диаграмма получена для стандартных условий $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, $T = 298$ К. Интервал активностей ионов M^{2+} составляет 10^{-6} до 1 моль/л. Область устойчивого металлического состояния M располагается внизу диаграммы. При окислении металла могут образовываться простые ионы металла M^{2+} , молекулы гидроксида металла $\text{M}(\text{OH})_2$ или гидроксокомплексы HMO_2^- .

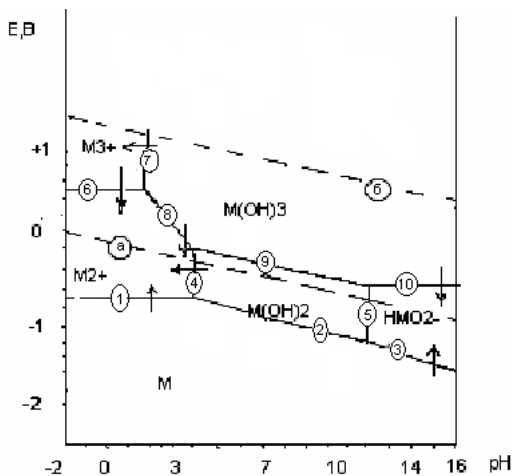


Рис. 4.1. Диаграмма $E - pH$ состояния системы «металл – вода»

Линия 1 характеризует равновесие реакции



Равновесный потенциал E^P для данной реакции зависит от активности (или концентрации) ионов металла $[Me^{2+}]$, но не зависит от pH,

$$E_{Me/Me^{2+}}^P = E_{Me/Me^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{2+}]. \quad (4.2)$$

Так как расчеты по диаграммам Пурбе проводят при $T = 298 \text{ K}$, то

$$E_{Me/Me^{2+}}^P = E_{Me/Me^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Me^{2+}]. \quad (4.3)$$

Линия 1 располагается горизонтально и смещается вверх при увеличении активности ионов металла.

Линия 2 обозначает потенциал и pH, при которых происходит равновесное образование гидроксида $M(OH)_2$ из атомов металла M. Согласно уравнению реакции



равновесный потенциал зависит от рН, но не зависит от активности ионов металла:

$$\begin{aligned} E_{Me(OH)_2 / M}^p &= E_{Me(OH)_2 / M}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2 = \\ &= E_{Me(OH)_2 / M}^0 - 0,059pH, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где $E_{Me(OH)_2 / M}^0$ – стандартный потенциал реакции (4.4).

Произведение растворимости $L_{Me(OH)_2}$ определяет максимальное значение $[M^{2+}]$ в условиях равновесия:

$$L_{Me(OH)_2} = [Me^{2+}] [OH^-]^2 = [Me^{2+}] K_w^2 / [H^+]^2, \quad (4.6)$$

$$\lg [Me^{2+}] = \lg L_{Me(OH)_2} - 2\lg K_w + 2\lg [H^+] = \lg K_{L1} - 2pH, \quad (4.7)$$

где

$$\lg K_{L1} = \lg L_{M(OH)_2} - 2\lg K_w. \quad (4.8)$$

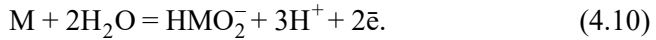
Поскольку уравнение равновесного потенциала E^p можно записать как через $E_{M(OH)_2 / Me}^0$ в виде (4.5), так и через $E_{M^{2+} / Me}^0$ в виде (4.3), где значение $\lg[M^{2+}]$ будет определяться уравнением (4.7), то можно получить соотношение между стандартными потенциалами:

$$E_{M(OH)_2 / M}^0 = E_{M^{2+} / M}^0 + 0,0295(\lg L_{M(OH)_2 / M} - 2\lg K_w). \quad (4.9)$$

Линия 2 имеет отрицательный наклон, согласно (2.5) равный $-0,059$ В на единицу рН.

На поверхности некоторых металлов сначала образуется оксид, а затем из оксида гидроксид. Например, для меди имеют место последовательные превращения: $Cu \leftrightarrow Cu_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2$.

Линия 3 расположена в области больших значений рН, где металл растворяется с образованием гидроксокомплексов HMO_2^-



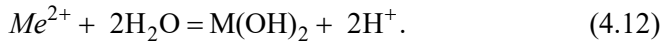
Уравнение равновесного потенциала:

$$\begin{aligned} E_{HMO_2^-/Me}^P &= E_{HMO_2^-/Me}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[HMO_2^-] + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^3 = \\ &= E_{HMO_2^-/Me}^0 + 0,0295 \lg[HMO_2^-] - 0,0885 \text{ рН}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

где значения $\lg[HMO_2^-]$ или рН рассчитывают по уравнениям (4.17) или (4.18).

Линия 3 имеет отрицательный наклон, равный $-0,0885$ В на единицу рН. При увеличении активности $[HMO_2^-]$ линия 3 смещается вверх.

Линия 4 отвечает химическому равновесию между ионами металла Me^{2+} и гидроксидом $M(OH)_2$. Образование гидроксида протекает по реакции



Константа равновесия образования гидроксида:

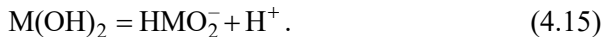
$$K_{c1} = [H^+]^2 / [Me^{2+}], \quad \lg K_{c1} = 2 \lg[H^+] - \lg[Me^{2+}], \quad (4.13)$$

$$\lg[Me^{2+}] = -\lg K_{c1} - 2 \text{ рН}, \quad (4.14)$$

где $\lg K_{c1} < 0$.

Линия 4 расположена вертикально, образуя одну точку пересечения с линиями 1 и 2. При увеличении $[Me^{2+}]$ происходит смещение линии 4 влево, в сторону уменьшения рН, что согласуется с (4.14).

Линия 5 характеризует химическое равновесие между гидроксидом $M(OH)_2$ и гидроксокомплексом HMO_2^- ,



Ионы гидроксокомплекса образуются в сильнощелочных растворах. Константа равновесия процесса образования гидроксокомплекса:

$$K_{c2} = [\text{HMO}_2^-] [\text{H}^+], \lg K_{c2} = \lg[\text{HMO}_2^-] + \lg[\text{H}^+], \quad (4.16)$$

$$\lg[\text{HMO}_2^-] = \lg K_{c2} + \text{pH}, \quad (4.17)$$

где $\lg K_{c2} < 0$.

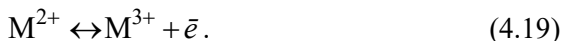
Если образец металла опущен в раствор, не содержащий исходное количество ионов металла, то по уравнению (4.17) можно вычислить активность гидроксокомплексов $[\text{HMO}_2^-]$, образующуюся при растворении гидроксида $\text{M}(\text{OH})_2$ по уравнению (4.15) в сильнощелочном растворе при заданном pH.

Если же раствор содержит исходную активность $[\text{M}^{2+}]_{\text{исх}}$, то предполагаем, что в сильнощелочном растворе практически все простые ионы металла переходят в форму ионов гидроксокомплекса, $[\text{HMO}_2^-] = [\text{M}^{2+}]_{\text{исх}}$. В этом случае можно определить значение pH, при котором располагается вертикальная линия 5:

$$\text{pH} = -\lg K_{c2} + \lg[\text{HMO}_2^-]. \quad (4.18)$$

Вертикальная линия 5 пересекается в одной точке с линиями 2 и 3. С увеличением активности $[\text{HMO}_2^-]$ линия 5 смещается вправо, в сторону увеличения pH согласно (4.18).

Линия 6 представляет равновесие между двухзарядными M^{2+} и трехзарядными M^{3+} ионами металла,

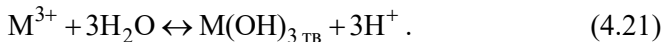


Уравнение равновесного потенциала:

$$E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}}^P = E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{Me}^{3+}]}{[\text{Me}^{2+}]} \right). \quad (4.20)$$

Положение горизонтальной линии 6 относительно координаты потенциала E определяется отношением активностей ионов металла $[\text{Me}^{3+}]/[\text{Me}^{2+}]$. На диаграмме (E , pH) линия 6 нанесена обычно для отношения $[\text{Me}^{3+}]/[\text{Me}^{2+}] = 1$. При увеличении Me^{2+} значение $E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}}^P$ уменьшается, линия 6 смещается вниз.

Линия 7 характеризует химическое равновесие между ионом Me^{3+} и гидроксидом $M(OH)_{3TB}$:



Константа равновесия образования $M(OH)_3$:

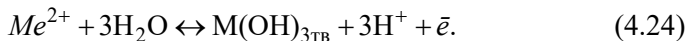
$$K_{c3} = [H^+]^3 / [Me^{3+}], \lg K_{c3} = 3\lg[H^+] - \lg[Me^{3+}], \quad (4.22)$$

$$\lg [Me^{3+}] = - \lg K_{c3} - 3pH, \quad (4.23)$$

где $\lg K_{c3} < 0$.

Вертикальная линия 7 смещается влево по координате pH при увеличении активности $[Me^{3+}]$.

Линия 8 определяет сложное электрохимическое равновесие между двухзарядным ионом Me^{2+} и гидроксидом $M(OH)_3$, где металл Me имеет степень окисления +3. Уравнение реакции образования $M(OH)_3$:



Из уравнения (4.24) видно, что равновесный потенциал $E_{M(OH)_3/Me^{2+}}^P$ зависит от активности ионов металла $[Me^{2+}]$ и величины pH:

$$\begin{aligned} E_{M(OH)_3/Me^{2+}}^P &= E_{M(OH)_3/Me^{2+}}^0 - 0,059 \lg [Me^{2+}] + 0,059 \lg [H^+]^3 = \\ &= E_{M(OH)_3/Me^{2+}}^0 - 0,059 \lg [Me^{2+}] - 0,177 \text{ pH}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Рассмотрим взаимосвязь между стандартными потенциалами $E_{M(OH)_3/Me^{2+}}^0$ и $E_{Me^{3+}/Me^{2+}}^0$. Из уравнения произведения растворимости

$$L_{M(OH)_3} = [Me^{3+}][OH^-]^3 = [Me^{3+}]K_w^3 / [H^+]^3 \quad (4.26)$$

получим для активности $[Me^{3+}]$:

$$\lg [Me^{3+}] = \lg L_{M(OH)^3} - 3 \lg K_w - 3pH = \lg K_{L2} - 3pH, \quad (4.27)$$

где

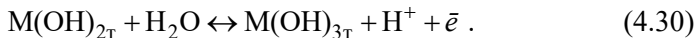
$$\lg K_{L2} = \lg L_{M(OH)^3} - 3 \lg K_w. \quad (4.28)$$

Сравнение правых частей уравнений (4.20) и (4.25) дает следующее равенство:

$$E_{M(OH)^3 / Me^{2+}}^0 = E_{Me^{3+} / Me^{2+}}^0 + 0,059 \lg K_{L2}. \quad (4.29)$$

При увеличении активности $[Me^{2+}]$ линия δ смещается вниз. Наклон линии δ составляет $-0,177$ В на единицу pH.

Линия 9 устанавливает равновесие между гидроксидами $M(OH)_{2T}$ и $M(OH)_{3T}$:



Величина равновесного потенциала $E_{M(OH)_3 / M(OH)_2}^P$ зависит от активности ионов водорода:

$$\begin{aligned} E_{M(OH)_3 / M(OH)_2}^P &= E_{M(OH)_3 / M(OH)_2}^0 + 0,059 \lg [H^+] = \\ &= E_{M(OH)_3 / M(OH)_2}^0 - 0,059pH. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Величина стандартного потенциала $E_{M(OH)_3 / M(OH)_2}^0$ зависит от значения $E_{Me^{3+} / Me^{2+}}^0$. Получим данную зависимость. Согласно (4.27) и (4.7)

$$\lg \left(\frac{[M^{3+}]}{[M^{2+}]} \right) = \lg L_{M(OH)_3} - \lg L_{M(OH)_2} - \lg K_w - pH = \lg K_{L3} - pH, \quad (4.32)$$

где

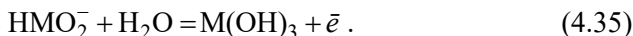
$$\lg K_{L3} = \lg L_{M(OH)_3} - \lg L_{M(OH)_2} - \lg K_w. \quad (4.33)$$

Сравнение уравнений (4.31) и (4.20) дает соотношение

$$E_{M(OH)_3/M(OH)_2}^0 = E_{Me^{3+}/Me^{2+}}^0 + 0,059 \lg K_{L3}. \quad (4.34)$$

Расположение линии 9 не зависит от активности ионов металла. Линия 9 имеет наклон $-0,059$ В на единицу рН.

Линия 10 располагается в сильнощелочной области рН и устанавливает взаимосвязь между гидроксидом $M(OH)_3$ и гидроксокомплексом HMO_2^- :



Уравнение равновесного потенциала:

$$E_{M(OH)_3/HMO_2^-}^P = E_{M(OH)_3/HMO_2^-}^0 - 0,059 \lg [HMO_2^-], \quad (4.36)$$

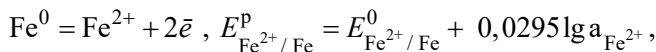
где активность $[HMO_2^-]$ определяется уравнением (4.15).

С увеличением $[HMO_2^-]$ значение равновесного потенциала уменьшается, линия 10 смещается вниз. Наклон линии 10 согласно (4.15) составляет $0,059$ В на единицу рН. Это единственная линия на диаграмме (см. рис. 4.1), имеющая положительный наклон.

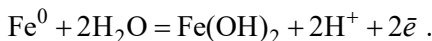
4.2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ С ПОМОЩЬЮ ДИАГРАММ «E – рН»

Задача 4.1. Определить возможность коррозии железа в нейтральной среде с помощью: а) значения равновесного потенциала железа $E_{Fe^{2+}/Fe}^P$; б) значения стационарного коррозионного потенциала $E_{кор} \approx -0,3$ В; $\lg L_{Fe(OH)_2} = -14,71$.

Решение. При рН = 7 возможны реакции активного растворения железа:



и образования гидроксида $Fe(OH)_2$,



По уравнению произведения растворимости гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ рассчитаем максимальное значение активности ионов железа $a_{\text{Fe}^{2+}}$, которое возможно при коррозии в данных условиях:

$$L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2, \quad \lg L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \lg a_{\text{Fe}^{2+}} + 2 \lg a_{\text{OH}^-} = -14,71;$$

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}} = -14,71 - 2(-7) = -0,71, \quad a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,195 \text{ моль/л.}$$

Равновесный потенциал окисления железа при данной активности $a_{\text{Fe}^{2+}}$:

$$E_{\text{Fe}}^{\text{p}} = -0,44 + 0,0295 \lg 0,195 = -0,461 \text{ В.}$$

Потенциал E_{Fe}^{p} обозначим на диаграмме $E - \text{pH}$ (рис. 4.2) точкой 1.

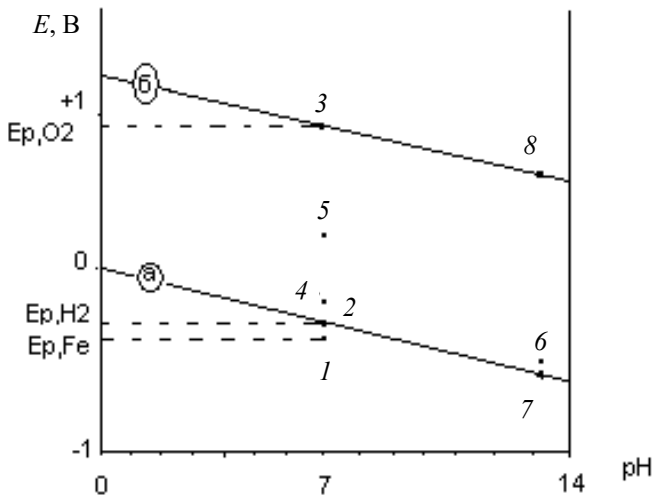


Рис. 4.2. Расположение значений равновесных потенциалов (точки 1, 2, 3, 5, 6, 7) и стационарного коррозионного потенциала (точка 4) на диаграмме $E - \text{pH}$

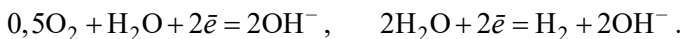
Равновесный потенциал восстановления водорода:

$$E_{\text{H}_2}^{\text{p}} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В.}$$

Обозначим значение $E_{\text{H}_2}^{\text{P}}$ на линии a точкой 2. Равновесный потенциал восстановления кислорода

$$E_{\text{O}_2}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = +0,817 \text{ В.}$$

Значение $E_{\text{O}_2}^{\text{P}}$ на линии b обозначим точкой 3. Результат сравнения потенциалов, $E_{\text{Fe}}^{\text{P}} < E_{\text{H}_2}^{\text{P}}$ и $E_{\text{Fe}}^{\text{P}} < E_{\text{O}_2}^{\text{P}}$, означает, что коррозионный процесс возможен согласно условию (1.1). Возможные реакции восстановления:



Проверим термодинамическое условие коррозии (4.39) отдельно для каждого окислителя:

$$\Delta G_{\text{кор1}} = -nF(E_{\text{H}_2}^{\text{P}} - E_{\text{Fe}}^{\text{P}}) = -2 \cdot 96\,485(-0,413 + 0,48) = -12,9 \text{ кДж};$$

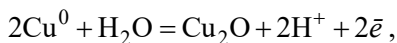
$$\Delta G_{\text{кор2}} = -nF(E_{\text{O}_2}^{\text{P}} - E_{\text{Fe}}^{\text{P}}) = -2 \cdot 96\,485(0,816 - 0,48) = -64,8 \text{ кДж.}$$

Ответ на пункт а) условия задачи: в обоих случаях выполняется условие протекания коррозии, $\Delta G_{\text{кор}} < 0$. Процесс коррозии железа может протекать со смешанной водородной и кислородной деполяризацией.

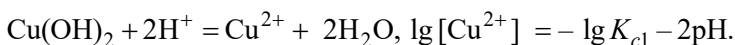
Ответ на пункт б) условия задачи: при протекании коррозии устанавливается стационарный коррозионный потенциал $E_{\text{кор}}$. Наиболее точным методом определения возможности коррозии является сравнение стационарного потенциала растворяющегося (корродирующего) металла с равновесными потенциалами восстановления кислорода и водорода. Поскольку $E_{\text{кор Fe}} \approx -0,3 \text{ В}$ при $\text{pH} = 7$ (точка 4 на диаграмме), то в результате сравнения $E_{\text{кор Fe}} > E_{\text{H}_2}^{\text{P}}$, $E_{\text{кор Fe}} < E_{\text{O}_2}^{\text{P}}$ можно сделать вывод, что окисление металла сопряжено только с восстановлением кислорода. Процесс протекает с кислородной деполяризацией.

Задача 4.2. Определить возможность коррозии меди в нейтральной среде; логарифм константы равновесия между Cu^{2+} и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равен $\lg K_{c1} = -9,21$.

Решение. На диаграмме Пурбе для меди видно, что при $\text{pH} = 7$ сначала образуется оксид меди Cu_2O :

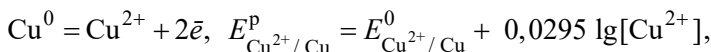


из которого затем могут образовываться ионы Cu^{2+} и гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Активность ионов меди Cu^{2+} , которая может образовываться при коррозии, определим из равновесного соотношения между ионами Cu^{2+} и гидроксидом $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



отсюда $\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9,21 - 2 \cdot 7 = -4,73$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1,86 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Суммируя реакции образования и растворения Cu_2O , получим:



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{p}} = 0,337 + 0,0295(-4,73) = 0,197 \text{ В}.$$

Значение $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{p}} = 0,197 \text{ В}$ обозначим на диаграмме (рис. 4.2)

точкой 5. Из диаграммы видно, что $E_{\text{Cu}}^{\text{p}} > E_{\text{H}_2}^{\text{p}}$ и $E_{\text{Cu}}^{\text{p}} < E_{\text{O}_2}^{\text{p}}$. Рассчитаем изменение энергии Гиббса при коррозии:

$$\Delta G_{\text{кор}} = -nF(E_{\text{O}_2}^{\text{p}} - E_{\text{Cu}}^{\text{p}}) = 2 \cdot 96\,485(0,816 - 0,197) = -195,45 \text{ кДж}.$$

Вывод: коррозия меди в нейтральном растворе протекает с кислородной деполяризацией.

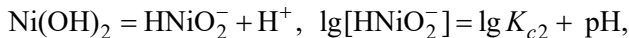
Задача 4.3. Определить возможность коррозии Ni при $\text{pH} = 13$; $\lg K_{c2} = -17,99$.

Решение. Растворение никеля в сильнощелочных растворах протекает по уравнению



$$E_{\text{HNiO}_2^-/\text{Ni}}^{\text{p}} = E_{\text{HNiO}_2^-/\text{Ni}}^0 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \lg[\text{HNiO}_2^-].$$

Активность гидросокомплекса HNiO_2^- , которая образуется при коррозии, можно определить из равновесного соотношения между гидроксидом $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и ионом HNiO_2^- , где логарифм константы равновесия $\lg K_{c2} = -17,99$:



$$\lg[\text{HNiO}_2^-] = -17,99 + 13 = -4,99, [\text{HNiO}_2^-] = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Равновесный потенциал образования гидросокомплексов:

$$E_{\text{HNiO}_2^-/\text{Ni}}^{\text{P}} = 0,648 - 0,0886 \cdot 13 + 0,0295(-4,99) = -0,619 \text{ В.}$$

Равновесный потенциал восстановления водорода:

$$E_{\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \cdot 13 = -0,767 \text{ В.}$$

Равновесный потенциал восстановления кислорода:

$$E_{\text{O}_2}^{\text{P}} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} = 1,229 - 0,059 \cdot 13 = 0,462 \text{ В.}$$

Значения равновесных потенциалов ($-0,648$, $-0,765$, $0,462$ В) поместим на диаграмму (рис. 4.2) (точки 6, 7, 8). Из диаграммы видно, что $E_{\text{Ni}}^{\text{P}} > E_{\text{H}_2}^{\text{P}}$, $E_{\text{Ni}}^{\text{P}} < E_{\text{O}_2}^{\text{P}}$. Коррозия никеля в сильнощелочном растворе может протекать с кислородной деполяризацией.

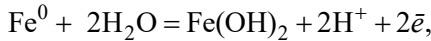
Задача 4.4. На диаграмме « E - pH » для системы « $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ » построить равновесные линии 1, 2, 3, 4, 5, характеризующие коррозию железа. Активность ионов железа в растворе составляет $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л. Равновесие между гидроксидом $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и ионами железа Fe^{2+} поддерживается константой равновесия K_{c1} ; $\lg K_{c1} = -13,29$. Равновесие между гидроксидом $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и гидросокомплексом HFeO_2^- характеризуется константой равновесия K_{c2} , $\lg K_{c2} = -18,3$.

Решение. Линия 1 соответствует равновесию между металлом и ионами металла в растворе. Вид реакции и уравнение равновесного потенциала:

$$\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}, E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + 0,0295 \lg [\text{Fe}^{2+}],$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{P}} = -0,44 + 0,0295(-4) = -0,558 \text{ В.}$$

Линия 2 – линия равновесия между металлом и гидроксидом:



$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^{\text{P}} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^0 - 0,059\text{pH} = -0,047 - 0,059 \text{ pH.}$$

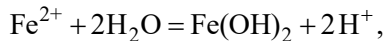
Линия 3 представляет равновесие между металлом и гидроксокомплексом:



$$E_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}}^{\text{P}} = E_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 + 0,059 \lg [\text{HFeO}_2^-] - 0,0885\text{pH} = \\ = 0,493 + 0,059(-4) - 0,0885\text{pH} = 0,257 - 0,0885 \text{ pH.}$$

В последнем уравнении при расчете учтено, что в сильнощелочной среде практически все ионы железа Fe^{2+} перешли в состояние ионов гидроксокомплекса HFeO_2^- . Поэтому активность ионов гидроксокомплекса составляет $[\text{HFeO}_2^-] = 10^{-4}$ моль/л.

Линия 4 определяет равновесие между ионами металла и гидроксидом:



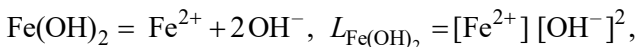
константа образования гидроксида $K_{\text{cl}} = [\text{H}^+]^2 / [\text{Fe}^{2+}]$, $\lg K_{\text{cl}} = -13,29$.

$$\lg K_{\text{cl}} = 2 \lg [\text{H}^+] - \lg [\text{Fe}^{2+}], \lg [\text{Fe}^{2+}] = 13,29 - 2\text{pH},$$

$$\text{pH} = (13,29 + 4)/2 = 8,65.$$

Линия 4 располагается вертикально при $\text{pH} = 8,65$.

Значение pH можно рассчитать также через произведение растворимости для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и ионное произведение воды K_w :



$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+], \lg L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \lg [\text{Fe}^{2+}] + 2(\lg K_w - \lg [\text{H}^+]).$$

Значения констант: $\lg L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = -14,7$, $\lg K_w = -14$.

Расчет pH:

$$\text{pH} = \left(\lg L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} - \lg[\text{Fe}^{2+}] \right) / 2 - \lg K_w, \text{pH} = (-14,7 + 4) / 2 + 14 = 8,65.$$

Видно, что оба метода расчета pH дают одинаковый результат.

Линия 5 характеризует равновесие между гидроксидом железа и его гидроксокомплексом: $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$, константа образования гидроксокомплекса $K_{c2} = [\text{HFeO}_2^-][\text{H}^+]$, где $\lg K_{c2} = -18,3$. Прологарифмируем выражение для K_{c2} :

$$\lg K_{c2} = \lg[\text{HFeO}_2^-] + \lg[\text{H}^+], \text{pH} = -\lg K_{c2} + \lg[\text{HFeO}_2^-].$$

В сильнощелочном растворе ионы Fe^{2+} переходят в состояние гидроксокомплекса HFeO_2^- , поэтому $[\text{HFeO}_2^-] = 10^{-4}$ моль/л. Значение pH: $\text{pH} = 18,3 - 4 = 14,3$.

Линии 1–5 представлены на рис. 4.3.

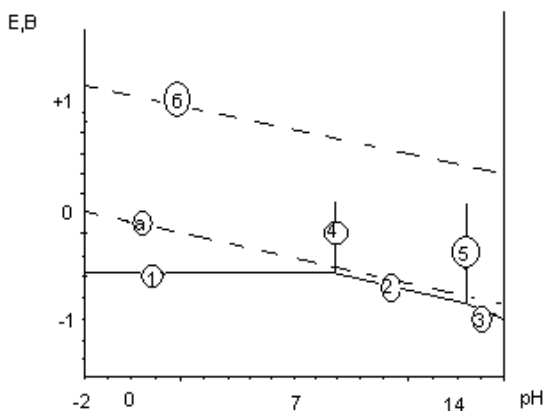


Рис. 4.3. Построение рассчитанных линий 1, 2, 3, 4, 5 и а, б на диаграмме $E - \text{pH}$

Линия 1 расположена горизонтально на уровне $E = -0,558$ В. Ограничивает линию 1 справа вертикальная линия 4 при $\text{pH} = 8,65$. Из точ-

ки пересечения линий 1 и 4 исходит линия 2 с наклоном $-0,059$ В на единицу рН и пересекается с вертикальной линией 5 при рН = 14,3. Из точки пересечения линий 2 и 5 исходит линия 3 с наклоном $-0,0885$ В на единицу рН.

4.3. АНОДНАЯ ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Пассивность поверхности металла выражается в резком уменьшении анодного тока окисления металла вследствие образования на поверхности гидроксидных, оксидных труднорастворимых пленок или в результате адсорбции активных компонентов раствора – кислорода и других сильных окислителей.

Анодная поляризационная кривая с областью пассивности показана на рис. 4.4.

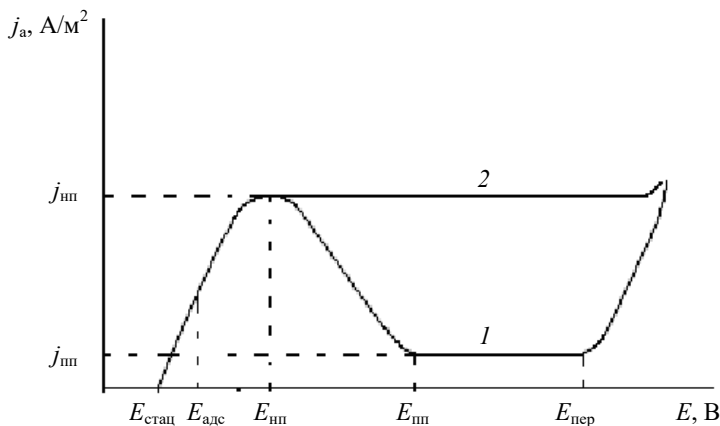
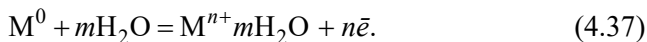


Рис. 4.4. Зависимость тока на аноде j_a от потенциала электрода E для металлов, имеющих область пассивности. Кривые сняты:

1 – в потенциостатическом режиме; 2 – в гальваностатическом режиме

Отдельные участки поляризационной кривой (рис. 4.4) можно охарактеризовать следующими процессами.

1. Ионизация металла – активное растворение при смещении потенциала электрода в анодную сторону от равновесного потенциала E^p (или стационарного потенциала $E_{ст}$):



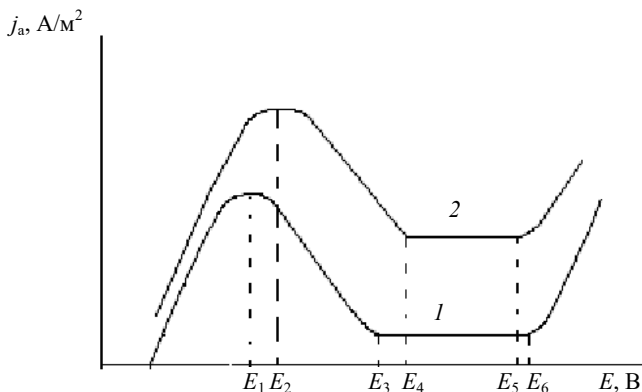
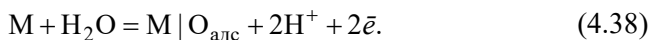


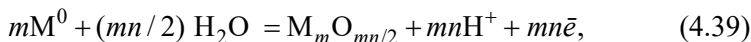
Рис. 4.5. Зависимость тока на аноде j_a от потенциала никелевого электрода E , снятая в растворах:

1 – H_2SO_4 ; 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

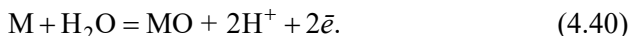
2. Адсорбция слоя кислорода при потенциале $E_{\text{адс}}$:



3. Начало образования пленки оксида при потенциале $E_{\text{нп}}$:



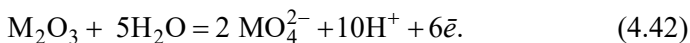
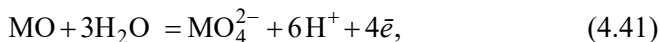
в случае двухвалентного металла



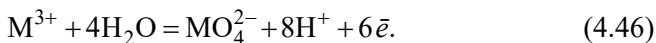
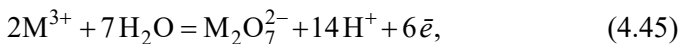
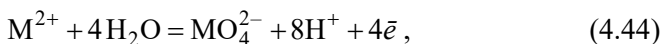
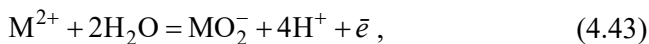
При потенциале начала видимой пассивации $E_{\text{нп}}$ достигается предельная плотность тока пассивации $j_{\text{нп}}$. Положительнее значение $E_{\text{нп}}$ скорость роста защитной пленки больше скорости ее растворения, поэтому анодный ток j_a уменьшается и достигает минимального значения плотности тока полной пассивации $j_{\text{пп}}$ при потенциале полной пассивации $E_{\text{пп}}$. Формирование защитной пленки завершено.

Положительнее значение $E_{\text{пп}}$ скорость анодного процесса почти не зависит от потенциала, так как лимитируется стадией растворения пленки в электролите. В интервале между потенциалами $E_{\text{нп}}$ и $E_{\text{пер}}$ располагается область полной пассивации поверхности металла.

4. Более сильная поляризация вызывает перепассивацию – нарушение пассивности металла при потенциале $E_{\text{пер}}$, вызванное переходом оксидов в состояние кислородсодержащих ионов металла высшей валентности:



Простые ионы металла также могут переходить в состояние высшей валентности:



5. При достижении потенциала, расположенного значительно положительнее $E_{\text{пер}}$, начинается анодное выделение кислорода:



При увеличении pH на кривой *I* (см. рис. 4.4) будут происходить следующие изменения: потенциалы, характеризующие кривую ($E_{\text{ст}}$, $E_{\text{адс}}$, $E_{\text{нп}}$, $E_{\text{пп}}$ и $E_{\text{пер}}$), смещаются влево, значения токов $j_{\text{нп}}$ и $j_{\text{пп}}$ уменьшаются.

Получение поляризационных кривых можно проводить по двум различным измерительным методикам. Кривая *I*, изображенная на рис. 4.4, получена в потенциостатическом режиме, когда прибор по заданной программе с определенной скоростью (не более 1 мВ/с) изменяет потенциал электрода E и регистрирует значение тока I , которое свободно устанавливается в соответствии с потенциалом электрода. На кривой, снятой в потенциостатическом режиме, хорошо выражено увеличение или уменьшение тока.

В гальваностатическом режиме прибор монотонно увеличивает значение тока, а потенциал электрода устанавливается в соответствии

с изменениями тока. Кривая 2 (рис. 4.4) получена в гальваностатическом режиме. От $E_{ст}$ до $E_{нп}$ ход кривых 1 и 2 совпадает. Затем на кривой 2 наблюдается резкий скачок потенциала при незначительном увеличении тока. Это происходит потому, что в гальваностатическом режиме значение тока может только увеличиваться. Дальнейшее увеличение тока и потенциала при $E > E_{пер}$ может быть одинаковым для обоих методов получения поляризационной кривой.

Наличие в растворе активаторов – веществ, нарушающих целостность пассивной пленки (Cl^- , Br^- , I^- , H^+ и др.), вызывает увеличение тока для всей поляризационной кривой (рис. 4.5). Обе кривые, изображенные на рис. 4.5, получены при одинаковой концентрации кислоты, однако во втором опыте в раствор добавлен NaCl. Кроме увеличения тока, можно отметить при сравнении кривых 1 и 2, что ион Cl^- вызывает смещение вправо потенциала начала пассивации (сравните E_1 и E_2) и потенциала полной пассивации (сравните E_3 и E_4). Однако интервал полной пассивации на кривой 2 более узкий, чем на кривой 1, потенциал E_5 находится левее потенциала $E_6 = E_{пер}$. Это объясняется тем, что активаторы вызывают питтинг – точечную коррозию в глубь металла. Таким образом, E_5 – потенциал возникновения питтинга, $E_5 = E_{пит}$. На кривых обычно $E_{пит}$ находится левее потенциала перепассивации $E_{пер}$.

5. СПЛАВЫ. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

5.1. СПЛАВЫ. ЖАРОСТОЙКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ

При изготовлении оборудования применяются коррозионностойкие конструкционные материалы. Повышение коррозионной стойкости достигается путем приготовления сплавов при совместном плавлении основного менее стойкого материала с более стойкими. Так, для защиты от высокотемпературной коррозии проводят жаростойкое легирование – введение при выплавке в массу основного металла примесей, повышающих жаростойкость конструкционного материала.

Отметим обязательные условия для легирующих компонентов, увеличивающих стойкость сплава.

1. Оксид легирующего компонента M^* образуется легче, чем оксид основного металла M :

$$\Delta G(M_m^* O_{mn/2}) < \Delta G(M_m O_{mn/2}). \quad (5.1)$$

Благодаря условию (5.1) ионы легирующей добавки могут уменьшить дефективность основного металла, встраиваясь в решетку его оксида.

2. На поверхности основного металла образуется оксид легирующей добавки, так как ионы компонента M^* быстрее диффундируют к поверхности, чем ионы M . Это связано с меньшим диаметром ионов легирующего компонента, $d_{Me^*} < d_{Me}$.

3. Распределение оксида на поверхности является равномерным, так как компоненты сплава образуют твердый раствор.

4. Оксид легирующего компонента обладает защитными свойствами, вследствие того что обладает высоким электрическим сопротивлением и высокой температурой плавления и возгонки.

5. Легирующая примесь может образовывать с основным металлом двойные оксиды (например, FeCr_2O_4 , FeAl_2O_2 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4), обладающие повышенной стойкостью к коррозии. Показатель сплошности двойных оксидов находится в диапазоне от 1 до 2, что подтверждает высокие защитные свойства оксидной пленки.

Наиболее неустойчивыми к химической и электрохимической коррозии являются щелочные металлы – Li, Na, K, Rb, Cs. Также неустойчивы щелочноземельные металлы – Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Однако щелочноземельные металлы могут образовывать пассивные пленки. Способность к пассивации растет в подгруппах снизу вверх. Металлы *d*- и *p*-элементов термодинамически устойчивы. Устойчивость в подгруппах увеличивается сверху вниз. На поверхности металлов образуются защитные оксидные пленки $\text{M}_m\text{O}_{mn/2}$ и труднорастворимые соединения, например PbSO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, AgCl .

Рассмотрим некоторые металлы и сплавы, обладающие коррозионной стойкостью, достаточной для их применения (табл. 5.1).

Сплавы на основе железа. Углеродистые стали содержат до 2,14 % углерода; легированные стали содержат до 2,14 % углерода + легирующие компоненты Cr, Ni, Al и другие.

Чугуны также бывают углеродистыми и легированными. Чугуны отличаются от сталей повышенным содержанием углерода – более 2,14 %.

При коррозии железоуглеродистых сплавов образуется гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В водной среде со временем на поверхности появляется ржавчина $m\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$.

С увеличением концентрации кислорода в воде до 16 см³/л скорость коррозии сплавов увеличивается. Затем она уменьшается вследствие пассивации поверхности. В щелочах до 30 %-го раствора поверхность покрыта пассивной пленкой, при более высоких концентрациях образуются растворимые соли железа и скорость коррозии увеличивается. Скорость коррозии сплавов резко увеличивается при увеличении концентрации в соляной, азотной (до 30 %) и серной (до 76 %) кислоте. Сплавы устойчивы в азотной (30...94 %) и серной (более 76 %) кислоте вследствие пассивации поверхности.

Имеется целый ряд легированных сплавов. Кремнистый сплав (ферросилицид) Fe-C-Si содержит 14...18 % кремния и 0,4...0,8 % углерода. В составе сплава антихлор Fe-C-Si-Mo содержится 2...5 % молибдена, который обеспечивает стойкость сплава к соляной кислоте

при концентрации 10...30 % и температуре 20...90 °С. Хромистый чугун (~30 % Cr) устойчив к любой кислоте, кроме соляной, устойчив к газовой коррозии до 1100 °С. Никелевый чугун (14...17 % Ni) жаростоек, хорошо выдерживает воздействие щелочей, серной, уксусной, муравьиной кислоты и морской воды. Алюминиевые чугуны коррозионно-стойки в азотной кислоте, морской воде, жаростойки до 1100 °С.

Легирующие стали в зависимости от вида и количества легирующих добавок бывают коррозионно-стойкими (к воздействию электролита), жаростойкими и жаропрочными (при высокой температуре). Хромистые стали (10X13, 15X28 и др.) благодаря пассивации коррозионно-стойки в разбавленных растворах щелочей. Хромоникелевые стали (03X18H11, 07X16H6 и др.) проявляют коррозионную стойкость в растворах серной, азотной, фосфорной кислоты, в органических кислотах, в газах Cl_2 , SO_2 , H_2S , CO_2 , N_2O_3 . Хромоникелемолибденовые стали (10X17H13M2T, 10X17H13M3T и др.) пассивируются как в среде ионов хлора, так и в окислительно-восстановительных средах, поэтому могут работать в агрессивных электролитах при повышенной температуре.

Жаростойкость – способность сплавов быть коррозионно-стойкими при $T > 550$ °С; жаропрочность – способность материала работать под нагрузкой при $T > 550$ °С. Жаростойкие углеродистые стали (15X5, 15X28 и др.) устойчивы к газовой коррозии, так как при $T > 600$ °С образуется окалина – оксиды на поверхности раскаленного металла. Жаропрочные стали 15X5M, 40X9C2, 20X23H18 могут работать при $T = 600, 650, 1000$ °С соответственно благодаря добавкам никеля, титана, молибдена и ванадия.

Сплавы на основе алюминия. Алюминий имеет высокую реакционную способность, однако на его поверхности образуется твердая защитная оксидная пленка, показатель сплошности которой равен 1,33. Алюминий стоек в некоторых органических кислотах (уксусная, лимонная), в разбавленных растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 , в концентрированных HNO_3 , в газах O_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 .

Сплавы алюминия: дюралюмины (Д1, Д8, Д20 и др.) содержат 2...7 % Cu; 0,4...0,8 % Mg; 0,3...0,9 % Mn; силумины (Ал11, Ал13, Ал22) содержат 0,8...13 % Si; 0,2...4,5 % Cu; 0,5...13 % Mg. Дюралюмины проявляют меньшую коррозионную стойкость, чем чистый алюминий. На поверхности силуминов образуются пленки из Al_2O_3 и SiO_2 , придающие стойкость в окислительных средах.

Сплавы на основе меди. Медь обладает коррозионной стойкостью в разбавленных растворах щелочей, солей, соляной и серной кислоты, а также в сухом воздухе. Значительная часть меди используется для получения сплавов – латуни и бронзы. Простая латунь состоит из меди и цинка, например, латунь марки Л80 содержит 80 % меди. Ее стойкость хуже, чем у меди. Специальные латуни являются более стойкими. Некоторые марки специальных латуней: ЛА72-2 (78 % Cu, 2 % Al, Zn), ЛО70-1 (70 % Cu, 1,3 % Sn, Zn). Спецдобавки: Si, Al, Cd, Ni, Mn, Sn.

Простые бронзы являются сплавами меди и олова. Специальные оловянные бронзы представляют собой сплав меди с оловом и другими компонентами, например, Бр.ОЦС 5-5-5 содержит по 5 % олова, цинка и свинца. Бронзы проявляют стойкость в морской воде, в разбавленных растворах кислот и щелочей. Специальные безоловянные бронзы – сплав меди с компонентами Cd, Al, Si, Mn, Ni, Be. Например, бронза Бр. А5 (95 % Cu, 5 % Al), Бр. АЖН 10-4-4 (82 % Cu, 10 % Al, 4 % Fe, 4 % Ni). Бериллиевые бронзы содержат 2...3 % бериллия, тверды и износостойки.

Сплавы на основе никеля. Никель легко пассивируется, поэтому устойчив к коррозии в серной и соляной кислоте, в щелочах, в органических кислотах, в газах Cl₂, HCl, NH₃ при высоких температурах. Применяются следующие сплавы никеля: монель-металл (70 % Ni, 28 % Cu, 2 % Fe); «Хастеллоя-В» (70 % Ni, 27 % Mo); «Хастеллоя-С» – ХН65МВ (65% Ni, 16 % Mo, 15 % Cr, 4 % В). По сравнению с никелем данные сплавы устойчивы соответственно в плавиковой, фосфорной и азотной кислоте.

Сплавы на основе титана. На поверхности титана образуется защитная оксидная пленка Ti₂O, поэтому титан устойчив к коррозии, несмотря на его химическую активность. Замечательная особенность титана – устойчивость к окислительным средам (азотная и хромовая кислота, «царская водка», органические кислоты – уксусная, молочная и стеариновая, газы – соединения серы, влажный хлор). Сплавы титана более устойчивы к коррозии, чем чистый титан, но менее пластичны. Сплав алюминия и олова с титаном повышает температуру прочности изделия до 500 °С. Сплав тантала с титаном устойчив при кипении соляной и серной кислоты. Сплав титана с молибденом обладает высокой жаропрочностью.

Сплавы на основе олова. Олово устойчиво в разбавленных растворах серной и соляной кислоты, органических кислот, в воде, в ат-

мосферных условиях. Из сплавов применение нашли оловянные баббиты Sn-Pb, содержащие 90 % Sn, станиоль – с содержанием олова 95 %. Баббиты обладают наилучшими антифрикционными свойствами (устойчивость при трении). Сплавы Sn-Pb (Pb – до 40 %) обладают хорошей смачиваемостью поверхности.

Цинк, кадмий, свинец, молибден, цирконий. Цинк является малопрочным материалом, однако стоек в условиях атмосферной коррозии благодаря пленке гидроксидов и оксидов, образующейся на его поверхности.

Кадмий коррозионно-стойк в растворах солей и в морской воде.

Молибден и цирконий относятся к жаропрочным металлам, так как имеют высокую температуру плавления: 2625 и 1852 °С соответственно. Молибден коррозионно-стойк в расплавленных металлах (натрий, магний, свинец), в растворах щелочей, соляной, серной, уксусной, фосфорной и щавелевой кислоты до 100 °С, а также в условиях атмосферной коррозии. Сплавы Mo-Zr, Mo-Th жаропрочны.

Цирконий проявляет стойкость в горячих растворах соляной, азотной кислоты, также в растворах органических кислот, NaOH и в морской воде.

Свинец устойчив к 80 %-й серной кислоте благодаря образованию пленки $PbSO_{4(t)}$, в плавиковой, фосфорной и органических кислотах, а также в сухом воздухе.

Таблица 5.1

Область применения некоторых металлов и сплавов

Металл, сплав	Область применения
Антихлор и ферросилицид	Аппараты для агрессивных сред – чаны, котлы, смесители, распылители кислот, трубы
Хромистые чугуны	Изделия для работы при температуре до 1100 °С – печная аппаратура, плавильные горшки, детали барабанных сушилок
Никелевые чугуны	Износостойкие детали для агрессивных сред
Алюминиевые чугуны	Тигли для расплавления солей, цементационные ящики для работы при $T > 1100$ °С
Хромистые стали	Аппараты и изделия для химической, нефтеперерабатывающей и пищевой промышленности, для изготовления режущих инструментов, штампов, пружин, паровых турбин

Продолжение табл. 5.1

Металл, сплав	Область применения
Хромоникель-молибденовые стали Жаростойкие и жаропрочные стали	Аппаратура для сильно агрессивных сред Детали нагревательных печей, теплообменников, энергетических установок, роторы, клапаны поршневых двигателей, лопатки турбин
Алюминий Дюралюмин и силумин	Провода, кабели, конденсаторы, выпрямители переменного тока, аппаратура для производства азотной кислоты, органических веществ, пищевых продуктов Детали конструкций в авиационной и автотранспортной промышленности
Медь Литейные латуни Литейные бронзы Бериллиевые бронзы Сплав Cu-Cd	Электротехническая промышленность, теплообменники, вакуумные аппараты Коррозионно-стойкие детали в судостроении и общем машиностроении Арматура, работающая в морской и пресной воде, изделия, работающие под давлением, антифрикционные детали Пружины, мембраны, детали для самолетостроения, судостроения, атомной техники Провода, подшипниковые стали
Никель Монель-металл, Хастеллой-В, С	Гальванические защитные покрытия, аппараты для выпаривания NaCl, NaOH, для плавки каучука Машиностроение, аппараты химической промышленности
Титан и его сплавы	Конструкционный материал, применяемый в авиационном, судостроении, приборостроении, в ракетной технике, в химической промышленности, при изготовлении деталей, работающих в высокотемпературных режимах, для футеровки химических аппаратов
Оловянные баббиты Станиоль Сплав Sn-Pb	Детали, устойчивые к трению Тонкий листовой материал для электроконденсаторов Припой в радиотехнике

Металл, сплав	Область применения
Цинк	Покрытия для железоуглеродистых сталей в морской воде, протекторы при электрохимической защите, подшипниковые сплавы, листовый материал для резервуаров
Кадмий	Покрытия для железоуглеродистых сталей в морской воде и влажной атмосфере, провода, подшипниковые сплавы
Свинец	Покрытия для железоуглеродистых сталей при воздействии серной кислоты, производство аккумуляторов, кабелей, защита от радиации
Молибден	Жаропрочные электроды, прутки, проволока, элементы печей, матрицы и штампы
Сплавы Mo-Zr, Mo-Ti	Облицовка ядерных реакторов, ракет, деталей нефтеоборудования
Цирконий и его сплавы	Химическое оборудование, атомные реакторы, медицинский инструмент

Задача 5.1. Бериллий применяется в качестве легирующего компонента для уменьшения скорости высокотемпературной газовой коррозии магния. Установить, всем ли условиям жаростойкости удовлетворяет бериллий.

Решение. Проверим выполнимость пяти условий жаростойкости металлов, приведенных ранее (см. п. «Сплавы на основе железа»).

1. Значение стандартных энергий Гиббса образования оксида для магния и бериллия составляют: $\Delta_f G_{\text{MgO}}^0 = -569,27$ кДж/моль, $\Delta_f G_{\text{BeO}}^0 = -569,54$ кДж/моль. Так как $\Delta_f G_{\text{BeO}}^0 < \Delta_f G_{\text{MgO}}^0$, то первое условие повышения жаростойкости выполняется.

2. Ионные радиусы металлов: $r_{\text{Mg}} = 0,074$ нм, $r_{\text{Be}} = 0,034$ нм. Из сравнения радиусов делаем вывод: $r_{\text{Be}} < r_{\text{Mg}}$, что отвечает второму условию повышения жаростойкости.

3. Только малое количество бериллия, 0,01...0,03 %, может образовать твердый раствор с магнием. Однако согласно экспериментальным

данным заметное снижение скорости газовой коррозии происходит даже при небольшом количестве бериллия в составе магния.

4. Высокая температура плавления оксидов BeO, MgO свидетельствует об их высоком электрическом сопротивлении. Действительно, для оксидов при 1000 °С удельное сопротивление $\rho_{\text{BeO}} = 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $\rho_{\text{MgO}} = 5 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

5. Показатель сплошности: $\alpha_{\text{спл}}(\text{MgO}) = 0,79$, $\alpha_{\text{спл}}(\text{BeO}) = 1,67$. Образуемая на поверхности пленка BeO сплошная, прочная и обладает защитными свойствами.

Вывод: бериллий может быть легирующим компонентом для магния, так как хорошо выполняются условия по ионным радиусам, электрическому сопротивлению и показателю сплошности (пп. 2, 4, 5), удовлетворительно – по энергии Гиббса и возможности образовывать твердый раствор (пп. 1, 3).

Задача 5.2. В каких сплавах используется хром в качестве легирующего компонента? Устойчивость к каким средам появляется при этом? Где используются хромированные металлы.

Решение. Хром применяют при выплавке: 1) хромистого чугуна; 2) хромистых сталей; 3) сплава «Хастеллой-С».

Хромистый чугун устойчив к кислотам (кроме соляной), к газовой коррозии до 1100 °С. Применяется для изготовления изделий, работающих при температуре до 1100 °С – печная аппаратура, плавильные горшки, детали барабанных сушилок.

Хромистые стали легко пассивируются, устойчивы в разбавленных растворах щелочей и применяются для изготовления аппаратов химической, нефтеперерабатывающей и пищевой промышленности, режущих инструментов, пружин, паровых турбин.

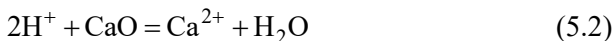
Сплав «Хастеллой-С» особенно устойчив к азотной кислоте. По сравнению с другими сплавами никеля он используется в химическом машиностроении.

5.2. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ИЗМЕНЕНИЕМ СОСТАВА СРЕДЫ

В ограниченных объемах химических аппаратов или емкостей для хранения можно проводить обработку коррозионной среды для уменьшения ее агрессивности.

Деаэрация – уменьшение концентрации кислорода с помощью пропускания инертных газов, кипячения, а также введения в среду веществ, реагирующих с кислородом. Методом деаэрации защищают теплосиловое оборудование.

Нейтрализация – уменьшение концентрации ионов водорода с помощью негашеной извести



или щелочи

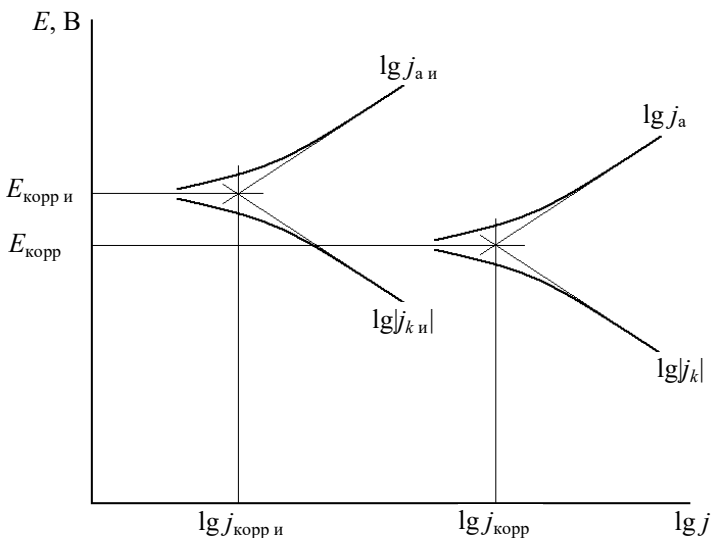


Рис. 5.1. Зависимость логарифма тока $\lg j$ от потенциала E :

кривые $(\lg j_a, E)$ и $(\lg |j_k|, E)$ – анодная и катодная ветви поляризационной кривой в отсутствие ингибитора; Кривые $(\lg j_{a и}, E)$ и $(\lg |j_{k и}|, E)$ получены в присутствии ингибитора

Ингибирование – введение веществ, замедляющих коррозионный процесс. Ингибиторы могут уменьшать скорость коррозии, так как замедляют соответственно процессы анодные, катодные или оба процесса одновременно. На рис. 5.1 показано влияние ингибитора на величину коррозионного тока.

Из рисунка видно, что ингибитор уменьшает ток коррозии, $\lg j_{\text{кор.и}} < \lg j_{\text{кор}}$, а также смещает потенциал коррозии, $E_{\text{кор.и}} > E_{\text{кор}}$.

При равномерной коррозии защитные свойства ингибитора оценивают с помощью коэффициента торможения γ , который равен отношению массовых показателей или отношению токов коррозии в отсутствие ингибитора и в его присутствии:

$$\gamma = K_m / K_{m\text{и}} = j_{\text{кор}} / j_{\text{кор.и}} \quad (5.4)$$

Коэффициент торможения тем больше, чем сильнее действие ингибитора. Влияние ингибитора в процентном выражении характеризуют степенью защиты Z :

$$Z = (K_m - K_{m\text{и}})100 / K_m = (j_{\text{кор}} - j_{\text{кор.и}}) 100 / j_{\text{кор}} \quad (5.5)$$

Чем сильнее подавляет ингибитор коррозию, тем ближе степень защиты к 100 %.

5.3. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Покрытия, защищающие основной металл изделия, должны быть сплошными, плотными, иметь одинаковую толщину на разных участках, прочное сцепление с поверхностью и коэффициент теплового расширения примерно такой же, как у основного металла.

Защитные покрытия бывают металлические и неметаллические.

5.3.1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Покрытия называются **анодными**, если потенциал покрытия меньше потенциала защищаемого изделия. Если покрытие сплошное, то осуществляется механическая защита изделия. При нарушении сплошности анодного покрытия создаются коррозионные гальванопары «металл анодного покрытия M_1 | металл изделия M_2 », в которых протекает окисление металла M_1 . Таким образом, даже нарушенное анодное покрытие защищает изделие.

Покрyтия называются **катодными**, если потенциал покрyтия больше потенциала металлического изделия. В местах нарушения покрyтия создаются гальванопары «металл изделия M_2 | металл катодного покрyтия M_3 » и происходит окисление металла M_2 , изделие разрушается. Поэтому требования к сплошности катодного покрyтия должны быть более строгими по сравнению с требованиями к анодным покрyтиям.

Имеется несколько способов нанесения на поверхность изделия металлических покрyтий (табл. 5.2).

Гальванические покрyтия наносят на поверхность изделия методом электролиза. Электроосаждение металла покрyтия из раствора происходит на катоде электролизной системы. В качестве растворимого анода удобно использовать пластины того же металла, который осаждается на катоде из раствора. При электроосаждении можно получить заданную толщину осажденного слоя, придать покрyтию определенные химические и механические свойства. Метод осаждения позволяет получить осадки металлов с высокой температурой плавления – платины, серебра, хрома, никеля, меди.

Диффузионная металлизация. Метод заключается в насыщении поверхности защищаемого изделия атомами коррозионно-стойких элементов (алюминия, хрома, кремния). При высокой температуре пары элемента достигают поверхности изделия и внедряются в его поверхность.

Алитирование – введение атомов алюминия в поверхностный слой деталей из чугуна, стали или меди. Алитирование придает изделиям стойкость при газовой коррозии.

При хромировании поверхность насыщают атомами хрома. Хром образует с компонентами стали и чугуна соединения, придающие поверхности коррозионную стойкость. Хромированные изделия используются в химической и нефтехимической промышленности.

Метод насыщения поверхностного слоя кремнием называется силицированием. Поверхность деталей становится износостойкой, устойчивой в растворах серной и азотной кислоты. Метод применяется при обработке стальных труб, деталей насосов и автомобилей.

Металлизация распылением. Расплавленный металл наносят на поверхность деталей с помощью сжатого инертного газа или воздуха. Происходит сцепление частиц распыленного металла с поверхностью.

Покрытие получается пористым и неравномерным по толщине. Метод применяется для обработки железнодорожных мостов, газгольдеров, корабельных труб и др. Цинк и алюминий применяют в условиях атмосферной и почвенной коррозии, свинец – при контакте изделий с серной кислотой.

Плакирование. Данный термомеханический метод заключается в соединении листов металлического покрытия и защищаемого изделия с помощью горячей прокатки. При высокой температуре осуществляется взаимная диффузия. Материалом защитного покрытия служат нержавеющие стали, алюминий, тантал, титан, молибден, никель. Основной материал – углеродистые стали, дюралюмины, сплавы меди.

Горячий метод. Изделия погружают на несколько минут в расплавленный металл. Метод используется для нанесения покрытий из металлов с небольшой температурой плавления: олово (232 °С), свинец (327 °С), цинк (419 °С), алюминий (658 °С). Покрытия получаются неравномерными по толщине. Изделия представляют собой листы, трубы, проволоку из стали и чугуна.

5.3.2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Лакокрасочные защитные покрытия. Лакокрасочные материалы состоят из ряда компонентов:

- пленкообразующие вещества (растительные масла, животные клеи, казеин, жидкое стекло);
- растворители пленкообразующих веществ (спирты, бензин, толуол, ацетон, скипидар);
- пластификаторы, придающие пленкам эластичность (каучуки, хлорированный нафталин, касторовое масло, дибутилфталат);
- красители и пигменты (охра, железный сурик, цинковые белила);
- наполнители, снижающие стоимость красителя (тальк, мел, каолин);
- катализаторы, ускоряющие высыхание масляных пленок (кобальтовые и магниевые соли органических жирных кислот);
- лаки, краски, грунтовки, шпатлевки.

Атмосферостойкими покрытиями окрашивают автомобили, самолеты, железнодорожные вагоны и др.

Полимерные покрытия. Химически стойкими пленками на основе полимеров защищают приборы, аппаратуру. Покрытиями на основе поливинилхлорида защищают гальванические ванны. Термопластич-

ные полимеры (фторопласт, полиэтилен, эпоксидные соединения и др.) закрепляют на поверхности аппаратов в виде листов, порошков и растворов.

Гуммирование – покрытие химических аппаратов эбонитом или резиной.

При хранении металлических изделий применяют защитные смазки и пасты. Основой жидких смазок являются минеральные масла (трансформаторное, машинное, авиационное) с добавкой парафина, жидких кислот. Защитные пасты – суспензии парафина, каучука, минерального воска в уайт-спирите.

Неорганические покрытия. Получают химическим или электрохимическим методом в растворах электролитов.

Фосфатирование – получение труднорастворимой пленки фосфатов металлов $M_3(PO_4)_2$. Фосфатируют обычно низколегированные стали, кадмиевые и цинковые покрытия, магниевые и алюминиевые сплавы.

Оксидирование – получение защитной оксидной пленки. Оксидируют сталь и чугун, медь, алюминиевые и магниевые сплавы, цинковые покрытия.

Эмалирование – нанесение эмалевых покрытий на металл – стальной лист, чугун, алюминий, драгоценные металлы. Эмалью называется стекловидная застывшая масса, полученная из расплава. Состав эмалей: SiO_2 – 53...70 %, Na_2O – 10...20 %, B_2O_3 – 0...7 %, K_2O – 0...6 %, Li_2O – 0...5 %, CaO – 1...10 %, Al_2O_3 – 3...13 %, TiO_2 – 0...8 %, ZrO_2 – 0...18 %. Эмалевую массу готовят в виде жидкости или порошка и наносят на поверхность металла методом окунания, распыления, напудривания, затем покрытие сушат и обжигают. Эмаль обладает стойкостью к истиранию, температуре, кислотам и щелочам. Можно приготовить эмаль разного цвета.

Пояснения к видам покрытий; принятые в табл. 5.2: хр – хромированное, фос – фосфатированное, тв – твердое, опл – оплавленное, мол – молочное, ч – черное, хим – полученное химическим способом.

Условия эксплуатации:

- легкие – для районов с умеренным холодным и сухим тропическим климатом; для помещений с искусственно регулируемыми климатическими условиями (отопление, охлаждение, вентиляция);
- средние – для районов на суше с влажным тропическим, на море с умеренно холодным и тропическим климатом; для помещений с повышенной влажностью;

Таблица 5.2

**Минимальная толщина (мкм) подслоя и основного покрытия
в зависимости от условий эксплуатации деталей**

Подслой	Основное покрытие	Назначение покрытия	Условия эксплуатации		
			легкие	средние	жесткие
Детали из углеродистой стали					
–	Zn хр.	Защитное	6	15	15
–	Zn фос.	Защитное	6	15	15
–	Cd хр.	Защитное	6	15	24
–	Cd фос.	Защитное	6	15	24
–	Ni	Защитно-декоративное, защитное	24	–	–
Cu	Ni	Защитно-декоративное, защитное	9; 6	24; 9	30; 12
Cr мол	Cr тв.	Для работы на трение, за- щитное	12; 6	24; 12	24; 12
Cu	Sn-Bi	Под пайку, защитное	9; 6	24; 9	30; 12
Ni	Sn-Pb	Под пайку, защитное, для устранения иглообразова- ния	9; 6	18; 6	–
Cu	Sn-Ni	Под пайку, защитно- декоративное	9; 6	24; 9	30; 12
Cu	Sn-Zn	Под пайку	9; 6	24; 9	30; 12
Cu	Ag	Для снижения переходного сопротивления	9; 3	24; 9	30; 9
Детали из коррозионностойкой стали					
–	Cr тв.	Для работы на трение	–	–	24
–	Cr мол.	Защитное	9	18	18
–	Ni	Защитное при 650 °С	6	9	12
Детали из меди и ее сплавов					
Ni	Sn	Под пайку, защитное, для устранения иглообра- зования	3; 6	3; 9	3; 9
Ni	Sn опл.	То же	3; 3	3; 3	3; 3
–	Sn-Pb опл.	Под пайку, защитное	3	3	3
Ni	Sn-Pb опл.	То же, для устранения иг- лообразования	3; 3	6; 3	9; 3
–	Sn-Bi	Под пайку, защитное	6	9	12

Окончание табл. 5.2

Подслой	Основное покрытие		Назначение покрытия	Условия эксплуатации		
				легкие	средние	жесткие
Детали из меди и ее сплавов						
–	Ag		Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, защитное	3	6	9
Ni	Ag		То же, при 400 °С.	9; 3	9; 6	9; 9
–	Pd		Для сохранения постоянства электрических параметров, повышения износостойкости	3	3	3
Ag	Pd		То же, защитное	3; 2	6; 2	6; 2
–	Sn-Ni		Под пайку, защитно-декоративное	6	9	12
Ni	Pd		Для снижения переходного сопротивления, повышения износостойкости, отражающей способности, сохранения постоянства электрических параметров	6; 1	9; 1	12; 1
Ag	Rh		То же	6; 1	9; 1	12; 1
–	Au		То же	3	3	6
Ag	Au		То же, для повышения коррозионной стойкости	6; 3	9; 3	12; 3
Ni	Au		То же	9; 3	–	–
Ni	Cr		Защитно-декоративное	6; 1	9; 1	12; 1
Ni	Cr ч.		То же	6; 1	9; 1	12; 1
Детали из алюминия и его сплавов						
–	Хим. Ni		Для работы на трение при малых нагрузках, под пайку	18	35	–
Ni	Cd xp.		Защитное	12; 6	18; 18	–
Ni	Sn-Bi		Под пайку	12; 6	18; 8	–
Cu	Ni-Bi		То же	6; 6	–	–
Cu	Ni	Sn	Под пайку, для снижения переходного сопротивления	6; 9; 9	–	–
Cu	Ni	Ag	Для повышения электропроводности, под пайку	9; 6; 6	–	–

- жесткие – для эксплуатации на открытом воздухе, под навесом или в помещении со свободным доступом наружного воздуха; для всех макроклиматических районов на суше, кроме районов с очень холодным климатом.

5.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Электрохимическая защита – перевод металла в нереакционноспособное состояние путем электродной поляризации в растворе электролита.

5.4.1. КАТОДНАЯ ЗАЩИТА

При протекании электрохимической коррозии на неоднородной поверхности разрушение металла происходит на анодных участках, а на катодных участках идут процессы восстановления окислителей, находящихся в среде электролита. Суть катодной защиты заключается в том, что защищаемое изделие становится катодом в сооружаемой электродной системе, его потенциал $E_{\text{защ}}$ будет меньше равновесного потенциала E_{Me}^{p} металла изделия:

$$E_{\text{защ}} < E_{\text{Me}}^{\text{p}} \quad (5.6)$$

Защита осуществляется благодаря смещению потенциала металла изделия в отрицательную сторону. На поверхности защищенного изделия протекают процессы восстановления окислителей, а процессы окисления совершаются на поверхности противоиэлектрода.

Защита анодным протектором. К защищаемому изделию присоединяют листы анодного протектора – металла, стационарный потенциал $E_{\text{ст.пот}}$ которого меньше равновесного потенциала E_{Me}^{p} металла изделия:

$$E_{\text{ст.пот}} < E_{\text{Me}}^{\text{p}} \quad (5.7)$$

Схема защиты изделия анодным протектором представлена на рис. 5.2.

Механизм действия гальванопары «анодный протектор | изделие» можно рассмотреть с помощью диаграммы поляризационных кривых, рис. 5.3.

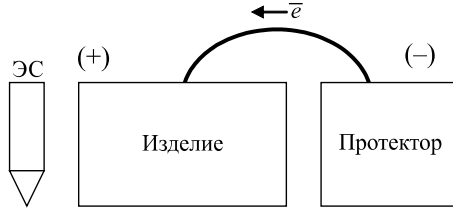


Рис. 5.2. Изделие в контакте с анодным протектором:

ЭС – электрод сравнения

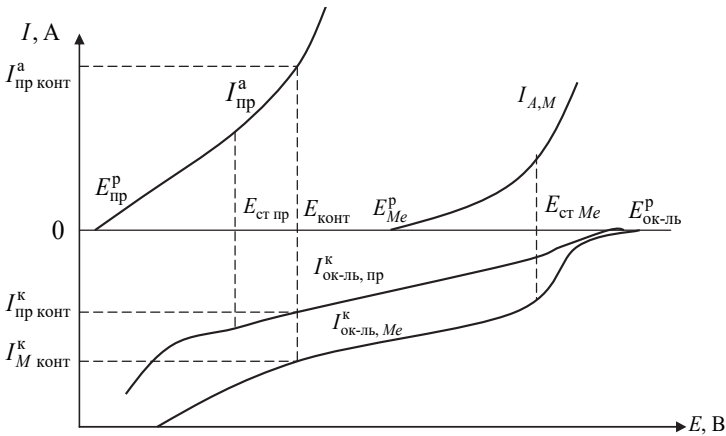


Рис. 5.3. Зависимость анодного $I_{пр}^a$ и катодного $I_{ок.пр}^k$ тока на поверхности протектора, токов I_{Me}^a и $I_{ок-ль, Me}^k$ на поверхности металлического изделия от потенциала E

Площадь поверхности протектора и металлического изделия может быть разной, соответственно $s_{пр}$ и s_{Me} . На рис. 5.2 и 5.3 показан пример, когда $s_{пр} < s_{Me}$, поэтому на рис. 5.3 выполняется соотношение для катодных токов на протекторе и металле $I_{ок.пр}^k < I_{ок-ль, Me}^k$. Суммарный катодный ток равен:

$$I_k = I_{ок-ль, пр}^k + I_{ок-ль, Me}^k = J_{пр}^k s_{пр} + J_{Me}^k s_{Me}, \quad (5.8)$$

где $J_{\text{пр}}^{\text{к}}$ и $J_{\text{Me}}^{\text{к}}$ – плотность катодного тока протектора и металлического изделия.

Отдельно для металлического изделия можно показать на диаграмме, изображенной рис. 5.3, равновесные потенциалы окисления металла $E_{\text{Me}}^{\text{р}}$ и восстановления компонента электролита $E_{\text{ок-ль}}^{\text{р}}$. Суммарно для процессов окисления металла и восстановления окислителя устанавливается стационарный потенциал $E_{\text{ст Me}}$, при котором токи окисления и восстановления одинаковы:

$$E = E_{\text{ст Me}}; I_{\text{Me}}^{\text{а}} = \left| I_{\text{ок-ль, Me}}^{\text{к}} \right|. \quad (5.9)$$

Точно так же отдельно для металлического протектора можно отметить на потенциальной шкале равновесные потенциалы металла-протектора $E_{\text{пр}}^{\text{р}}$ и окислителя $E_{\text{ок-ль}}^{\text{р}}$. При установлении стационарного потенциала $E_{\text{ст. пот}}$ имеет место равенство токов окисления металла и восстановления окислителя

$$E = E_{\text{ст. пр}}; I_{\text{пр}}^{\text{а}} = \left| I_{\text{ок-ль, пр}}^{\text{к}} \right|. \quad (5.10)$$

Когда изделие накоротко замыкают с протектором, устанавливается общий контактный потенциал $E_{\text{конт}}$ и контактный ток в цепи $I_{\text{конт}}$, причем

$$I_{\text{конт}} = I_{\text{пр.конт}}^{\text{а}} = \left| I_{\text{пр.конт}}^{\text{к}} + I_{\text{М конт}}^{\text{к}} \right|; I_{\text{Me}}^{\text{а}} = 0. \quad (5.11)$$

Как видно из рис. 5.3, выполняется условие (5.7). Выполняется также еще одно обязательное условие защиты:

$$E_{\text{конт}} < E_{\text{Me}}^{\text{р}}, \quad (5.12)$$

где $E_{\text{конт}} = E_{\text{защ}}$.

Если окажется, что $E_{\text{конт}} < E_{\text{ст Me}}$, но $E_{\text{конт}} > E_{\text{Me}}^{\text{р}}$, то защита будет неполной, так как $I_{\text{Me}}^{\text{а}} > 0$.

Таким образом, на рис. 5.3 показано, что созданы условия, когда $I_{\text{Me}}^{\text{а}} = 0$ и коррозии металлического изделия не возникает. В сильных электролитах с удельной электропроводностью $\sigma = 5 \dots 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

защитный потенциал $E_{\text{защ}}$ устанавливается обычно отрицательнее стационарного потенциала $E_{\text{ст. Me}}$ на величину защитного сдвига потенциала $\Delta E_3 = (-0,05 \dots 0,25)$ В (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Значения $E_{\text{ст. Me}}$, $E_{\text{защ}}$ и ΔE_3 в растворах сильных электролитов

Металл	Al	Fe	Ti	Cu
$E_{\text{ст. Me}}$, В	-0,58	-0,35	-0,10	+0,05
$E_{\text{защ}}$, В	-0,78	-0,5	-0,15	-0,20
ΔE_3 , В	-0,2	-0,15	-0,05	-0,25

Наиболее часто применяются протекторы цинковые (Zn + 0,05...0,1 % Cd + 0,12...0,18 % Al), магниевые (Mg + 5...6 % Al + 2...4 % Zn + 0,25...0,6 % Mn) и алюминиевые (Al + 3...6 % Zn) (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Электрохимические параметры протекторов

Параметры	Цинковый протектор	Магниевый протектор	Алюминиевый протектор
$E_{\text{ст. пр}}$ в морской воде, В	-0,78	-1,23...-1,43	-0,68
$\text{ЭДС} = E_{\text{ст. сталь}} - E_{\text{ст. пр}}$, В	0,33...0,55	0,85...1,2	0,35...0,65
КПД протектора, %	До 95	50-55	50...80
Теоретический расход материала протектора, $q_{\text{теор}}$, г/А · ч	1,22	0,454	0,335
Реальный расход материала протектора, $q_{\text{практ}}$, г/А · ч	1,24...1,25	0,84...0,91	0,42...0,67

Цинковый протектор имеет самый высокий КПД, но небольшую ЭДС в гальванопаре со сталью и большой расход материала. В случае Zn-протектора схема гальванопары Zn|Fe и уравнение процессов совпадают с (3.60)–(3.62).

Алюминиевый протектор склонен к пассивации, имеет небольшой расход материала, однако его КПД невысок.

Магний обладает самым отрицательным стационарным потенциалом, самую большую ЭДС, применим в любой воде и почве, однако расход материала достаточно велик.

Имеется ряд показателей, характеризующих эффективность защиты анодным протектором. Защитный эффект Z для металлического изделия (степень защиты)

$$Z = (K_{m0}^- - K_{m1}^-)100 / K_{m0}^-, \quad \%, \quad (5.13)$$

где K_{m0}^- и K_{m1}^- – отрицательный весовой показатель в коррозионной среде без защиты и с защитой изделия анодным протектором, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Коэффициент защитного действия K_3 равен

$$K_3 = (\Delta m_0 - \Delta m_1) / J_{\text{конт}}, \quad (5.14)$$

где Δm_0 и Δm_1 – убыль массы металла изделия с единицы поверхности в электролите без защиты и с защитой изделия протектором, $\text{г}/\text{м}^2$; $J_{\text{конт}}$ – плотность контактного тока на единице площади поверхности изделия, $\text{А}/\text{м}^2$.

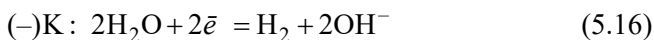
Коэффициент полезного действия анодного протектора:

$$\text{КПД} = \Delta m_{\text{пр.теор}} \cdot 100 / \Delta m_{\text{пр.факт}}, \quad \%, \quad (5.15)$$

где $\Delta m_{\text{пр.теор}}$ – убыль массы протектора по закону Фарадея, $\Delta m_{\text{пр.теор}} = MI / nF$; $\Delta m_{\text{пр.факт}}$ – убыль массы анодного протектора в опыте за время t .

Электрозащита. Защищаемое изделие присоединяют к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а к положительному полюсу источника тока присоединяют противозлектрод в виде графитовых стержней или ненужного железного металлолома. Конструкционные схемы при электрозащите представлены на рис. 5.4.

В созданной электролизной системе изделие является катодом, на его поверхности может выделяться газообразный водород:



– в нейтральной и щелочной средах;

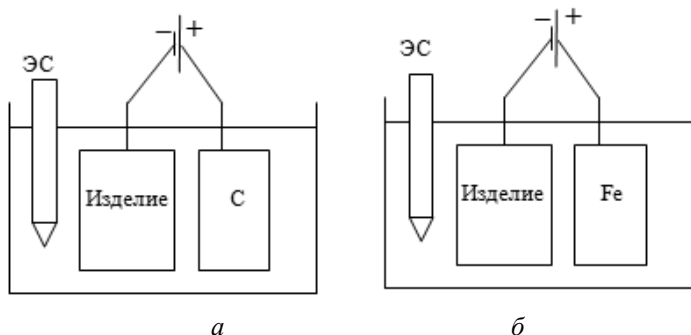
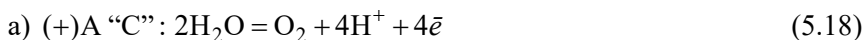


Рис. 5.4. Схема электрозащиты постоянным током с графитовым (а) и железным (б) противоэлектродом; ЭС – электрод сравнения

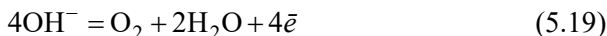


– в кислой среде.

Вид процесса окисления зависит от материала противоэлектрода. На графитовом аноде может выделяться кислород, рис. 5.4, а:



– в нейтральной и кислой средах;



– в щелочной среде.

На железном аноде происходит окисление (растворение) материала анода, рис. 5.4, б:



Катодная поляризация металлического изделия приводит к повышению рН в приэлектродном слое, (5.16) и (5.17). Значения рН достигают 10...12.

В природной среде находятся ионы магния Mg^{2+} и кальция Ca^{2+} , которые при $\text{pH} = 9...11$ образуют на поверхности изделия труднорастворимые гидроксиды $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это приводит к повышению плотности тока и к повышению перенапряжения. Конструкционные металлы в нейтральной и щелочной среде также могут давать свои

гидроксиды. Поэтому защитный сдвиг потенциала катода в отрицательную сторону ΔE_3 может быть по абсолютной величине больше указанного в табл. 5.3. Ниже (в таблице) приведены усредненные потенциалы $E_{ст.Ме}$ конструкционных материалов и ΔE_3 в природных средах:

Материалы	$E_{ст.Ме}$, В	ΔE_3 , В
Медные сплавы	+0,05	-0,30
Нержавеющая сталь	-0,10	-0,35
Низколегированные и углеродистые стали	-0,40	-0,60
Алюминиевые стали	-0,55	-0,75

При необходимости величина ΔE_3 может достичь значения $-0,9$ В. Однако имеется ограничение на величину защитного сдвига потенциала. Для ряда металлов, особенно для алюминия, при избыточном увеличении ΔE_3 может наблюдаться явление «перезащиты», которое заключается в уменьшении защитного эффекта Z , так как скорость коррозии вновь начинает увеличиваться.

Плотность защитного тока j_3 , имеющегося при защитном потенциале ΔE_3 , позволяет определить экономическую эффективность защиты, а также ее техническую целесообразность. Рассмотрим взаимосвязь защитного эффекта Z и плотности катодного тока j_k в природной морской среде при 20 °С (рис. 5.5, а) и искусственных средах при $60 \dots 120$ °С (рис. 5.5, б).

Данные для кривых, изображенных на рис. 5.5, а: 1–Fe, 2–Cu, 3–Al, 4–Ti; на рис. 5.5, б: нержавеющая сталь в 50 % H_2SO_4 (1), титан – 5 % HCl + 5 % H_2SO_4 (2) и 60 % H_3PO_4 (3), углеродистая сталь в 30 % $NaOH$ (4).

Как видно из рис. 5.5, а, в непроточной спокойной морской среде 100 %-й защитный эффект Z наблюдается при $j_k = j_3 = 0,14; 0,06; 0,02$ и $0,0025$ A/m^2 для железа, меди, алюминия и титана соответственно.

В проточной морской воде защитная плотность тока j_3 может достигать 1 A/m^2 для Fe, Cu и Al.

На рис. 5.5, б показано, что 100 %-й защитный эффект в искусственных средах достигается в щелочном электролите при $j_3 = 10$ A/m^2 (кри-

вая 4). В кислотах при $j_k = 10 \text{ А/м}^2$ имеется $Z = 30 \dots 80 \%$ (кривые 1–3), что свидетельствует о недостаточной эффективности катодной защиты в данном примере.

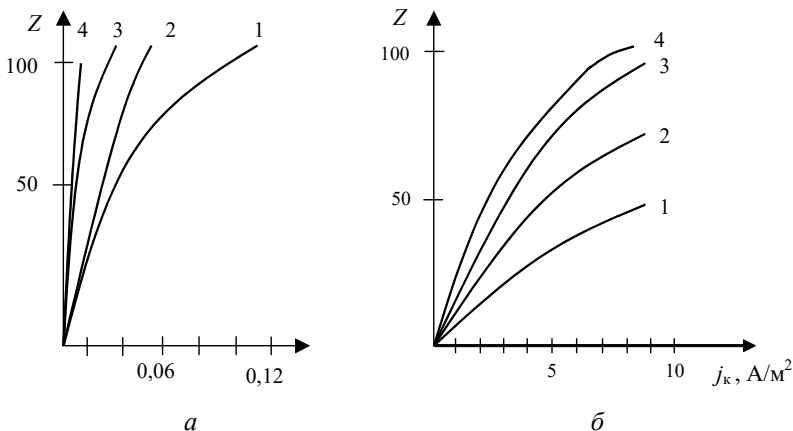


Рис. 5.5. Зависимость степени защиты Z от плотности катодного тока j_k

Защита от электрокоррозии. Электрокоррозия возникает при отвлечении электрического тока от его основного пути. Такого вида блуждающий ток доходит до ближайшей металлической конструкции во влажной почве или в воде и производит коррозионное разрушение металла. Источниками блуждающих постоянных токов могут служить рельсы электрофицированного транспорта (электropоезда и трамваи); гальванические установки, заземление электрического постоянного тока и др.

Рассмотрим механизм действия электрокоррозии во влажной почве стального трубопровода, если рядом расположены трамвайные рельсы.

Источник постоянного тока (ИПТ), воздушный провод, трамвай и рельс представляют собой замкнутую электрическую цепь. Если стык между рельсами имеет повышенное сопротивление из-за плохого контакта, а изоляция рельсов от почвы нарушена, то часть тока от рельса проникает во влажную землю и достигает трубопровода.

Направление движения электронов и ионов, а также места коррозии рельса и трубопровода показаны на рис. 5.6.

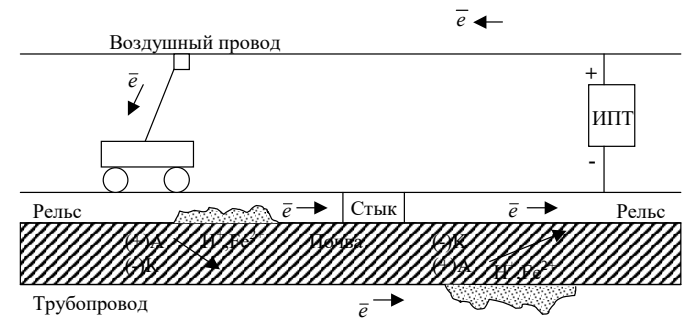
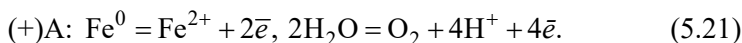


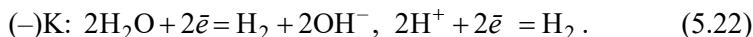
Рис. 5.6. Схема электрокоррозии

На анодных участках происходит разрушение металла и образование молекул O_2 , ионов H^+ :



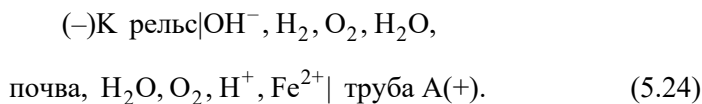
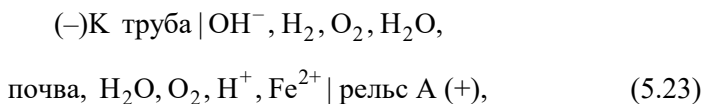
Подвижные ионы H^+ диффундируют к катоду.

На катодных участках происходит восстановление водорода и образование гидроксид-ионов OH^- :



В почве находится растворенный в воде кислород.

В результате электрокоррозии блуждающими токами возникают электролизные ячейки вида



Методы защиты металлических сооружений от электрокоррозии:

1) нанесение изолирующих битумных или полиэтиленовых покрытий;

- 2) устройство электродренажа в виде металлического проводника между трубопроводом и рельсом;
- 3) контакт стального трубопровода с анодом из чугунного металлолома и электродренаж;
- 4) электрозащита трубопровода.

5.4.2. АНОДНАЯ ЗАЩИТА

Анодная защита применима для металлов или сплавов, имеющих область пассивности на анодной поляризационной кривой.

Анодная защита – способ предотвращения коррозии путем анодной поляризации металла, чтобы обеспечить создание на его поверхности защитной пассивной пленки. Потенциал защищаемого изделия устанавливается в области пассивности, которая находится между потенциалом полной пассивации $E_{пп}$ и потенциалом перепассивации $E_{пер}$, см. рис. 5.3.

Ток полной пассивации $j_{пп}$ намного меньше тока начала пассивации $j_{нп}$. Пассивирующая пленка состоит из двух слоев – плотного барьерного слоя на поверхности металла и пористого верхнего слоя. С увеличением плотности барьерного слоя уменьшается величина тока полной пассивации $j_{пп}$, и минимального защитного сдвига потенциала $\Delta E_{з.мин}$:

$$\Delta E_{з.мин} = \Delta E_{ст} - \Delta E_{пп} . \quad (5.25)$$

Защитный потенциал располагается в интервале $E_{защ}$ от $\Delta E_{пп}$ до $\Delta E_{пер}$.

Анодная защита эффективна в искусственных средах – растворы щелочей, кислот и окислительных солей. Благодаря анодной защите можно использовать металлы вместо неметаллических материалов, например керамических. Интервалы области пассивности для железа и титана и его сплавов приведены в табл. 5.5.

Эффективность анодной защиты оценивают путем сравнения плотности тока начала пассивации $j_{нп}$ и защитного тока $j_{защ}$, равного плотности тока полной пассивации (табл. 5.6):

$$j_{защ} = j_{пп} . \quad (5.26)$$

Таблица 5.5

**Интервалы защитного потенциала $E_{\text{защ}}$
в различных агрессивных средах**

Металлы, сплавы	Среда	$E_{\text{защ}}$, В
Железо, углеродистые и низколегированные стали	H_2SO_4 , $\omega < 20\%$	0,5...0,65
Нержавеющие стали	H_2SO_4 , $\omega < 20\%$	0,15...1,2
	Конц H_2SO_4	0,45...0,85
	80% H_3PO_4 , $T = 100-135\text{ }^\circ\text{C}$	0,45...0,75
	HNO_3	0,75...1,15
	Аммиачные и карбонатные растворы солей	0,1...1,0
Титан и его сплавы	40...80 % H_2SO_4	0,7...1,5
	20...30 % HCl	То же
	50...60 % H_3PO_4	То же

Таблица 5.6

Плотность тока начала пассивации $j_{\text{пп}}$ и защитного тока $j_{\text{защ}}$, A/m^2

Металлы, сплавы	Среда	T , $^\circ\text{C}$	$j_{\text{пп}}$	$j_{\text{защ}}$
Железо, углеродистые и низколегированные стали	96 % H_2SO_4	120	100	0,5
	72,3 % H_3PO_4	27	–	0,02
Нержавеющие стали	50 % H_2SO_4	50	10	0,35
	80 % H_3PO_4	100	15	0,1

Защита источником постоянного тока. Защищаемое изделие присоединяют к плюсу источника постоянного тока, а к минусу источника тока присоединяют противоэлектрод, который является катодом в конструкторской схеме. Чаще всего применяют платиновый катод или катод из биметаллов вида Pt-M, где металлом (или сплавом) М являются Ni, Ta, Nb, бронза, купроникель, латунь. Применяют также катоды: а) для серной кислоты – свинец, ферросилицид, сталь, Mo, Ta, сплавы с Pt, Ta, Nb; б) для щелочей – Ni, углеродистая сталь; в) для аммиачных растворов – хромоникелевую сталь, сплавы титана.

Плотность тока до $500\text{ A}/\text{m}^2$, соотношение площадей

$$S_{\text{катод}} / S_{\text{изделие}} = 1/15 \dots 1/200.$$

Сначала формируют пассивную пленку при потенциале начала пассивации $E_{\text{нп}}$, затем в интервале защитного потенциала происходит длительная эксплуатация конструкции. Конструкционная схема установки с раствором H_2SO_4 показана на рис. 5.7.

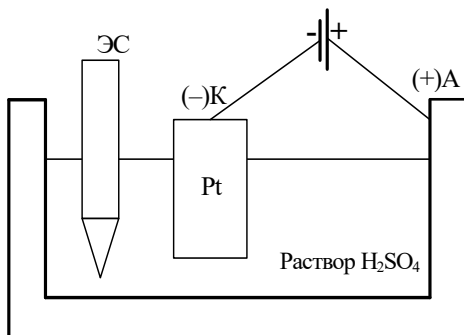
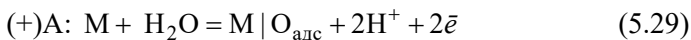
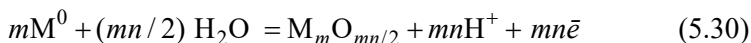


Рис. 5.7. Устройство для анодной электрозащиты внутренней поверхности ванны

Условная схема устройства и процессы электролиза при анодной защите:



– начало пассивации;



– образование пленки оксида металла.

Анодная электрозащита применяется для внутренней поверхности химических аппаратов, ванн, цистерн, теплообменников и др.

Защита катодным протектором. Обычно применяют анодно-протекторную защиту: сначала с помощью анодной поляризации формируют защитную оксидную пленку, а затем с помощью катодного протектора поддерживают пассивное состояние поверхности изделия. Ма-

териал для катодов платина Pt и ее сплавы, металлы платиновой группы – Ir, Pd, Rh, оксиды MnO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , угляграфит. Принципиальная схема защиты катодным протектором изображена на рис. 5.8.

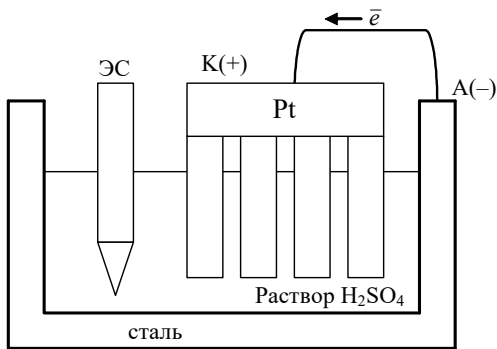
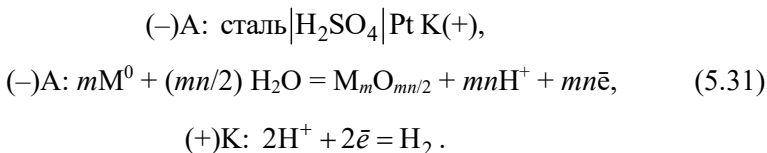


Рис. 5.8. Защита катодным Pt-протектором внутренней поверхности стальной ванны

Площадь поверхности катодного протектора значительно больше внутренних стенок ванны. Протектор должен иметь стационарный потенциал и потенциал в контакте с изделием в интервале значений защитного потенциала $E_{защ} = E_{пп} \dots E_{пер}$, т. е. в области пассивности.

Условная схема устройства и процессы:



Метод защиты катодным протектором применяют для емкостей с небольшой площадью внутренней поверхности.

5.5. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Активное растворение металла

Активное растворение металла вида



когда окисление металла не сопровождается образованием труднорастворимых оксидов и гидроксидов, имеет место в кислой среде. При растворении многих конструкционных металлов образуются двухвалентные ионы – Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и др. Процесс «окисление M^0 – восстановление M^{2+} » многостадийен, как и любой гетерогенный процесс. Перенос двух электронов при разряде может совершаться через две последовательные стадии:



В математической модели нужно также учесть диффузионные стадии – отвод ионов M^{2+} и M^+ от поверхности металла, а также доставку их к поверхности из глубины раствора. Зависимость плотности тока j_M от перенапряжения h_M имеет вид

$$\begin{aligned} j_{Me} = F \left[(e_{1a} - e_{1k})(1 + e_{2k}K_{reg})v_{01} + (e_{2a} - e_{2k})v_{02} + \right. \\ \left. + (e_{1a}e_{2a} - e_{1k}e_{2k})(K_{r1}v_{02} + K_{r2}v_{01}) \right] / \text{Del}_1, \end{aligned} \tag{5.33}$$

где делитель

$$\text{Del}_1 = 1 + e_{2a}K_{r2} + e_{2k}K_{reg} + e_{1k}K_{r1} + e_{1a}e_{2k}K_{reg}K_{r1}, \tag{5.34}$$

$$K_{reg} = v_{02}\delta / (Dc_{Me2,0}), \tag{5.35}$$

$$K_{r1} = v_{01}\delta / (D_1c_{Me1,0}), \quad K_{r2} = v_{02}\delta / (D_1c_{Me1,0}), \tag{5.36}$$

v_{01} и v_{02} – скорость обмена в стадиях 1) и 2) процесса (5.32); $c_{Me1,0}$ и $c_{Me2,0}$ – равновесная концентрация (или активность) ионов M^+ и M^{2+} ; D_1 и D – коэффициенты диффузии соответственно ионов M^+ и M^{2+} ; δ – толщина диффузионного слоя.

Экспоненциальные функции e_{1a} , $e_{1к}$, e_{2a} и $e_{2к}$ характеризуют зависимость тока j_{Me} от перенапряжения h_M :

$$e_{1a} = \exp(\beta_1 F \eta_{Me} / RT), \quad e_{1к} = \exp(-\alpha_1 F \eta_{Me} / RT); \quad (5.37)$$

$$e_{2a} = \exp(\beta_2 F \eta_{Me} / RT), \quad e_{2к} = \exp(-\alpha_2 F \eta_{Me} / RT), \quad (5.38)$$

где α_1 и β_1 , α_2 и β_2 – коэффициенты переноса катодного и анодного процессов в стадиях 1) и 2) разряда (5.32); F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная;

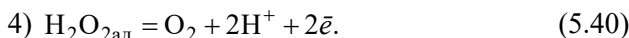
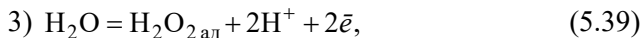
Таблица 5.7

Кинетические параметры электродных реакций для защищаемых металлов и для цинкового протектора

№ п/п	Электродная реакция	Среда	$T, ^\circ C$	$J_0, A/cm^2$	α_k
1	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	0,1M HCl + 0,005M NiCl ₂	25	$3,9 \cdot 10^{-9}$	0,37
2	$Co = Co^{2+} + 2\bar{e}$	NaCl + 0,005 % желатина	30	$1,2 \cdot 10^{-12}$	0,48
3	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	1M KCl + 0,005 M NiCl ₂	25	$1 \cdot 10^{-8}$	0,37
4	$Cu = Cu^{2+} + 2\bar{e}$	0,8M Cu SO ₄ + 1M H ₂ SO ₄	25	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,32
5	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	1M NiSO ₄	25	$2 \cdot 10^{-9}$	0,5
6	$Pb = Pb^{2+} + 2\bar{e}$	0,05M Pb(NO ₃) ₂ + Na NO ₃	23	0,05 – 0,1	0,8
7	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	1M H ₂ SO ₄ + 0,005 NiSO ₄ , pH = 0	25	$8,3 \cdot 10^{-10}$	0,37
8	$Pb = Pb^{2+} + 2\bar{e}$	1M HClO ₄ + 10^{-3} M Pb SO ₄		$2 \cdot 10^{-2}$	0,63
9	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	0,1M H ₂ SO ₄ + 0,005 NiSO ₄ , pH = 0,83	25	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,37
10	$Co = Co^{2+} + 2\bar{e}$	Na ₂ SO ₄ + 0,005 % желатина	30	$4 \cdot 10^{-12}$	0,44
11	$Ni = Ni^{2+} + 2\bar{e}$	1M NiSO ₄	25	$2 \cdot 10^{-9}$	0,5

№ п/п	Электродная реакция	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	$J_0, \text{A}/\text{cm}^2$	$\alpha_{\text{к}}$
12	$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\bar{e}$	$(0,05 - 1) \text{ M CoCl}_2$		$8 \cdot 10^{-7}$	0,5
13	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	$1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,005\text{M NiSO}_4$	25	$4,2 \cdot 10^{-8}$	0,35
14	$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$	$(0,4 - 0,7)\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M CdSO}_4$	20	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,45
15	$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\bar{e}$	$10^{-3}\text{M Co}(\text{ClO}_4)_2 + \text{NaClO}_4 + 0,005 \% \text{ желатина}$	30	$3,2 \cdot 10^{-12}$	0,48
16	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	$2\text{M HCl} + 0,5 \text{ NiCl}_2, \text{pH} = 0,28$	25	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,37
Zn – протектор					
	$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{NaClO}_4 + \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	24	$5 \cdot 10^{-4}$	0,33

Восстановление кислорода O_2 в кислой среде может протекать через образование промежуточного соединения в адсорбированной форме $\text{H}_2\text{O}_{2\text{ад}}$ и молекул H_2O в качестве конечного продукта. Так как в качестве положительного направления принят анодный процесс, запишем при построении математической модели электрохимические уравнения в следующем виде:



Процесс восстановления-окисления O_2 многостадийен, однако для расчетных задач примем, что процесс содержит две стадии разряда, уравнения (5.39) и (5.40), а также стадию диффузии растворенного в воде кислорода. Диффузию ионов H^+ не учитываем, так как скорость их движения в несколько раз превышает скорость других ионов. Диффузию молекул H_2O также не учитываем, так как концентрация H_2O во много раз больше концентрации других частиц.

Уравнения скорости стадий 3) и 4) имеют следующий вид:

$$v_3 = v_{03} \left(e_{3\text{а}} - (a_{\text{H}_2\text{O}_2} / a_{\text{H}_2\text{O}_2,0}) e_{3\text{к}} \right), \quad (5.41)$$

$$v_4 = v_{04} \left((a_{\text{H}_2\text{O}_2} / a_{\text{H}_2\text{O}_2,0}) e_{4\text{а}} - (c_{\text{O}_2} / c_{\text{O}_2,0}) e_{4\text{к}} \right), \quad (5.42)$$

где v_{03} и v_{04} – скорость обмена в стадиях (5.39) и (5.40); $c_{O_2,0}$ и c_{O_2} – концентрация кислорода O_2 в растворе у поверхности при равновесии и при отклонении от равновесия; $a_{H_2O_2,0}$ и $a_{H_2O_2}$ – концентрация адсорбированных молекул пероксида водорода $H_2O_{2ад}$ на поверхности при равновесии и при отклонении от равновесия.

Функции e_{3a} , $e_{3к}$, e_{4a} и $e_{4к}$ характеризуют зависимость скорости процесса от перенапряжения:

$$e_{3a} = \exp(\beta_3 2F\eta_{O_2} / RT), \quad e_{3к} = (-\alpha_3 2F\eta_{O_2} / RT), \quad (5.43)$$

$$e_{4a} = \exp(\beta_4 2Fh_{O_2} / RT), \quad e_{4к} = (-\alpha_4 2Fh_{O_2} / RT), \quad (5.44)$$

где β_3 и α_3 , β_4 и α_4 – коэффициенты переноса анодного и катодного процессов в стадиях разряда 3), 4), уравнения (5.39) и (5.40); η_{O_2} – перенапряжение процесса восстановления – окисления кислорода.

Диффузия O_2 подчиняется диффузионному закону Фика:

$$D_{O_2} (c_{O_2,0} - c_{O_2}) / \delta = -v_4, \quad (5.45)$$

где D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода в растворе.

Система уравнений (5.39)–(5.45) позволяет получить уравнение зависимости плотности постоянного тока процесса восстановления – окисления кислорода от перенапряжения:

$$j_{O_2} = 4Fv_{03}v_{04}(e_{3a}e_{4a} - e_{3к}e_{4к}) / (v_{03}e_{3к}(1 + e_{4к}K_{reg,O_2}) + v_{04}e_{4a}), \quad (5.46)$$

где

$$K_{regO_2} = v_{04}\delta / D_{O_2} c_{O_2,0}. \quad (5.47)$$

Растворимость кислорода в воде

$t, ^\circ C$	18	20	25	30
$c_{O_2}, \text{см}^3/\text{дм}^3$	6,6	6,4	5,8	5,3

Коэффициент диффузии кислорода $D_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, эффективная толщина диффузионного слоя $\delta_{\text{эф}} = 0,05 \dots 0,1 \text{ см}$ в условиях естественной конвекции.

Восстановление ионов водорода H^+ рассмотрим в рамках механизма Фольмера–Гейровского:



При небольшой степени заполнения поверхности адсорбированными частицами $H_{\text{ад}}$ зависимость тока восстановления – окисления водорода от перенапряжения можно выразить уравнением Феттера:

$$j_H = -2j_{05} \exp\left(-\frac{(1-\beta_5)F\eta_H}{RT}\right) \times \left(1 - \exp\left(\frac{2F\eta_H}{RT}\right) + \frac{j_{05}}{j_{06}} \exp\left(\frac{(1-\beta_6 + \beta_5)F\eta_H}{RT}\right)\right), \quad (5.49)$$

где j_{05} и j_{06} – токи обмена в стадиях 5) и 6) процесса (5.48); β_5 и β_6 – коэффициенты переноса анодного процесса в стадиях 5) и 6); η_H – перенапряжение процесса восстановления – окисления водорода (табл. 5.8).

Таблица 5.8

Логарифмы плотности тока обмена (в $A/\text{см}^2$) и коэффициенты переноса реакции катодного выделения водорода на различных металлах

Металл	$-\lg j_0$	α_k	Металл	$-\lg j_0$	α_k
Bi	7,8	0,57	Ni	5,25	0,58
Fe	5,6	0,49	Nb	8,4	0,53
Au	6,5	0,53	Sn	7,8	0,49
Jn	9,5	0,55	Pb	11,4	0,47
Cd	11,6	0,48	Tl	9,6	0,45
Co	5,3	0,48	Ta	8,5	0,48
Cu	7,8	0,58	Ti	8,3	0,48
Mo	7,3	0,55	Zn	10,5	0,49

5.6. ИЗМЕРЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ТОКА МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Метод применяют для расчета плотности тока коррозии через поляризационное сопротивление $R_{\text{пол}}$, которое равно отношению изменения потенциала ΔE к изменению тока Δj при небольшой поляризации:

$$R_{\text{пол}} = \left. \frac{\Delta E}{\Delta j} \right|_{\Delta E \rightarrow 0}. \quad (5.50)$$

Процесс коррозии протекает через несколько различных стадий, главными из которых являются стадия диффузии и стадия разряда. Рассмотрим связь тока коррозии с поляризационным сопротивлением при различных лимитирующих стадиях.

1. Лимитирующими стадиями в кислой среде являются:

а) анодная ионизация атомов металла;

б) катодный электрохимический разряд ионов водорода.

Ток ионизации атомов металла:

$$j_{Me} = K_{Me} \exp\left(\frac{\beta_{Me} n_{Me} F(E_{\text{кор}} + \Delta E)}{RT}\right), \quad (5.51)$$

где K_{Me} – константа скорости ионизации металла; β_{Me} – коэффициент переноса анодного процесса; n_{Me} – число электронов в элементарной реакции ионизации.

Ток разряда ионов водорода:

$$|j_{\text{H}}| = K_{\text{H}} c_{\text{H}^+} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{H}} F(E_{\text{кор}} + \Delta E)}{RT}\right), \quad (5.52)$$

где K_H – константа скорости стадии разряда; c_{H^+} – концентрация ионов водорода у поверхности; α_H – коэффициент переноса катодного процесса.

Если $\Delta E = 0$, то

$$j_{Me} = |j_H| = j_{кор}. \quad (5.53)$$

Согласно уравнениям (5.51)–(5.53)

$$j = j_{Me} - |j_H| = j_{кор} \left[\exp\left(\frac{\beta_{Me} n_{Me} F \Delta E}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_H F \Delta E}{RT}\right) \right], \quad (5.54)$$

где положительному направлению ($\Delta E > 0$) отвечает анодный процесс ионизации металла, отрицательному ($\Delta E < 0$) – катодный процесс разряда ионов водорода. Если $\Delta E \rightarrow 0$, то $\exp(x) = 1 + x$:

$$j = j_{кор} \frac{(\alpha_H + \beta_{Me} n_{Me}) F}{RT} \Delta E. \quad (5.55)$$

Получим выражение для поляризационного сопротивления с учетом того, что при $\Delta E = 0$ $j = 0$:

$$R_{пол} = \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\Delta E}{j} = \frac{RT}{j_{кор} (\alpha_H + \beta_{Me} n_{Me}) F}, \quad (5.56)$$

или

$$j_{кор} = \frac{RT}{R_{пол} (\beta_{Me} n_{Me} + \alpha_H) F}. \quad (5.57)$$

Значение параметров $\beta_{Me} n_{Me}$ и α_H находят из зависимости $\lg j$ от E . Согласно выражениям (5.51) и (5.52)

$$\frac{d \lg j_{Me}}{dE} = \frac{\beta_{Me} n_{Me} F}{RT}, \quad \frac{d \lg |j_H|}{dE} = \frac{\alpha_H F}{RT}. \quad (5.58)$$

2. Лимитирующими стадиями в нейтральной среде являются: а) анодная ионизация атомов металла; б) диффузия кислорода к катоду.

Ионизации металла отвечает уравнение (5.51). Катодный процесс может характеризоваться предельным током диффузии кислорода j_{limO_2} , равным току $j_{\text{кор}}$. Величина общего тока

$$j = j_{\text{кор}} \left(\exp \left(\frac{\beta_{\text{Me}} n_{\text{Me}} F \Delta E}{RT} \right) - 1 \right). \quad (5.59)$$

При $E \rightarrow 0$ получим

$$j = j_{\text{кор}} \frac{\beta_{\text{Me}} n_{\text{Me}} F}{RT} \Delta E, \quad (5.60)$$

$$R_{\text{пол}} = \frac{RT}{\beta_{\text{Me}} n_{\text{Me}} F j_{\text{кор}}}, \quad j_{\text{кор}} = \frac{RT}{R_{\text{пол}} \beta_{\text{Me}} n_{\text{Me}} F}. \quad (5.61)$$

3. Лимитирующими стадиями в щелочной среде являются: а) диффузия гидроксокомплексов металла от анода; б) катодный разряд ионов водорода. Анодный процесс характеризуется предельным током $j_{\text{limHMO}_2^-}$, равным току коррозии, катодный процесс характеризуется разрядом ионов H^+ .

Величина общего тока:

$$j = j_{\text{кор}} \left(1 - \exp \left(\frac{-\alpha_{\text{H}} F \Delta E}{RT} \right) \right). \quad (5.62)$$

Если $\Delta E \rightarrow 0$, то

$$j = j_{\text{кор}} \frac{\alpha_{\text{H}} F}{RT} \Delta E, \quad (5.63)$$

отсюда

$$R_{\text{пол}} = \frac{RT}{j_{\text{кор}} \alpha_{\text{H}} F}, \quad j_{\text{кор}} = \frac{RT}{R_{\text{пол}} \alpha_{\text{H}} F}. \quad (5.64)$$

Для измерения поляризационного сопротивления применяют прибор, называемый измерителем скорости коррозии Р5035.

6. МНОГОВАРИАНТНЫЕ И ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

Тема 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ

Задача 1. Коррозионное поведение циркония и нержавеющей стали 1X18Н9 в муравьиной кислоте при температуре кипения в растворах без продувки или с продувкой азотом определяется значением глубинного показателя K_d . Определить по значению K_d группу и балл стойкости. Вычислить значения показателя коррозии K_m . Какой класс устойчивости согласно значению K_m имеют цирконий или нержавеющая сталь?

Таблица вариантов к задаче 1

Вариант	Материал	Кислота	Концентрация, %	K_d , мм/год
1	Цирконий	Муравьиная без аэрации	15	0,0010
2			25	0,0022
3			50	0,0047
4			90	0,0040
5		Муравьиная с про-	10	0,0007

6		дувкой азотом	25	0,0002
7			50	0,0005
8			90	0,0015
9	Сталь	Муравьиная без аэрации	10	0,1571
10			25	0,1567
11			50	0,0475
12			90	0,0277

Окончание таблицы

Вариант	Материал	Кислота	Концентрация, %	K_d , мм/год
13		Муравьиная с продувкой азотом	10	0,0097
14			25	0,055
15			50	0,095
16			90	0,05

Задача 2. Процесс коррозии цинка протекает с водородной деполяризацией. Составить схему коррозионного элемента; написать процессы окисления цинка и восстановления окислителя; вычислить значения показателей коррозии K_m, K_V, K_j, K_d . Определить по значению K_m класс устойчивости, по значению K_d – группу и балл стойкости.

Таблица вариантов к задаче 2

Вариант	pH	Площадь образца, м ²	Потеря массы, г/ч
1	2	0,01	0,0279
2	2,5	0,02	0,05
3	3	0,05	0,0104
4	3,5	0,1	0,125
5	4	0,2	0,17
6	4,3	0,5	0,4
7	4,5	2	1,42
8	4,8	5	3,1
9	5	2	1,0
10	5,5	0,5	0,125
11	6	0,2	0,07
12	12	0,1	0,02

13	12,5	0,05	0,017
14	13	0,02	0,033
15	13,5	0,01	0,025
16	14	0,005	0,015

Задача 3. Коррозия металлов протекает с водородной или кислородной деполяризацией. Вычислить массу прокорродировавшего металла, объем выделившегося газа, плотность коррозионного тока.

Степень окисления металлов при коррозии: Al^{3+} , Ag^+ , для остальных металлов +2.

Таблица вариантов к задаче 3

Вариант	Металл	K_{m^-} , г/м ² · час	s , м ²	t , ч	Выделяющийся газ
1	Cd	0,1	0,01	5	O ₂
2	Co	0,2	0,02	3	
3	Ti	0,6	0,03	4	H ₂
4	Ag	0,02	0,04	6	O ₂
5	Pb	0,4	0,05	2	
6	Sn	0,8	0,06	7	
7	Ni	0,5	0,07	8	H ₂
8	Cu	0,04	0,08	2	O ₂
9	Mg	1,0	0,09	10	H ₂
10	Al	1,2	0,10	1	
11	Ag	0,06	0,11	12	O ₂
12	Ni	0,7	0,12	3	
13	Cu	0,08	0,13	12	
14	Mg	1,4	0,14	4	H ₂
15	Sn	0,3	0,15	10	O ₂
16	Ti	0,9	0,16	7	H ₂

Тема 2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Задача 1. Определите термодинамическую возможность коррозии данного металла при температурах 273, 293, 303, 323, 343, 363 К. Написать уравнения реакции образования продукта коррозии. Построить график зависимости изменения энергии Гиббса от температуры и сделать вывод о влиянии температуры на термодинамическую возможность коррозии в изученном интервале температур.

Таблица вариантов к задаче 1

Вариант	Металл	Продукт коррозии
1	Хром	Cr_2O_3
2	Бериллий	BeO
3	Серебро	Ag_2O
4	Вольфрам	WO_3
5	Кадмий	CdO
6	Железо	FeO
7	Медь	Cu_2O
8	Магний	MgO_2
9	Марганец	MnO_2
10	Свинец	PbO
11	Барий	BaO
12	Мышьяк	As_2O_3
13	Висмут	Bi_2O_3
14	Цинк	ZnO
15	Цирконий	ZrO_2
16	Кобальт	CoO

Задача 2. Напишите уравнение образования оксида из простого вещества и кислорода.

1. С помощью диаграммы (см. рис. 2.3) определить значение $\lg p_{\text{O}_2, \text{равн1}}$ и давление диссоциации оксида $p_{\text{O}_2, \text{равн1}}$, при заданной температуре T_1 ; значения $10^3/T_1$ указаны вертикальными линиями на диаграмме (см. рис. 2.3).

2. Будет ли происходить процесс окисления при парциальном давлении кислорода p_{O_2} ? Значение $\lg p_{O_2}$ приведено ниже в таблице.

Вывод подтвердите расчетом ΔG , а также сравнением p_{O_2} и $p_{O_2, \text{равн1}}$.

3. Будет ли происходить процесс окисления при давлении кислорода $p_{O_2} = p_{O_2, \text{равн1}}$ и температуре T_2 ? Значения $10^3/T_2$ приведены ниже. Вывод объясните с помощью сравнения p_{O_2} и $p_{O_2, \text{равн2}}$. Значение $p_{O_2, \text{равн2}}$ при температуре T_2 определите по диаграмме (рис. 2.3).

Значение $\lg p_{O_2}$

Вариант	Оксид	$10^3/T_1, K^{-1}$	$\lg p_{O_2}$	$10^3/T_2, K^{-1}$
1	PdO ₂	2,5	-10	2
2	CuO	3,0	-50	3,33
3	Cu ₂ O	2,5	-30	2,
4	Bi ₂ O ₃	2	-40	2,5
5	Co ₃ O ₄	1,43	-20	1,0
6	As ₂ O ₃	3,0	-80	3,33
7	NiO	3,0	-60	2,5
8	FeO	2,5	-70	3
9	WO ₂	2	-40	1,43
10	Mn ₂ O ₃	1,67	-60	2
11	ZnO	1,43	-30	1
12	V ₂ O ₄	1,25	-60	2
13	MnO	1,0	-20	0,7
14	V ₂ O ₃	0,7	-40	1,0
15	ZrO ₂	1,0	-40	0,7
16	BeO	1,25	-80	1,43

Задача 3. Напишите уравнение образования оксида из металла и кислорода, определите величину положительного массового показателя K_{m+} , если известно значение K_{m-} .

Значение величины показателя K_{m+}

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
---------	---	---	---	---	---	---	---	---

Оксид	Al ₂ O ₃	MgO	CdO	SnO ₂	MoO ₂	ZnO	Cu ₂ O	PbO
K_{m-3} , г/(м ² · ч)	0,1	0,01	0,2	0,5	2,0	0,014	5,0	3,0
Вариант	9	10	11	12	13	14	15	16
Оксид	NiO	Cr ₂ O ₃	CoO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CrO ₃	ZrO ₂
K_{m-3} , г/(м ² · ч)	0,12	0,03	0,5	1,5	4,0	3,5	2,5	1,0

Задача 4. Для каждого из двух заданных металлов определите величину отношения объемов оксида и прородированного металла $V_{ок} / V_{Me}$ и сделайте вывод о защитных свойствах оксидной пленки.

Величина отношения $V_{ок} / V_{Me}$

Вариант	Металл № 1	ρ_{Me1} , г/см ³	Оксид № 1	$\rho_{ок1}$, г/см ³	Металл № 2	ρ_{Me2} , г/см ³	Оксид № 2	$\rho_{ок2}$, г/см ³
1	Re	20,53	Re ₂ O ₇	8,2	Pb	11,34	PbO	4,3
2	Li	0,534	Li ₂ O	2,0	Cr	6,92	Cr ₂ O ₃	5,21
3	Ir	22,42	IrO ₂	3,15	Fe	7,86	FeO	5,7
4	Cu	8,92	Cu ₂ O	6,1	Na	0,97	Na ₂ O	2,3
5	U	18,7	UO ₃	7,3	Co	8,9	CoO	5,7
6	K	0,86	K ₂ O	2,16	Ni	8,9	NiO	6,8
7	Ag	10,5	Ag ₂ O	7,14	Ru	12,2	RuO ₄	3,28
8	Zn	7,14	ZnO	5,5	Mg	1,74	MgO	3,2
9	Cd	8,64	CdO	8,1	Os	22,48	OsO ₄	4,9
10	Ca	1,55	CaO	3,4	Pt	21,45	PtO	14,9
11	Al	2,7	Al ₂ O ₃	3,5	W	19,3	WO ₃	7,0
12	Ti	4,5	TiO ₂	4,26	Sr	2,6	SrO	4,7
13	Nb	8,4	Nb ₂ O ₅	4,47	Be	1,85	BeO	3,03
14	Ba	3,5	BaO	5,72	Zr	6,4	ZrO ₂	5,49
15	Sn	7,28	SnO ₂	6,95	Au	19,3	Au ₂ O	3,6
16	Cr	6,42	CrO ₃	2,7	Fe	7,86	Fe ₂ O ₃	5,1

Задача 5. Определите толщину слоя d коррозионного разрушения стали по уравнению жаростойкости. Окисление происходило при температуре 860 К в продуктах сгорания топлива в течение t часов.

Таблица вариантов к задаче 5

Вариант	Марка стали	Топливо	a	b	c	d'	$t \cdot 10^{-3}, \text{ч}$
1	12X1МФ	Назаровский уголь	4,46	-6000	0,50	$-0,358 \cdot 10^{-4}$	5
2		Экибастузский уголь	5,10	-7100	0,50	$0,151 \cdot 10^{-3}$	6
3		Сернистый мазут	4,30	-6300	-0,5	$0,917 \cdot 10^{-4}$	7
4		Природный газ	6,66	-7800	0,4	$0,143 \cdot 10^{-4}$	8
5	12X2МФСР	Назаровский уголь	2,57	-4850	0,50	$0,824 \cdot 10^{-4}$	9

Окончание таблицы

Вариант	Марка стали	Топливо	a	b	c	d'	$t \cdot 10^{-3}, \text{ч}$
6		Экибастузский уголь	1,08	-340	-0,96	$0,179 \cdot 10^{-2}$	10
7		Сернистый мазут	2,24	-4500	0,5	$0,874 \cdot 10^{-4}$	11
8		Природный газ	5,10	-6800	0,5	$-0,283 \cdot 10^{-4}$	12
9	12X2МФБ	Назаровский уголь	1,06	-3150	0,50	$-0,281 \cdot 10^{-4}$	3
10		Экибастузский уголь	1,84	-3900	-0,12	$0,722 \cdot 10^{-3}$	4
11		Сернистый мазут	1,79	-4100	0,5	$0,914 \cdot 10^{-4}$	5
12		Природный газ	3,97	-5950	0,5	$0,209 \cdot 10^{-4}$	6
13	1X12В2МФ	Назаровский уголь	2,83	-4350	0,50	$-0,240 \cdot 10^{-3}$	7
14		Экибастузский уголь	3,92	-5600	0,50	$0,956 \cdot 10^{-4}$	8
15		Сернистый мазут	1,82	-4100	0,4	$0,118 \cdot 10^{-3}$	9
16		Природный газ	4,42	-6700	0,5	$0,102 \cdot 10^{-4}$	10

Задача 6. Определите энергию активации высокотемпературной газовой коррозии, если при $T_1 = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость окисления составляла $v_1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, а при $T_2 = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость окисления – $v_2 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$; закон окисления параболический (см. уравнение (2.44)).

Таблица вариантов к задаче 6

Вариант	Газ	Металл	v_1	v_2
1	O ₂	Cu	120	439
2	H ₂ O	W	21	1792
3	CO ₂	Ni	3.9	36
4	SO ₂	Co	598	1633
5	O ₂	Cr	4.7	22
6	H ₂ O	Ni	0.3	14
7	CO ₂	Cu	65	123
8	SO ₂	Fe	354	5000

Окончание таблицы

Вариант	Газ	Металл	v_1	v_2
9	O ₂	Co	37	931
10	H ₂ O	Cr	0.5	12
11	CO ₂	Fe	587	1133
12	SO ₂	Cr	1.6	32
13	O ₂	Ni	9.6	28
14	H ₂ O	Cu	33	153
15	CO ₂	Co	27	443
16	SO ₂	Cu	1.3	20

РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ ПО КОРРОЗИИ

Обязательные структурные части и оцениваемые позиции РГЗ

1. Правильность написания уравнения окисления металла.
2. Определение возможности самопроизвольного окисления металла при стандартных условиях по уравнению изотермы химической реакции.
3. Определение возможности самопроизвольного окисления металла при $T = 450$ К и парциальном давлении кислорода 0,21 атм.
4. Расчет значения парциального давления кислорода, ниже которого химическая коррозия металла с образованием оксида невозможна.
5. Определение термодинамической возможности коррозии данного металла при температурах от 273 до 450 К (не менее 8 точек).

6. Построение графика зависимости Δ_rG^0 от T и определение области температур, где самопроизвольно протекают реакции.

7. Определение критерия сплошности пленки.

Таблица вариантов

Вариант	Металл	Плотность, г/см ³	
		Me	Me _x O _y
1	Марганец	7,44	5,026
2	Галлий	5,91	4,45
3	Медь	8,92	6,31
4	Цинк	7,14	5,606

Окончание таблицы

Вариант	Металл	Плотность, г/см ³	
		Me	Me _x O _y
5	Свинец	11,34	9,13
6	Алюминий	2,7	3,99
7	Хром	7,14	5,21
8	Никель	8,91	6,67
9	Серебро	10,49	7,14
10	Железо	7,87	5,242
11	Галлий	5,91	4,45
12	Марганец	7,44	5,026
13	Титан	4,51	4,23
14	Железо	7,87	5,242
15	Свинец	11,34	9,13
16	Медь	8,92	6,31

Тема 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Задача 1. Определите возможность коррозии металла в атмосферных условиях при 25 °С. С какой деполяризацией протекает процесс коррозии металла? Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

Таблица вариантов к задаче 1

Вариант	Металл	pH	Вариант	Металл	pH
1	Pb	12	9	Ni	6
2	Sn	6	10	Ag	5
3	Co	10	11	Co	3
4	Cu	4	12	Sn	2
5	Cd	5	13	Cd	10
6	Fe	4	14	Pb	2
7	Ag	12	15	Fe	8
8	Zn	10	16	Cu	12

Задача 2. Даны: металл, электролит и pH раствора.

1. Оцените возможность коррозии данного металла. Составьте электрохимическую схему коррозионного элемента, запишите уравнения анодной и катодной реакции при коррозии металла.

2. Предложите катодное металлическое покрытие для данного металла. Составьте электрохимическую схему коррозионного элемента, образующегося при нарушении целостности покрытия, запишите уравнения анодной и катодной реакции.

3. Предложите вариант протекторной защиты данного металла. Составьте электрохимическую схему такой защиты, запишите уравнения анодной и катодной реакций при работе протекторной защиты.

4. Предложите способ электрозащиты металла. Составьте электрохимическую схему такой защиты, запишите уравнения анодной и катодной реакции при работе электрозащиты.

Таблица вариантов к задаче 2

Вариант	Металл	Электролит	pH	Вариант	Металл	Электролит	pH
1	Cu	KCl	10,0	11	Cr	NaNO ₃	7,0
2	Ni	KNO ₃	8,0	12	Hg	HNO ₃	3,0
3	Co	Na ₂ SO ₄	10,0	13	Pb	KNO ₃	10,0
4	Fe	NaCl	4,0	14	Cu	K ₂ SO ₄	6,0
5	Pb	KNO ₃	5,0	15	Zn	HNO ₃	3,0
6	Bi	KCl	5,0	16	Sn	KCl	10,0
7	Zn	Na ₂ SO ₄	10	17	Co	Na ₂ SO ₄	5,0

8	Ni	NaCl	7,0	18	Tl	KNO ₃	4,0
9	Tl	NaOH	10,0	19	Cd	KCl	5,0
10	Mn	HCl	2,0	20	Pb	HNO ₃	2,0

Задача 3. Определите ток коррозии $j_{кор}$ и потенциал коррозии $E_{кор}$ железа, имеющего различные легирующие компоненты. Состав раствора является постоянным и зависимость $(E, \lg j_{ок})$ приблизительно одинакова для всех вариантов. $j_{ок}$ и j_m – токи восстановления окислителя и окисления металла; $E_{ок}$ и E_m – потенциалы восстановления окислителя и окисления металла.

Таблица вариантов к задаче 3

$E_{ок}, В$	-0,46	-0,42	-0,38	-0,34
$\lg j_{ок}$	-1,9	-2,25	-2,63	-3,0
$E_{Me}, В$	-0,18	-0,20	-0,22	-0,24
Вариант	$\lg j_m$			
1	-1,05	-1,45	-1,8	-2,2
2	-1,23	-1,6	-1,95	-2,35
3	-1,45	-1,8	-2,16	-2,53
4	-1,6	-1,93	-2,28	-2,63
5	-1,71	-2,05	-2,4	-2,75
6	-1,87	-2,2	-2,57	-2,89
7	-2,05	-2,36	-2,69	-3
8	-2,15	-2,47	-2,79	-3,12
9	-2,27	-2,57	-2,89	-3,2
10	-2,43	-2,7	-3,0	-3,3
11	-2,62	-2,87	-3,12	-3,38
12	-2,75	-2,97	-3,2	-3,43
13	-2,86	-3,06	-3,37	-3,47
14	-2,96	-3,14	-3,34	-3,51
15	-3,01	-3,19	-3,38	-3,54
16	-3,07	-3,24	-3,41	-3,57

Тема 4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ – ВОДА. АНОДНАЯ ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Задача 1. Для системы «металл–вода» построить указанные линии равновесия на диаграмме $E - \text{pH}$ с использованием известных методов расчета концентрации, потенциала и pH (см. таблицу).

Методы расчета концентрации, потенциала и pH

№ п/п	Металл	Номера линий	$[\text{M}^{z+}]$, моль/л	Образование гидроксида, оксида		Образование гидроксокомплекса	
				Состав	$-\lg K_{c1}$	Состав	$-\lg K_{c2}$
1	Al	1,2,4	10^{-4}	$\text{Al}(\text{OH})_3$	9,66		
2	Ni	1,2,4	10^{-6}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	12,18		
3	Cu	3,5,8	10^{-4}			HCuO_2^-	17,52

Окончание таблицы

№ п/п	Металл	Номера линий	$[\text{M}^{z+}]$, моль/л	Образование гидроксида, оксида		Образование гидроксокомплекса	
				Состав	$-\lg K_{c1}$	Состав	$-\lg K_{c2}$
4	Al	2,3,5	10^{-2}			AlO_2^-	10,64
5	Mg	1,2,4	10^{-4}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	16,95		
6	Cu	1,7,9	10^{-2}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	9,21		
7	Fe	2,3,5	10^{-2}			HFeO_2^-	18,3
8	Ti	1,2,4	10^{-4}	TiO	10,91		
9	Zn	1,2,4	10^{-4}	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	12,26		
10	Ni	2,3,5	10^{-2}			HNiO_2^-	17,99
11	Zn	2,3,5	10^{-2}			HZnO_2^-	15,37
12	Cu	1,7,9	10^{-4}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	9,21		
13	Al	2,3,5	10^{-4}			AlO_2^-	10,64
14	Zn	2,3,5	10^{-6}			HZnO_2^-	15,37
15	Co	1,2,4	10^{-4}	$\text{Co}(\text{OH})_2$	12,8		
16	Fe	2,3,5	10^{-4}			HFeO_2^-	18,3

Задача 2. Методом равновесных потенциалов с помощью диаграммы Пурбе и уравнений, характеризующих линии на диаграмме, определить возможность коррозии данного металла при указанном значении pH .

Значение pH металла

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Металл	Fe	Cu	Ti	Mg	Al	Ni	Cu	Al
pH	13	14	8	9	13	14	5	12
Вариант	9	10	11	12	13	14	15	16
Металл	Fe	Zn	Al	Cu	Zn	Ni	Zn	Co
pH	14	7	3	13	6	8	14	7

Задача 3. По экспериментальным данным построить зависимость плотности анодного тока j_a , мА/см^2 , или $\lg j_a$ от потенциала E , В для металлов, имеющих на анодной кривой область пассивности. Объяснить ход экспериментальной зависимости (см. таблицу).

Экспериментальные данные для построения зависимости плотности анодного тока от потенциала E

№ п/п	Металл	Раствор	$E_{ст}$, В	$E_{пп}$, В	$j_{пп}$, мА/см^2	$E_{пп}$, В	$j_{пп}$, мА/см^2	$E_{пер}$, В	Ось ординат
1	Fe	0,15 М H_3PO_4	-0,6	-0,1	40	0,7	0,01	1,6	$\lg j$
2	Co	15% H_3PO_4	-0,2	-0,5	0,15	1,3	0,01	1,8	j
3	Al	0,1 М NaCl	-1,5	-1,4	100	-1,2	30	-0,2	j
4	Ni	0,5 М H_2SO_4	0	0,2	10	0,4	0,01	1,3	$\lg j$
5	Bi	1 М KOH	-0,7	-0,4	950	0	250	2	j
6	Cu	6 М KOH	-0,4	-0,1	10	0	0,25	0,7	$\lg j$
7	Sn	1 М NaOH	-0,9	-0,4	100	0	0,1	1,2	$\lg j$
8	Pb	H_2SO_4 , pH = 0,7	-0,4	-0,3	3	0	0,01	1,9	$\lg j$
9	Fe	0,5 М H_2SO_4	-0,5	0	980	0,8	0,1	1,8	$\lg j$
10	Cr	0,5 М H_2SO_4	-0,9	-0,3	10	0,2	10^{-4}	1,1	j
11	Au	1 М H_2SO_4 + +0,01 М HCl	0,5	0,9	2	1,15	0	1,5	j
12	In	1 М KOH	-0,85	-0,5	0,15	0,2	0,07	0,8	j
13	Zn	0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + +NaOH	-1	-0,7	7	-0,5	5	1,8	j
14	Ti	20 % KCl, 100 °C	-0,5	-0,2	8	0,3	0,1	1,8	$\lg j$
15	Hg	1 М KOH	0,1	0,3	0,4	1,0	0,1	1,4	j
16	Mn	0,5 М Na_3PO_4	-0,95	-0,4	10	0,3	0,03	1,6	$\lg j$

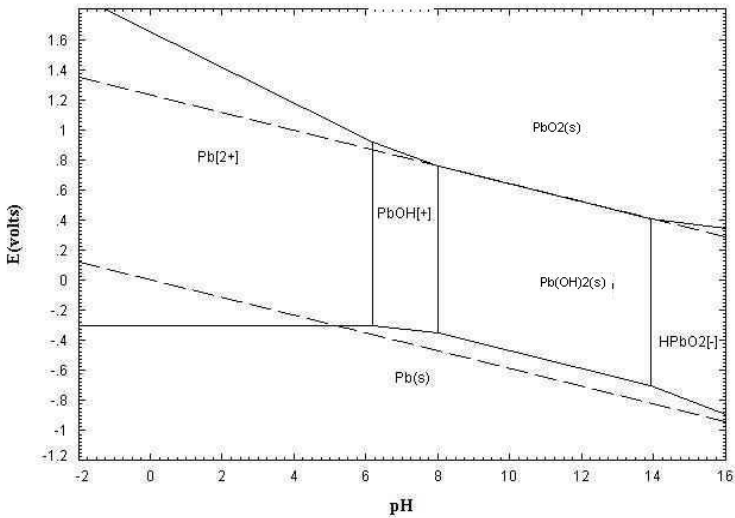
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

В заданных системах для линий равновесия, показанных на диаграмме « $E - \text{pH}$ », написать уравнения: 1) электрохимических или химических реакций; 2) равновесных потенциалов; 3) констант равновесия; 4) произведений растворимости. Диаграммы для заданных систем даны ниже.

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Система	Pb-H ₂ O	Bi-H ₂ O	Cr-H ₂ O	Cd-H ₂ O	Sn-H ₂ O	Ag-H ₂ O	Mo-H ₂ O	W-H ₂ O
Вариант	9	10	11	12	13	14	15	16
Система	V-H ₂ O	In-H ₂ O	Mn-H ₂ O	Au-H ₂ O	Ru-H ₂ O	Tl-H ₂ O	Os-H ₂ O	Hg-H ₂ O

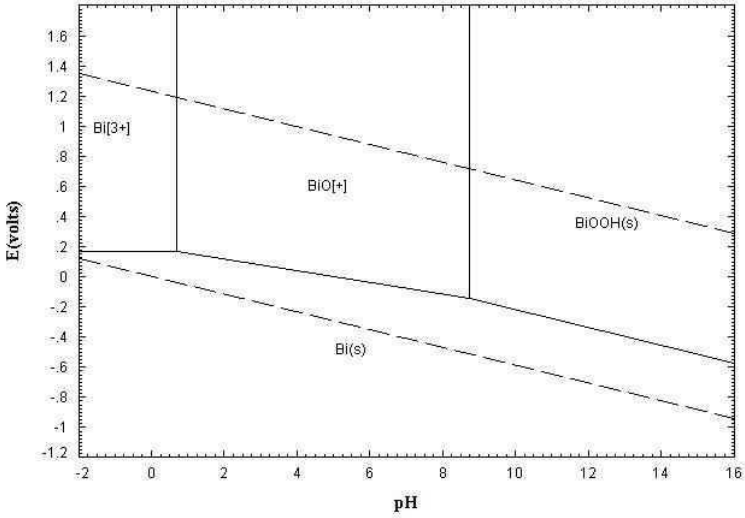
Pb-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



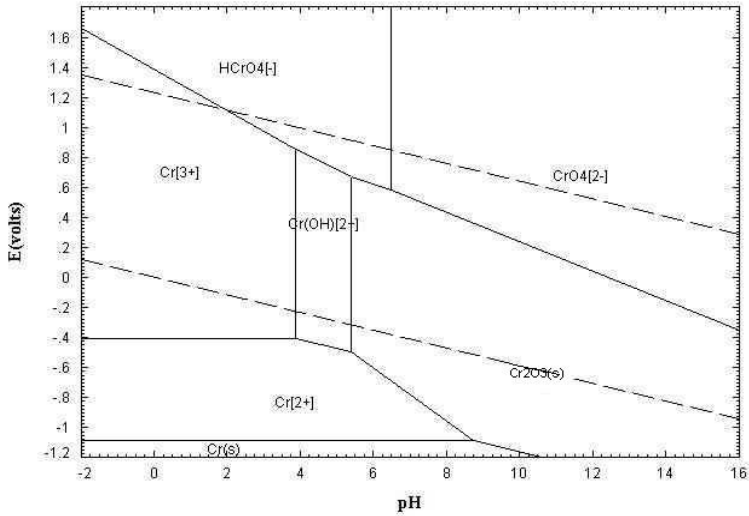
Bi-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



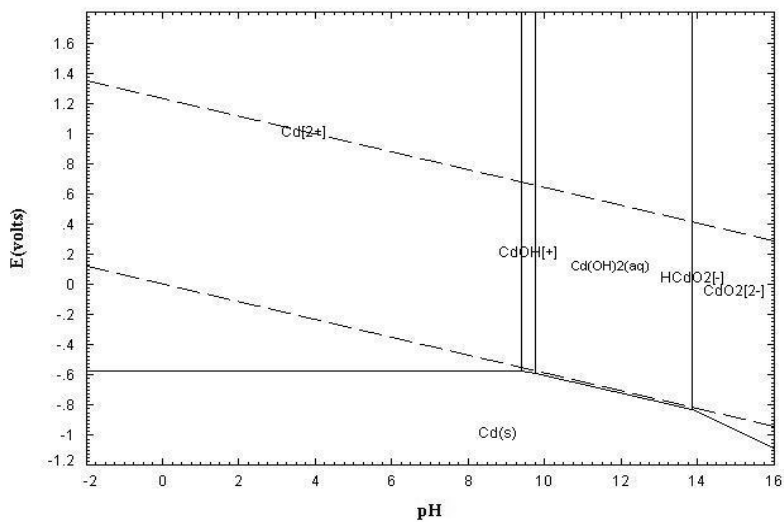
Cr-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



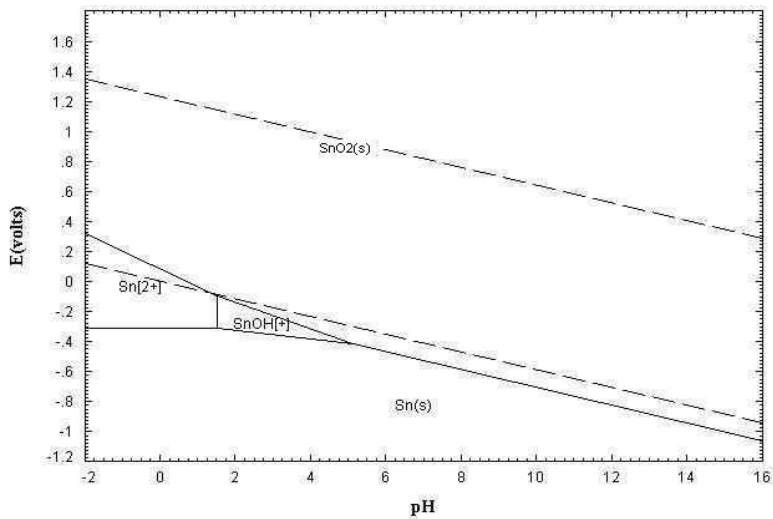
Cd-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



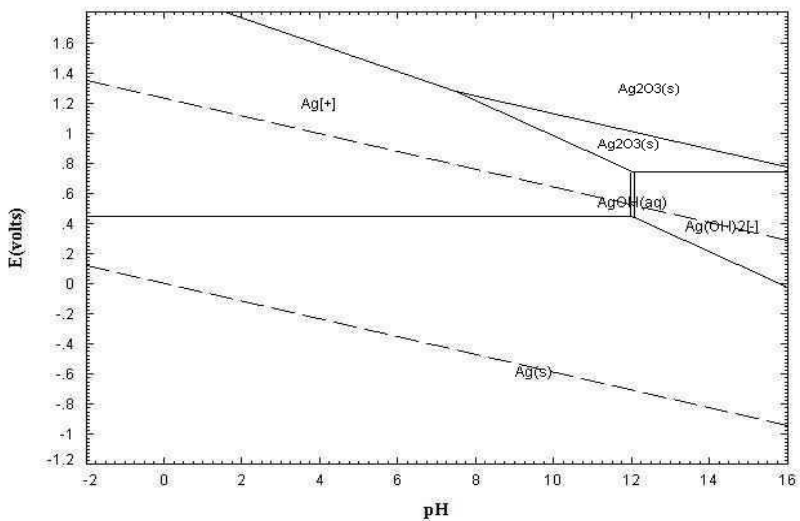
Sn-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



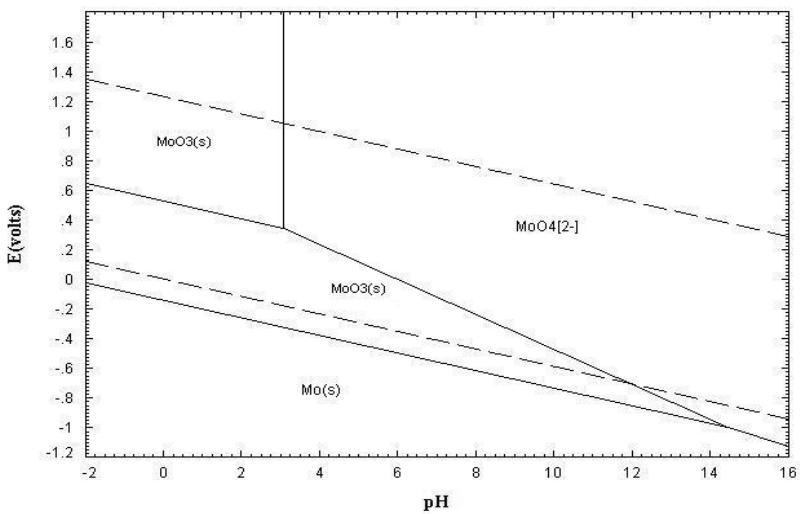
Ag-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



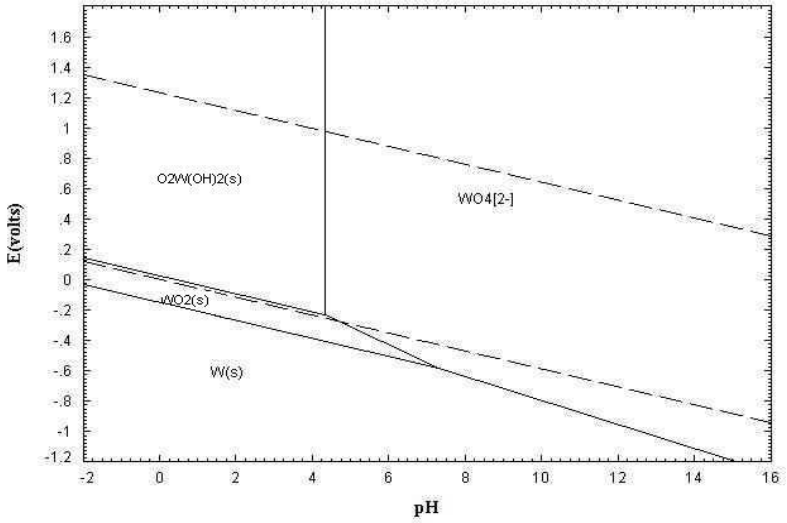
Mo-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



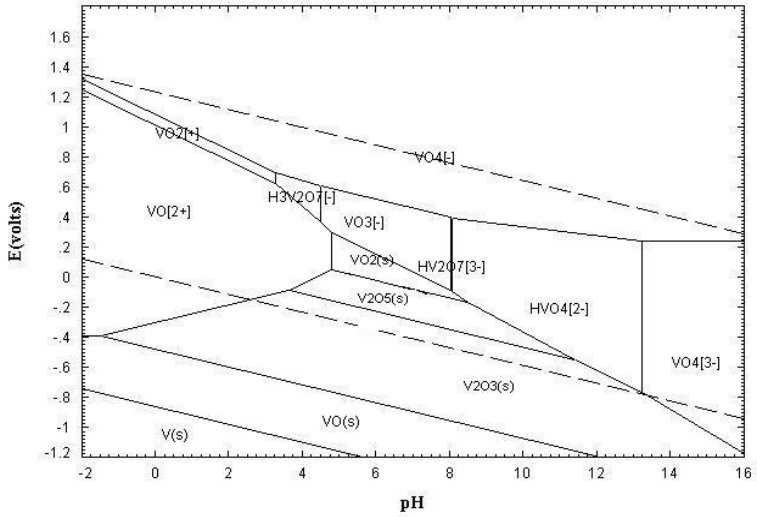
W - H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶M



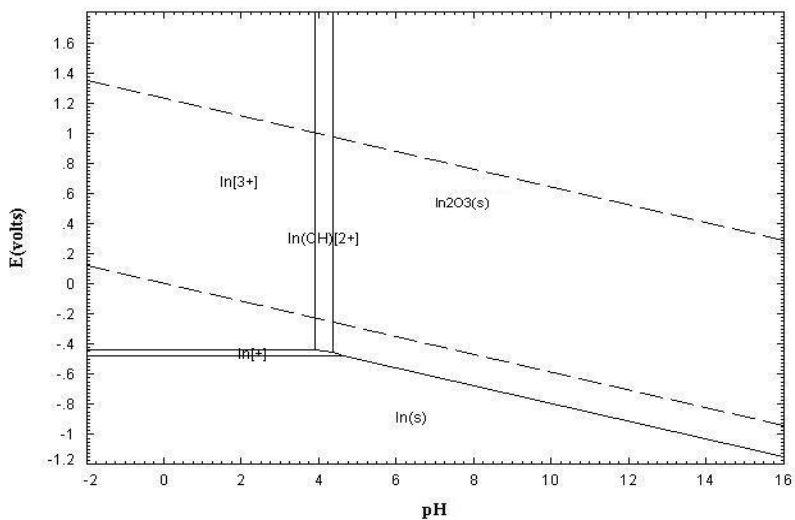
V - H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶M



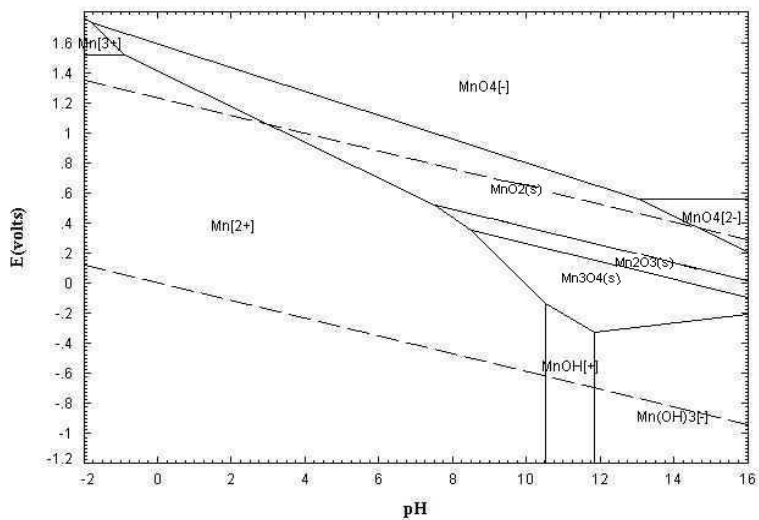
In-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



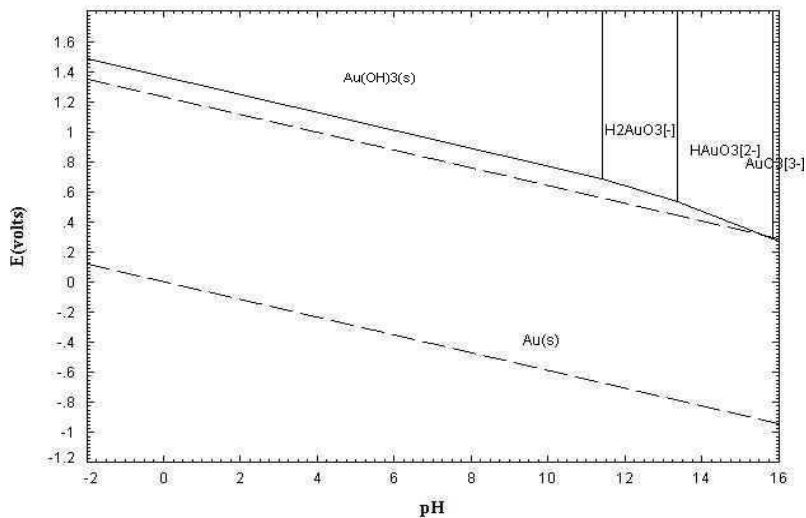
Mn-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



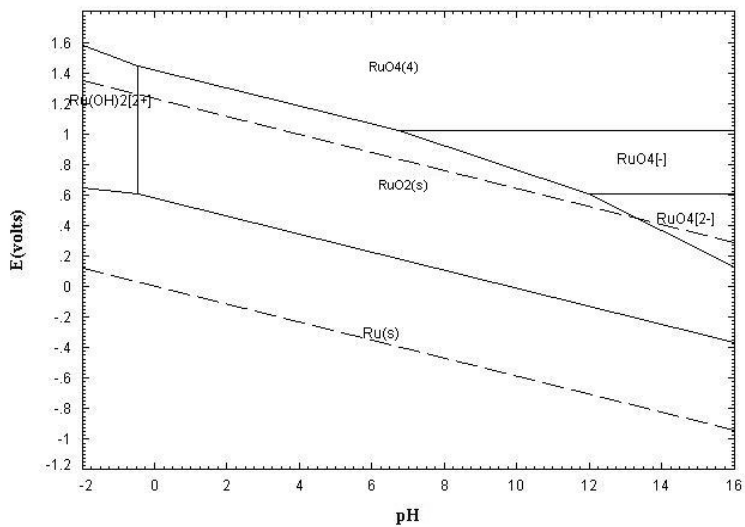
Au-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



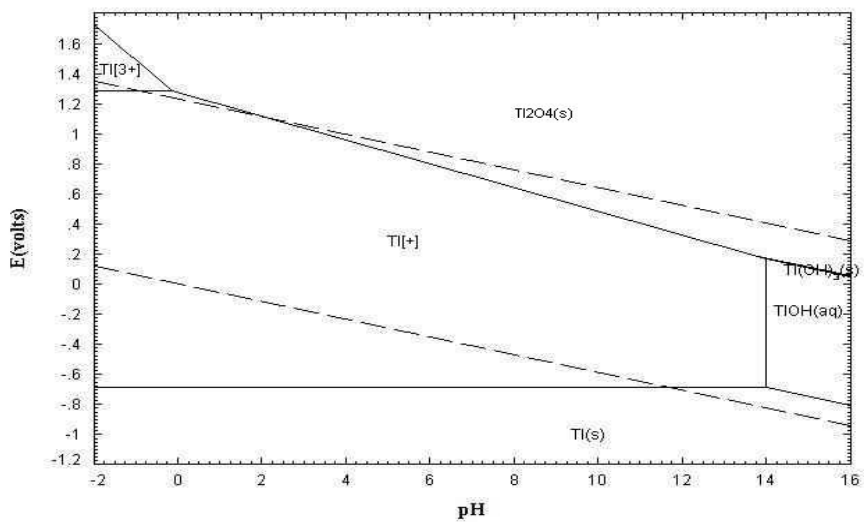
Ru-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



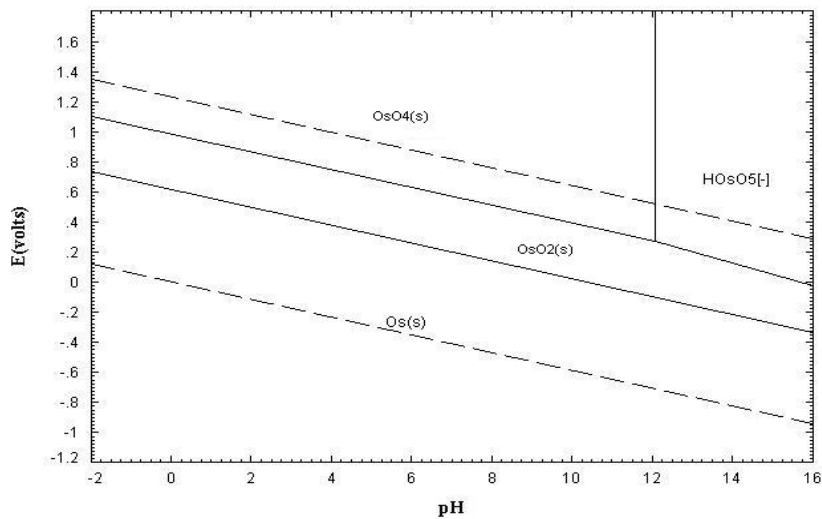
Ti-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



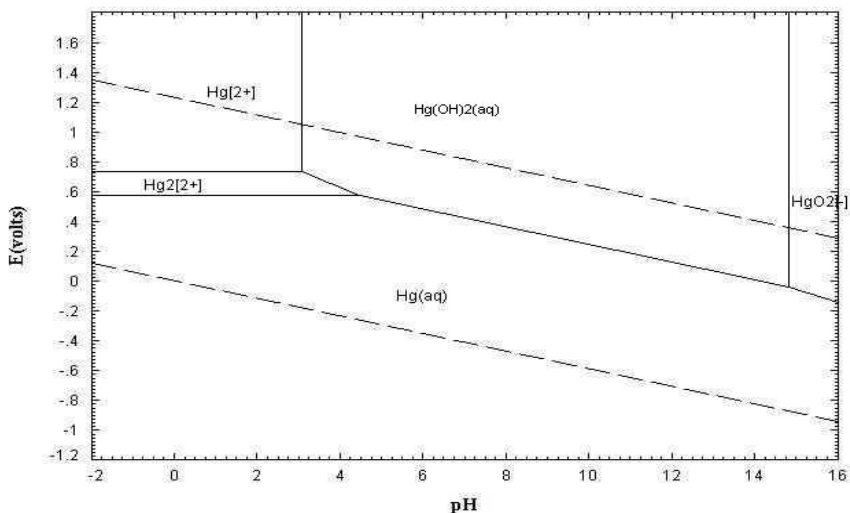
Os-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



Hg-H₂O, 298.15 K

C=10⁻⁶ M



Тема 5. СПЛАВЫ. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Задача 1. По значениям ионных радиусов металлов $r_{\text{ион}}$, энергии Гиббса образования оксида $\Delta_f G_{\text{окс}}^0$ и показателей сплошности $\alpha_{\text{спл}}$ установить возможность использования предполагаемых добавок в качестве легирующего компонента для повышения жаростойкости основного металла – железа (Fe). Ваш вывод необходимо обосновать.

Таблица вариантов к задаче 1

Вариант	Добавка	$r_{\text{ион}}$, нм	Оксид	$\Delta_f G_{\text{окс}}^0$, кДж/моль	$\alpha_{\text{спл}}$
1	Cr	0,064	Cr ₂ O ₃	-1058	2,02
2	Pb	0,125	PbO	-185	1,15
3	Al	0,057	Al ₂ O ₃	-1582	1,31
4	Ca	0,104	CaO	-603,4	0,63

5	Si	0,034	SiO ₂	-855	1,94
6	Ba	0,133	BaO	-525,8	0,73
7	Be	0,034	BeO	-569,5	1,67
8	Cu	0,098	Cu ₂ O	-150,6	1,67
9	Ti	0,064	TiO ₂	-850	1,76
10	Mg	0,074	MgO	-569,2	0,67
11	Ge	0,044	GeO ₂	-521,6	1,63
12	W	0,065	WO ₃	-764	3,36
13	Sn	0,067	SnO ₂	-519,8	1,33
14	Ga	0,062	Ga ₂ O ₃	-998,2	1,27
15	Ni	0,079	NiO	-211,6	1,52
16	Zn	0,083	ZnO	-318,1	1,58
17	Fe	0,080	FeO	-244,3	1,77

Задача 2. Указать, в каких сплавах заданный компонент используется в качестве легирующей добавки. В каких средах повышает он устойчивость материалов к коррозии? Где применяются указанные вами сплавы?

Таблица вариантов к задаче 2

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Легирующий компонент	C	Si	Mo	Mn	Al	Ni	Ti	V
Вариант	9	10	11	12	13	14	15	16
Легирующий компонент	Sn	Pb	Fe	Cu	Be	Ta	Zr	Cd

Задача 3. Для каждого из предлагаемых покрытий нужно определить:

- 1) по табл. 5.2 рекомендуемый материал деталей;
- 2) по табл. 3.1 стационарные потенциалы металлов, составляющих покрытия и изделия; среда – 3 %-й водный раствор NaCl;
- 3) вид покрытия – анодное или катодное.

Оформить схемы коррозионных гальванопар в виде рисунка. Записать электрохимические системы, процессы окисления и восстановления.

Таблица вариантов к задаче 3

Вариант	Покрытие 1	Покрытие 2	pH
1	Zn хр	Cu.Ni-Bi	3
2	Хим Ni	Sn-Bi	7
3	Zn фос	Cu.Ni	10
4	Ag	Ni.Sn	7
5	Ni.Sn опл	Cr мол. Cr тв	3
6	Ni.Cd хр	Sn-Pb опл	7
7	Ni.Sn-Pb опл	Cu.Ag	10
8	Ni.Sn-Bi	Cd хр	7
9	Ni.Ag	Cu.Sn-Zn	3
10	Cu.Sn-Bi	Cd фос	7
11	Cu.Sn-Ni	Ni.Au	10
12	Sn-Ni	Ni.Sn-Pb	7
13	Ag.Au	Ni.Pd	3
14	Ni.Cr	Pd	7
15	Ni	Ni.Cr ч	10
16	Ni.Sn	Ag.Pd	7

Пояснения: M1, M2 – два слоя покрытия; M1-M2 – сплав; для Au и Pd применять стандартные потенциалы.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Пользуясь сведениями из разд. 5.5, необходимо провести расчеты.

1. Для процессов «окисление металла изделия – восстановление кислорода и водорода на его поверхности» в диапазоне «равновесный потенциал металла E_M^p – равновесный потенциал кислорода $E_{O_2}^p$ » рассчитать поляризационные кривые. Определить стационарный потенциал металла $E_{стMe}$ и коррозионный ток $j_{кор Me}$ в условиях без защиты изделия протектором. Номер металла в табл. 5.7 соответствует номеру варианта.

2. Для процессов «окисление Zn-протектора – восстановление кислорода и водорода на его поверхности» в диапазоне «равновесный потенциал протектора $E_{пр}^p$ – равновесный потенциал защищаемого ме-

талла E_{Me}^p » рассчитать поляризационные кривые. Определить стационарный потенциал протектора $E_{ст пр}$ и коррозионный ток $j_{кор пр}$.

3. Произвести необходимые дополнительные расчеты для поляризационных кривых, чтобы определить контактный потенциал $E_{конт}$ и контактный ток $j_{конт}$ при контакте защищаемого изделия с анодным протектором.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgy, 1976. – 472 с.
2. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
3. Кеше Г. Коррозия металлов. – М.: Metallurgy, 1984. – 400 с.

4. Малахов А.И. Коррозия и основы гальваностегии / А.И. Малахов, К.М. Тютин, Т. Е. Цупак. – М.: Химия, 1978. – 208 с.
5. Скалли Дж. Основы учения о коррозии. – М.: Мир, 1978. – 223 с.
6. Коровин Н.В. Коррозионные электрохимические свойства палладия. – М.: Металлургия, 1976. – 240 с.
7. Флорианович Г.Н. Теоретические основы коррозии металлов в растворах электролитов в активном состоянии. – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. – 48 с.
8. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984. – 263 с.
9. Паутов В.Н. Коррозия металлов и защита от коррозии. Теория и методы решения задач: учеб. пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005. – 152 с.
10. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов: учеб. пособие / Н.Г. Бахчисарайцыян, Т. Е. Цупак, В.Т. Новиков и др.; под ред. Т. Е. Цупак. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 172 с.
11. Химическая коррозия металлов: учеб. пособие / Л.Р. Нуруллина, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 1999. – 112 с.
12. Защита резервуаров от коррозии: учеб. пособие / Н.В. Бурмистров, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 1999. – 108 с.
13. Акользин А.П. Кислородная коррозия оборудования химических производств / А.П. Акользин, А.П. Жуков. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
14. Люблинский Е.А. Электрохимическая защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1987. – 96 с.
15. Сияевский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Сияевский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
16. Кузуб В.С. Анодная защита металлов от коррозии. – М.: Химия, 1983. – 184 с.
17. Рачев Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
18. Справочник химика. Т. 3 и 5. – М.-Л.: Химия, 1964. – 1700 с.
19. Гальванотехника. Справ. изд. / Ф.Ф. Ажогин, Н.А. Беленький, И.Е. Галль и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
20. Повышение качества поверхности и плакирование металлов. Справ. изд. / под ред. А. Кнаушнера. – М.: Металлургия, 1984. – 368 с.
21. Справочник по электрохимии / под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
22. Добош Д. Электрохимические контакты. Справочник. – М.: Мир, 1980. – 365 с.
23. Краткий справочник физико-химических величин / под. ред. А.А. Равделя и А.А. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1988. – 232 с.

24. *Гальванические* покрытия в машиностроении. Справочник / под. ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
25. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
26. *Кинетика* сложных электрохимических реакций. – М.: Наука, 1981 – 312 с
27. *Семенова И.В.* Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
28. *Неверов А.С.* Коррозия и защита материалов / А.С. Неверов, Д.А. Родченко, М.И. Цырлин. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2013. – 224 с.

III

Спраи цы

Периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА										VII		VIII		атомный номер	обозначение элемента				
I		II		III		IV		V		VI		(H)		VII		VIII		атомный номер	обозначение элемента
1	H ¹ водород																	1	H
2	Li ³ литий	Be ⁴ бериллий	B ⁵ бор	C ⁶ углерод	N ⁷ азот	O ⁸ кислород	F ⁹ фтор	Ne ¹⁰ неон									2	He	
3	Na ¹¹ натрий	Mg ¹² магний	Al ¹³ алюминий	Si ¹⁴ кремний	P ¹⁵ фосфор	S ¹⁶ сера	Cl ¹⁷ хлор	Ar ¹⁸ аргон									3	Ar	
4	K ¹⁹ калий	Ca ²⁰ кальций	Sc ²¹ скандий	Ti ²² титан	V ²³ ванадий	Cr ²⁴ хром	Mn ²⁵ марганец	Fe ²⁶ железо	Co ²⁷ кобальт	Ni ²⁸ никель							4	Ni	
5	Cu ²⁹ медь	Zn ³⁰ цинк	Ga ³¹ галлий	Ge ³² германий	As ³³ мышьяк	Se ³⁴ селен	Br ³⁵ бром	Kr ³⁶ криптон									5	Kr	
6	Rb ³⁷ рубидий	Sr ³⁸ стронций	Y ³⁹ иттрий	Zr ⁴⁰ цирконий	Nb ⁴¹ ниобий	Mo ⁴² молибден	Tc ⁴³ технеций	Ru ⁴⁴ рутений	Rh ⁴⁵ родий	Pd ⁴⁶ палладий							6	Pd	
7	Ag ⁴⁷ серебро	Cd ⁴⁸ кадмий	In ⁴⁹ индий	Hf ⁷² гафний	Ta ⁷³ тантал	W ⁷⁴ вольфрам	Re ⁷⁵ рений	Os ⁷⁶ осмий	Ir ⁷⁷ иридий	Pt ⁷⁸ платина							7	Pt	
8	Au ⁷⁹ золото	Hg ⁸⁰ ртуть	Tl ⁸¹ таллий	Pb ⁸² свинец	Bismut ⁸³ висмут	Polonium ⁸⁴ полоний	Astatine ⁸⁵ астат	Rn ⁸⁶ радон									8	Rn	
9	Fr ⁸⁷ франций	Ra ⁸⁸ радий	Ac ⁸⁹ актиний	* ЛАНТАНОИДЫ													108		
10	** АКТИНОИДЫ																	107	
11	Pr ⁵⁹ протактиний	Nd ⁶⁰ неодим	Pm ⁶¹ прометий	Sm ⁶² самарий	Eu ⁶³ европей	Gd ⁶⁴ гадолиний	Tb ⁶⁵ тербий	Dy ⁶⁶ диспрозий	Ho ⁶⁷ гольмий	Er ⁶⁸ эрбий	Tm ⁶⁹ тулий	Yb ⁷⁰ ytterбий	Lu ⁷¹ лютеций	109		110			
12	Th ⁹⁰ торий	Pa ⁹¹ протактиний	U ⁹² уран	Np ⁹³ нептуний	Pu ⁹⁴ плутоний	Am ⁹⁵ амерций	Cm ⁹⁶ куриум	Bk ⁹⁷ берклий	Cf ⁹⁸ калifornий	Es ⁹⁹ эйнштейний	Fm ¹⁰⁰ фермий	Md ¹⁰¹ менделевий	No ¹⁰² нобеллий	111		112			

Таблица растворимости солей и оснований в воде

Анион	Катион
-------	--------

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
OH ⁻	м	м	р	н	н	н	н	н	н	н	н
Cl ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	м
I ⁻	р	р	р	м	р	р	–	р	н	–	н
S ²⁻	р	м	р	–	–	н	–	н	н	н	н
SO ₃ ²⁻	н	н	н	–	–	н	–	н	н	н	н
SO ₄ ²⁻	р	м	н	р	р	р	р	р	м	р	н
PO ₄ ³⁻	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
CO ₃ ²⁻	н	н	н	–	–	н	н	н	н	н	н
NO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
CH ₃ COO ⁻	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р	р

Примечание: р – растворимые (> 10 г/л H₂O).

м – малорастворимые (10...0,01 г/л H₂O).

н – нерастворимые (< 0,01 г/л H₂O).

тире – разлагаются водой или не существуют.

Константы диссоциации слабых кислот и оснований

Электролит	<i>K</i>	Электролит	<i>K</i>
H ₃ BO ₃	<i>K</i> ₁	Al(OH) ₃	<i>K</i> ₃ 1,38 · 10 ⁻⁹
	<i>K</i> ₂	AgOH	1,1 · 10 ⁻⁴
	<i>K</i> ₃	Bi(OH) ₃	<i>K</i> ₃ 1,4 · 10 ⁻³⁰
HCN	4,8 · 10 ⁻¹⁰	Ca(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 3,74 · 10 ⁻³
H ₂ CO ₃	<i>K</i> ₁	Cd(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 5,0 · 10 ⁻³
	<i>K</i> ₂	Co(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 4,5 · 10 ⁻⁵
H ₂ C ₂ O ₄	<i>K</i> ₁	Cr(OH) ₃	<i>K</i> ₃ 1,02 · 10 ⁻¹⁰
	<i>K</i> ₂	Cu(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 3,4 · 10 ⁻⁷
HCOOH	1,77 · 10 ⁻⁴	Fe(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 1,3 · 10 ⁻⁴
CH ₃ COOH	1,8 · 10 ⁻⁵	Fe(OH) ₃	<i>K</i> ₃ 1,8 · 10 ⁻¹¹
HClO	5,6 · 10 ⁻⁸	Ga(OH) ₃	<i>K</i> ₃ 4,0 · 10 ⁻¹²
HF	3,53 · 10 ⁻⁴	Hg(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 4,0 · 10 ⁻¹⁰
HNO ₂	4,6 · 10 ⁻⁴	Mg(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 2,5 · 10 ⁻³
H ₃ PO ₄	<i>K</i> ₁ 7,9 · 10 ⁻³	Mn(OH) ₂	<i>K</i> ₂ 5,0 · 10 ⁻⁴

Окончание таблицы

Электролит	K	Электролит	K
H_2S	K_2 $1 \cdot 10^{-7}$	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	K_3 $4,5 \cdot 10^{-12}$	$Ni(OH)_2$	K_2 $2,5 \cdot 10^{-5}$
	K_1 $9,1 \cdot 10^{-8}$	$Pb(OH)_2$	K_2 $9,6 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_3	K_2 $1,2 \cdot 10^{-12}$	$Ti(OH)_4$	K_4 $6,0 \cdot 10^{-11}$
	K_1 $1,7 \cdot 10^{-2}$	$Tl(OH)_3$	K_3 $9,0 \cdot 10^{-12}$
	K_2 $5 \cdot 10^{-6}$	$Zn(OH)_2$	K_2 $4,0 \cdot 10^{-5}$

Произведения растворимости (L_s) малорастворимых веществ

Вещество	L_s	Вещество	L_s	Вещество	L_s
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$Cd(CN)_2$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-15}$	CoS	$4 \cdot 10^{-21}$	$Pb(IO_3)_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$CuCl$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$Pb(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-16}$
$AgCN$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ag_2S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	$FeCO_3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	SnI_2	$8,3 \cdot 10^{-6}$
$AgSCN$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$HgCO_3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$AuOH$	$7,9 \cdot 10^{-20}$	Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$	SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$
$AuCl$	$2 \cdot 10^{-13}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$Au(OH)_3$	$5,5 \cdot 10^{-46}$	Hg_2SO_4	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$TlCl$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	Tl_2S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
		PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$		

Стандартные электродные потенциалы E^0 при 25 °C

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$Li^+ Li$	$Li^+ + e^- = Li$	-3,045
$Rb^+ Rb$	$Rb^+ + e^- = Rb$	-2,925
$K^+ K$	$K^+ + e^- = K$	-2,922
$Ba^{2+} Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,906
$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,866
$Na^+ Na$	$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
$La^{3+} La$	$La^{3+} + 3e^- = La$	-2,522
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662

Продолжение таблицы

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$Ti^{2+} Ti$	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,628
$Zr^{4+} Zr$	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	-1,529
$Zn(OH)_2 Zn$	$Zn(OH)_2 + 2e^- = Zn + 2OH^-$	-1,245
$V^{2+} V$	$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,186
$Mn^{2+} Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180
$WO_4^{2-} W$	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = W + 8OH^-$	-1,05
$Fe(OH)_2 Fe$	$Fe(OH)_2 + 2e^- = Fe + 2OH^-$	-0,877
$HSnO_2^- Sn$	$HSnO_2^- + H_2O + 2e^- = Sn + 2OH^-$	-0,79
$Se^{2-} Se$	$Se + 2e^- = Se^{2-}$	-0,77
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$CdO Cd$	$CdO + H_2O + 2e^- = Cd + 2OH^-$	-0,76
$Cr^{3+} Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,744
$Co(OH)_2 Co$	$Co(OH)_2 + 2e^- = Co + 2OH^-$	-0,73
$Ni(OH)_2 Ni$	$Ni(OH)_2 + 2e^- = Ni + 2OH^-$	-0,69
$Ag_2S Ag$	$Ag_2S + 2e^- = 2Ag + S^{2-}$	-0,66
$PbO Pb$	$PbO + H_2O + 2e^- = Pb + 2OH^-$	-0,58
$Ga^{3+} Ga$	$Ga^{3+} + 3e^- = Ga$	-0,529
$S S^{2-}$	$S + 2e^- = S^{2-}$	-0,48
$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,44
$Cr^{3+}, Cr^{2+} Pt$	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,408
$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,403
$Ti^{3+}, Ti^{2+} Pt$	$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	-0,369
$PbSO_4 Pb$	$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
$In^{3+} In$	$In^{3+} + 3e^- = In$	-0,34
$Tl^+ Tl$	$Tl^+ + e^- = Tl$	-0,336
$Co^{2+} Co$	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,277
$PbCl_2 Pb$	$PbCl_2 + 2e^- = Pb + 2Cl^-$	-0,268
$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$Cu(OH)_2 Cu$	$Cu(OH)_2 + 2e^- = Cu + 2OH^-$	-0,224
$Mo^{3+} Mo$	$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$	-0,20
$Sn^{2+} Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Ti^{4+}, Ti^{3+} Pt$	$Ti^{4+} + e^- = Ti^{3+}$	-0,04

Продолжение таблицы

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,036
$\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Br}^- \text{AgBr} \text{Ag}$	$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,0732
$\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^+ \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Bi}^{3+} \text{Bi}$	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	+0,215
$\text{AgCl} \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{Co}^{3+} \text{Co}$	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	+0,400
$\text{OH}^- \text{O}_2 \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0,521
$\text{I}^- \text{I}_2 \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{Rh}^{2+} \text{Rh}$	$\text{Rh}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Rh}$	+0,60
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,616
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	+0,854
$\text{HgO} \text{Hg}$	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}^-$	+0,926
$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Br}^- \text{Br}_2 \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	+1,20
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ \text{MnO}_2 \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+ \text{Pt}$	$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{Cl}^- \text{Cl}_2 \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+ \text{PbO}_2 \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1,50
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ \text{MnO}_2 \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695

Окончание таблицы

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+ \text{PbSO}_4 \text{PbO}_2 \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,682
$\text{Au}^+ \text{Au}$	$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	+1,69
$\text{F}^- \text{F}_2 \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+2,87

Термодинамические функции некоторых веществ при $T = 298,2 \text{ К}$

Вещество	Состояние	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f S^0$, Дж/(моль · К)
Ag	Т	0	42,70
Ag ⁺	Р	105,9	73,92
AgBr	Т	-99,5	107,1
AgCl	Т	-127,0	96,1
Al	Т	0	28,32
Al ³⁺	Р	-524,6	-313,3
Cd	Т	0	51,4
Cd ²⁺	Р	72,31	-61,03
Cl ₂	Г	0	222,9
Cl ⁻	Р	-167,4	203,3
Cu	Т	0	33,6
Cu ⁺	Р	51,83	-26,33
Cu ²⁺	Р	64,37	-98,65
H ₂	Г	0	130,6
H ⁺	Р	0	0
Hg	Ж	0	77,4
Hg ₂ Cl ₂	Т	-264,9	195,8
Hg ₂ SO ₄	Т	-741,9	200,7
Ni	Т	0	30,1
Ni ²⁺	Р	-64,0	-159,4
O ₂	Г	0	204,8
OH ⁻	Р	-23,0	-10,5
Pb	Т	0	64,9
Pb ²⁺	Р	-1,63	21,32
PbBr ₂	Т	-277,0	161,5
PbCl ₂	Т	-359,1	136,4
PbO	Т	-217,8	69,4
PbSO ₄	Т	-918,2	147,3
Sn	Т	0	51,4
Sn ²⁺	Р	-9,99	-23,6
Zn	Т	0	41,62
Zn ²⁺	Р	-152,4	-106,5

Диаграммы E -рН и уравнения для систем металл-Н₂О

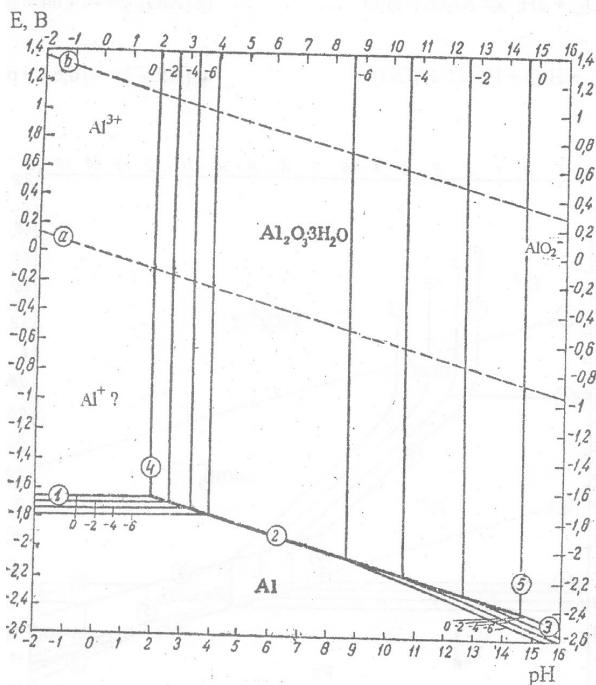
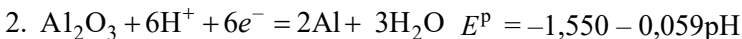
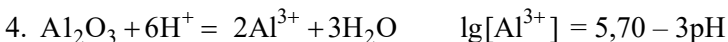
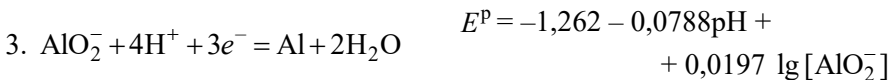


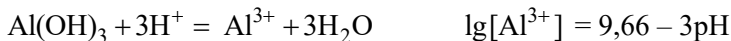
Рис. III. Диаграмма E-pH для системы Al-H₂O при 25 °C

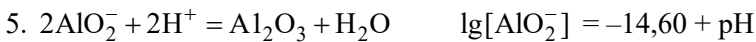


или



или





или

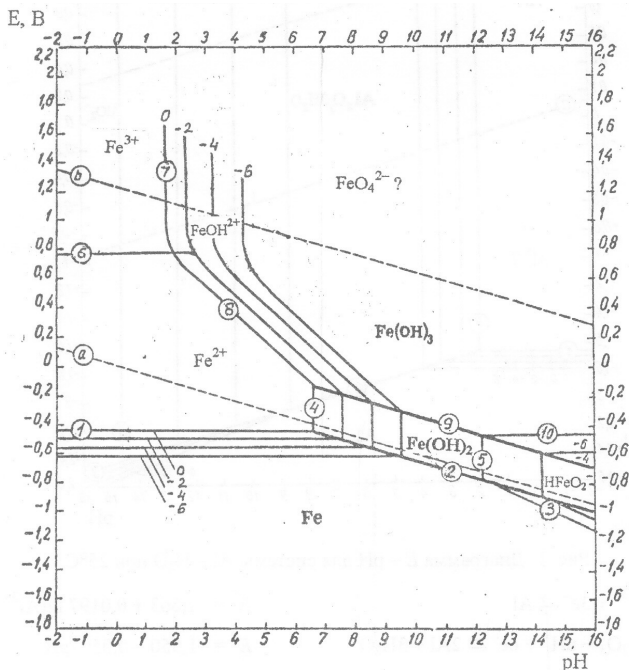


Рис. П2. Диаграмма E - pH для системы $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
(гидратированная форма оксидов)

1. $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ $E^P = -0,440 + 0,0295 \lg[\text{Fe}^{2+}]$
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^P = -0,047 - 0,059\text{pH}$
3. $\text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^P = 0,493 - 0,0886\text{pH} +$
 $+ 0,0295 \lg [\text{HFeO}_2^-]$
4. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\lg[\text{Fe}^{2+}] = 13,29 - 2\text{pH}$
5. $\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_2$ $\lg[\text{HFeO}_2^-] = -18,3 + \text{pH}$

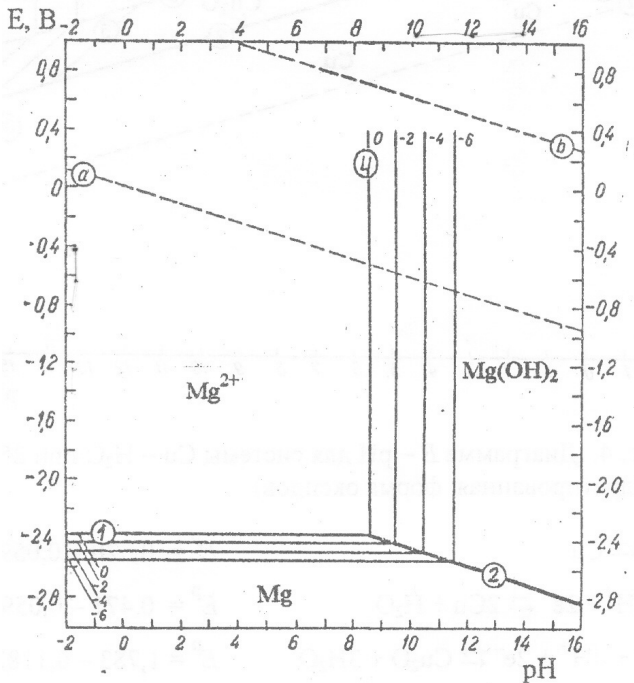
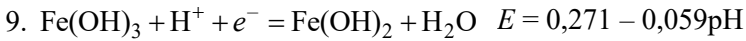
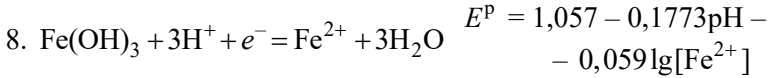
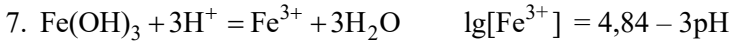


Рис. ПЗ. Диаграмма E - pH для системы $\text{Mg} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

1. $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$ $E^P = -2,363 + 0,0295 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
2. $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^P = -1,862 - 0,059\text{pH}$
3. $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\lg[\text{Mg}^{2+}] = 16,95 - 2\text{pH}$

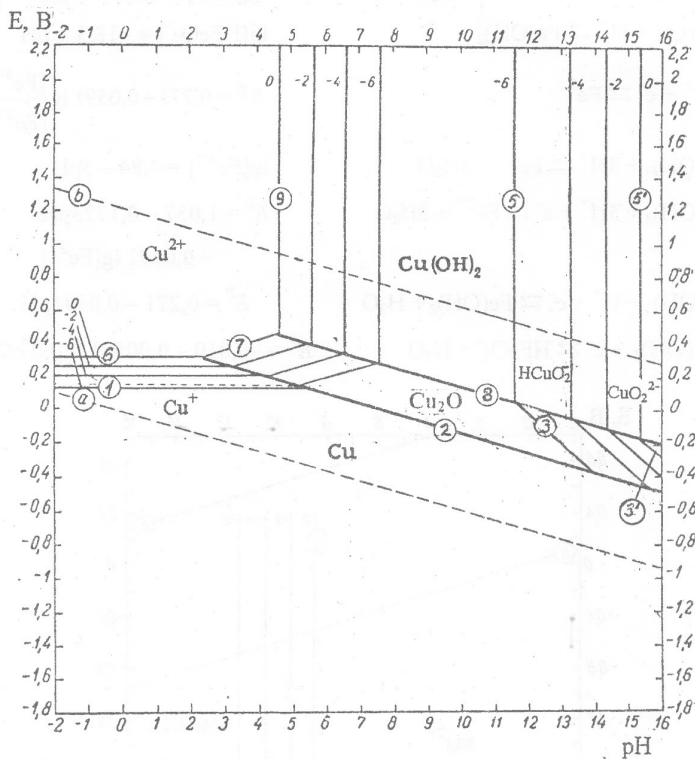


Рис. П4. Диаграмма $E - \text{pH}$ для системы $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (гидратированная форма оксидов)

1. $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$ $E^P = 0,520 + 0,059\lg[\text{Cu}^+]$
2. $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ $E^P = 0,471 - 0,059\text{pH}$
3. $2\text{HCuO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^P = 1,783 - 0,1182\text{pH} + 0,059\lg[\text{HCuO}_2^-]$

- 3'. $2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^P = 2,56 - 0,1773\text{pH} + 0,059\lg[\text{CuO}_2^{2-}]$
5. $\text{HCuO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\lg[\text{HCuO}_2^-] = -17,52 + \text{pH}$
- 5'. $\text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\lg[\text{CuO}_2^{2-}] = -30,67 + 2\text{pH}$
6. $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ $E^P = 0,337 + 0,0295\lg[\text{Cu}^{2+}]$
7. $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ $E^P = 0,203 + 0,059\text{pH} + 0,059\lg[\text{Cu}^{2+}]$
8. $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^P = 0,747 - 0,059\text{pH}$
9. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9,21 - 2\text{pH}$

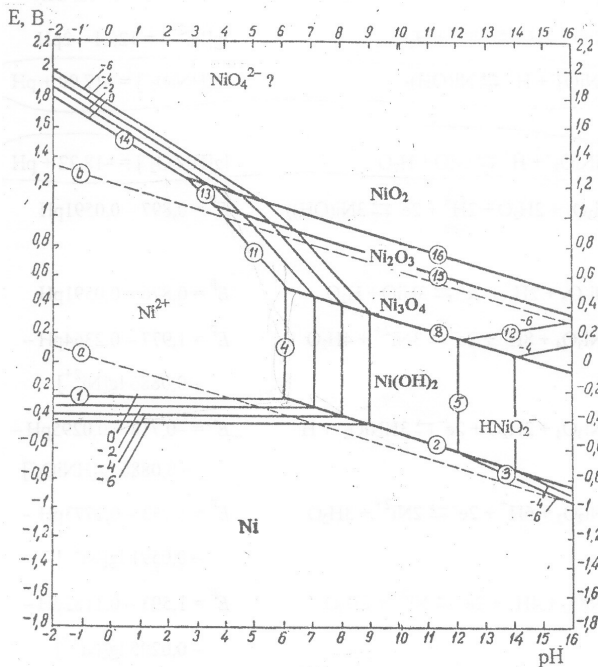
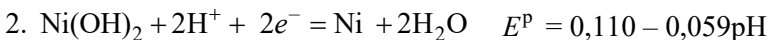
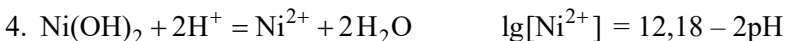
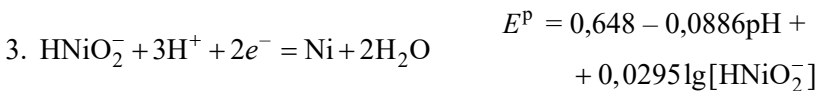


Рис. П5. Диаграмма E – pH для системы Ni – H₂O при 25 °С



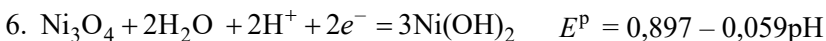
или



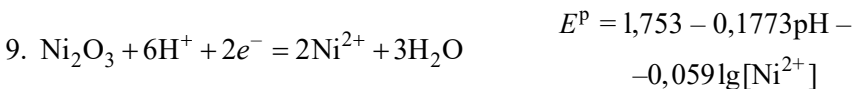
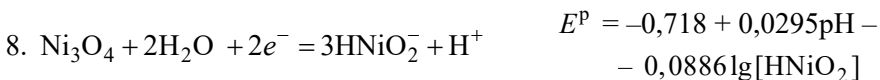
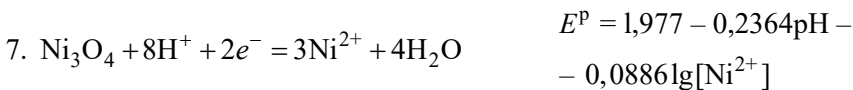
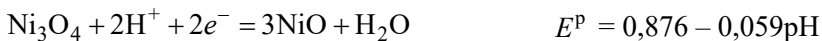
или



или



или



10. $\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^P = 1,593 - 0,1182\text{pH} - 0,0295 \lg [\text{Ni}^{2+}]$
11. $3\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $E^P = 1,305 - 0,059\text{pH}$
12. $2\text{NiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $E^P = 1,434 - 0,059\text{pH}$

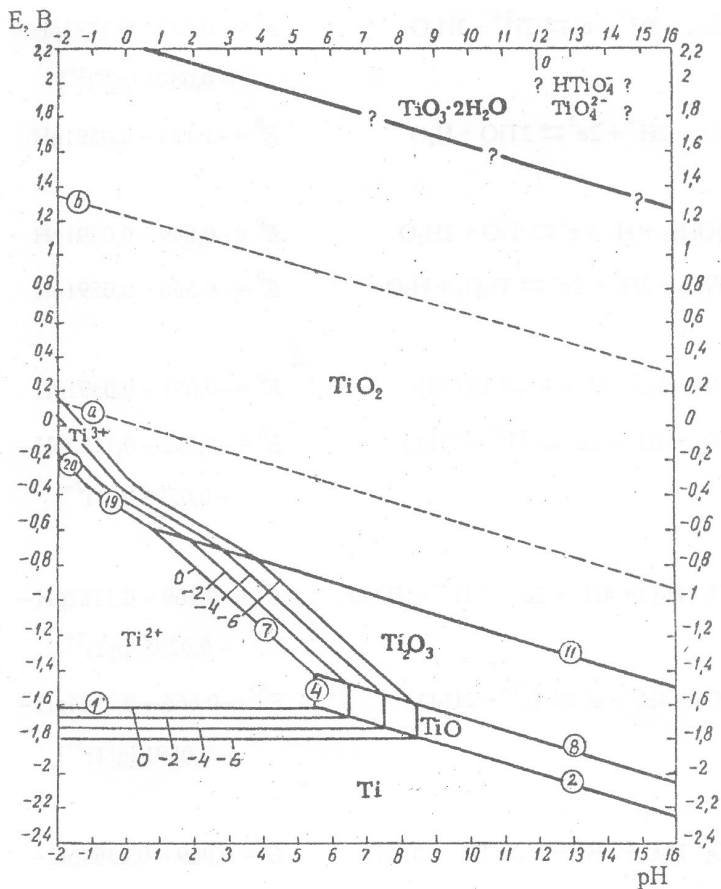


Рис. Пб. Диаграмма E – pH для системы $\text{Ti} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

$$1. \text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti} \quad E^P = -1,630 + 0,0295 \lg[\text{Ti}^{2+}]$$

$$2. \text{TiO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O} \quad E^P = -1,306 - 0,059\text{pH}$$

$$3. \text{TiO} + 2\text{H}^+ = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \lg[\text{Ti}^{2+}] = 10,91 - 2\text{pH}$$

$$4. \text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Ti}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \quad E^P = -0,478 - 0,1773\text{pH} - \\ -0,059 \lg[\text{Ti}^{2+}],$$

или

$$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \quad E^P = -0,248 - 0,1773\text{pH} - \\ -0,059 \lg[\text{Ti}^{2+}]$$

$$5. \text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} \quad E^P = -1,123 - 0,059\text{pH},$$

или

$$\text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{TiO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^P = -0,849 - 0,059\text{pH}$$

$$6. 2\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad E^P = -0,556 - 0,059\text{pH},$$

или

$$\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^- = \text{Ti}(\text{OH})_3 \quad E^P = -0,091 - 0,059\text{pH}$$

или

$$7. \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^P = -0,502 - 0,1182\text{pH} - \\ -0,0295 \lg [\text{Ti}^{2+}],$$

или

$$\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ti}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \quad E^P = -0,169 - 0,1182\text{pH} - \\ -0,0295 \lg[\text{Ti}^{2+}]$$

$$8. \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^P = -0,666 - 0,2364\text{pH} - \\ -0,059 \lg[\text{Ti}^{3+}],$$

или

$$\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \quad E^P = 0,029 - 0,2364\text{pH} - \\ -0,059 \lg[\text{Ti}^{3+}].$$

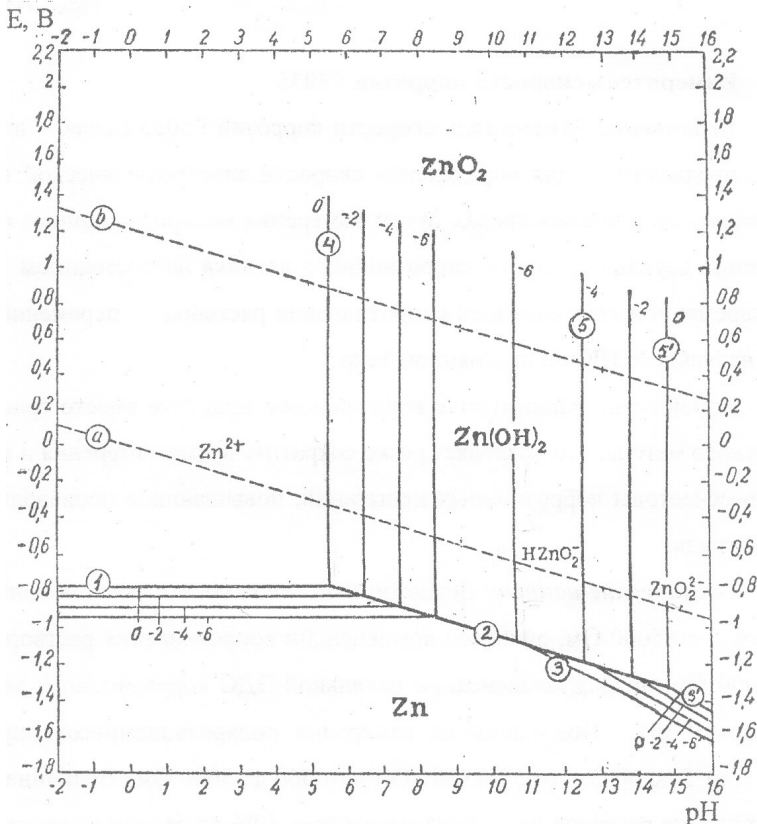
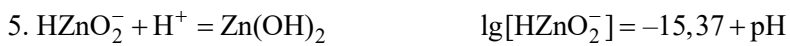
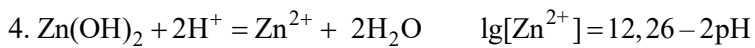


Рис. П7. Диаграмма $E - pH$ для системы $Zn - H_2O$ при $25^\circ C$

1. $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ $E^P = -0,763 + 0,0295 \lg[Zn^{2+}]$
2. $Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Zn + 2H_2O$ $E^P = -0,400 - 0,059pH$
3. $HZnO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Zn + 2H_2O$ $E^P = 0,054, T - 0,0886pH + 0,0295 \lg[HZnO_2^-]$
- 3'. $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- = Zn + 2H_2O$ $E^P = 0,441 - 0,1182pH + 0,0295 \lg[ZnO_2^{2-}]$



**Новгородцева Оксана Николаевна
Рогожников Николай Андреевич**

**КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ
И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ**

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 21.03.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 9,53. Печ. л. 10,25. Изд. № 320/18. Заказ № 615. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20