Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Отделение естественных наук и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**Гальванический элемент. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ**

Методические указания

к лабораторной работе

Великий Новгород

2013 г

Гальванический элемент. Электрохимическая коррозия металлов: Методические указания/ Составители: Бойко Е.Н., Петухова Е.А. - НовГУ, Великий Новгород, 2013. – 16 c.

Рассмотрены классификация, условия возникновения и механизм электрохимической коррозии.

Методические указания предназначены для студентов всех специальностей, изучающих химию.

СОДЕРЖАНИЕ:

[1 Основные теоретические положения 4](#_Toc161567913)

[1.1 Общие понятия 4](#_Toc161567914)

[1.2 Стадии электрохимической коррозии 4](#_Toc161567915)

[1.3 Термодинамика электрохимической коррозии 5](#_Toc161567916)

[1.5 Контактная коррозия 7](#_Toc161567917)

[2 Требования техники безопасности 8](#_Toc161567918)

[3 Экспериментальная часть 8](#_Toc161567919)

[4 Содержание отчета о работе 11](#_Toc161567920)

[5 Контрольные вопросы и задачи 11](#_Toc161567921)

[Литература 12](#_Toc161567922)

[Приложение 13](#_Toc161567923)

**1 Основные теоретические положения**

**1.1 Общие понятия**

Коррозией называется разрушение металлов под воздействием внешней среды.

Сущность коррозионных процессов сводится к переходу металлов в термодинамически более стабильные продукты: оксиды, гидроксиды, основные соли и др. Все коррозионные процессы протекают с уменьшением свободной энергии Гиббса и являются самопроизвольными.

Общепринято выделять два вида коррозионных процессов: химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия – процессы взаимодействия металла с окружающей средой, протекающие по механизму химической гетерогенной реакции, т.е. ионизация металла и восстановление окислительного компонента среды, происходит в одном акте. Примером химической коррозии является взаимодействие металла с жидкими неэлектропроводными средами или сухими газами.

Электрохимическая коррозия является результатом протекания нескольких сопряженных электрохимических реакций, скорость которых зависит, помимо прочих факторов, от потенциала электрода. Коррозия электрохимического типа происходит при воздействии на металлы влажной атмосферы, разнообразных электролитов, почвенной влаги.

**1.2 Стадии электрохимической коррозии**

Основное отличие механизма электрохимической коррозии от химической состоит в том, что общая реакция взаимодействия металла с внешней средой вследствие существования ионов в растворе и свободных электронов в металле может разделиться на два в значительной мере самостоятельных процесса:

1. анодный процесс – переход металла в раствор в виде гидратированных ионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле:

Meo + mH2O ⇒ Me+n · mH2O + nе- ;

1. катодный процесс – извлечение избыточных электронов в металле какими – либо деполяризаторами (атомами, молекулами или ионами раствора, которые могут восстанавливаться на катоде).

При коррозии в нейтральных растворах деполяризатором чаще всего служит растворенный в электролите кислород, в этом случае коррозия протекает с кислородной деполяризацией: О2 + 2Н2О + 4е- ⇒ 4ОН-.

При коррозии в кислотах в восстановительном процессе принимают участие ионы водорода, при этом коррозия идет с водородной деполяризацией: 2Н+ + 2е- ⇒ Н2↑.

Эти два процесса сопровождаются движением ионов в растворе и электронов в металле.

Кроме первичных реакций в растворе протекают вторичные процессы:

Ме+n + mH2O + nOH- ⇒ Me(OH)n + mH2O

2Me(OH)n ⇒ Me2On + nH2O.

Наличие электронной проводимости в металлах и ионной проводимости растворов позволяет протекать анодным и катодным процессам территориально раздельно – на различных участках поверхности металла. Это не обязательно для хода электрохимического процесса, так как в некоторых слкучаях коррозии катодные и анодные процессы могут протекать на одной и той же поверхности, например, на амальгамах – сплавах металлов с ртутью, чередуясь во времени. Однако пространственное разделение анодных и катодных процессов энергетически более выгодно, так как анодные и катодные реакции локализуются на тех участках поверхности, где их протекание наиболее облегченно. Важно отметить, что материальные потери при таком механизме будут проявляться в основном только на анодах; на катодных участках существенных потерь металла не будет. Причиной энергетической неоднородности металла и сплава могут быть неоднородность сплава по химическому и фазовому составу, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др. Анодные участки обычно характеризуются меньшим электродным потенциалом, а катодные – большим потенциалом в данной среде. Катодные и анодные участки чередуются и имеют очень малые размеры. Таким образом, при наличии энергетически неоднородной поверхности металла коррозионный процесс заключается в работе огромного числа коррозионных микроэлементов. Коррозионный элемент в отличие от гальванического элемента является короткозамкнутым.

Контакт двух разных металлов, неравномерный доступ окислителя к металлической поверхности, различие в условиях эксплуатации – все это приводит к появлению в работе коррозионных микроэлементов.

**1.3 Термодинамика электрохимической коррозии**

Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса реакции ΔG имеет отрицательное значение, а так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС элемента Е = -ΔG/nF, то возможность протекания коррозии можно установить по знаку ЭДС элемента. Если Е > 0, то коррозия возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя Е = ϕок - ϕвосст, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла: . Зависимость потенциала кислородного электрода при 298 К от величины рН определяется уравнением:

 = 1,23 – 0,059 рН,

а для водородного электрода:

 = –0,059 рН.

По рис.1 можно определить возможность протекания коррозии различных металлов.

ϕ,В 1,0 3

0,8 

0,4 2

0,0 

-0,4 1

-0,8

0 2 4 6 8 10 12 14 рН

Рис. 1. Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от рН среды

Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода (область 3), то коррозия металла невозможна. Например, потенциал золота в отсутствие комплексообразования во всех областях рН положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением кислорода и выделением водорода корродировать не может. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода (область 2), то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Наконец, если потенциал металла (область 1) отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, цинк и др.

Итак, коррозия с кислородной деполяризацией протекает при выполнении условия:

< = 1,23 – 0,059 рН,

а коррозия с водородной деполяризацией:

< = –0,059 рН.

**1.4 Показатели коррозии металлов**

Величину, по которой судят о скорости коррозионного разрушения металлов, принято называть показателем коррозии. Для характеристики скорости коррозии используются различные показатели.

Показатель изменения массы (Кm) – изменение массы образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени τ (например, г/м2·ч):

,

где Δm – изменение массы металла за время испытания τ; S – величина поверхности, м2; τ - время коррозии, ч.

Отметим, что Δm > 0, если продукты коррозии остаются на поверхности металла и Δm < 0, если масса металла уменьшается за время испытания τ после удаления продуктов коррозии.

Объемный показатель коррозии (Кобъемн., см3/см2·ч) определяется по объему выделившегося или поглощенного газа в процессе коррозии металла:

 ,

где V – объем выделившегося (поглощенного) газа, см3;

S – величина поверхности, см2; τ - время коррозии, ч.

В этом случае различают водородный показатель коррозии КН2, если выделившийся газ – водород и кислородный показатель коррозии – КО2, если поглощенный газ – кислород.

Токовый показатель коррозии (КI, мА/см2 или А/м2) определяется по плотности тока, соответствующей скорости данного коррозионного процесса.

Скорость коррозии зависит от многих факторов. Важнейшими из них являются: термодинамическая нестабильность материала, химическая, структурная и фазовая неоднородность сплавов, а также характер среды, температура, контакт с другими металлами и другие.

**1.5 Контактная коррозия**

Два металла, находящиеся в контакте друг с другом и имеющие разные электродные потенциалы, образуют в электролите гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии каждого из металлов. Коррозия более электроотрицательного металла обычно в большинстве случаев усиливается, а коррозия более электроположительного металла ослабляется или полностью прекращается. Например, стали Х17 и Х18Н9Т ускоряют коррозию стали З, а цинк полностью ее прекращает. Cu, Ni ускоряют коррозию дуралюминия в морской воде, а Zn, Cd и чистый Al защищают его.

Контактная коррозия металлов очень часто имеет место в морской воде благодаря ее хорошей электропроводности, что обеспечивает распространение влияния неблагоприятных контактов основного металла с более электроположительными металлами на значительные расстояния.

Во всех случаях контактная коррозия металлов тем опасней, чем больше отношение поверхностей металла катодного контакта S2 и основного (анодного) металла S1.

Для определения характера протекания контактной коррозии необходимо соблюдать следующую последовательность действия:

1. Сравнить стандартные электродные потенциалы контактирующих металлов и сделать вывод о функции этих металлов в коррозионном гальваническом элементе, учитывая, что ϕан < ϕкат.

2. Принимая во внимание рН коррозионной среды, определить характер катодного процесса.

1. Составить схему коррозионного гальванического элемента.
2. Написать уравнения электродных процессов.

Например, для определения характера контактной коррозии железа с никелем в морской воде определяем:

1. = –0,44 В; = –0,23 В. Так как < , то анодом будет железо.

2. Морская вода имеет рН = 7, среда нейтральная, коррозия протекает с кислородной деполяризацией.

3. Fe | Н2О, NaCl | Ni.

4. Анод: Fe0 – 2е- ⇒ Fe+2;

Катод: О2 + 2Н2О + 4е- ⇒ 4ОН-.

**2 Требования техники безопасности**

При выполнении данной лабораторной работы приходиться иметь дело с разбавленными растворами кислот и щелочей. Надо помнить, что все кислоты и щелочи, попадая на кожу, вызывают ее поражение, а, попадая на одежду, разрушают ее, поэтому необходимо соблюдать осторожность и выполнять общие правила техники безопасности, действующие в лаборатории химии.

**3 Экспериментальная часть**

**Цель работы:**

1. Изучить процессы коррозии металлов и сплавов в разных средах.

2. Изучить кинетику коррозии чугуна с выделением водорода.

**Опыт 1. Гальванический элемент**

Составьте схему гальванического элемента из предложенных металлических электродов, определив анод и катод по величинам стандартных электродных потенциалов металлов.

Определите, растворы каких электролитов будете использовать. Электроды предварительно зачистите наждачной бумагой и опустите в растворы выбранных электролитов. Стаканчики с электролитами соедините электролитическим ключом (U-образная стеклянная трубка, заполненная насыщенным раствором КCl).

Вольтметром измерьте рабочее напряжение гальванического элемента. Рассчитайте теоретическую величину ЭДС этого элемента и сравните с величиной рабочего напряжения. Почему они отличаются? Какие процессы протекают на электродах при работе гальванического элемента. Какой из металлов разрушается?

**Опыт 2. Коррозия в нейтральной среде**

Приготовьте плотно соединенные попарно пластинки следующих металлов: а) алюминий – медь; б) медь – железо.

В два стаканчика налейте на высоту 2–3 см раствор KCl и прибавьте в каждый стаканчик по 2–3 капли фенолфталеина. В один стаканчик погрузите пару Al–Cu, в другой – Fe–Cu так, чтобы концы пластинок металлов, погруженных в раствор, находились на некотором расстоянии друг от друга. Место контакта металлов должно быть вне раствора. Перед погружением в раствор пластинки необходимо зачистить.

Полученные короткозамкнутые элементы моделируют коррозионные процессы при контакте железа с медью и алюминия с медью.

Через 3–15 минут отметьте появление малинового окрашивания в стаканчиках. При каком контакте металлов оно появляется раньше?

Составьте схемы коррозионных элементов, напишите уравнения анодных и катодных процессов.

Сопоставив величины стандартных электродных потенциалов металлов, сделайте вывод об интенсивности смоделированных коррозионных элементов.

**Опыт 3. Коррозия луженого и оцинкованного железа в кислой среде**

Возьмите железную скрепку для бумаги со вставленным в нее кусочком цинка и скрепку с кусочком олова. В две пробирки налейте по 5 – 6 мл раствора 1 н. раствора серной кислоты и добавьте 1 – 2 капли раствора красной кровяной соли K3[Fe(CN)6] (индикатор на ионы Fe2+). Опустите в каждую пробирку по одному образцу. При контакте образцов с электролитом возникают короткозамкнутые гальванические элементы, моделирующие коррозионные процессы, протекающие при нарушении целостности покрытия оцинкованного и луженого железа.

Через 10–15 минут отметьте, в каком случае наблюдается интенсивное синее окрашивание? Чем это обусловлено? Где более интенсивное выделение газов? Ответ поясните электрохимическими уравнениями анодных и катодных процессов. Какое покрытие, оловянное или цинковое, лучше защищает железо от коррозии?

**Опыт 4. Коррозия при неравномерном доступе кислорода (при дифференциальной аэрации)**

Зачистите пластинку из стали шлифовальной бумагой, промойте дистиллированной водой и просушите фильтровальной бумагой. На чистую, сухую поверхность нанесите каплю 3%-ного раствора NaCl, к которому добавлены индикаторы: K3[Fe(CN)6] и фенолфталеин. Через несколько минут отметьте появление синего окрашивания в центре и малинового по краям капли. Поясните наблюдения электрохимическими уравнениями, учитывая, что по краям капли концентрация кислорода выше, чем в центре. Укажите катодную и анодную зоны металла под каплей.

**Опыт 5. Исследование кинетики коррозии чугуна в кислой среде**

Скорость коррозии чугуна в кислотах можно определить по объему выделившегося водорода.

Объем газа измеряется в приборе, схема которого показана на рис.3.

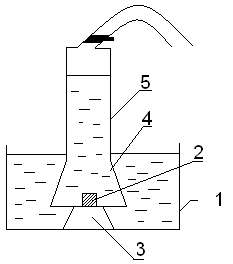


Рис.2. Установка для определения скорости коррозии металла по объему выделившего водорода.

1 – стакан с раствором; 2 – образец; 3 – тигель; 4 – воронка; 5 – мерная бюретка.

Для испытаний возьмите образец чугуна (сплав железа с углеродом), определите площадь поверхности его, зачистите его шлифовальной бумагой, обезжирьте содой, промойте водой и просушите фильтровальной бумагой. Подготовленный образец пинцетом поместите на тигель, поставленный в большой стакан. Образец накройте стеклянной воронкой, на которой укреплена бюретка. Собрав прибор, залейте в стакан кислоту и с помощью груши засосите раствор кислоты до верха бюретки, после чего закройте кран. Отметьте уровень, на котором установился раствор кислоты в бюретке. Через каждые 10 минут отмечайте объем выделившегося водорода.

Результаты запишите в таблицу экспериментальных результатов:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Марка образца | Объем выделившегося водорода в см3 через каждые 10 минут | | | | | Площадь образца, см2 |
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

Постройте график зависимости объема выделившегося водорода от времени, отложив по оси абсцисс – время, а по оси ординат – объем водорода, выделившегося с 1 см2 поверхности образца.

Вычислите среднюю скорость коррозии в см3/см2\*час по формуле:

,

где V– объем выделившегося водорода, см3;

S – площадь поверхности, см2;

τ – время испытаний, ч.

**4 Содержание отчета о работе**

В отчете необходимо отразить: цель работы; схему установки для испытаний с кратким описанием; все экспериментальные результаты и визуальные наблюдения; объяснения наблюдаемых явлений; выводы.

**5 Контрольные вопросы и задачи**

1. Что такое коррозия?
2. Чем отличается химическая коррозия от электрохимической?
3. Что называется гальваническим элементом? Какие процессы протекают на его электродах?
4. Будут ли работать гальванические элементы, если оба электрода имеют отрицательные потенциалы? Оба положительные?
5. Будет ли работать гальванический элемент, имеющий электроды из одного металла?
6. Элемент, анодом которого является цинк, в течение 2 часов, дает ток силой 0,8 А. Какое количество цинка при этом израсходовалось?
7. Какие гальванопары возникают в углеродистой стали? Опишите их работу в нейтральной среде (углеродистая сталь – сочетание железа с углеродом и цементом Fe3C).
8. Составьте схему коррозионного разрушения алюминиевого сплава с добавкой цинка в кислой среде. Как изменится коррозия сплава при его контакте с медью?
9. Как протекает коррозия при неравномерном доступе кислорода? Где реально встречается такой вид коррозии?
10. Как можно определить скорость коррозии? В каких единицах измеряется скорость коррозии.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ литературЫ**

1. *Коровин Н. В.* Общая химия. – М.: Высшая школа, 2012. – 558 с.

2. *Никольский А. Б.*, *Суворов А. В.* Химия: Учебное пособие для вузов. – СПб.: Химиздат, 2011. – 512 с.

3. *Глинка Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 240 с.

4. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие / *Б. И. Адамсон, О. Н. Гончарук, В. Н. Камышова и др.* / Под ред. Н. В. Коровина. – М.: Высшая школа, 2008. – 255 с.

5. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Вопросы и задачи по общей химии. – СПб.: Химиздат, 2028. – 304 с.

**Приложение**

***Стандартные электродные потенциалы при 25 °C***

|  |  |
| --- | --- |
| **Полуреакция** | **φ0, В** |
| Ag+ (водн.) + *e* →Ag (тв.) | +0,799 |
| Al3+ (водн.) + 3*e* → Al (тв.) | –1,66 |
| Ba2+ (водн.) + 2*e* → Ba (тв.) | –2,90 |
| Ca2+ (водн.) + 2*e* → Ca (тв.) | –2,87 |
| Cd2+ (водн.) + 2*e* → Cd (тв.) | –0,403 |
| Ce4+ (водн.) + *e* → Ce3+ (водн.) | +1,61 |
| Co2+ (водн.) + 2*e* → Co (тв.) | –0,277 |
| Cr3+ (водн.) + 3*e* → Cr (тв.) | –0,74 |
| Cu2+ (водн.) + 2*e* → Cu (тв.) | +0,337 |
| Cu+ (водн.) + *e* → Cu (тв.) | +0,521 |
| Fe2+ (водн.) + 2*e* → Fe (тв.) | –0,440 |
| 2H+ (водн.) + 2*e* → H2 (г.) | 0,000 |
| K+ (водн.) + *e* → K (тв.) | –2,925 |
| Li+ (водн.) + *e*–→ Li (тв.) | –3,05 |
| Mg2+ (водн.) + 2*e* → Mg (тв.) | –2,37 |
| Mn2+ (водн.) + 2*e* → Mn (тв.) | –1,18 |
| Na+ (водн.) + *e*–→ Na (тв.) | –2,71 |
| Ni2+ (водн.) + 2*e* → Ni (тв.) | –0,28 |
| Pb2+ (водн.) + 2*e* → Pb (тв.) | –0,126 |
| Sn2+ (водн.) + 2*e* → Sn (тв.) | –0,136 |
| Zn2+ (водн.) + 2*e* → Zn (тв.) | –0,763 |