# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

***Изучение электрохимической гетерогенности поверхности металла***

1. **Разделы теоретического курса для повторения**

Коррозия металлов. Классификация коррозионных процессов. Химическая и электрохимическая коррозия. Гальванические элементы. Катод и анод гальванического элемента. Катодные и анодные процессы. Причины электрохимической гетерогенности поверхности металла. Коррозия с кислородной и водородной деполяризацией. Пассивность. Защита металлов от коррозии. Легирование, защитные покрытия, изменение свойств коррозионной среды, ингибиторы коррозии. Современные конструкционные материалы. Электрохимическая защита. Катодная и протекторная защита.

**II. Методические указания**

При изучении теоретического материала следует учитывать, что ***коррозия*** - это самопроизвольный процесс разрушения металлов в результате их взаимодействия с агрессивной окружающей средой. При этом протекают химические или электрохимические реакции.

Классифицировать коррозионные процессы можно по-разному:

* по виду коррозионной среды (газовая или жидкостная),
* по характеру разрушений (равномерная или неравномерная),
* по механизмам процессов, протекающих при коррозии (химическая и электрохимическая)
* и т.д.

***Химическая коррозия*** - это вид коррозии, при котором металл не­посредственно взаимодействует с окислителем и окисление металла не сопровождается возникновением электрического тока. Химическая кор­розия протекает при взаимодействии металла с сухими агрессивными газами (*О2, CI2, SО2 и др.).*

***Электрохимическая коррозия*** - разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. Электрический ток появляется вследствие возникновения и функционирования в среде электролита гальванических элементов различной природы.

Металлические конструкции, широко используемые в нефтегазовом комплексе, обычно изготовлены из различных сплавов (стали, бронзы, латуни и т.д.) и находятся в очень агрессивной среде. Вследствие различного взаимодействия компонентов сплавов с агрессивной средой возникают и функционируют разнообразные ***микрогальванические элементы*** ***(микрогальванопары).***

Контакт деталей из разных металлов или сплавов (например, стали и латуни) приводит к образованию ***макрогальванических элементов*** (***макрогальванопар)***.

Коррозия оборудования нефтегазового комплекса, представляющего собой сложные конструкции из различных сплавов, находящихся в проводящих электрический ток средах, протекает, как правило, по электрохимическому механизму.

При электрохимической коррозии процессы окисления и восстановления проходят на разных участках металлической конструкции, то есть, поверхность металла электрохимически гетерогенна (неоднородна). На участках, характеризующихся меньшим значением электродных потенциалах (анодных участках), протекает процесс окисления металла (анодный процесс):

*Me o – ne → Me +n*

На катодных участках, имеющих большее значение электродного потенциала протекает соответствующий процесс восстановления. Например, рассмотрим коррозию железной пластинки с включениями меди, протекающей в кислой среде.

В растворе электролита, имеющего кислую реакцию среды, например, (H2O + СО2) эта система представляет собой гальванический элемент, в котором железо имеет меньшее значение электродного потенциала и является анодом. Стандартный электродный потенциал железа равен:

*E0(Fe+2/Fe0)* = - 0,44 B

В свою очередь, медь, имеющая большее значение электродного потенциала, в данном гальваническом элементе является катодом. Стандартный электродный потенциал меди равен:

*E0(Cu+2/Cu0) =* 0,34 В.

**Cu**

Катод

Анод

**Fe**

**Fe**

**Fe2+**

**Fe2+**

H+

H2

**Рис.1. Схема коррозии железа с включением меди**

**в кислой среде**

На аноде гальванического элемента происходит процесс окисления. Атомы железа, отдают по два электрона и переходят в раствор в виде ионов Fe2+ (анодный процесс):

*Fe0 - 2е → Fе+2*; (анод, процесс окисления)

На катоде (медь) ионы водорода восстанавливаются, превращаясь в электронейтральные атомы водорода, которые далее превращаются в молекулы водорода (катодный про­цесс):

*2Н+ + 2е → Н20* ( катод, процесс восстановления)

При протекании тока между его электродами во время работы гальванического элемента и происходит изменение потенциалов самих электродов: потенциал анода становится положительнее, а потенциал катода - отрицательнее. Это изменение (сближение) потенциалов, а следовательно, и уменьшение значения разности потенциалов, приводит к уменьшению силы тока гальванического элемента. Изменение потенциалов электродов при протекании в цепи электрического тока называется ***поляризацией.***

Любой фактор, вызывающий затруднение в протекании катодного или анодного процесса, приводит к поляризации электродов гальванического элемента.

Причиной поляризации является отставание электродных процессов от процесса протекания электронов в цепи гальванического элемента. Анодный процесс окисления металла и перехода ионов металла в раствор отстает от перетока электронов от анода к катоду, что приводит к уменьшению отрицательного заряда на поверхности металла и делает потенциал анода положительнее (***анодная поляризация***). Катодный процесс связывания электронов какими–либо молекулами или ионами отстает от поступления на катод электронов, что приводит к увеличению на катоде отрицательного заряда и делает потенциал катода отрицательнее (***катодная поляризация*)**. Поляризация - важный фактор, влияющий на скорость коррозионного процесса.

Любые процессы, уменьшающие явление поляризации, называются ***деполяризационными процессами***, а вещества, их осуществляющие - ***деполяризаторами.***

Так, при коррозии металла в кислых средах (например, из-за присутствия в воде кислот, «кислых газов» - SО2, СО2, H2S и солей металлов, которые при гидролизе создают кислую среду) облегчается катодный процесс. Значение потенциала катодной реакции становится более положительным. При этом скорость катодного процесса увеличивается и, следовательно, увеличивается скорость коррозионного процесса. Таким образом, происходит деполяризация катода, а ионы водорода являются деполяризаторами в кислой среде.

Катодная реакция, протекающая при коррозии металлов с кислородной деполяризацией:

*2Н+ + 2е → Н20*

Наиболее распространена кислородная деполяризация. Вода, обычно, содержит растворенный в ней кислород. Поэтому, в аэрированной воде на катодных участках происходит процесс восстановления растворенного в воде кислорода, по схемам:

*-в нейтральных средах O2 + 2Н2О + 4е → 4ОН-*

*- в кислых средах О2 + 4Н+ + 4е → 2Н2О*

При коррозии стали ионы железа, переходящие с поверхности в раствор в результате анодной реакции, образуют с ионами гидроксила нерастворимый гидроксид железа (II), который затем окисляется кислородом воздуха гидроксид железа (III):

*4Fe(OH)2 + O2+ 2H2O → 4Fе(ОН)3*

Частично теряя воду, гидроксид железа (III) образует ржавчину переменного состава х Fe2O3 ∙y H2O.

Большое влияние на скорость коррозии стальных конструкций оказывает растворенный в воде сероводород. В присутствии воды он частично диссоциирует по стадиям:

*H2S ⮀ Н+ + НS -*

*НS -  ⮀ Н+ + S2-*

Образующиеся в зависимости от рН среды ионы способны ускорять либо катодный (Н+), либо анодный (HS-,S2-) процессы.

Морская вода также способствует интенсификации коррозионных процессов. Активность морской воды связана с наличием в ней растворенных хлоридов - магния, калия, натрия, а также активного деполяризатора - кислорода. Разрушающее действие ионов хлора связано со способностью ионов хлора, имеющих малый радиус, проникать в поры оксидных пленок, уменьшая их защитные свойства.

При электрохимической коррозии, обусловленной электрохимической гетерогенностью поверхности металла, необходимо учитывать факторы, вызывающие эту гетерогенность.

Причинами электрохимической гетерогенности, приводящей к образованию гальванических пар при коррозии металлов в сплавов, могут быть:

1) наличие вметалле неметаллических примесей и включений, выполняющих роль микрокатодов;

2) наличие на поверхности металла участков с нарушенной оксидной пленкой (покрытые оксидной пленкой участки поверхности обычно являются катодными, а не покрытые - анодными);

3) различие химического состава электролита у отдельных участков поверхности металла;

4) различный доступ окислителя - деполяризатора к поверхности металла (участки с большей концентрацией деполяризатора являются катодными);

5) сочетание в инженерной конструкции металлов с различными электродными потенциалами (металл с более электроотрицательным потенциалом является анодом);

6) местные наклёпы, окалина, накипь, биологические отложения;

7) резкие перепады температур на ограниченных участках поверхности металла (более нагретые участки обычно являются анодным);

8) местные напряжения, связанные с внешней нагрузкой, термической обработкой, сваркой и т.д. (более напряженные участки являются анодными);

9) неравномерное наложение внешнего электрического поля.

**II. Вопросы и упражнения**

1. Что такое коррозия металлов?

2. По каким признакам можно классифицироватьвсе коррозионные процессы?

3. Как различаются коррозионные процессы по механизму?

4. Какие факторы могут вызвать электрохимическую гетерогенность?

5. Какой анодный процесс имеет место при коррозии металлов?

6. Какие процессы могут протекать на катодных участках корродирующей конструкции в зависимости от реакции среды?

7. Что такое поляризация электродов?

8. Какие виды поляризации известны?

9. Что такое процесс деполяризации?

10. Почему в аэрированной воде происходит усиление коррозии железа?

11. Почему ускоряют коррозию: а) сероводород,

б) морская вода?

12. Какие методы защиты металлов от коррозии известны?

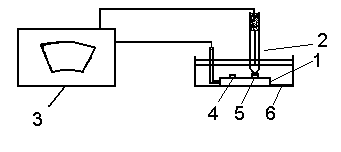
13. В чем заключается сущность гальванической (протекторной) защиты металлов от коррозии?

14. В чем сущность катодной защиты металлов?

# Экспериментальная часть

**I. Электрохимическая гетерогенность модели металлических конструкций (опыт проводится под контролем лаборанта).**

Соберите установку для изучения электрохимической гетерогенности модели металлических конструкций (рис.1.). Для этого стальную пластинку с заклепками подключите к клемме "изм.", а хлорсеребряный электрод сравнения - к клемме "всп." катодного вольтметра. Погрузите электроды в ячейку с 3% раствором хлорида натрия.



**Рис. 1. Схема установки для изучения электрохимической гетерогенности модели металлических конструкций.**

*I - модель металлической конструкции (стальная пластина с медной и алюминиевой заклепками); 2 - хлорсеребряный электрод сравнения; 3 - катодный вольтметр; 4 - медная заклепка; 5 - алюминиевая заклепка; 6 - ячейка с раствором электролита.*

По узкому диапазону катодного вольтметра, прикасаясь кончиком электрода сравнения к соответствующим участкам рабочего электрода, определите величину нестационарного неравновесного электродного потенциала на поверхности стали, меди и алюминия по насыщенному хлорсеребряному электроду.

*Е (стали) по нас. хлорсер. =*

*Е (меди) по нас. хлорсер. =*

*Е (алюминия) по нас. хлорсер. =*

На основании полученных значений электродных потенциалов, определите анодные и катодные участки металлической конструкции и сделайте вывод о коррозионных процессах, протекающих на данных металлах при контакте друг с другом.

Напишите уравнения реакций анодных и катодных процессов.

Чем объясняются близкие значения электродных потенциалов катода и анода в работающем гальваническом элементе?

**2. Коррозия под каплей электролита**

На хорошо зачищенную стальную пластинку нанести крупную каплю заранее приготовленного раствора, представляющего собой смесь 3%-го раствора хлорида натрия, раствора гексацианоферрата (III) калия  (красная кровяная соль) и раствора фенолфталеина.

Через 5-10 минут наблюдать появление синей окраски в центре капли и розовой окраски по периферии капли. Зная, что при взаимодействии ионов железа  с ионами  образуется гексацианоферррат(III) железа(II)  (турнбулева синь) сделайте вывод о процессе, протекающем в центре капли.

Розовая окраска фенолфталеина по краям капли указывает на повышенную концентрацию в растворе ионов . Какой процесс протекает по краям капли?

Чем обусловлена электрохимическая гетерогенность поверхности металла?

Нарисуйте схему процесса коррозии металла под каплей электролита, вызванной неравномерной аэрацией. Напишите уравнения анодной реакции (в центре капли) и катодной реакции (по краям капли).

**3. Защитное действие оксидных пленок на поверхности металла**

**а) Пассивирование железа в концентрированном растворе азотной кислоты** ***(демонстрационный опыт выполняется лаборантом).***

Зачищенный и обезжиренный железный стержень опускают в не сильно разбавленный раствор азотной кислоты. Обратите внимание на активное взаимодействие металла с кислотой, протекающее по схеме:

*Fe + HNO3 ум. разб. → Fe(NO3)3 + NO2 + H2O*

Этот же стержень промывают водой и погружают в концентрированный раствор азотной кислоты. Начавшееся сразу взаимодействие железа и кислоты прекращается вследствие образования на поверхности металла защитной оксидной пленки.

Очень осторожно, не касаясь стенок сосуда, перенесите стержень в стакан с разбавленной азотной кислотой, в которую добавлено несколько капель раствора . Что можно сказать о взаимодействии пассивированного железа с раствором разбавленной азотной кислоты?

Потрите поверхность металла о стенки сосуда. Отметить появление синего окрашивания и объяснить наблюдаемое явление. Напишите уравнения реакции растворения железа в разбавленной азотной кислоте и уравнение реакции образования турнбулевой сини.

**б) Активация алюминия в растворе соляной кислоты**

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора сульфата меди и опустите в нее на 1-2 минуты свернутую в шарик алюминиевую фольгу. Отметьте, что выделение меди происходит в виде отдельных точек лишь на некоторых участках. Другой шарик из алюминиевой фольги обработайте сначала раствором соляной кислоты. После этого фольгу промойте дистиллированной водой и так же погрузите в раствор сульфата меди. Наблюдайте выделение меди на алюминии в виде сплошного слоя.

Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнения реакций:

* Растворения оксидной пленки на алюминии в растворе соляной кислоты.
* Взаимодействия алюминия с раствором соли меди.

Какую роль играет оксидная пленка на поверхности алюминия?

**б) Активация алюминия в растворе соли ртути.**

***(демонстрационный опыт выполняется лаборантом)***

При взаимодействии алюминия с раствором соли ртути вначале выделяется ртуть. Образовавшаяся ртуть на поверхности металла образует амальгаму алюминия. *(Амальгамы - сплавы ртути с другими металлами.)* Вследствие этого нарушается плотная структура защитной пленки, что дает возможность алюминию проявить свою химическую активность. Алюминий начинает энергично взаимодействовать с водой. При этом образуется гидроксид алюминия и выделяется водород.

На кусочек алюминиевой фольги нанесите несколько капель раствора нитрата ртути (П) и потрите поверхность смоченной солью ртути фольги стеклянной палочкой. Подождите 2-3 минуты. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций:

* взаимодействия нитрата ртути с алюминием
* взаимодействия лишенного защитной пленки (амальгамированного) алюминия с водой.

**4 . Гальваническая (протекторная) защита**

В две пробирки налейте по 1-2 мл 2 н. серной кислоты и по 2-3 капли гексацианоферрата (III) калия. В одну пробирку поместите стальную скрепку с зажатым в ней кусочком цинка, а в другую - скрепку с кусочком олова. Наблюдайте окрашивание раствора в первой пробирке в желтоватый цвет, вследствие образования труднорастворимой соли цинка , а в другой - в синий цвет, вследствие образования труднорастворимой соли железа .

В первом случае мы имеем дело с гальваническим элементом железо - цинк :

*Zn|H2SO4||H2SO4|Fe,*

а во втором – железо – олово:

*Fe|H2SO4||H2SO4|Sn,*

Запишите значения величин стандартных электродных потенциалов для железа, цинка и олова (таблица 10 приложения):

Е0 (Zn+2/Zn0) =

Е0 (Fe+2/Fe 0) =

Е0(Sn+2/Sn0) =

Что является анодом, а что катодом в каждом из рассмотренных гальванических элементов?

Напишитесхемы процессов, происходящих на катоде и аноде в кислой среде в этих гальванических элементах.

Напишите уравнения реакций получения окрашенных продуктов.

Какой из металлов разрушается, а какой защищен от разрушения в каждом рассмотренном гальваническом элементе?

По результатам опыта сделайте вывод: какой из металлов - олово или цинк - может быть использован в качестве протектора для защиты железа от коррозии.

**5. Влияние ингибиторов на процесс коррозии.**

В две пробирки налейте 1-2 мл разбавленного раствора соляной кислоты. В одну из пробирок добавьте 2-3 капли ингибитора (например, уротропина) В каждую пробирку добавьте по кусочку цинка. Через 2-3 минуты сравните интенсивность реакции в каждой пробирке. Объясните эффект действия ингибитора и напишите уравнениереакции растворения цинка в кислоте.