

ОБУЧАЮЩИЕ ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Задача 1. Возможна ли коррозия сплава, состоящего из никеля и меди: а) при $\text{pH} = 4$; б) при $\text{pH} = 7$? Составьте схему микрогальванических элементов, возникающих в процессе коррозии. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. Как любой окислительно-восстановительный процесс, коррозия возможна, если потенциал окислителя больше потенциала восстановителя ($E_{\text{ок}} > E_{\text{восст}}$). Отсюда следует, что в первую очередь будет окисляться, т.е. корродировать, металл, имеющий меньший электродный потенциал. Таким металлом является никель:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$$

а) Определим возможность коррозии при $\text{pH} = 4$.

Потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением:

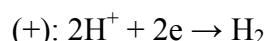
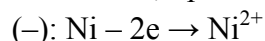
$$E_{\text{O}_2/2\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 4 = 0,994 \text{ В.}$$

Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В,}$$

так как $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} < E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} < E_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}$, то коррозия возможна и с поглощением кислорода, и с выделением водорода. При $\text{pH} < 7$ среда кислая и в растворе присутствуют ионы H^+ , поэтому коррозия протекает с выделением молекулярного водорода: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

Схема микрогальванического элемента: $\text{Ni} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \parallel \text{Cu}$. Анодом будет никель, а катодом – медь, следовательно, протекают процессы:



б) Определим возможность коррозии при $\text{pH} = 7$.

Потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением:

$$E_{\text{O}_2/2\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,817 \text{ В.}$$

Потенциал водородного электрода рассчитывается на основании уравнения:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В,}$$

так как $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} < E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} < E_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}$, то коррозия возможна только с поглощением кислорода, и невозможна с выделением водорода. Но при $\text{pH} \geq 7$ коррозия протекает с поглощением кислорода:

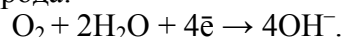
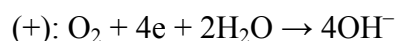
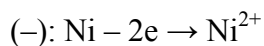


Схема микрогальванического элемента: $\text{Ni} \mid \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \parallel \text{Cu}$. Никель будет анодом, а медь – катодом. Протекают процессы:

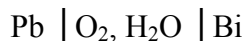


Задача 2. Возможна ли коррозия сплава, состоящего из мелкодисперсных кристаллов висмута и свинца: а) в аэрируемой воде; б) в изолированном от воздуха сосуде с водой? Для среды, в которой коррозия возможна, составьте схему микрогальванических элементов, возникающих в процессе коррозии. Составьте уравнения анодного и катодного процессов и суммарное уравнение процесса коррозии.

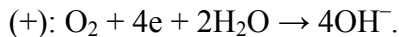
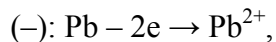
Решение. Как любой окислительно-восстановительный процесс, коррозия возможна, если потенциал окислителя больше потенциала восстановителя ($E_{\text{ок}} > E_{\text{восст}}$). Отсюда следует, что в первую очередь будет окисляться, т.е. корродировать, металл, имеющий меньший электродный потенциал. Таким металлом в данном примере является свинец ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В} < E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = +0,22 \text{ В}$).

а) В аэрируемой воде из двух возможных окислителей – иона водорода воды H^+ и растворенного в воде кислорода O_2 – более сильным окислителем является кислород, так

как его потенциал больше (в нейтральной среде $E_{\text{O}_2/2\text{OH}^-} = +0,81 \text{ В} > E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}$). Коррозия возможна, так как $E_{\text{ок}} = +0,81 \text{ В} > E_{\text{восст}} = -0,13 \text{ В}$. Схема микрогальванического элемента:



Анодом является никель, катодом – медь. Протекают процессы:



Продуктом коррозии будет являться гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

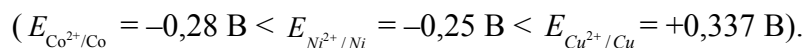
б) В отсутствие кислорода единственным окислителем могли бы быть ионы водорода из воды. Но поскольку $E_{\text{ок}} = -0,41 \text{ В} < E_{\text{восст}} = -0,13 \text{ В}$, коррозия невозможна.

Задача 3. Подберите катодное покрытие для сплава, состоящего из кобальта и никеля, при $\text{pH} = 9,5$. Напишите уравнения анодного и катодного процессов: а) без нарушения целостности покрытия; б) при нарушении целостности покрытия.

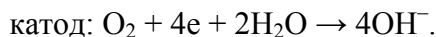
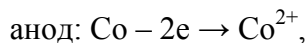
Решение. Катодное покрытие – это металл, у которого электродный потенциал больше электродного потенциала изделия. Изделие представляет собой сплав, состоящий из кобальта и никеля ($E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28 \text{ В} < E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$), следовательно, электродный потенциал покрытия должен быть больше потенциала никеля. Например, в качестве катодного покрытия можно взять медь: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}$.

а) Если покрытие не нарушено, то с окружающей средой контактирует только покрытие, а защищаемое изделие не разрушается. Медь имеет положительное значение электродного потенциала, следовательно, окисляться без нагревания и в отсутствие CO_2 не должна.

б) Если нарушить целостность покрытия, то с окружающей средой контактируют и покрытие, и само изделие. В первую очередь будет окисляться, т.е. корродировать, металл, имеющий меньший электродный потенциал. Таким металлом в данном примере является кобальт:

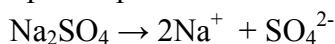


Протекают процессы:



Задача 4. Напишите уравнения электродных реакций при электрозащите сплава $\text{Cd} - \text{Cu}$ при $\text{pH} = 7$.

Решение. В основе электрозащиты лежит процесс электролиза. Суть электрозащиты сводится к следующему: к катоду, отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, присоединяют защищаемый металл. Так как среда нейтральная, то в качестве электролита можно взять раствор Na_2SO_4 :



В результате, при электрозащите изделия ($\text{Cd} - \text{Cu}$) идут реакции как при электролизе водного раствора электролита, в состав которого входят катион металла I группы и кислородсодержащий анион:

