ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Кафедра химии

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

**Методические указания для студентов 1 курса
дневной и заочной форм обучения**

Казань
2005

УДК 546(076)

Коррозия и защита металлов: Методические указания для студентов первого курса дневной и заочной форм обучения / В.А. Бойчук, Н.С. Громаков: Казанский гос.архитектурно-строительный университет. Казань, 2005. 28с.

В методических указаниях детально изложены вопросы, связанные с условиями и механизмами протекания процессов коррозии металлов, а также характером коррозионных поражений металлических изделий. Кроме того, подробно описаны различные методы защиты металлов от коррозии. В экспериментальной части содержатся конкретные задания на различные типы коррозии и методы защиты металлов от коррозии.

Табл. 1, Рис.14. Библиогр: 6

Рецензент профессор кафедры аналитической химии КГТУ Юсупов Р.А.

Составители Бойчук Василий Андреевич
Громаков Николай Семенович

Редактор Рябенкова Г.А.
Корректор Авдонина Н.Н.

Подписано в печать Бесплатно Формат 60x84/16
Заказ Тираж 200 экз. Усл.печ.л. 1,8
Печать офсетная Бумага тип. №2 Уч. - изд.л. 1,8

Редакционно-издательский отдел
Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Офсетная лаборатория Каз.ГАСУ
420043, Казань, Зеленая, 1

© Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2005.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

<u>Коррозия</u> - это самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате окислительно-восстановительного (химического, электрохимического и биологического) взаимодействия их с окружающей средой.

Коррозия, являясь нежелательным процессом, приводит к регенерации из металлов их природных соединений: оксидов, сульфидов, карбонатов и др., термодинамически более устойчивых, чем чистые металлы. Энергия, затраченная на получение металлов из руд, накапливается в них в виде свободной энергии и делает их активными, термодинамически неустойчивыми, т.е. металл как бы стремится вновь перейти в то естественное состояние, в котором существует в природе. Причем, этот процесс всегда протекает самопроизвольно, с уменьшением энергии Гиббса:

$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^o \ (\Delta G > O) \ ; \qquad Me^o - ne^- \rightarrow Me^{n+} \ (\Delta G < 0)$$

металлургия коррозия

Следовательно, термодинамическая неустойчивость является основной причиной разрушения металлов и сплавов. По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении и интенсивности коррозионных процессов.

Коррозионные процессы являются окислительно-восстановительными и протекают, как правило, на границе раздела фаз твердого вещества с газом или жидкостью, т.е. взаимодействие происходит по гетерогенному механизму.

Трудно оценить тот ущерб, который наносит всему хозяйству этот разрушительный процесс. Примерно около 10% ежегодно добываемого металла расходуется на возмещение потерь от коррозии. Ещё дороже обходятся косвенные потери, связанные с ремонтом и заменой испорченных изделий и т.д. Поэтому возникает необходимость непрерывно совершенствовать методы защиты от коррозии металлов и сплавов. А без знания причин, вызывающих коррозию металлических конструкций и изделий, невозможно вести борьбу с ней.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозионные процессы чрезвычайно многообразны и их классификация проводится по разным признакам.

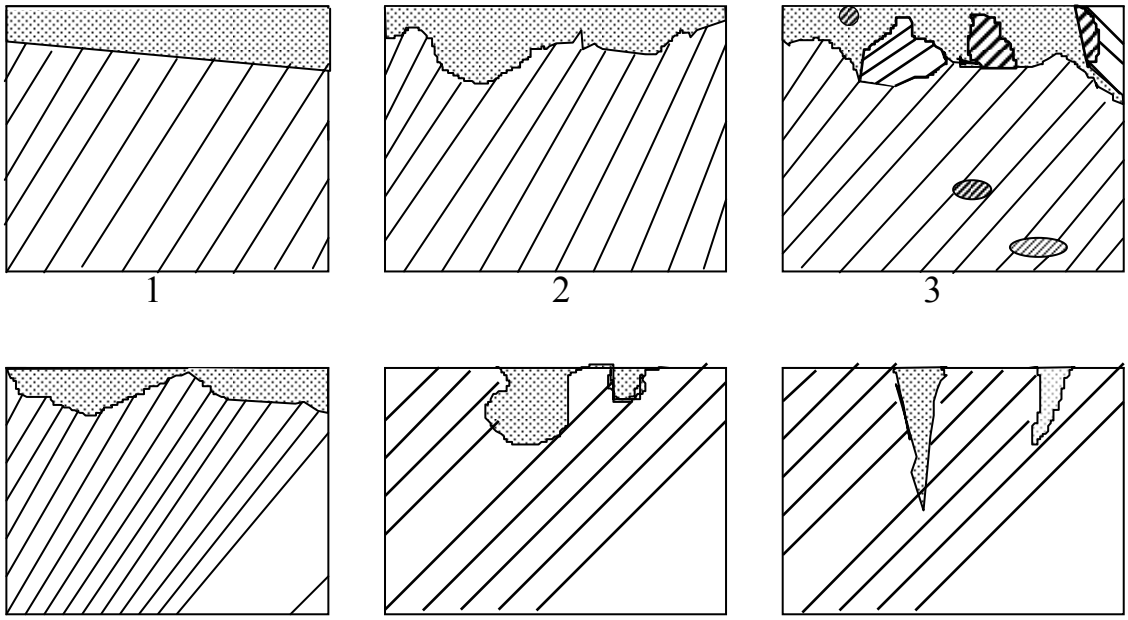
1. ***По механизму процесса***:
   химическая, электрохимическая и биологическая (рис.1).
2. ***По условиям протекания*** (рис.1):
   - газовая коррозия;
   - коррозия в жидкостях-неэлектролитах;
   - коррозия в водных растворах электролитов (солевая, кислотная, щелочная и т.п.)
   - атмосферная коррозия;

- аэрационная коррозия;
- подземная коррозия;
- коррозия под действием блуждающих токов;
- коррозия под механическим напряжением.

рис. 1

3. ***По характеру коррозионных поражений*** (рис.2):

1) равномерная;
2) неравномерная;
3) структурно-избирательная;
4) пятнами;
5) язвами;
6) питтинг или точками;
7) межкристаллитная;
8) транскристаллитная или ножевая;
9) подповерхностная.



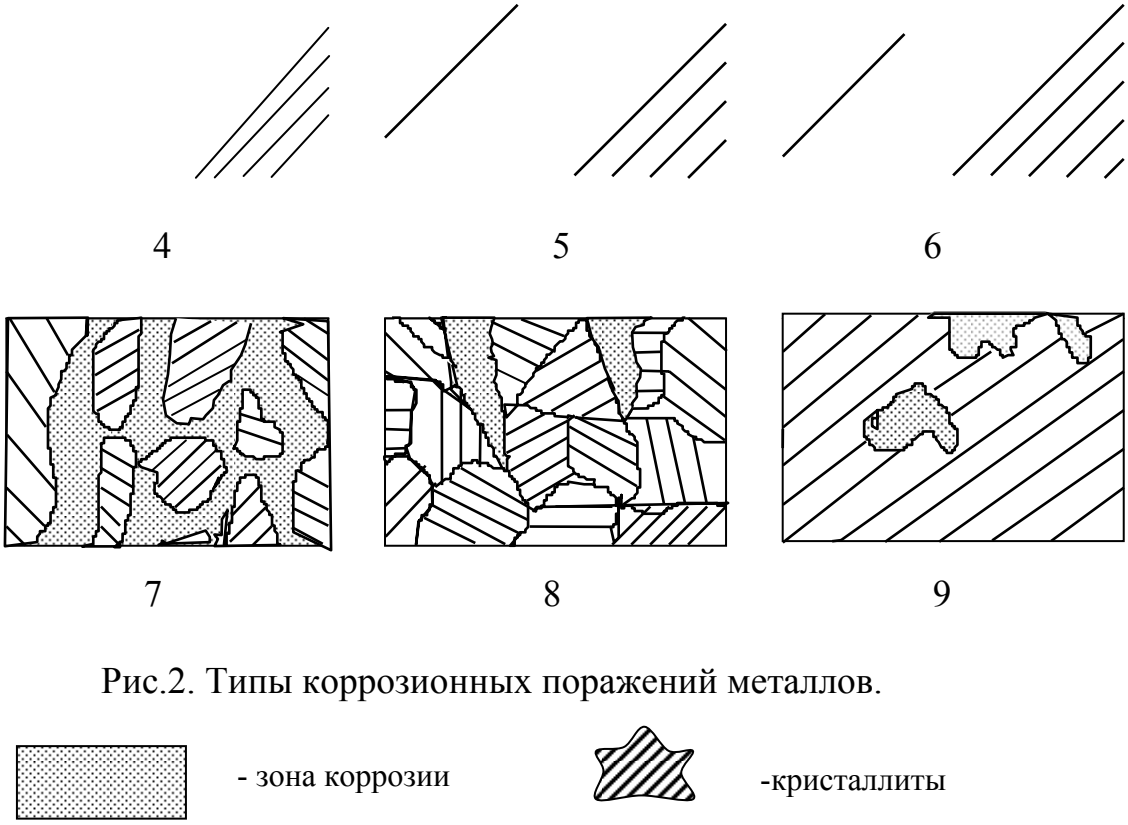


Рис.2. Типы коррозионных поражений металлов.

- зона коррозии

-кристаллиты

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия - это самопроизвольное разрушение металлов под действием окислителей-неэлектролитов, обычно газов и органических жидкостей, не проводящих электрический ток.

В соответствии с этим различают газовую коррозию и коррозию в жидких неэлектролитах.

Газовая коррозия – это разрушение металла при контакте с сухими газами при высоких температурах. Она имеет место при работе двигателей внутреннего сгорания, при химической обработке металлов, горячей прокатке, ковке, в энергетических установках и др. При газовой коррозии происходит химическое взаимодействие металла с активными средами (CO_2; H_2S; O_2; SO_2; галогенами). Продуктами коррозии могут быть оксиды, хлориды, сульфиды, например:

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3;$$

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3;$$

$$4Ag + O_2 + H_2S \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O.$$

Механизм газовой коррозии сводится к адсорбции (поглощению) молекул газа, например, кислорода, поверхностью металла и их химическому взаимодействию с образованием солевых или оксидных пленок. При этом образуются раз-

ные по своему составу, толщине и свойствам пленки. Такие металлы как, например, алюминий, цинк, хром, никель при окислении покрываются плотной и прочной оксидной пленкой (Al_2O_3, ZnO, Cr_2O_3, NiO), которая защищает их от дальнейшего разрушения (рис.3). На других металлах (например, железо, медь) образуются плёнки с пористой структурой, не препятствующие дальнейшему развитию процесса коррозии: FeO, Fe_2O_3, CuO (рис.4).

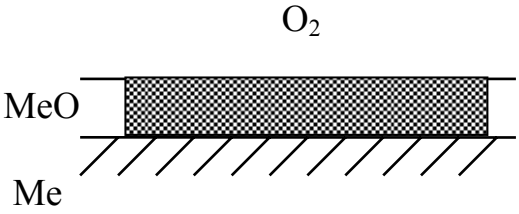


рис. 3

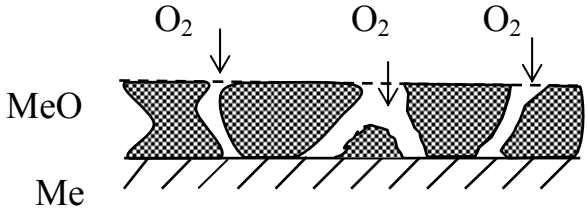


рис.4

Коррозионная плёнка, образующаяся на поверхности металла, будет обладать защитными свойствами, в том случае, если она является сплошной, беспористой, имеет хорошее сцепление с металлом, имеет с ним близкий коэффициент термического расширения, обладает хорошей прочностью, твердостью и износостойкостью.

Скорость процесса газовой коррозии зависит от природы металла (сплава), характера газовой среды и температуры. В этой связи различают <u>жаростойкость</u> и <u>жаропрочность</u> металлов. Жаростойкость - это устойчивость металлических материалов к коррозии при высоких температурах в окислительной атмосфере, а жаропрочность – это способность сохранять прочность при высоких температурах в инертной атмосфере. Примером жаропрочного, но не жаростойкого металла является вольфрам, имеющий самую высокую среди металлов температуру плавления (3390°С) и используемый в обычных электрических лампах в качестве нити накаливания. В лампах создаётся инертная атмосфера, но стоит внутрь колбы попасть воздуху, как она тут же перегорает. Связано это с тем, что оксид вольфрама WO_3, который образуется при взаимодействии с кислородом воздуха, имеет значительно более низкую температуру плавления (1930°С). Его образование при температуре белого свечения нити приводит к её плавлению. Ещё ниже температура плавления хлорида вольфрама WCl_6 - 347°С. Другим примером является так называемый спечённый алюминиевый порошок (САП). Он представляет собой композиционный материал, в котором относительно тонкодисперсные частицы алюминия спечены между собой посредством слоя оксида алюминия, всегда покрывающего его поверхность. При относительно низкой температуре плавления алюминия 660°С изделия из САП способны эксплуатироваться при температурах выше 1000°С. Это обусловлено высокой жаростойкостью матрицы из оксида алюминия, имеющего температуру плавления около 2050°С.

Коррозия в жидкостях - неэлектролитах. К неэлектролитам (непроводящим электрический ток) относятся жидкости органического происхождения - спирт, бензол, хлороформ, керосин, нефть, бензин и др., а также ряд жидкостей неорганического происхождения - расплавленная сера, жидкий бром и др. В чистом виде органические жидкости практически не реагируют с металлами, но в присутствии даже незначительного количества примесей процессы взаимодействия резко усиливаются. Ускоряет коррозионные процессы наличие серосодержащих веществ, растворённого кислорода, повышение температуры. Несмотря на сложность развития коррозионных процессов, в принципе они представляют собой обычные гетерогенные химические реакции:

а) $2R - Cl + Me \rightarrow MeCl_2 + R - R$; б) $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\!\! S + Me \rightarrow MeS + R_1 - R_2$

где R - органический радикал.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Электрохимическая коррозия возникает при соприкосновении металла с электропроводящей средой (водой, водными растворами солей, кислот, щелочей; расплавленными солями и щелочами). Раньше электрохимическую коррозию называли гальванической коррозией, поскольку разрушение металла происходит за счет образования на поверхности металла так называемых гальванических пар (микрогальванических элементов). Причиной их образования может быть наличие в основном металле примесей других металлов или неметаллов, что приводит к появлению разности электродных потенциалов в местах их контакта и возникновению микротока. В таком микрогальваническом элементе обычно участки относительно чистого металла поляризуются анодно, а примеси - катодно.

В общем случае причиной образования короткозамкнутых микрогальванических элементов может служить не только наличие примесей в металле, но и любая энергетическая неоднородность его поверхности, вызванная неоднородностью химического или фазового состава как самого металла, так и окружающей его коррозионной среды, а также механического состояния металла. Наличие энергетической неоднородности на соседних участках металлической поверхности приводит к тому, что участок с более отрицательным электродным потенциалом становится анодом, а с более положительным - катодом.

На аноде происходит окисление и растворение металла по схеме:

$$(-)A: Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{n+}$$

Электроны, оставшиеся в металле, перемещаются с анода на катод (более положительно поляризованный участок) и участвуют в процессе восстановления.

При этом на катоде в большинстве случаев протекает один из двух процессов восстановления, получивших название водородной и кислородной деполяризации.

Водородная деполяризация сопровождается восстановлением на катодных участках водорода.

в кислой среде: (+)К: $2H^+ + 2e^- = H_2^0$; $\varphi H^+/H_2^0 = -0{,}059pH$;

в нейтральной или щелочной среде:

$$(+)К: H_2O+2e^- = H_2^0 + 2OH^-; \varphi H_2O/H_2^0 = -0{,}059pH.$$

Водородная деполяризация протекает в тех случаях, когда доступ кислорода, как более сильного окислителя, к поверхности металла ограничен. Это может иметь место под толстым слоём воды или в кислых растворах, в которых растворимость кислорода очень низка.

Кислородная деполяризация обусловлена восстановлением атмосферного кислорода, растворённого в коррозионной среде, и протекает по схеме:

$$(+)К: O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-; \quad \varphi\ O_2/H_2O = +1{,}23 - 0{,}059pH$$

Кислотность среды (pH среды) и коррозия

Окислительные свойства основных деполяризаторов (H^+, H_2O, O_2) зависят не только от их химической природы, но и от кислотности среды pH (см. выше). При этом величина электродного потенциала в случае водородной деполяризации определяется уравнением: $\varphi H^+/H_2^o = -0{,}059pH$, а в случае кислородной деполяризации: $\varphi O_2/O^{2-} = +1{,}23 - 0{,}059pH$.

Из этого следует, что с уменьшением pH (т.е. увеличением кислотности среды) окислительные свойства указанных деполяризаторов возрастают. Причем, при водородной деполяризации электрохимической коррозии могут подвергаться металлы с электродным потенциалом более отрицательным, чем у водородного электрода в соответствующей среде (или активные металлы, расположенные в ряду напряжений слева от водорода). При кислородной деполяризации коррозии могут подвергаться и неактивные металлы вплоть до серебра ($\varphi^0\ Ag^+/Ag = 0{,}8$ В).

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

В большинстве случаев электрохимической коррозии металлов выделяют следующие четыре механизма, вызывающих образование и работу короткозамкнутых микрогальванических элементов в результате:

1) контакта двух разных металлов;
2) контакта металла с продуктом коррозии;
3) разной концентрации окислителя на поверхности металла;
4) изменения электродного потенциала металла под действием механических напряжений.

Как особый случай рассматривается коррозия под действием блуждающих токов (стр.12).

В первом случае, при контакте двух металлов роль катода выполняет менее активный металл, у которого электродный потенциал, возникающий на границе раздела: металл - электролит, более положителен, а более активный металл является анодом. Аналогично протекает коррозия сплавов, состоящих из кристаллитов разных металлов. В технических металлах роль катода могут выполнять также различные электропроводные примеси (например, зерна цементита Fe_3C в углеродистых сталях и т.д.). По данной схеме протекают процессы в случае коррозии в растворах электролитов, атмосферной коррозии, подземной коррозии (см. ниже), которые могут приводить как к равномерному, так и избирательному разрушению поверхности металла.

Во втором случае роль катода выполняет продукт коррозии (например, рыхлый, влажный и электропроводный слой $Fe(OH)_2$ на поверхности железа), имеющий более положительный электродный потенциал, чем сам металл.

В третьем случае причиной электрохимической коррозии является образование концентрационных гальванических элементов в результате разной концентрации окислителя на поверхности металла. Подобный механизм объясняет природу точечной коррозии металлов или ***питтинга.*** Наиболее благоприятные условия для его протекания возникают в случае аэрационной коррозии (стр.11), когда электролит смачивает не всю поверхность металла, а находится на ней в виде отдельных капель.

В четвертом случае энергетическая неоднородность на поверхности металла, приводящая к образованию гальванических элементов, возникает при неравномерном распределении механических напряжений, например, при статическом изгибе (см. ниже). Связано это с тем, что величина электродного потенциала на границе металл-электролит зависит при прочих равных условиях также от того, в каком состоянии находится металл, например, сжатом или растянутом. Этот механизм приводит к возникновению транскристаллитной коррозии металлов.

КОРРОЗИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Скорость окисления металлов в растворах электролитов, в частности в водных растворах неорганических кислот, зависит от природы кислоты и металла, концентрации раствора, температуры и примесей, содержащихся в кислоте и металле. Так, в растворах кислот-окислителей (серной и азотной кислот) скорость

растворения углеродистых сталей, в том числе и низколегированных, с увеличением концентрации электролита усиливается, достигая максимума, а затем резко снижается. Растворение практически прекращается в 13н растворе азотной и 17н растворе серной кислот. Сталь, как говорят, пассивируется, что объясняется образованием на её поверхности нерастворимой оксидной пленки.

В соляной кислоте этот процесс идет по - иному. С ростом концентрации кислоты растворение металла непрерывно возрастает. В качестве примера рассмотрим схему коррозии на стыке двух металлов - железа и меди в кислой среде (рис.5). Стандартные электродные потенциалы железа и меди соответственно равны: $\varphi^0_{Fe/Fe2+} = -0{,}44В$, $\varphi^0_{Cu/Cu2+} = +0{,}34В$. Железо в этой паре металлов является более активным (анодом) и поляризуется отрицательно по отношению к меди (катоду). При этом электроны с железной пластинки переходят на медь. Железо, окисляясь до ионов Fe^{2+}, растворяется по схеме: $Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$.

Образующиеся при диссоциации HCl хлорид–ионы играют роль активаторов коррозии многих металлов. Они характеризуются высокой адсорбируемостью на железе и повышают его растворимость в виде хлорида железа. Ионы же водорода на меди (катоде) принимают электроны, разряжаются до свободного водорода по схеме:

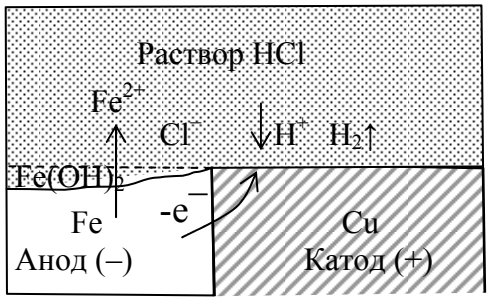


Рис.5. Схема коррозии железа при контакте с медью в растворе HCl.

$$К[Cu]: 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2.$$

Это вызывает дальнейшее растворение железа вплоть до полного его разрушения. Хлорид железа, гидролизуясь, дает малорастворимый гидроксид железа $Fe(OH)_2$, который в свою очередь под влиянием атмосферного кислорода окисляется до $Fe(OH)_3$ по реакции:

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

При дальнейшем преобразовании $Fe(OH)_3$ образуется бурая ржавчина:

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O.$$

Общее уравнение протекающей в данном процессе реакции:

$$Fe^0 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2,$$

тождественно простому растворению железа в кислоте. Однако в процессе коррозии окисление железа и восстановление водорода пространственно разделены и протекают на разных поверхностях, но сопряженных в общей цепи процесса.

Атмосферная коррозия - это разрушение металлов и сплавов, протекающее на их поверхности, покрытой тонким слоем влаги. Рассмотрим коррозию

технического железа, находящегося во влажной атмосфере. В технических металлах (рис.6) включениями, играющими роль катода, могут быть: графит $C_{графит}$, цементит Fe_3C и др. примеси. Процесс ржавления сплавов или загрязненного металла также определяется работой микрогальванических пар, возникающих на границе раздела: металл - электролит. Поскольку в атмосферных условиях концентрация ионов водорода в пленке электролита очень мала, то на катоде (цементите) наиболее вероятен процесс восстановления растворенного кислорода.
Схема процесса следующая:

на катоде (+)К: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.

на аноде (−)А: $Fe^0_{(металл)} - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(раствор)}$

- ионы железа, переходящие в раствор, соединяются с гидроксид-ионами:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2.$$

На воздухе гидроксид железа (+2) быстро окисляется до гидроксида железа (+3):

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

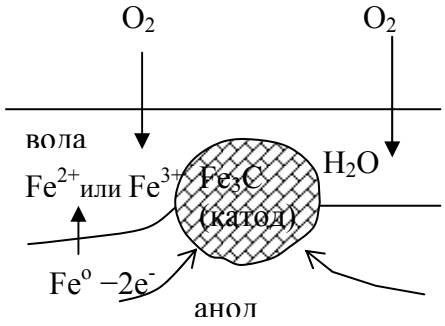


Рис.6.

Первоначально оранжево-желтая ржавчина структуру геля, но постепенно теряет воду и переходит в кристаллическое состояние состава бурой ржавчины- FeOOH.

Следует иметь в виду, что при наличии в водной среде достаточного количества растворённого атмосферного кислорода окисление железа может происходить и по схеме: $Fe^0 - 3e^- \rightarrow Fe^{3+}$

На скорость процесса атмосферной коррозии влияет характер атмосферы, продолжительность воздействия, состав металла и состояние его поверхности.

Аэрационная коррозия обуславливается неравномерным доступом кислорода к поверхности металла. Это явление получило название принципа неравномерной аэрации, а коррозия при таких условиях - аэрационной коррозии. Рассмотрим механизм коррозии стали под каплей воды (рис.7).

В этом случае кислород быстрее проникает к поверхности стали по краям капли (зона I), чем в центре (зона II). Разность концентраций растворённого молекулярного кислорода в центре капли и на её краях обуславливает разность Электродных потенциалов на этих участках поверхности стали, в результате чего образуется микрогальванический концентрационный элемент.

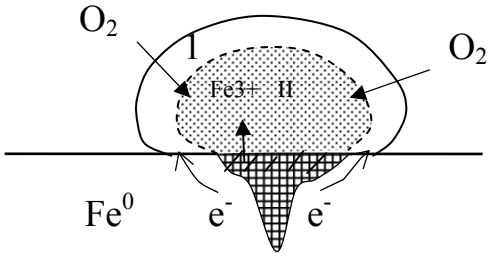


Рис.7.

Причем края капли становятся катодом, а центр - анодом. При этом имеют место следующие процессы:

на катоде (−)К: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$,

на аноде (+)А: $Fe^0 - 3e^- \rightarrow Fe^{3+}$,

$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$,

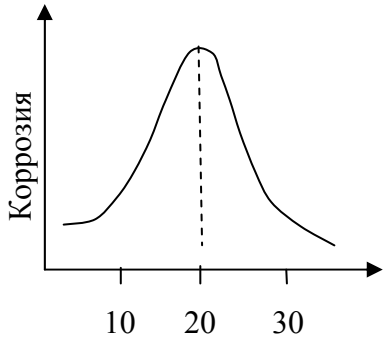
или $Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$,

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$,

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$.

Данный механизм является одной из причин точечной коррозии металла или питтинга, в результате которой поверхность металлической конструкции или изделия изъязвляется и покрывается мелкими, но нередко достаточно глубокими отверстиями.

Подземная коррозия. Её иногда называют почвенной или грунтовой коррозией. Она приводит к разрушению подземных трубопроводов, свай, опор и других строительных сооружений. Наличие в почвах и грунтах влаги определяет электрохимический характер подземной коррозии. Агрессивные свойства любого грунта (почвы) определяются их пористостью, влажностью, аэрацией, pH среды, электропроводностью, наличием растворенных солей. Влажность грунта определяет скорость подземной коррозии. Наиболее интенсивно протекает коррозия при его влажности около 20% (рис. 8). При содержании влаги более 20% коррозия замедляется. Это объясняется тем, что повышение влажности грунта препятствует проникновению атмосферного кислорода и возникновению коррозионных элементов. На скорость подземной коррозии влияет pH почвенного раствора. Особенно велика коррозия в торфяных и заболоченных грунтах, в которых pH=3.



Содержание влаги в почве, %
Рис.8.

Коррозия под действием блуждающих токов. Блуждающими токами, называются токи, ответвляющиеся от своего пути. Их источником служат рельсовые пути трамвайных и железных дорог, сварочные агрегаты, электролизеры и пр. Схема коррозии под действием блуждающих токов представлена на рис.9.

При движении электропоезда по рельсам поток электронов от источника тока поступает в воздушный провод и возвращается обратно по рельсам. Часть тока ответвляется и переходит в почву. Особенно мощным потоком электроны посту-

пают в почву на стыке рельсов, так как возникает резкий скачок сопротивления. Ответвляющиеся электроны на участке рельса (зона $К_1$) связываются молекулами кислорода, находящимся в почвенном растворе. Одновременно с поверхности железной трубы (зона $А_1$) переходят во влажную почву катионы железа.

Таким образом, участок рельса в зоне $К_1$ является катодом, на котором протекают процессы восстановления:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-,$$

$$\text{в кислых почвах: } 2H^+ + 2e \rightarrow H_2^0.$$

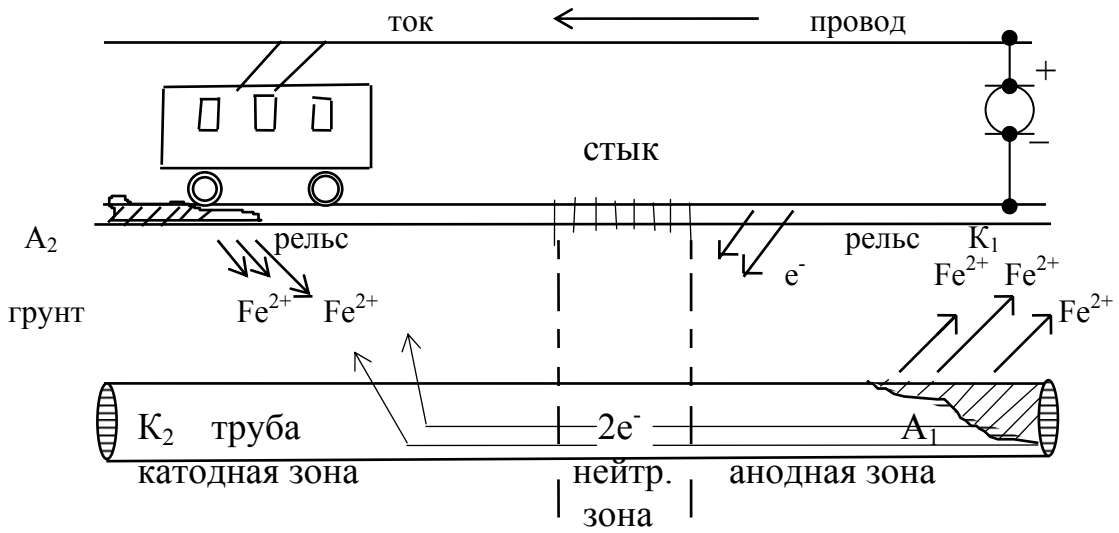


Рис.9. Схема коррозии под действием блуждающих токов

На участке трубы в зоне $А_1$ идет процесс окисления (коррозии):

$$Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+};$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2;$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

Процессы коррозии трубы в зоне $А_1$ связаны с переходом электронов в зону $К_2$ той же трубы, возникает коррозионный ток. Выход электронов во влажную почву делает этот участок трубы катодом, на котором протекают процессы восстановления молекул кислорода или ионов водорода. Участок рельса в зоне $К_2$ становится анодом, окисляется (корродирует), отдавая электроны в главный поток электронов, посылаемых генератором постоянного тока. Таким образом, блуждающий ток образует своеобразную петлю, в результате которой разрушается рельс и труба.

Коррозия под напряжением. Статические напряжения могут понижать термодинамическую устойчивость металла, разрушать защитные пленки. При не-

равномерном распределении механических напряжений сжатые области кристаллической решетки металлов вследствие перераспределения электронов, заряжаются положительно, а растянутые - отрицательно. При одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений происходит растрескивание металла (или ножевая коррозия) - один из наиболее опасных видов коррозионного разрушения.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозию металлов, протекающую под воздействием биологических факторов, могут вызывать как сами микро- и макроорганизмы, так и продукты их жизнедеятельности. В первом случае это первичный процесс, а во втором случае биокоррозию следует рассматривать как вторичный процесс. Конечными и промежуточными продуктами биохимических реакций могут быть органические кислоты, аммиак, сероводород и др., многие из них агрессивны по отношению к различным металлам.

В атмосферных условиях биологическая коррозия металла начинается там, где на поверхности изделия имеются участки, на которых могут поселяться споры плесневых грибов и бактерий. Обычно это места контактов металла с неметаллом, способным быть пищей для плесневых грибков и бактерий (лаки, краски, пластмассы, резина, нефтепродукты и т.д.). За счет влаги на поверхности металлов и выделения грибами органических кислот коррозия металлических изделий усиливается.

К разрушителям металлов относятся также водородные бактерии, железобактерии, нитрифицирующие бактерии, серобактерии, метанообразующие бактерии и др.

Так, например, в подземных условиях чаще всего причиной биокоррозии являются водородные и сульфатредуцирующие бактерии. Первые в процессе своей жизнедеятельности используют водород, выделяющийся при водородной деполяризации катода, чем способствуют удалению с поверхности металла налипающих пузырьков водорода. Эта плёнка играет роль барьера между металлом и агрессивной средой, защищая металл от её воздействия. Сульфатредуцирующие бактерии используют водород для восстановления сульфатов, почти всегда имеющихся рядом с металлом ($CaSO_4*2H_2O$) и других солей серной кислоты:

$$SO_4^{2-} + 8H^o \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$$

Ион S^{2-} может образовывать сероводород, являющийся сильнейшим агрессором для черных металлов. Образующийся сероводород окисляется затем до свободной серы:

$$2H_2S+O_2 \rightarrow 2H_2O+S;$$

а последняя до серной кислоты:

$$S + O_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4,$$

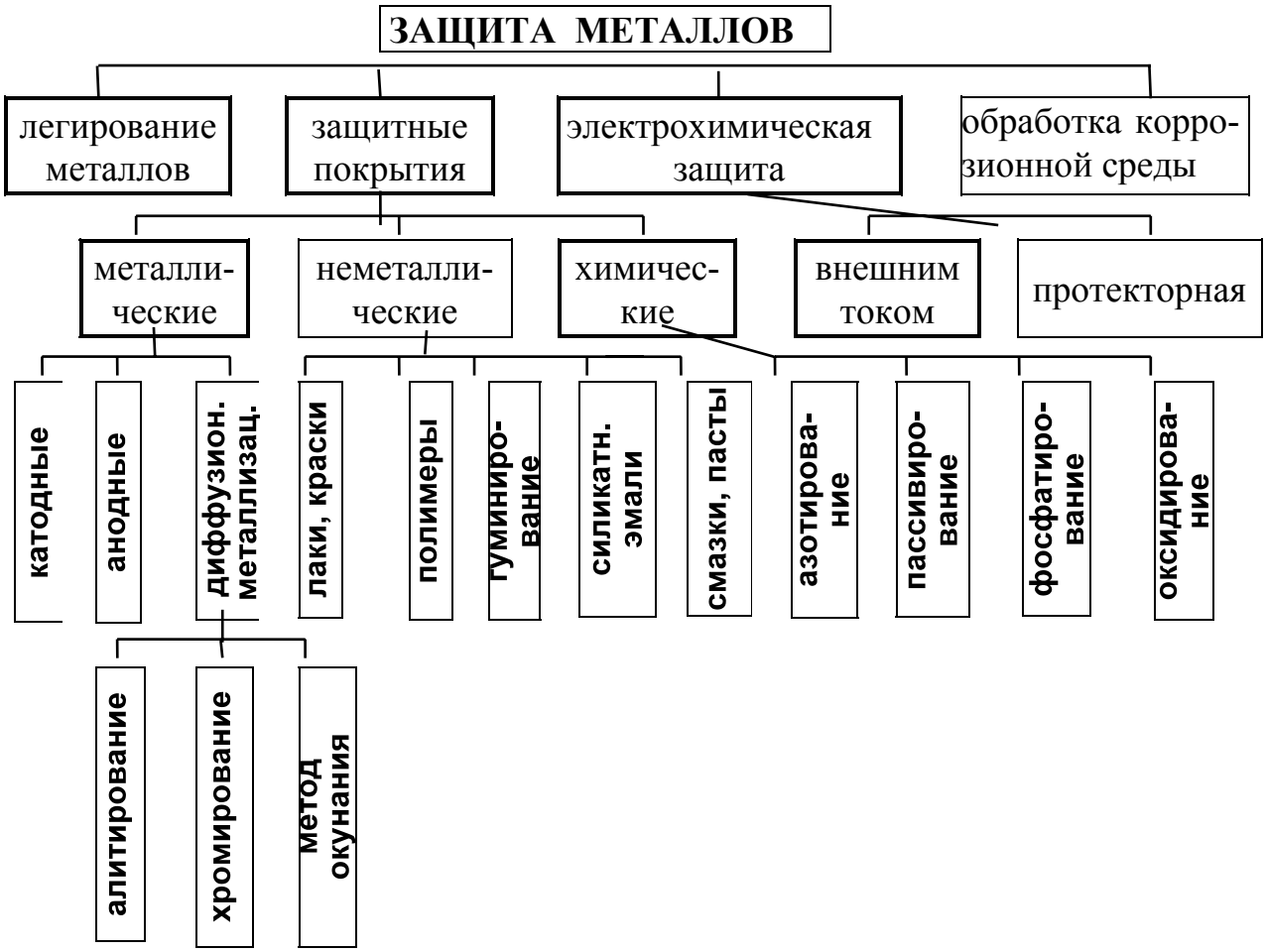
которая является окислителем многих металлов.

В условиях контакта с морской водой наиболее агрессивны морские обрастатели и бактерии.

Для защиты от биологической коррозии используют контактные и летучие фунгициды.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Для борьбы с коррозией применяют самые разнообразные способы. Все существующие методы защиты металлов от коррозии сводятся к созданию условий, уменьшающих или полностью исключающих возможность протекания коррозионных процессов (см. схему).



Легирование металлов - один из способов повышения коррозионной стойкости металлов и сплавов путем введения в их состав компонентов, образующих на поверхности металлов плотные защитные пленки оксидов. К таким компонентам относятся: хром, никель, кремний, молибден, вольфрам, магний и др. Легирующие добавки повышают коррозионную стойкость металлов, работающих в агрессивных средах при высоких температурах.

Защитные покрытия создаются на поверхности изделий и сооружений для защиты от коррозии, окисления, насыщения газами и других вредных воздействий. Их подразделяют на ***металлические и неметаллические.***

Металлические покрытия. Для покрытия применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, цинк, никель, алюминий, олово и другие. Металлические защитные покрытия обладают протекторным действием. Их нанесение осуществляют различными способами: гальваническим (гальванические покрытия), распылением расплавленного металла или окунанием в расплавленный металл и др. По механизму защитного действия металлические покрытия делятся на ***катодные и анодные***.

Катодное покрытие - это покрытие более активного металла менее активным. Примером катодного покрытия может служить железо, покрытое оловом (луженое железо). Тип покрытия легко определяется при нарушении его целостности. В этом случае и при наличии тонкой плёнки влаги образуется гальваническая пара, в которой анодом является более активный металл - железное изделие, а катодом - менее активный металл (олово - покрытие) (рис.10). Более активный металл - железо - будет окисляться, корродировать, а на менее активном металле - олове - будут протекать восстановительные процессы.

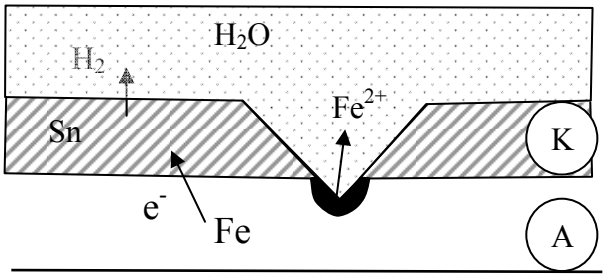


Рис.10.

Катодный участок ($\varphi^0_{Sn2+/Sn}$= - 0,14В)

$$2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2^0 \text{ (pH< 7); или}$$

$$H_2O + O_2 + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^- \text{ (pH = 7)}$$

Анодный участок ($\varphi^0_{Fe2+/Fe}$= - 0,44В).

$$Fe^0 - 2\,e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

Принцип защиты основан на том, что менее активный металл более стоек к коррозии, и пока он сохраняет целостность, основной металл защищён от коррозионноактивной среды. В местах нарушения покрытия, как видно из рис.10, защищаемый металл будет подвергаться коррозии.

Анодное покрытие - это покрытие менее активного металла более активным, например, железо - цинком (оцинкованное железо) (рис. 11).

При нарушении целостности покрытия в образовавшемся гальваническом элементе металл покрытия (цинк) становится анодом и разрушается:

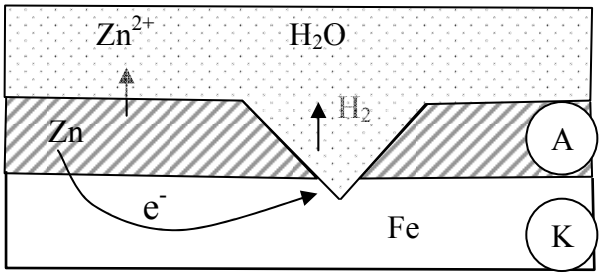


Рис.11.

$$(-)A:\ Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+};$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2.$$

На обнажённом участке железа - катоде - будут идти процессы восстановления:

$$(+)K:\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0 \text{ (при pH< 7)}$$

или

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \text{ (при pH = 7)}.$$

Таким образом, анодное покрытие будет защищать основной металл и при нарушении его целостности.

Диффузионная металлизация - это процесс насыщения стали алюминием, хромом и др. с целью упрочнения или придания особых физико-химических свойств поверхностному слою изделия.

Наиболее распространенными способами металлизации являются алитирование, хромирование, плакирование и метод окунания.

Алитирование - насыщение алюминием поверхности стальных и других металлических изделий. Для алитирования применяют порошкообразные алитирующие смеси: порошок алюминия или смесь состава: 45% ферроалюминия, 2% хлорида алюминия, 53% оксида алюминия. Изделия засыпают алитирующей смесью, герметично закрывают, выдерживают в печи при 900 - 1000^0С в течение 8 - 16 часов, в результате их поверхность насыщается алюминием, образуя слой толщиной 0,4 - 0,5 мм.

Хромирование - это процесс насыщения поверхности металла хромом. Он аналогичен процессу алитирования, но осуществляется при более высоких температурах (1000 - 1050^0 С).

Плакирование - это нанесение поверхностного слоя в процессе совместного проката листов защищаемого и защищающего металла, например, покрытие стали алюминием.

Метод окунания - или горячий метод состоит в том, что изделие погружают в расплав металла, температура плавления которого должна быть ниже температуры плавления самого изделия. Так покрывают стальные листы оловом, цинком, свинцом.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Лакокрасочные покрытия - это покрытия поверхности изделий лаками, красками, эмалями, олифами, шпаклевками и др. Многие из них термо- и химически стойкие, обладают электроизоляционными свойствами. Эти покрытия находят наибольшее применение из неметаллических покрытий.

Покрытия полимерами - применяют для защиты от воздействия внешней среды. Они обладают высокими электроизоляционными и механическими свойствами.

Гуммирование - покрытие резиной и эбонитом химических аппаратов, трубопроводов, цистерн, ёмкостей для перевозки и хранения химических веществ.

Покрытия силикатными эмалями - это стеклообразные вещества, обладающие кислотоупорными и жаростойкими свойствами.

Покрытия смазками и пастами. Антикоррозионные смазки готовят на основе минеральных масел (машинного, вазелинового и др.) и воскообразных веществ (парафина, жирных кислот и др.). Защитные пасты готовят из суспензий минерального воска или парафина и каучука в уайт-спирте. Их наносят на поверхность изделия чаще всего распылением.

ХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

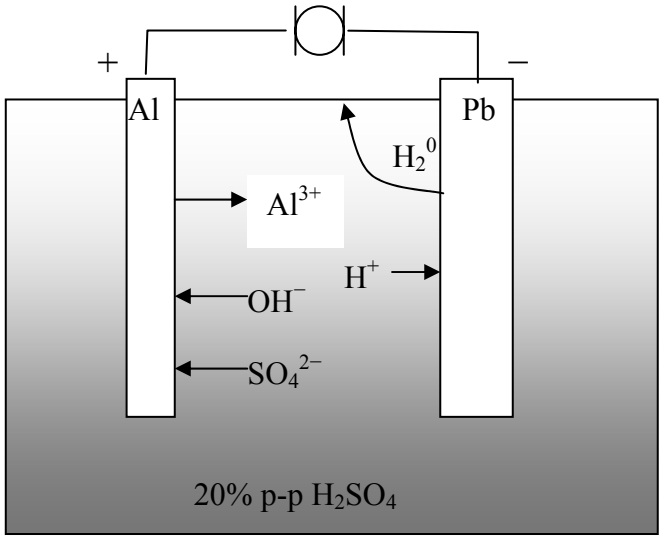


Рис.12.

Оксидирование - процесс создания на поверхности металла плотной оксидной пленки. Оксидированию обычно подвергают изделия из железа, стали, алюминия и его сплавов. Стальные изделия оксидируют химическим и термическим способами. Наиболее широко применяют химический способ. Химическое оксидирование проводят в растворах щелочей с добавлением нитратов и нитритов щелочных металлов.

Для защиты от коррозии изделий из алюминиевых и магниевых сплавов используют химическое и электрохимическое оксидирование.

Сущность электрохимического оксидирования (рис.12) заключается в том, что изделие из алюминия и его сплавов в качестве анода помещают в 20%-ный раствор серной кислоты и подвергают действию анодного электрического тока.

Алюминиевая пластинка, являясь анодом, окисляется:

$$Al^0 - 3e^- \rightarrow Al^{3+}.$$

Анионы OH^- и SO_4^{2-} подходят к аноду и соединяются с ионами алюминия:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3;$$

$$2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} \rightarrow Al_2(SO_4)_3.$$

Сульфат алюминия подвергается гидролизу сначала до основных солей, а затем до гидроксида алюминия:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4.$$

За счет увеличения электрического сопротивления в поверхностном слое происходит разогревание и дегидратация $Al(OH)_3$:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O.$$

Оксидированный (анодированный) алюминий приобретает серебристый цвет и обладает высокой коррозионной устойчивостью.

Фосфатирование - создание на поверхности металла защитной пленки, состоящей из нерастворимых в воде фосфатов железа и марганца. Фосфатные покрытия пористые, хрупкие, имеют хорошее сцепление с поверхностью металла. Их чаще всего используют в качестве подложки под краску, так как фосфатированный слой способствует повышению сцепления лакокрасочных покрытий с металлом. Коррозионную устойчивость фосфатной пленки можно значительно повысить, если пропитать её маслом и лаком. Для фосфатирования применяют 3%-ный раствор солей фосфорной кислоты марганца и железа, получивших название солей “Мажеф”. При погружении в такой раствор чугунных или железных изделий происходит окисление металла и выпадение на его поверхности нерастворимых фосфатов:

$$Fe^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow FeHPO_4\downarrow;$$

$$Mn^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow MnHPO_4\downarrow;$$

$$Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4\downarrow.$$

В результате кристаллизации образующихся солей фосфатная плёнка состоит в основном из $MnHPO_4*3H_2O$ и $FeHPO_4*3H_2O$.

Разработан метод непосредственного превращения ржавчины в фосфатный слой. Он состоит в том, что на предварительно обезжиренную поверхность ржав-

чины наносят раствор фосфорной кислоты и оксида цинка, и ржавчина, в зависимости от температуры воздуха, через определённое время превращается в нерастворимый фосфат:

$$FeO + H_3PO_4 \rightarrow FeHPO_4\downarrow + H_2O.$$

Способ фосфатирования довольно прост и поэтому широко используется во многих отраслях промышленности.

Азотирование - оно основано на образовании в поверхностном слое соединений азота и металла - нитридов металла, повышающих коррозионную устойчивость металлических изделий, твёрдость и износостойкость. Обычно изделие помещают в атмосферу аммиака, который при высоких температурах разлагается на водород и азот: $NH_3 \rightarrow N_2 + H_2$. Далее происходит образование на поверхности изделия нитридов, придающих изделию стойкость к агрессивным средам:

$$nN_2 + mMe \rightarrow Me_mN_n.$$

Пассивация металлов - это переход металла или сплава в пассивное состояние в результате образования на его поверхности беспористых нерастворимых плёнок (оксидов, гидроксидов и др.). Такие плёнки свободно пропускают электроны, но не пропускают ионы металла в раствор, т.е. резко тормозят процессы окисления и скорость коррозии существенно уменьшается. Пассивные плёнки могут образоваться при обработке металлов сильными окислителями: конц. HNO_3 и H_2SO_4 и другими окислителями - $K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$.

Например, железо очень бурно реагирует с разбавленной азотной кислотой:

$$Fe + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + NO + H_2O,$$

но практически не реагирует с концентрированной. Это объясняется тем, что на поверхности металла образуется тонкая, плотная (в противоположность обычной ржавчине) пленка оксида, защищающая металл от дальнейшего разъедания:

$$Fe + HNO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + NO_2 + H_2O.$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой конструкции присоединяется более активный металл (протектор). На рис.13 представлена схема протекторной защиты трубопровода, находящегося во влажном грунте. К трубопроводу присоединен цинк, образуется гальванический элемент, в котором

протектор-цинк, как более активный металл, будет посылать свои ионы во влажную почву, а по проводнику будут двигаться электроны к защищаемому объекту, т.е. протектор является анодом, а трубопровод - катодом.

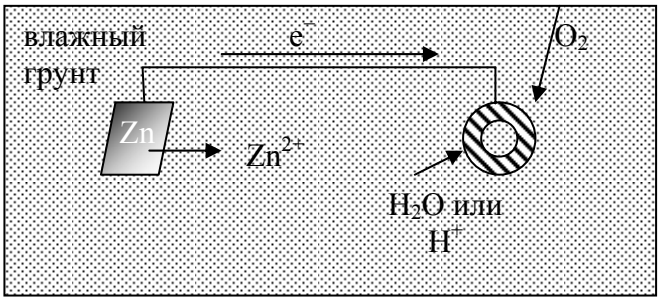


Рис.13.

Анодный процесс (Zn)

$$Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

Катодный процесс (Fe)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \ (pH < 7)$$

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow (pH > 7)$$

В качестве протектора для защиты стальных конструкций применяют чистый цинк или сплавы алюминия с цинком, а также сплавы на основе магния.

Защита внешним током или катодная защита - защита металла от коррозии с помощью постоянного тока от внешнего источника. Защищаемый объект (трубопровод) присоединяется к отрицательному полюсу источника тока, т.е. в качестве катода, а к положительному, аноду - железный лом (или старый рельс), который разрушается, сохраняя тем самым трубопровод (рис.14).

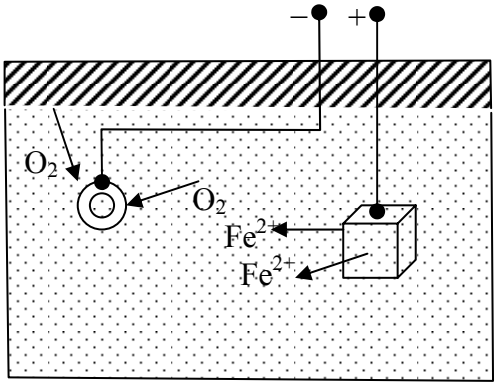


Рис.14.

Анод (старый рельс)

$$Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2.$$

Катод (трубопровод):

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-.$$

Катодную защиту применяют для защиты от коррозии подземных металлических сооружений: нефте-, газо-, водопроводов и др.

ОБРАБОТКА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

Скорость коррозии можно снизить также изменением свойств коррозионной среды. Это достигается соответствующей обработкой или введением в коррозионную среду специальных веществ, так называемых замедлителей (ингибиторов)

коррозии. Агрессивность среды можно уменьшить удалением растворенного в воде кислорода или её подщелачиванием.

Механизм действия ингибиторов коррозии в большинстве случаев носит электрохимический характер, т.е. одни ингибиторы замедляют анодный, а другие катодный процесс или одновременно обе стадии процесса.

К ***катодным*** замедлителям относятся вещества, способные тормозить отдельные стадии катодного процесса (соли магния, цинка, никеля и др.). В процессах, идущих с кислородной деполяризацией, скорость коррозии уменьшается при снижении концентрации кислорода в растворе. Это достигается введением поглотителей кислорода, в частности, Na_2SO_3. Можно уменьшить коррозию, применяя катодные замедлители, сокращающие площадь поверхности катодных участков. Для этого вводят в раствор вещества, образующие в щелочной среде нерастворимые соединения - гидроксиды, которые изолируют катодные участки от соприкосновения с раствором, например, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ и др. Если катодный процесс протекает с водородной деполяризацией, то можно уменьшить его скорость путем введения в агрессивную среду веществ, повышающих перенапряжение водорода на катоде (As_2O_3, $Bi_2(SO_4)_3$ и др).

К ***анодным*** замедлителям относятся вещества, обладающие окислительными свойствами (хроматы, бихроматы, нитриты, фосфаты, карбонаты, силикаты и др.), которые образуют на анодной поверхности металла или сплава пассивные, чаще всего оксидные пленки, определяющие скорость его растворения.

Анодные и катодные замедлители снижают коррозию в основном в нейтральных и щелочных средах и слабо действуют в кислых средах.

К органическим замедлителям коррозии относятся органические коллоиды, поверхностно-активные вещества и др. соединения. Защитное действие их состоит в том, что они адсорбируются только на катодных участках, тормозя разряд ионов водорода, а, следовательно, и разрушение металла.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое коррозия металлов?

2. Что общего между процессами, протекающими при электрохимической коррозии, и процессами в гальваническом элементе?

3. Какие окислители чаще всего являются причиной электрохимической коррозии? Напишите уравнения для процессов водородной и кислородной деполяризации.

4. Опишите процесс коррозии оцинкованного железа во влажной атмосфере, целостность покрытия нарушена.

5. Опишите процесс коррозии никелированного железа в нейтральной среде при свободном доступе кислорода (целостность покрытия нарушена).

6. Покажите, будет ли протекать процесс коррозии меди в кислой среде и в нейтральной водной среде при свободном доступе воздуха.

7. Что произойдет, если железо заменить серебром? Будет ли серебро устойчиво к атмосферной коррозии в кислой, нейтральной и щелочной средах?

8. Опишите коррозию цинка в разбавленной серной кислоте, если поверхность цинка покрыта никелем. Контакт с каким металлом - медью или никелем - более опасен для цинка?

9. Предложите методы защиты железа от коррозии в нейтральной среде при свободном доступе воздуха.

10.Какой (какие) из ниже приведенных металлов можно использовать в качестве катодного защитного покрытия для железа: а) никель, б) кадмий, в) серебро, г) цинк?

11. Подберите протектор для оцинкованного железа и опишите процесс коррозии в кислой среде в присутствии протектора.

12. Подберите протектор для луженого железа и опишите процесс коррозии в кислой среде в присутствии протектора.

13. Предложите метод защиты алюминия от коррозии в щелочной среде.

14. Опишите процессы, протекающие при коррозии латуни (сплав меди с цинком); а) в кислой среде; б) в нейтральной среде при свободном доступе воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. *Контактная коррозия в кислой среде.*

Влияние на скорость коррозии контакта с менее активным металлом.

Налить в пробирку 4 - 5 мл 2н раствора серной кислоты и опустить кусочек цинка. Наблюдать выделение водорода. Опустить в эту же пробирку зачищенную медную проволоку, не касаясь ею цинка. Наблюдается ли выделение водорода на меди? Прикоснуться проволокой к поверхности цинка. На каком металле выделяется водород? Объяснить наблюдаемое явление. Составить электронные уравнения процесса и схему гальванопары.

II. *Контактная коррозия металлов в нейтральной среде.*

а) В фарфоровую чашку налить 3%-ный раствор хлорида натрия и добавить к нему 5 - 6 капель раствора фенолфталеина. В раствор поместить зачищенную наждачной бумагой медную проволоку и цинк. Через 5 - 7 мин раствор окрашивается в розовый цвет. У какого металла появляется окраска. Опишите механизм коррозии при контакте цинка с медью в нейтральной водной среде при свободном доступе воздуха.

б) Опыт провести аналогично опыту 2а, но в раствор опустить зачищенный железный гвоздь и цинк.

в) Опыт повторить аналогично опыту 2а, но в раствор погрузить зачищенную наждачной бумагой медную проволоку, обвитую железной (стальной) проволокой. Через 5 - 7 мин появляется розовое окрашивание раствора. У какого металла появляется окраска? Затем добавить в раствор 3-4 капли раствора красной кровяной соли и наблюдать появление синей окраски. У какого металла появляется синяя окраска? Объяснить изменение окраски раствора и описать механизм коррозии в нейтральной водной среде при контакте железа с медью и свободном доступе воздуха.

Предварительно проделать качественную реакцию на Fe^{2+}- ион. Для этого налить в пробирку 2 3 мл раствора $FeSO_4$ и добавить несколько капель раствора красной кровяной соли. Что наблюдается? Написать молекулярное и ионное уравнение реакций.

III. *Аэрационная коррозия стали*.

Стальную пластинку зачистить наждачной бумагой, промыть водой и просушить фильтровальной бумагой. На чистую поверхность металла пипеткой нанести одну - две капли предварительно приготовленного раствора, состоящего из нескольких капель 3%-го раствора хлорида натрия, к которому добавлены капля красной кровяной соли и капля фенолфталеина. Пронаблюдать, в какой части капли появится синее и в какой - розовое окрашивание. Написать уравнения процессов, протекающих при коррозии стали в нейтральной среде при свободном доступе воздуха. Обосновать разделение анодных и катодных участков на поверхности стали под каплей. Объяснить изменение окраски раствора.

IV. *Влияние образования микрогальванических элементов а скорость коррозии металлов.*

В две пробирки налить по 2 - 3 мл раствора уксусной кислоты CH_3COOH и опустить в каждую по одному кусочку гранулированного цинка; в одну из пробирок прибавить две капли раствора сульфата меди. Пронаблюдать в какой из пробирок скорость выделения водорода больше. Записать образование гальванического элемента и написать процессы, протекающие на катоде и аноде. Кусочки цинка сложить в фарфоровую чашку.

V. *Защитное действие анодных ингибиторов на процесс коррозии*

Налить в две пробирки по 2 - 3 мл 1н раствора соляной кислоты. В одну пробирку опустить гранулу цинка, а в другую - зачищенный железный гвоздь. Наблюдать выделение газа. На каком металле наблюдается более интенсивное выделение газа? Почему? Добавить в пробирки по 1 - 2 мл раствора дихромата калия. Отметить, что произошло: усиление, ослабление или прекращение выделения газа. Написать окислительно-восстановительные реакции и объяснить действие анодного замедлителя.

VI. *Защитное действие органических ингибиторов на процесс коррозии.*

В три пробирки налить по 2 - 3 мл 1н раствора соляной кислоты. В одну пробирку опустить кусочек цинка, в другую - кусочек алюминия, в третью - железный гвоздь. Если в какой-либо пробирке реакция идет медленно, то ее следует подогреть. Добившись интенсивного выделения водорода во всех пробирках, насыпьте (налейте) немного уротропина во все пробирки. Что наблюдается? Во всех ли случаях уротропин является эффективным ингибитором?

VII. *Катодная защита металла.*

В два небольших стеклянных стакана налейте (1/2 объема) 0,5н раствор хлорида натрия и добавьте по 3 - 5 капель $K_3[Fe(CN)_6]$. В один стакан поместите зачищенный и промытый железный стержень; в другой - такой же железный стержень, закрепленный в панельке вместе с угольным стержнем. Железный электрод соедините с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а угольный - с положительным. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих в первом и втором случаях.

VIII. *Протекторная защита металла.*

а) *Протекторная защита свинца.* В две пробирки налейте (1/2 объема) 0,4М раствора уксусной кислоты и добавьте в каждую несколько капель раствора иодида калия. В одну пробирку поместите полоску свинца, в другую - такую же полоску свинца, но в контакте с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится желтое окрашивание.

Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения анодного и катодного процессов и приведите схемы коррозионных элементов.

б) *Протекторная защита стали.* В две пробирки налейте (1/2 объема) 0,1М раствор серной кислоты и по 2 - 4 капли $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите стальную полоску, в другую - такую же полоску стали, но в контакте с цинком.

Запишите ваши наблюдения и объясните их, написав уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы коррозионных элементов в обоих случаях.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Электрохимические свойства металлов. Коррозия: - Методические указания. М.: МГУ. 1970.

2. Коррозия металлов. Электролиз: Методические указания. М.: МАДИ, 1975.

3. Лабораторные работы по общей химии: Методические указания. Киев: КИСИ, 1978.

4. Коррозия и защита металлов: Методические указания. Казань; КИСИ, 1982.

5. Коррозия металлов и методы борьбы с ней: Методические указания: Ростов-на-Дону; РИСМ, 1984.

6. Лабораторные работы по общей химии: Методические указания. Челябинск; 1984.

7.Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии: Учеб. пособие для техн. направ. и спец. вузов /Под ред. Н.В.Коровина.
-2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш. шк., 1998.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электродная система	φ^0, в	Электродная система	φ^0, в
Li^+/ Li	**- 3,05**	**Ni^{2+}/Ni**	**- 0,25**
K^+/ K	**- 2,92**	**Sn^{2+}/ Sn**	**- 0,14**
Cs^+/ Cs	**- 2,92**	**Pb^{2+}/ Pb**	**- 0,13**
Ba^{2+} / Ba	**- 2,91**	**Fe^{3+}/ Fe**	**- 0,04**
Ca^{2+}/ Ca	**- 2,87**	**$2H^+$/ H_2**	**0,00**
Na^+/Na	**- 2,71**	**Sn^{4+}/Sn**	**+ 0,01**
Mg^{2+}/Mg	**- 2,36**	**Bi^{3+}/Bi**	**+ 0,22**
Be^{2+}/Be	**- 1,85**	**Cu^{2+}/Cu**	**+ 0,34**
Al^{3+}/Al	**- 1,66**	**Cu^+/ Cu**	**+ 0,52**
Ti^{2+}/Ti	**- 1,63**	**Hg_2^{2+}/ Hg**	**+ 0,79**
Mn^{2+}/Mn	**- 1,18**	**Ag^+/Ag**	**+ 0,80**
Zn^{2+}/Zn	**- 0,76**	**Hg^{2+}/ Hg**	**+ 0,85**
Cr^{3+}/Cr	**- 0,74**	**Pd^{2+}/Pd**	**+ 0,99**
Fe^{2+}/Fe	**- 0,44**	**Pt^{2+}/Pt**	**+ 1,19**

Cd^{2+}/Cd	**- 0,40**	**Au^{3+}/ Au**	**+ 1,50**
Co^{2+}/Co	**-0,28**	**Au^{+}/ Au**	**+ 1,69**