

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Донбаська державна машинобудівна академія

О. Є. Поляков, А. П. Авдєєнко, Ю. П. Холмовой

КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ МЕТАЛІВ

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник
для студентів вищих учбових закладів
металургійних спеціальностей

Краматорськ 2008

УДК 620.197
ББК 6П4.52
П 54

Рецензенти:

Бурмістров Костянтин Сергійщвич, д.х.н, професор, Український державний хіміко-технологічний університет;

Присяник Олександр Васильович, д.х.н, професор, Український державний хіміко-технологічний університет;

Гетьман Євген Іванович, д.х.н, професор, Донецький Національний Університет;

Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України
Лист № 14/18.2–2791 від 27.12.2004

Поляков О. Є., Авдєєнко А. П., Холмовой Ю. П.

П – 54 Корозія металів та захист металів від корозії. Лабораторний практикум – Краматорськ: ДДМА, 2008. 160– с.
ISBN 978-966-379-247-7

Наведено опис сімнадцяти лабораторних робіт з курсу корозії металів та захисту металів від корозії. У кожній роботі подані короткі теоретичні відомості, вказівки до виконання досліду, обробки результатів, оформлення звітів та контрольні питання. Деякі лабораторні роботи мають елементи дослідницького характеру.

УДК 620.197
ББК 24.5

© О. Є. Поляков, А. П. Авдєєнко,
Ю. П. Холмовой, 2008

© ДГМА, 2006.

ISBN 978-966-379-247-7

ЗМІСТ

Вступ	4
1 Швидкість високотемпературного окислення вуглецевої сталі на повітрі	5
2 Кінетика високотемпературної газової корозії вуглецевої сталі на повітрі	10
3 Вплив температури на швидкість газової корозії вуглецевої сталі	16
4 Застосування мідного індикатора і фероксил-індикатора для корозійних випробувань	22
5 Визначення швидкості корозії металів в кислотах по кількості виділеного водню	30
6 Вплив інгібітору на швидкість кислотної корозії сталі	37
7 Контактна корозія цинку в розчині сірчаної кислоти	42
8 Хімічне окисдування сталі	48
9 Залежність швидкості електрохімічної корозії основного металу від природи контактуючого металу	53
10 Вивчення поляризаційної діаграми	64
11 Дослідження водневої деполяризації	73
12 Дослідження кінетики корозії з водневою деполяризацією	80
13 Вимірювання водневого показника рН	86
14 Визначення питомого опору ґрунту методом чотирьох електродів	91
15 Дослідження процесу кисневої деполяризації на катоді	97
16 Визначення електродного потенціалу металів	106
17 Анодне пасивування сталі	111
Додаток 1. Основні поняття й визначення	127
Додаток 2. Основні закони й формули	137
Додаток 3. Потенціометр Р–307	142
Додаток 4. Таблиці та рисунки	144
ЛІТЕРАТУРА	159

ВСТУП

Скрізь, де експлуатуються металеві вироби, є речовини, що реагують з металами. при цьому відбувається руйнування металів оточуючим середовищем.

Корозією зветься самодовільне руйнування металів і металевих виробів внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з оточуючим середовищем. У системі міжнародної стандартизації існує більш широке трактування цього процесу: корозією зветься фізико-хімічна взаємодія між металом та оточуючим середовищем, внаслідок якої змінюються властивості металевого матеріалу і відбувається погіршення функціональних характеристик металу або технічної системи, до складу якої входить метал.

До корозії не відносять бажане руйнування металів внаслідок їх розчинення в кислотах та інших хімічних агентах, механічний знос металів тощо.

Зміна в будь-якій частині корозійної системи, яка викликана корозією, зветься корозійним ефектом. Ефект ушкодження, пов'язаний з втратою механічної міцності металу, визначають поняттям – корозійне руйнування; його глибину за одиницю часу – швидкістю корозійного руйнування.

Здатність металів опиратися корозійної дії оточуючого середовища зветься корозійною стійкістю. Корозійну стійкість відображають якісно і кількісно – швидкістю корозії в даних експлуатаційних умовах або балом (групою) стійкості за прийнятою шкалою.

Оцінювати корозійну стійкість металу в треба обов'язково в конкретних умовах експлуатації, для чого проводять серію експериментів, з допомогою яких кількісно оцінюють як умови оточуючого середовища, так і швидкість корозійного процесу за прямими або непрямими показниками. Ознайомлення майбутніх інженерів з найпоширенішими методами корозійних досліджень є метою проведення лабораторного практикуму з цієї дисципліни. Наведені лабораторні роботи дають уяви про основні механізми корозійних руйнувань, вплив зовнішніх чинників на характер і швидкість корозії, методи дослідження корозійних процесів.

Для полегшення засвоєння основних положень та термінології дисципліни пропонується перелік термінів з їх визначенням.

1 ШВИДКІСТЬ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ НА ПОВІТРІ

Мета роботи

- 1 Визначення масового показника швидкості високотемпературної газової корозії.
- 2 Визначення глибинного показника швидкості високотемпературної газової корозії.
- 3 Визначення жаростійкості металу.

1.1 Короткі теоретичні відомості

Хімічна корозія – це корозія, яка не супроводжується виникненням електричного струму в масі металу. У випадку хімічної корозії окислювально-відновлювальний процес відбувається в одному акті. Типовий приклад – високотемпературна газова корозія.

Газова корозія є найбільш важливим різновидом хімічної корозії. Вона являє собою процес окислення металів при високих температурах (взаємодія з киснем) чи хімічна взаємодія металів з іншими активними газовими середовищами (SO_2 , H_2S , пари води, CO_2).

Термодинамічна можливість протікання корозійного процесу визначається величиною зміни енергії Гіббса системи ΔG внаслідок корозійної реакції.

Більшість металів на повітрі, а також в атмосфері інших активних газів є термодинамічно нестабільними. З цієї причини швидкість газової корозії буде визначатися, у першу чергу, кінетичними можливостями протікання хімічної реакції.

Швидкість корозії взагалі може відобразитися багатьма показниками:

- зменшення (або збільшення) маси на одиницю поверхні за одиницю часу ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$);

- глибина корозійного руйнування за одиницю часу (міліметрів /рік);
- об'єм газоподібного продукту корозії за одиницю часу;
- час появи першого осередку корозійного руйнування;
- кількість осередків корозійного руйнування на одиницю площі за певний час;

Існують також непрямі показники корозії, наприклад:

- величина корозійного струму;
- зміна фізико-хімічних властивостей ;
- електричний опір.

Швидкість високотемпературної газової корозії частіше всього відображають масовим показником ν :

$$\nu = \frac{\Delta m_{Me}}{S \tau}, \quad (1.1)$$

де: ν – масовий показник корозії, грам на метр квадратний за годину ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$);

Δm_{Me} – зменшення маси металу в результаті корозії, грам (г);

S – величина поверхні металу, метр квадратний (м^2);

τ – час корозії, година (год).

Якщо виміряють збільшення маси металевого зразка в результаті взаємодії з киснем повітря, треба модифікувати формулу 1.1, маючи на увазі, що приріст маси зразка Δm_{Me} – це кількість кисню, що прореагувала з металом, а для розрахунку швидкості корозії треба знати масу металу, що прореагувала з киснем повітря. З урахуванням цього, формула 1.1 виглядатиме таким чином:

$$\nu = \frac{A \Delta m}{8 \cdot n S \tau}, \quad (1.2)$$

де A – атомна маса металу, (для заліза $A = 55,85$ г/моль);

8 – еквівалентна маса кисню, грам на еквівалент (г/екв);

n – валентність кородуючого металу.

Для листового металу та металевих оболонок застосовують також глибинний показник корозії P :

$$\Pi = \frac{\delta}{\tau}, \quad (1.3)$$

де: Π – глибинний показник корозії, міліметрів на рік (мм /рік);

δ – товщина металу, що прокородував, міліметр (мм);

τ – час корозії, година (год).

Між ціми двома показниками існує простий взаємозв'язок:

$$\Pi = \frac{8,76\nu}{\rho}, \quad (1.4)$$

де: Π – глибинний показник корозії, міліметрів на рік (міліметрів /рік);

ν – масовий показник корозії, грам на метр квадратний за годину ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$);

ρ – густина металу, який кородує, грам на кубічний сантиметр ($\text{г}/\text{см}^3$).

Властивість металів опиратися корозійному руйнуванню при високих температурах зветься жаростійкістю, а властивість металів зберігати високу механічну міцність при високих температурах зветься жароміцністю. Ці дві властивості металевих матеріалів не завжди співпадають. Є багато прикладів, коли метали жаростійкі не є жароміцними і навпаки.

Різноманітні чинники, які впливають на швидкість корозії, прийнято називати факторами корозії. Їх можна поділяти на внутрішні (які залежать від природи, складу та структури металу) і зовнішні (які залежать від умов, в яких відбувається корозія). Для високотемпературної газової корозії найважливішими чинниками є:

- внутрішні: склад та структура металу, деформація металу, характер обробки поверхні металу;
- зовнішні: температура, склад газового середовища, тиск, швидкість руху газового середовища, режим нагрівання.

1.2 Устаткування і матеріали

- 1 Зразки маловуглецевої сталі.
- 2 Аналітичні ваги.
- 3 Штатив для зразків

- 4 Муфельна піч з термопарою та мілівольтметром.
- 5 Наждаковий папір, фільтрувальний папір.
- 6 Лінійка або штангенциркуль.
- 7 Карбонат натрію Na_2CO_3 (кальцинована сода).

1.3 Проведення досліду

1 За допомогою лінійки чи штангенциркуля визначають розмір зразків. Потім зразки зачищають, знежирюють, протираючи вологою содою, промивають дистильованою водою, висушують і зважують на аналітичних вагах з точністю 0,0002г. **Увага: після знежирювання зразки можна брати пальцями лише за протилежні кути, не торкаючись їх площин.** Початкову масу m_0 заносять до таблиці 1.1.

2 Нагрівають муфельну піч до температури, заданої викладачем (в межах 550...700°C). Температуру визначають термопарою в парі з мілівольтметром і регулюють лабораторним автотрансформатором.

3 Зразки на дровових підвісках вміщують в муфельну піч. Кожну партію зразків витримують заданий час (20 – 30 хвилин).

4 Після відповідної витримки зразки витягають за допомогою щипців, охолоджують на повітрі і зважують. Кінцеву масу зразків заносять до таблиці 1.1. При цьому треба не допустити зняття окалини зі зразків.

5 Результати дослідів заносять у таблицю 1.1

Таблиця 1.1 – Результати високотемпературного окислення сталі

Матеріал _____ .

Розміри зразку _____ × _____ × _____ міліметрів .

Поверхня зразку _____ мм² або _____ м².

Температура _____ °С.

Час окислення _____ хвилин або _____ годин.

Номер зразку	Маса зразку до окислення m_0 , г	Маса зразку після окислення m , г	Збільшення маси зразку Δm , г	Швидкість корозії v , г/м ² ·год
1				
2				
3				
4				
Середня швидкість корозії $v =$				

1.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 1.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Для кожного зразку даної партії розрахувати приріст маси Δm за формулою $\Delta m = m - m_0$. Тут Δm – приріст маси; m – кінцева маса зразку з продуктами корозії, г; m_0 – початкова маса зразку, г.
- 4 Обчислити масовий показник корозії металу за формулою 1.2, припустивши, що головним продуктом корозії в даному випадку є Fe_2O_3 .
- 5 Обчислити глибинний показник корозії за формулою 1.3.
- 6 Оцінити жаростійкість зразка сталі.

1.5 Контрольні питання

- 1 За якою ознакою відрізняють хімічну корозію?
- 2 Якими є особливості хімічної корозії?
- 3 Наведіть приклади хімічної корозії.
- 4 Як можна кількісно оцінити термодинамічну можливість високо-температурної газової корозії?
- 5 Як можна кількісно характеризувати швидкість корозії?
- 6 Що зветься масовим показником корозії, яку розмірність традиційно має ця величина?
- 7 Що зветься глибинним показником корозії, яку розмірність має ця величина, в яких випадках вона використовується?
- 8 За рахунок чого збільшується маса прожареного металу?
- 9 Що зветься жаростійкістю та жароміцністю?
- 10 Що таке фактори корозії, за якою ознакою їх поділяють на внутрішні та зовнішні фактори?
- 11 Найважливіші фактори високотемпературної газової корозії.

12 Навіщо треба знежирювати зразки перед дослідом? Які способи знежирювання металевої поверхні можна запропонувати?

13 Навіщо потрібно знати величину поверхні металевого зразка?

14 Які перестороги треба виконувати протягом тих чи інших етапів дослідів?

2 КІНЕТИКА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ НА ПОВІТРІ

Мета роботи

1 Визначення закону росту оксидної плівки в часі при високотемпературному окисленні маловуглецевої сталі на повітрі.

2 Визначення коефіцієнтів рівняння, що виражає знайдену залежність.

2.1 Короткі теоретичні відомості

Високотемпературна газова корозія в металургійному виробництві зустрічається дуже часто і є найбільш важливим різновидом корозії. Вона являє собою процес окислення металів при високих температурах (взаємодія з киснем) чи хімічна взаємодія металів з іншими активними газовими середовищами (SO_2 , H_2S , пари води, CO_2).

Більшість металів на повітрі, а також в атмосфері інших активних газів є термодинамічно нестабільними. З цієї причини швидкість газової корозії буде визначатися, у першу чергу, кінетичними можливостями протікання хімічної реакції. В свою чергу кінетика високотемпературної газової корозії визначається захисними властивостями оксидної плівки, яка утворюється на металевій поверхні в результаті корозійного процесу.

Одна з особливостей процесу хімічної корозії полягає в тому, що продукти корозії утворюються безпосередньо на тих ділянках поверхні металу, що вступають у реакцію. Подальший ріст плівки при такому механізмі корозії вже буде залежати від можливості проникнення через цю плівку корозійних агентів, тобто від щільності, газонепроникності плівки продук-

тів корозії. Практика показує, що така плівка є ефективною, суцільною, якщо виконується умова:

$$1,1 \leq \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} \leq 2,5, \quad (2.1)$$

де: $V_{\text{окс}}$ – об'єм оксиду;

$V_{\text{мет}}$ – об'єм металу, з якого утворився оксид.

Це співвідношення носить назву «критерій Піллінга-Бедвортса».

За умови утворення пухких плівок (несуцільні плівки), у яких відношення $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} < 1,1$, швидкість газової корозії буде визначатися швидкістю

хімічної реакції металу із середовищем (O_2 , SO_2 , H_2S , H_2O і т.д.) чи швидкістю переходу суцільної первинної плівки в пухку. У цьому випадку швидкість росту плівки є сталою – діє лінійний закон росту плівки:

$$\Delta m = k_1 \tau, \quad (2.2)$$

де Δm – збільшення маси зразка в результаті корозії;

k_1 – константа швидкості;

τ – час корозії.

Як бачимо, у рівнянні використовується збільшення маси зразка Δm внаслідок окислення – величина, пропорційна товщині оксидної плівки (рис. 2.1).

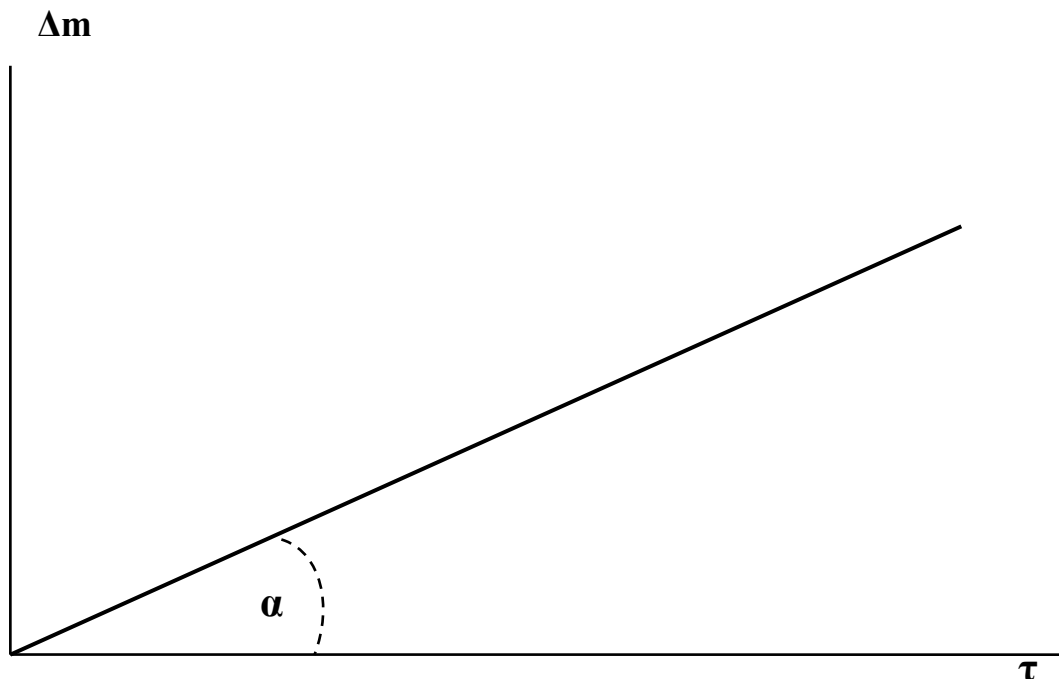


Рисунок 2.1 – Лінійний закон росту корозійної плівки

Лінійний закон росту плівки спостерігається при окисленні лужних і лужноземельних металів, а також при окисленні вольфраму, молібдену, оксиди яких леткі і частково випаровуються при високих температурах.

Для суцільних плівок, що мають добрі захисні властивості (відношення $1,1 < \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{мет}}} < 2,5$), швидкість росту плівки контролюється головним чином зустрічним процесом дифузії агресивного середовища та іонів металу. В міру стовщення плівки спостерігається поступове зменшення швидкості корозії. В даному випадку плівка росте за законом квадратної параболи (рис. 2.2):

$$\Delta m^2 = k_2 \tau. \quad (2.3)$$

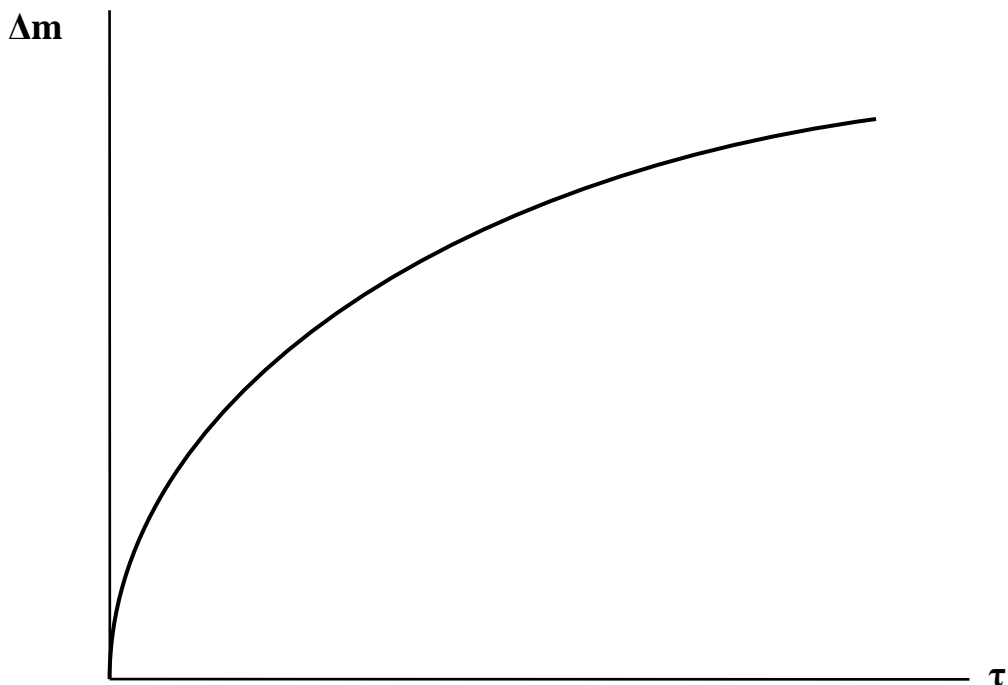


Рисунок 2.2– Параболічний закон росту корозійної плівки

Інколи ріст плівки може відбуватися за ступеневим законом:

$$\Delta m^n = k_n \tau, \quad (2.4)$$

де n – показник ступеневого закону, причому $n > 2$.

Існують випадки логарифмічного закону роста плівки:

$$\Delta m = k_3 \lg \tau + k_4, \quad (2.5)$$

де k_3 і k_4 – сталі.

У реальних умовах часто спостерігається відхилення від приведених вище залежностей (наприклад, внаслідок порушення суцільності плівки та ін.).

На підставі дослідних даних про зміну маси зразка в часі можна одержати рівняння, що дає можливість зробити висновок про механізм і контролюючий фактор процесу, відобразити корозійне руйнування металу як функцію часу.

2.2 Устаткування і матеріали

- 1 Зразки маловуглецевої сталі.
- 2 Аналітичні ваги.
- 3 Штатив для зразків
- 4 Муфельна піч з термопарою та мілівольтметром.
- 5 Наждаковий папір та фільтрувальний папір.
- 6 Лінійка або штангенциркуль.
- 7 Карбонат натрію Na_2CO_3 (кальцинована сода).

2.3 Проведення дослідів

1 За допомогою лінійки чи штангенциркуля визначають розмір зразків. Потім зразки зачищають, знежирюють, протираючи содою, промивають дистильованою водою, висушують і зважують на аналітичних вагах з точністю 0,0002г **Увага: після знежирювання зразки можна брати пальцями лише за протилежні кути, не торкаючись їх площин.** Початкову масу m_0 заносять до таблиці 2.1.

2 Нагрівають муфельну піч до заданої температури (краще до 550...600 °С). Температуру визначають термопарою в парі з мілівольтметром і регулюють лабораторним автотрансформатором.

3 Зразки на дровових підвісах вміщують в муфельну піч. Кожну партію зразків витримують заданий час (10, 20, 30, 40, 50, 60 хвилин).

4 Після відповідної витримки зразки обережно витягають з муфельної печі за допомогою щипців, охолоджують на повітрі і зважують. При цьому потрібно прагнути не допустити зняття окалини зі зразків.

5 Результати дослідів заносять до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати високотемпературного окислення сталі

Матеріал _____.

Температура _____ °С

№ зразка	Поверхня зразку S , m^2	Час окислення τ , хвилин.	Маса зразку до окислення m_0 , г	Маса зразку після окислення m , г	Швидкість корозії v , $г/м^2 \cdot год$

6 Для кожного зразку обчислюють масовий показник швидкості корозії за формулою 1.2.

7 На підставі отриманих у результаті обчислень величин масових показників швидкості корозії і наявних даних про тривалість окислення зразків (10, 20, 30 хвилин і т.д.) будують графік залежності величини $v_{кор.}$ від часу τ [$v_{кор.} - \tau$].

8 Визначають закон росту плівки. Для цього отриману криву перетворюють (спрямляють). Коли припускають степеневий закон росту плівки, випрямлення кривої здійснюють у логарифмічних координатах (рис. 2.3). У цьому випадку степеневий показник $n = ctga$. Якщо в результаті розрахунку одержують $n = 2$, отже, плівка росте за законом квадратної параболі. У випадку логарифмічного закону росту плівки пряму одержують в координатах $v - lg \tau$.

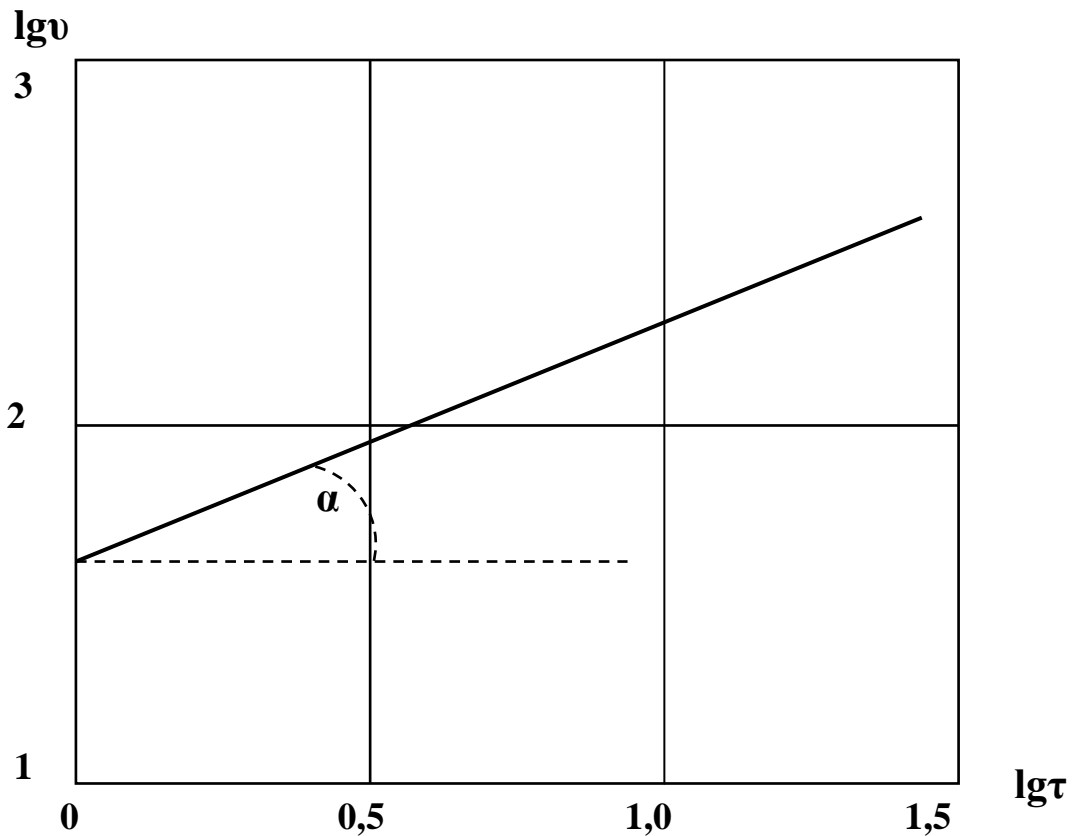


Рисунок 2.3 – Графічне відображення закону росту захисної плівки в логарифмічних координатах

2.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 2.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Для кожного зразку даної партії розрахувати приріст маси Δm за формулою $\Delta m = m - m_0$. Тут Δm – приріст маси; m – кінцева маса зразка з продуктами корозії, г; m_0 – початкова маса зразку, г.
- 4 Обчислити швидкість корозії металу за формулою 1.2
- 5 Побудувати графік залежності величини $v_{кор.}$ від часу [$v_{кор.} - \tau$].
- 6 Визначити закон росту плівки, для чого побудувати графік залежності величини $lgv_{кор.}$ від логарифма часу [$lgv_{кор.} - lgt$]. Визначити ступеневий показник n .
- 7 Якщо попередній графік не дає лінійної залежності, побудувати графік в координатах $v - lgt$.

2.5 Контрольні питання

- 1 Який різновид корозії частіше зустрічається в металургійному виробництві?
- 2 Який чинник впливає найбільше на швидкість високотемпературної газової корозії?
- 3 В чому полягає критерій Піллінга-Бедвортса?
- 4 В яких випадках є можливим лінійний закон росту плівки продуктів корозії?
- 5 В яких випадках є можливим параболічний закон росту плівки продуктів корозії?
- 6 Які взагалі закони росту плівки зустрічаються на практиці?
- 7 Як можна провести вищеописаний дослід, якщо продукти корозії дуже погано тримаються на поверхні металу та легко обтрушуються?
- 8 В чому мета і суть методу спрямлення кривих?

3 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Мета роботи

- 1 Визначення температурної залежності швидкості високотемпературного окислення маловуглецевої сталі на повітрі.
- 2 Визначення енергії активації процесу високотемпературного окислення маловуглецевої сталі на повітрі.

3.1 Короткі теоретичні відомості

Більшість металів при звичайній температурі є термодинамічно нестійкими по відношенню до кисню і деяких інших газовим середовищам. З підвищенням температури ступінь термодинамічної нестабільності трохи знижується, але швидкість процесу сильно зростає. Тому при високих тем-

пературах багато деталей інженерних конструкцій руйнуються від газової корозії (взаємодія металу з киснем або іншими активними газовими середовищами). Великі втрати несе металургійна промисловість також в процесах гарячої обробки металів.

Здатність матеріалу опиратися газовій корозії називають жаростійкістю. Остання оцінюється величиною швидкості газової корозії. Швидкість газової корозії металу визначається або швидкістю хімічної реакції окислення (для несучільних плівок), або швидкістю зустрічної двосторонньої дифузії через окисну плівку кисневих іонів, іонів металу й електронів (для суцільних плівок, які мають високі захисні властивості). В першому випадку йдеться про кінетичний контроль; в другому випадку – про дифузійний контроль процесу корозії.

Константа швидкості k гетерогенної хімічної реакції і коефіцієнт дифузії K_D зростають з підвищенням температури за експонентним законом. Отже, і швидкість газової корозії змінюється за тим же законом (рис.3.1).

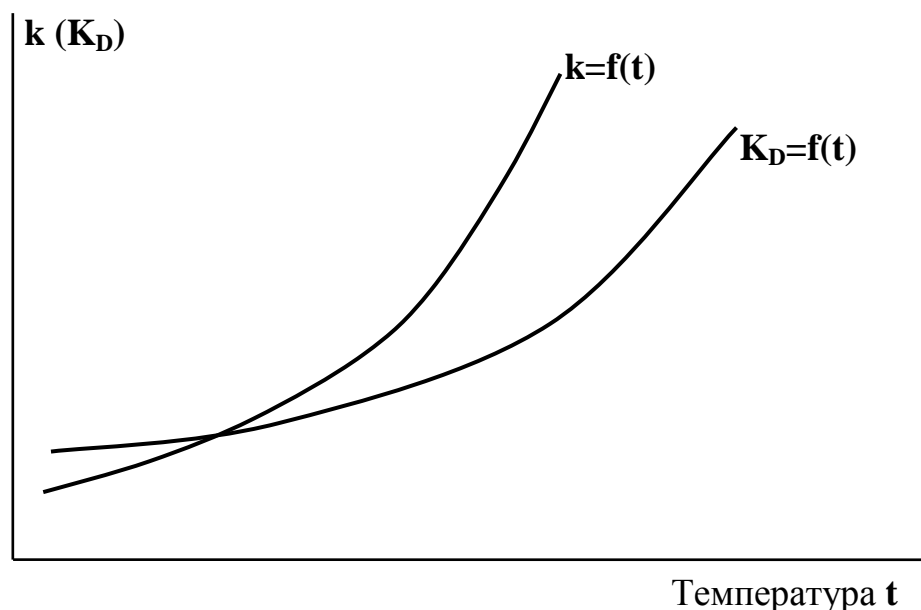


Рисунок 3.1 – Залежність константи швидкості гетерогенної реакції k та коефіцієнта дифузії K_D від температури

В ідеальних випадках (якщо нагрівання не викликає зміни структури або складу сплаву чи плівки продуктів корозії) залежність швидкості газової корозії від температури може бути виражена рівнянням Ареніуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ або } v = A' e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (3.1)$$

В логарифмічній формі ці рівняння виглядають таким чином:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \text{ або } \ln v = \ln A' - \frac{E_a}{RT} \quad (3.2)$$

де: **k** – константа швидкості хімічної реакції;

v – швидкість хімічної реакції;

A та **A'** – сталі для даної реакції, так звані передекспоненційні множники;

e – основа натуральних логарифмів;

E_a – ефективна енергія активації процесу, Джоуль на моль;

R – газова стала, **R** = 8,314 Джоуль на моль-Кельвін;

T – абсолютна температура, Кельвін.

Графік у логарифмічних координатах $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ та $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ дає

або пряму, або в ряді випадків ламану залежність (дві чи більше лінійних ділянки). Кожен злам відповідає зміні, що відбуваються в або металі, або в прилягаючій до нього оксидній плівці (рис 3.1).

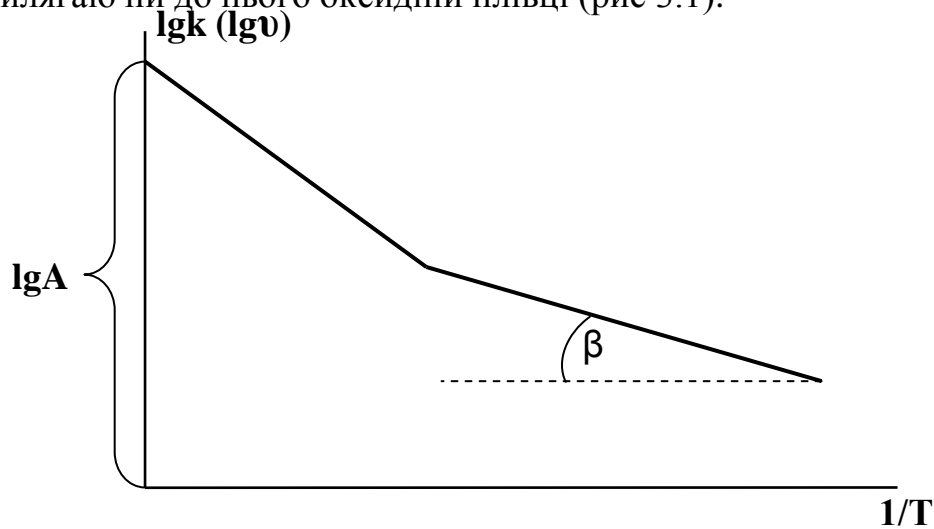


Рисунок 3.2 – Приклад температурної залежності швидкості корозії (в логарифмічних координатах)

Ця залежність використовується для визначення сталих **A**, **A'** та **E_a** рівнянь 3.1 та 3.2:

$$E_a = 2,303 R \operatorname{tg} \beta \quad (3.3)$$

(якщо використовувати десяткові логарифми), або

$$E_a = R \operatorname{tg} \beta, \quad (3.4)$$

(якщо використовувати натуральні логарифми).

Тут β – кут, утворений прямою $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ з негативним напрямком осі $\frac{1}{T}$.

Ця ж залежність може бути використана для знаходження предекспоненційного множника A . З рівняння 3.2 добре видно, що

$$\lg A = \lg k, \text{ якщо } \frac{1}{T} = 0, \text{ або } \lg A' = \lg v, \text{ якщо } \frac{1}{T} = 0.$$

Іншими словами, значення логарифму A можна знайти на точці перетину прямої $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ або $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ з віссю ординат.

Якщо за відносно невеликих температур газова корозія сталі призводить в основному до утворення Fe_3O_4 , то поява за підвищених температур вюстита (FeO) у шарі окалини супроводжується зростанням швидкості окислення. Залежність $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ має перегин при деякій температурі. Остання для різних марок сталі різна і лежить в інтервалі $600\dots 900^\circ C$. Кожній з ділянок графіка $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ відповідає певна енергія активації E_a .

Швидкість окислення металів і сплавів можна визначити за приростом ваги, що одержує зразок у результаті окислення, чи за величиною втрати маси після видалення окалини зі зразка. Перший спосіб застосовується в тому випадку, коли в процесі окислення окалина утворюється щільна, добре тримається на поверхні металу, а також у випадку межкристалітного окислення. Другий спосіб використовується, якщо окалину (продукти окислення) не вдається цілком зберегти для зважування.

3.2 Устаткування і матеріали

- 1 Зразки маловуглецевої сталі.
- 2 Аналітичні ваги.

- 3 Штатив для зразків
- 4 Муфельна піч з термопарою та мілівольтметром.
- 5 Наждаковий папір, фільтрувальний папір.
- 6 Лінійка або штангенциркуль.
- 7 Карбонат натрію Na_2CO_3 (кальцинована сода).

3.3 Проведення дослідів

1 Нагрівають електропечі до заданої викладачем температури (температури окислення для сталі – 450, 500, 600, 650, 700 °C). Температуру вимірюють термопарою в парі з мілівольтметром. Регулюють температуру лабораторним автотрансформатором.

2 За допомогою лінійки чи штангенциркуля визначають розмір зразків. Потім зразки зачищають, знежирюють, протираючи вологою содою, промивають дистильованою водою, осушують фільтрувальним папером, висушують на повітрі і зважують на аналітичних вагах з точністю 0,0002г
Увага: після знежирювання зразки можна брати пальцями лише за протилежні кути, не торкаючись їх площин. Початкову масу m_0 заносять до таблиці 3.1.

3 Зразки закріплюють за допомогою щипців на кільці-держаку, що встановлено в електропечі і витримують протягом 10 хвилин при температурі 700°C.

4 Потім зразки витягають з печі, охолоджують на повітрі і зважують.

5 Пункти 3 і 4 повторюють з наступними партіями зразків для всіх зазначених вище температур. При цьому піч охолоджують щораз до необхідної температури.

- 6 Результати дослідів заносять до таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати окислення сталі на повітрі при різних температурах

Матеріал _____ Час окислення _____ хвилин або _____ год

t°С	T, К	1/T	Поверхня зразку S, м ²	Маса зразку до окислення m ₀ , г	Маса зразку після окислення m, г	Швидкість корозії v, г/м ² ·год

3.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 3.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Для кожного зразку даної партії розрахувати приріст маси Δm за формулою $\Delta m = m - m_0$. Тут Δm – приріст маси; m – кінцева маса зразка з продуктами корозії, г; m_0 – початкова маса зразка, г.
- 4 Обчислити швидкість корозії металу за формулою 1.2:

$$v = \frac{\Delta m}{8 \cdot n \cdot S \cdot \tau} \quad (1.2)$$

- 5 На підставі отриманих даних побудувати графік $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$.
- 6 Визначити ефективну енергію активації для обох лінійних ділянок за формулою 3.3 (якщо використовувати десяткові логарифми), або за формулою 3.4 (якщо використовувати натуральні логарифми).
- 7 Знайти значення логарифму A і величину A по перетину прямої

$$\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ з віссю ординат.}$$

3.5 Контрольні питання

- 1 Як впливає температура на термодинамічну стабільність металів?
- 2 Як впливає температура на швидкість високотемпературної газової корозії?
- 3 Що таке жаростійкість, чим це поняття відрізняється від поняття жароміцності?
- 4 В чому полягає кінетичний контроль швидкості газової корозії, коли він є можливим?
- 5 В чому полягає дифузійний контроль швидкості газової корозії, коли він є можливим?
- 6 Які залежності можна описати рівнянням Ареніуса?
- 7 Яку перевагу має логарифмічна форма рівняння Ареніуса?
- 8 Яку цінну інформацію можна отримати з графіка $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$?

Яким чином можна це зробити?

- 9 В яких випадках спостерігається злам на графіку $\lg v = f\left(\frac{1}{T}\right)$?

4 ЗАСТОСУВАННЯ МІДНОГО ІНДИКАТОРА І ФЕРОКСИЛ-ИНДИКАТОРА ДЛЯ КОРОЗІЙНИХ ВИПРОБУВАНЬ

Мета роботи

- 1 Перевірка захисних властивостей оксидних плівок різної товщини.
- 2 Вивчення ролі іржі і окалини при електрохімічній корозії.
- 3 Вплив деформації металу на порушення суцільності оксидної плівки.
- 4 Визначення полюсів гальванічних елементів.

4.1 Короткі теоретичні відомості

У більшості випадків продукти газової корозії залишаються на металі у вигляді плівки. Якщо плівка продуктів корозії має захисні властивості, тобто утруднює контакт металу з агресивним оточуючим середовищем, це приводить до самогальмування корозійного процесу. Таким чином, жаростійкість металів залежить від властивостей плівок, що утворюються. У зв'язку з цим велику увагу приділяють вивченню властивостей плівок, а також впливу різних факторів на їх захисні властивості.

Захисні властивості плівки оцінюють за значенням швидкості окислення металу і характеру зміни цієї швидкості в часі. У ряді випадків відносні захисні властивості плівки можна визначити за часом проникнення через неї до металу якого-небудь обраного для цих цілей реагенту (індикатора), нанесеного на поверхню плівки.

Захисні властивості плівок залежать від складу металу (сплаву), від природи та складу корозійного середовища, умов утворення плівок, а також від товщини і структури самих плівок. Значні захисні властивості можуть мати тільки суцільні плівки. За даними Піллінга і Бедвордтса, якщо $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} < 1,1$, то плівка не може бути суцільною; якщо $2,5 < \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} > 1,1$, то плівка може бути суцільною. Тут $V_{\text{окс}}$ – об'єм оксиду; $V_{\text{мет}}$ – об'єм металу, витрачений на утворення оксиду. Якщо взяти 1 моль металу, то :

$$V_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{n\rho_{\text{окс}}}; \quad V_{\text{мет}} = \frac{A_{\text{мет}}}{\rho_{\text{мет}}}$$
$$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} = \frac{M_{\text{окс}} \rho_{\text{мет}}}{n\rho_{\text{окс}} A_{\text{мет}}}, \quad (4.1)$$

де: n – кількість атомів металу в молекулі оксиду;

$M_{\text{окс}}$ – мольна маса оксиду;

A – атомна маса металу;

$\rho_{\text{мет}}$ и $\rho_{\text{окс}}$ – густина металу та оксиду відповідно.

Користуючись цією формулою, можна легко визначити захисну ефективність оксидної плівки на металі.

Суцільність плівки є необхідною, але недостатньою умовою для характеристики її захисних властивостей. У реальних умовах в ряду випадків у плівках виникають напруги. Ці напруги порушують суцільність плівки і, таким чином, погіршують її захисні властивості.

Для захисту металів від корозії до складу сплавів вводять легуючі компоненти. Легуючий компонент утворює на поверхні сплаву свій захисний оксидний шар або подвійні (змішані) оксидні шари типу шпінелей, що мають підвищені захисні властивості.

Великий вплив на захисні властивості оксидних плівок має склад корозійного середовища. Захисні властивості оксидної плівки зменшуються в присутності у розчині відновників, наприклад, H_2 , $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 , а також деяких іонів, наприклад, H^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , що називаються активними. Активні іони (Cl^- , Br^- , I^-), адсорбуючись на поверхні оксидної плівки, витісняють і заміщають у ній іони кисню, що робить її розчинною і приводить до утворення мікроотворів. Це, у свою чергу, прискорює анодний процес, полегшує його протікання внаслідок зміни стрибка потенціалу у подвійному шарі.

4.2 Устаткування і матеріали

- 1 Розчин мідного індикатора.
- 2 Розчин фероксил-індикатора.
- 3 Зразки залізної жерсті розміром 10 x 100 міліметрів.
- 4 Зразки оцинкованої жерсті розміром 10 x 100 міліметрів
- 5 Зразки легованих сталей розміром 10 x 100 міліметрів.
- 6 Піпетки для індикаторів.
- 7 Наждаковий папір та фільтрувальний папір.
- 8 Електрична піч.
- 9 Розчин NaCl (10%).
- 10 Молоток.

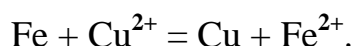
4.3 Проведення дослідів

Проводять серію нижченаведених дослідів за вказівкою викладача.

4.3.1 Мідний індикатор

Мідний індикатор – це розчин мідної солі у воді. Він застосовується для визначення захисних властивостей плівок – продуктів хімічної корозії металів і сплавів.

Застосування мідного індикатора засноване на тому, що мідь має більш позитивний електродний потенціал, ніж залізо і тому витісняється залізом з розчину своєї солі згідно реакції



На поверхні зразка з'являються характерні червонуваті плями міді.

Варто врахувати, що мідь витісняється лише в тому випадку, коли концентрація іонів міді (Cu^{2+}) досить висока. Знижуючи концентрацію іонів міді (наприклад, зв'язуючи їх в аміачні комплексні іони), можна зробити співвідношення потенціалів міді і заліза зворотним. Для цього необхідно взяти в пробірку небагато мідного індикатора і додати обережно розчин аміаку до появи яскраво-синього кольору. Якщо нанести на поверхню зразка оброблений у такий спосіб індикатор, мідні нальоти не утворяться.

4.3.1.1. Перевірка зміни властивостей мідного індикатора с зміною концентрації іонів Cu^{2+}

Зразок заліза (10 x 100 міліметрів) добре зачищають наждаковим папером (до блиску). На поверхню підготовленого зразку наносять піпетками кілька окремо розташованих крапель мідного індикатора та мідного індикатора з домішкою аміаку. Через 1...2 хвилини краплі індикатора змивають струменем води. Відзначають, як змінилася та поверхня зразка, що знаходилася під краплями.

4.3.1.2. Перевірка захисних властивостей оксидних плівок різної товщини на залізі

Два зразки заліза (10 x 100 міліметрів) зачищають наждаковим папером, промивають водою і сушать. Один з підготовлених зразків нагрівають

на електричній плитці до появи на поверхні оксидної плівки. Зразок добре охолоджують на повітрі.

Наносять кілька крапель мідного індикатора на повітряно-пасивний зразок (тобто той, який не нагрівали) і на прожарений зразок. Через 1...2 хвилини нанесені краплі індикатора змивають струменем води.

Відзначають і пояснюють різну інтенсивність виділення міді на зразках.

4.3.1.3. Зменшення захисних властивостей оксидних плівок на залізі дією хлорид-іонів

На зразок повітряно-пасивного заліза розміром 10 x 100 міліметрів наносять краплю 10%-ного розчину NaCl і витримують 2...3 хвилини. Знімають краплю фільтрувальним папером (не розмазуючи). Відразу після цього наносять на те ж місце краплю мідного індикатора.

Для порівняння швидкості виділення міді наносять краплю мідного індикатора на поверхню зразка, не змочену розчином NaCl. Відзначають, де відбувається більш швидке виділення металевої міді.

4.3.1.4. Депасивація оксидної плівки ударом

Захисні властивості оксидної плівки на залізі можуть бути зменшені в результаті механічної дії на оксидну плівку. Для цього на повітряно-пасивну жерсть розміром 10 x 100 міліметрів наносять молотком 2...3 удари, що залишають слід, капають розчин мідного індикатора на місце ударів і на недеформоване місце. Через 0,5...1 хвилин індикатор змивають струменем води.

Відзначають, де відбувається більш інтенсивне виділення металевої міді.

4.3.1.5. Підвищення захисних властивостей оксидних плівок на залізі

Оксидна плівка не завжди має велику захисну дію. Для підвищення стійкості плівки в залізо вводять інші елементи, що сприяють утворенню міцних плівок (Cr, Ni, Co і т.д.).

Щоб перевірити значне збільшення захисних властивостей оксидних плівок на залізі з добавкою хрому або хрому і нікелю, необхідно зробити такі досліді:

а) на три зразки – на повітряно-пасивні зразки нелегованої сталі, сталі, яка легована хромом та сталі, яка легована хромом та нікелем, капають мідний індикатор. Через 1...2 хвилини краплі індикатора змивають струменем води. Відзначають, як відрізняється поведінка мідного індикатора в цих випадках;

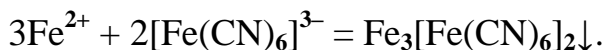
б) ті ж самі зразки зачищають наждаковим папером і наносять мідний індикатор, як у першому досліді. Відзначають, як у цьому випадку поводитьься мідний індикатор;

в) на ті ж самі зразки наносять кілька крапель 10%-ного розчину NaCl. Через 2...3 хвилин краплі знімають фільтрувальним папером і на їхнє місце наносять мідний індикатор. Відзначають, як у цьому випадку поводитьься мідний індикатор.

4.3.2 Фероксил-індикатор

Фероксил-індикатор – це водяний розчин червоної кров'яної солі $K_3[Fe(CN)_6]$ з добавкою NaCl (для збільшення електропровідності розчину), фенолфталеїну – індикатора на іони гідроксилу OH^- і желатину. Він застосовується для виявлення анодних і катодних ділянок при електрохімічній корозії залізних сплавів.

На анодних ділянках, де йде перехід іонів Fe^{2+} у розчин, утворюється осад турнбулевої сині за реакцією:



На катодних ділянках при електрохімічній корозії завжди середовище стає більш лужним і фенолфталеїн, що входить до складу фероксил-індикатора, червоніє.

4.3.2.1 Визначення полюсів гальванічних елементів

Беруть сталеві циліндри з різними вставками (вугілля й ін.). Піпеткою наносять краплю фероксил-індикатора так, щоб покрити усю вставку. Спостерігають появу кольорових плям і визначають, який матеріал є анодом і катодом у кожному зразку.

4.3.2.2 Вивчення місцевих елементів на поверхні заліза

Зразок дахового заліза (10 x 100 міліметрів) зачищають наждаковим папером. Інший зразок заліза (10 x 100 міліметрів) залишають повітряно-пасивним. На обидва зразки наносять по кілька крапель фероксил-індикатора.

Відзначають і пояснюють розходження у швидкості й інтенсивності появи кольорових плям.

4.3.2.3 Вивчення ролі іржі й окалини при електрохімічній корозії

На зразках іржавої жерсті і заліза з прокатною окалиною зачищають наждаковим папером невелику ділянку поверхні. Наносять на них по одній краплі фероксил-індикатора так, щоб одна половина краплі була на зачищеній поверхні, а інша – на іржі (чи окалині).

По появі кольорових крапель визначають анодні і катодні ділянки.

4.3.2.4 Вплив деформації металу і порушення суцільності плівки на швидкість корозії

Всяка деформація металу створює в ньому напруги і корозійна стійкість металу значно зменшується.

Для перевірки роблять такі досліди:

а) на зразок повітряно-пасивної жерсті (10 x 100 міліметрів) наносять склом легку подряпину і капають на неї 1...2 краплі фероксил-індикатора. Інший зразок тієї ж самої жерсті сильно вдаряють молотком. На місце удару наносять одну чи дві краплі фероксил-індикатора. Зміну

забарвлення індикатора, що спостерігається, пояснюють з точки зору електрохімічних процесів.

б) сталевий циліндр із лунками (поглибленнями), отриманими на пресі Бринеля, протравлюють (тільки з боку лунок) у соляній кислоті (1:3). Через 2...3 хвилини зразок виймають з кислоти, промивають водою і сушать фільтрувальним папером. Потім на нього наносять фероксил-індикатор так, щоб останній вкрив не тільки лунки, але і плоску поверхню на 2...3 міліметри навколо. Зміну забарвлення індикатора, що спостерігається, пояснюють з точки зору електрохімічних процесів.

4.3.2.5. Досліди зі сталями Ж-27 і 18-8Х18Н8

Стали Ж-27 і 18-8Х18Н8 відносяться до високолегованих.

Сталь Ж-27 жаростійка з 27 % хрому, а 18-8Х18Н8 – неіржавіюча (18% Cr, 8 % Ni). Визначають, як діє на ці сталі фероксил-індикатор.

Для цього роблять такі досліди:

а) наносять трохи (2...3 краплі) фероксил-індикатора на повітряно-пасивні зразки сталі Ж-27 і 18-8Х18Н8. Відзначають результати;

б) дряпають склом поверхню цих зразків і наносять на подряпини фероксил-індикатор. Відзначають результати;

в) ретельно зачищають ці ж зразки наждаковим папером, протирають фільтрувальним папером і наносять фероксил-індикатор. Відзначають результати.

4.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Для кожного з проведених дослідів навести описання результатів та висновки.

4.5 Контрольні питання

- 1 Як і чому плівка з продуктів корозії впливає на швидкість корозії?

- 2 Як можна оцінити захисні властивості плівки продуктів корозії?
- 3 Від яких чинників залежать захисні властивості плівки продуктів корозії?
- 4 В чому полягає критерій Піллінга-Бедвордтса?
- 5 З яких причин може бути порушена суцільність захисної плівки?
- 6 Як можна підвищити захисні властивості плівки продуктів корозії?
- 7 Як впливає на захисні властивості оксидних плівок склад корозійного середовища?
- 8 Чому наявність в середовищі аніонів галогенів значно підвищує швидкість електрохімічної корозії?

5 ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ В КИСЛОТАХ ПО КІЛЬКОСТІ ВИДІЛЕНОГО ВОДНЮ

Мета роботи

- 1 Визначення корозійної стійкості металів у сірчаній кислоті і з'ясування причин різної їхньої стійкості.
- 2 Знайомство з методом визначення швидкості корозії за допомогою водневого корозіометра.

5.1 Короткі теоретичні відомості

Корозія більшості металів в електролітах і, зокрема, у кислотах відбувається по електрохімічному механізму. Широко розповсюджене трактування електрохімічної корозії ґрунтується на концепції локальних елементів, тобто короткозамкнених гальванічних пар, сукупна діяльність яких призводить до корозійного руйнування металів. У дійсності саморозчинення металів по електрохімічному механізмі цілком може здійснювати і без участі корозійних мікропар (наприклад, розчинення амальгам електрохімічно активних металів у кислотах). Однак у багатьох практичних випадках корозія металів і сплавів в електролітах відбувається по гетерогенно-

електрохімічному механізму, у цьому випадку процес корозії розглядається як робота короткозамкнених корозійних гальванічних пар.

Виникнення корозійних елементів пов'язано з розподілом поверхні металу на ділянки з більш низьким і більш високим значенням електродного потенціалу. Перші стають анодними ділянками, другі – катодними. Електрохімічна корозія виникає, коли одночасно виконуються дві умови:

- наявність електрохімічної гетерогенності металевої поверхні;
- метал контактує з розчином або розплавом електроліту.

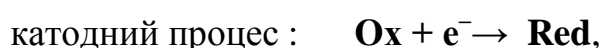
Поява електрохімічної гетерогенності металевої поверхні викликається такими причинами:

1 Неоднорідність металевої фази (присутність металевих і неметалічних включень, розшарування твердого розчину завдяки ліквідації, нагромадження домішок по границях зерен, анізотропія властивостей металевих кристалів, тощо).

2 Неоднорідність рідкої фази, у якій відбувається корозійний процес (розходження рН, нерівномірний доступ окислювача (деполяризатора), нерівномірність концентрації електроліту, тощо).

3 Розходження фізичних умов (температура, тиск).

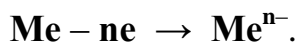
У зв'язку з розподілом поверхні на анодні і катодні ділянки схему корозійного процесу можна уявити в такому виді:



де **Ox** – окислена форма деполяризатора;

Red – його відновлена форма.

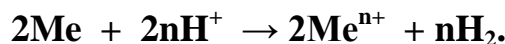
Явище корозії в кислому середовищі може бути розглянуте як результат дії двох взаємопов'язаних процесів. На анодній поверхні відбувається процес окислення металу за такою схемою:



Електрони, що звільняються в результаті цього процесу, прямують до катодної зони, яка має більш позитивний потенціал. Тут відбувається процес відновлення, тобто процес зв'язування електронів (катодна деполяризація). В кислому середовищі саме іони водню H^+ відіграють роль деполяризатора, зв'язувача електронів:



Сумарна реакція:



Добре видно, що кількість водню, який виділяється, залежить від кількості окисленого (розчиненого) металу. Таким чином, можна слідкувати за кінетикою розчинення (корозії) металу, вимірюючи об'єм водню, що виділився. Швидкість корозії υ в грамах на метр квадратний в годину ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$), тобто масовий показник корозії, можна обчислити за формулою:

$$\upsilon = \frac{10^{-3} A V_{\text{H}_2}}{11,2 n S \tau}, \quad (5.1)$$

де: $\frac{A}{n}$ – еквівалентна маса металу, який кородує;

V_{H_2} – об'єм водню (виражений в мілілітрах за нормальних умов), який виділився в результаті корозії;

S – площа зразку металу;

τ – час корозії .

Швидкість корозії можна відобразити також як глибинний показник Π в міліметрах на рік (мм/рік):

$$\Pi = 7,82 \times 10^{-4} \frac{A V_{\text{H}_2}}{n \rho S \tau}, \quad (5.2)$$

де: ρ – густина металу, що кородує (в грамах на мілілітр).

Швидкість електрохімічної корозії пов'язана з корозійним струмом:

$$I_{\text{кор}} = \frac{(\varphi_{\text{рівн.кат.}} - \varphi_{\text{рівн.ан.}}) - (\eta + \Delta\varphi_{\text{ан.}})}{R}, \quad (5.3)$$

де: $I_{\text{кор}}$ – корозійний струм;

$\varphi_{\text{рівн.кат}}$ та $\varphi_{\text{рівн.ан}}$ – рівноважні потенціали катодного та анодного процесів відповідно;

$\Delta\varphi_{\text{а}}$ – анодна поляризація;

η – перенапряга виділення водню на катодній ділянці металу;

R – омичний опір.

Згідно з цим рівнянням швидкість корозії тим менше, чим більше перенапряга виділення водню і анодна поляризація. Включення в сплав компонентів, які збільшують анодну поляризація повинно зменшувати швидкість корозії. Аналогічно повинні впливати на швидкість корозії включення компонентів, які збільшують величину перенапряги виділення водню на

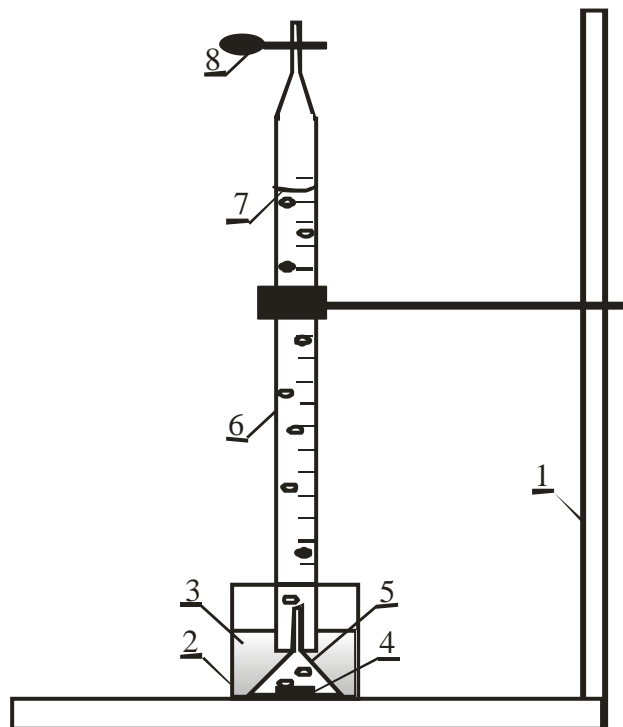
катодних ділянках. Збільшення гетерогенності структури сплаву, а, отже формування мікрогальванопар з малою перенапругою виділення водню повинно збільшувати швидкість корозії. Згідно з цим цинк, в якому є домішки свинцю (для свинцю перенапруга виділення водню є великою), кородує повільніше, ніж цинк з домішками міді, бо на міді перенапруга виділення водню є незначною.

5.2 Устаткування і матеріали

- 1 Зразки різних металів (сталь, цинк, алюміній, олово, нікель, магній – за вказівкою викладача).
- 2 Штатив з бюреткою та воронкою.
- 3 Кристалізатор.
- 4 Розчини сірчаної кислоти 3...25%.
- 5 Карбонат натрію (сода).
- 6 Фільтрувальний папір.
- 7 Наждаковий папір.
- 8 Лінійка або штангенциркуль.

5.3 Проведення досліду

- 1 Отримують від викладача варіант виконання роботи: перелік металевих зразків, розчин електроліту.
- 2 Виміряють розміри металевих зразків, обчислюють величину поверхні в квадратних метрах.
- 3 Зачищають зразки наждаковим папірцем, знежирюють вологою содою, промивають їх дистильованою водою.
- 4 Збирають устаткування згідно з рисунком 5.1.



1 – штатив; 2 – стакан; 3 – розчин сірчаної кислоти; 4 – металевий зразок; 5 – лійка; 6 – бюретка; 7 – меніск розчину сірчаної кислоти; 8 – затискач

Рисунок 5.1 – Схема устаткування для дослідження кінетики електрохімічної корозії з водневою деполяризацією

5 Наливають в стакан розчин кислоти, заповнюють з допомогою гумової груші бюретку розчином кислоти, слідкуючи за тим, щоби рівень розчину в бюретці не був вище за початок шкали. Перекривають гумову трубку спеціальним зажимом, перевіряють герметичність устаткування, фіксуючи стабільність рівня розчину в бюретці.

6 Фіксують в таблиці 5.1 початковий рівень розчину в бюретці. Починають відлік часу, фіксуючи рівень розчину кожні 10 хвилин. Закінчують експеримент за час, вказаний викладачем. Для цього спорожнюють бюретку, зливають зі стакану в склянку розчин кислоти, металевий зразок промивають дистильованою водою та висушують фільтрувальним папірцем.

Таблиця 5.1 – Результати дослідження кінетики електрохімічної корозії з водневою деполяризацією

Матеріал металевого зразку _____

Початковий рівень розчину в бюретці V_0 _____ мл

Розчин електроліту _____

Час, хви-лин	Рівень в бюретці, V_t , мл	Об'єм водню, $V_0 - V_t$, мл	Масовий показчик ν , г/м ² ·год	Глибин-ний по-кажчик П, мм/рік	Група стабіль-ності	Ступінь стабіль-ності
10						
20						
30						
40						
Середня швидкість корозії $\nu =$						

7 Обчислюють для кожного часу масовий показчик швидкості корозії ν та глибинний показчик П за формулами 5. та 5.2:

8 Знаходять за таблицею 5.2 ступінь стабільності та групу стабільності металу в умовах дослідю.

Таблиця 5.2 – Групи та ступені стабільності металів

Група стабільності	Глибинний показчик П, мм/рік	Ступінь стабільності
Ідеально стабільні	Менше 0,001	1
Дуже стабільні	0,001 ... 0,005	2
	0,005 ... 0,01	3
Стабільні	0,01 ... 0,05	4
	0,05 ... 0,1	5
Досить стабільні	0,1 ... 0,5	6
	0,5 ... 1	7
Мало стабільні	1 ... 5	8
	5 ... 10	9
Нестабільні	Більше 10	10

- 9 Всі одержані результати заносять до таблиці 5.1.
- 10 Повторюють всі етапи експерименту для інших зразків металів.

5.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 5.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити для кожного часу масовий показник швидкості корозії v та глибинний показник Π за формулами 5.1 та 5.2.
- 4 Обчислити середню швидкість корозії.
- 5 Визначити за таблицею 5.2 ступінь стабільності та групу стабільності металу в умовах досліджу.

5.5 Контрольні питання

- 1 В чому полягає концепція електрохімічного механізму корозії?
- 2 Чому виникає електрохімічна корозія?
- 3 Які причини викликають появу електрохімічної гетерогенності металевої поверхні?
- 4 Які ділянки металевої поверхні відіграють роль аноду у випадку електрохімічної корозії?
- 5 В яких умовах виникає на катоді процес водневої деполяризації, в чому він полягає?
- 6 Яким чином спостереження за об'ємом водню, що виділяється в процесі корозії, дає змогу слідкувати за кінетикою корозії?
- 7 Чи впливають склад і структура сплаву на швидкість електрохімічної корозії?

6 ВПЛИВ ІНГІБІТОРУ НА ШВИДКІСТЬ КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ

Мета роботи

- 1 Визначення швидкості корозії сталі по кількості водню, що виділився.
- 2 Визначення ступеня ефективності інгібітору, що характеризується коефіцієнтами Z і γ .

6.1 Короткі теоретичні відомості

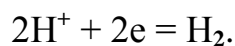
Сталь – полікристалічний гетерогенний сплав. Тому в більшості практичних випадків корозія сталі в електролітах відбувається по гетерогенно-електрохімічному механізму. З електрохімічної точки зору процес корозії розглядається як робота короткозамкнених корозійних гальванічних пар (мікроелементів).

Величина корозійного струму, що проходить через кожен мікроелемент, пропорційна (при однакових омичних опорах) різниці потенціалів, що установилися в процесі розчинення між анодними і катодними ділянками.

Основними складовими маловуглецевої сталі є ферит (твердий розчин вуглецю в α -залізі) і цементит (Fe_3C). Потенціал фериту в кислотах дорівнює $-0,4 \dots 0,5$ В. Потенціал елементарного графіту в тих же умовах відповідає значенню $+0,37$ В. Потенціал цементиту трохи негативніше, ніж потенціал графіту. Таким чином, у цих умовах зерна фериту є анодними ділянками мікроелементів, а зерна цементиту – катодними. Крім того, при контакті сталевій поверхні з розчином кислоти утворюється безліч гальванічних мікроелементів внаслідок енергетичної неоднорідності поверхні (границі зерна, границі фаз, дефектні ділянки кристалічних ґраток, а також наявні в сталі домішки інших елементів і неметалічних включень).

Швидкість будь-якого корозійного процесу, що відбувається за електрохімічним механізмом, залежить від швидкості двох сполучених електрохімічних реакцій – катодної й анодної.

У деяких випадках корозії металів в електролітах (наприклад, у кислотах першої групи) на катодних ділянках металів відбувається розряд іонів водню:



При цьому процес супроводжується виділенням газоподібного водню. Кількість водню, що виділився, є в даному випадку мірою швидкості корозії, вона залежить від сумарного струму, що виник у корозійній системі.

Припускаючи, що струми, що протікають через мікроелементи, рівні між собою, об'єм водню, що виділився, буде пропорційний кількості мікропар, що мають на поверхні металу.

Збільшення структурної неоднорідності й утворення мікрокатодів з малою перенапругою виділення водню повинно привести до підвищення швидкості корозії, а отже, і кількості водню, що виділився.

Введення в сплав легуючих добавок, що викликають пасивацію сплаву, зсув потенціалу анодних ділянок у позитивному напрямку або збільшення перенапруги виділення водню (наприклад, у результаті додавання інгібітору в розчин) на мікрокатадах повинні привести до зменшення швидкості корозії.

Інгібіторами корозії називають речовини, введення яких у корозійне середовище призводить до гальмування швидкості саморозчинення металу. Ступінь ефективності інгібіторної дії характеризує коефіцієнт Z :

$$Z = \frac{v - v_i}{v} 100 \%, \quad (6.1)$$

де v – швидкість корозії металу в чистому (без інгібіторів) розчині;

v_i – швидкість корозії металу в присутності інгібітору.

При повному захисті коефіцієнт $Z = 100 \%$.

Поряд з цим коефіцієнтом у літературі наводять інший показник захисної дії інгібіторів корозії, виражений за допомогою відношення

$$\gamma = \frac{v}{v_1}. \quad (6.2)$$

Інгібітори корозії підрозділяють в залежності від конкретних умов їхнього застосування на інгібітори кислотної корозії, сповільнювачі корозії в нейтральних і лужних розчинах і сповільнювачі атмосферної корозії (так

звані леткі інгібітори). Механізм їхньої дії, так чи інакше пов'язаний з адсорбцією інгібітору на кородуючій поверхні, далеко не однаковий і в загальному випадку може бути пояснений як наслідок затримки окремих електрохімічних процесів, що відбуваються при саморозчиненні металу.

На цей час описано велику кількість різноманітних індивідуальних сполук і різних сумішей, здатних працювати як інгібітори кислотної корозії заліза і сталі. Наприклад, катапін, ЧМ, ПБ-5, уротропін і т.д. Виявлені інгібуючі властивості ряду похідних N-заміщених п-хінонімінів, синтезованих у лабораторії органічного синтезу кафедри хімії ДДМА.

6.2 Устаткування і матеріали

- 1 Зразки різних металів (сталь, цинк, алюміній, олово, нікель, магній – за вказівкою викладача).
- 2 Штатив з бюреткою та воронкою.
- 3 Кристалізатор.
- 4 Розчини сірчаної кислоти 3...25%.
- 5 Карбонат натрію (сода).
- 6 Фільтрувальний папір.
- 7 Наждаковий папір.
- 8 Лінійка або штангенциркуль.

6.3 Проведення досліду

1 Отримують від викладача варіант виконання роботи: перелік матеріалів для зразків, розчин електроліту.

2 Виміряють розміри трьох металевих зразків, які вироблені з однакового матеріалу, обчислюють величину поверхні кожного зразка.

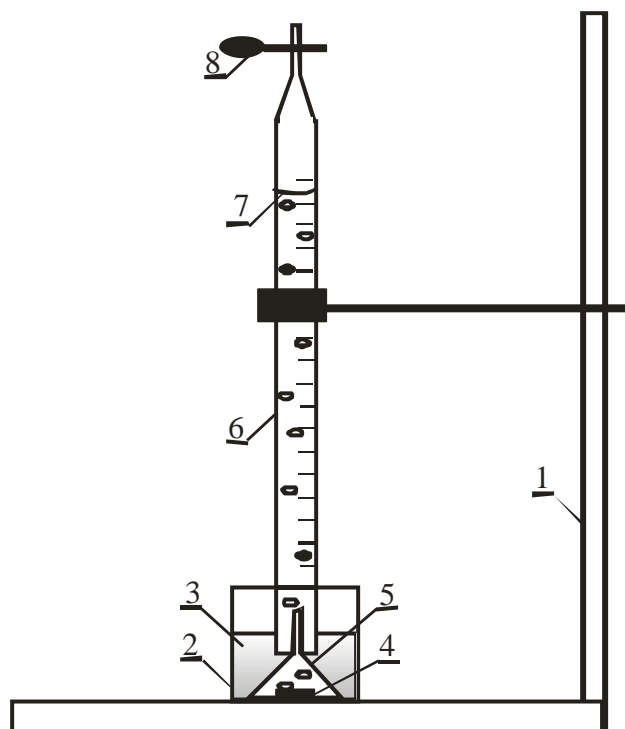
3 Зачищають зразки абразивною шкуркою, знежирюють содою, промивають їх дистильованою водою.

4 Готують два розчини інгібіторів, для чого за вказівкою викладача зважують наважку інгібіторів, розчиняють кожну з них окремо в сірчанокислому розчині, за вказівкою викладача.

5 Збирають три корозіометра згідно з рисунком 5.1.

6 Наливають в три стакани: а) розчин кислоти; б) розчини двох інгібіторів. В кожний стакан вміщують зразок одного і того ж металу. Заповнюють з допомогою гумової груші бюретки вказаними розчинами, слідкуючи за тим, щоби рівень розчину в бюретці не був вище за початок шкали. Перекривають гумові трубки спеціальними зажимами, перевіряють герметичність устаткування, фіксуючи стабільність рівня розчинів в бюретці.

7 Фіксують в таблиці 6.1 (для кожної бюретки окремо) початкові рівні розчинів в бюретці. Починають відлік часу, фіксуючи рівень кожного розчину кожні 10 хвилин. Закінчують експеримент за час, вказаний викладачем. Після цього спорожнюють бюретки, зливають зі стакану в склянку розчини, металевий зразок промивають дистильованою водою та висушують фільтрувальним папірцем.



1 – штатив; 2 – стакан; 3 – розчин сірчаної кислоти; 4 – металевий зразок; 5 – лійка; 6 – бюретка; 7 – меніск розчину сірчаної кислоти;
8 – затискач

Рисунок 6.1 – Схема устаткування для дослідження кінетики електрохімічної корозії з водневою деполяризацією

Таблиця 6.1 – Результати дослідження кінетики електрохімічної корозії з водневою деполяризацією

Розчин електроліту _____

Матеріал металевого зразку	Час, хвилин	Початковий рівень розчину в бюретці V_0 , мл	Рівень розчину в бюретці, V_t , мл	Об'єм водню, $V_0 - V_t$, мл	Масовий показник ν , г/м ² ·год
	10				
	20				
	30				
	40				

Середня швидкість корозії ν :

- без інгібітору :
- з інгібітором А:
- з інгібітором Б:

8 Обчислюють для кожного часу та кожного зразка масовий показник швидкості корозії ν за формулою:

$$\nu = \frac{10^{-3} A V_{H_2}}{11,2 n S \tau} \quad (6.3)$$

де: $\frac{A}{n}$ – еквівалентна маса металу, який кородує;

V_{H_2} – об'єм водню (виражений в мілілітрах за нормальних умов), який виділився в результаті корозії;

S – площа зразку метала;

τ – час корозії .

9 Розраховують для кожного інгібітору коефіцієнти захисту Z та γ за формулами 6.1 та 6.2

6.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.

- 2 Накреслити таблицю 6.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити для кожного часу та кожного зразка масовий показник швидкості корозії v за формулою 6.3.
- 4 Обчислити середню швидкість корозії кожного зразка.
- 5 Визначити для кожного інгібітору коефіцієнти захисту інгібітору Z та γ за формулами 6.1 та 6.2.

6.5 Контрольні питання

- 1 За яким механізмом кородує сталь в розчинах електролітів?
- 2 Що являє собою процес електрохімічної корозії?
- 3 Які найважливіші компоненти маловуглецевої сталі відіграють значну роль в електрохімічній корозії?
- 4 Чому саме ферит відіграє роль аноду в процес електрохімічної корозії?
- 5 Які існують причини гетерогенності сталевих поверхні?
- 6 В чому полягає процес водневої деполяризації?
- 7 Яким чином спостереження за об'ємом водню, що виділяється в процесі корозії, дає змогу слідкувати за кінетикою корозії?
- 8 Чи впливають склад і структура сплаву на швидкість електрохімічної корозії?
- 9 Який зміст мають коефіцієнти захисту інгібітору Z та γ ?

7 КОНТАКТНА КОРОЗІЯ ЦИНКУ В РОЗЧИНІ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи

Дослідна перевірка впливу контакту цинку з іншими металами на швидкість його корозії в 2% розчині сірчаної кислоти.

7.1 Короткі теоретичні відомості

Два метали, що знаходяться в контактi один з одним i мають рiзні електродні потенціали, утворюють в електроліті гальванічний елемент, робота якого впливає на швидкість корозії кожного металу цього елемента: метал з більш негативним електродним потенціалом в даному електроліті буде відігравати роль анода, а з більш позитивним потенціалом – катода.

Внаслідок роботи гальванічної пари, що складається з контактуючих металів, розчинення металу анода збільшується, а катода – зменшується в порівнянні з тим випадком, коли метали не контактують між собою. Виходячи з цього, контактною корозією називають електрохімічну корозію металів, що мають рiзні електродні потенціали i знаходяться в контактi один з одним.

Ефективність роботи корозійної пари залежить від таких чинників: природи металів, з яких складається ця пара; співвідношення площ аноду i катода; значення потенціалів аноду i катода (φ_a i φ_k) i поляризованості цих електродів. Поляризацією електрода називають відхилення величини електродного потенціалу φ при даному струмі від значення рівноважного потенціалу φ^0 :

$$\eta = \Delta\varphi = |\varphi^0 - \varphi|. \quad (7.1)$$

У випадку анодної поляризації потенціал анода стає менш негативним, а у випадку катодної поляризації потенціал катода стає менш позитивним. У результаті поляризації електродів різниця потенціалів працюючої гальванічної пари зменшується, що призводить до зниження струму корозійного елемента.

Досить розповсюдженою причиною місцевого корозійного руйнування конструкцій є те, що вони часто монтуються з деталей, виготовлених з рiзних металів.

Корозія якого-небудь металу в електроліті може бути уповільнена при його контактi з більш негативним металом, який має більш негативний електродний потенціал (використовують для захисту металевих конструкцій за допомогою протекторів) чи прискорена при контактi з металом, який має більш позитивний електродний потенціал.

Захист металевих конструкцій від корозії за допомогою протекторів є одним зі способів електрохімічного захисту i полягає в наступному: до металевої конструкції, що захищається, приєднується протектор – який-небудь інший метал чи сплав, що має в даному корозійному середовищі

потенціал більш негативний, ніж потенціал конструкції, що захищається. Для захисту сталевих конструкцій від корозії в морській чи воді в ґрунті як матеріал протекторів застосовують найчастіше сплави на основі цинку, алюмінію, а також магнію. Після повного розчинення протектора чи втрати його контакту з конструкцією, що захищається, протектор необхідно відновити.

Механізм захисту металів від корозії за допомогою протекторів аналогічний механізму катодного захисту і полягає в ослабленні роботи локальних анодів на поверхні металу, що захищається, чи до перетворення їх у катода під впливом катодної поляризації при приєднанні протектора. У даному випадку ступінь захисту залежить від електрохімічних характеристик протектору: початкового електродного потенціалу, поляризованості; величини поверхні, стабільності роботи в часі. При корозії в розчинах кислот варто також враховувати перенапругу виділення водню.

7.2 Устаткування і матеріали

- 1 Чотири зразки цинку.
- 2 Зразки різних металів (сталь, алюміній, олово, нікель, магній – за вказівкою викладача).
- 3 Чотири скляні ємності.
- 4 Розчини сірчаної кислоти 2...3%.
- 5 Карбонат натрію (сода).
- 6 Фільтрувальний папір.
- 7 Наждаковий папір.
- 8 Лінійка або штангенциркуль.

7.3 Проведення досліду

1 Зразки цинку (4 шт.), інших металів (по 1 шт.) зачищають, обробляють вологою содою, промивають водою і осушують фільтрувальним папером.

2 Вимірюють розміри цинкових зразків лінійкою.

3. Всі сухі цинкові зразки зважують на аналітичних вагах з точністю 0,0002г.

4 У чотири хімічних склянки чи в кристалізатор наливають розчин сірчаної кислоти.

5 Закріплюють зразки парами: Zn-Cu, Zn-Fe чи Zn-Sn(за вказівкою викладача), забезпечують контакт між ними, занурюють кожну контактуючу пару в розчин сірчаної кислоти на час, вказаний викладачем.

6 Один зразок цинку занурюють в розчин кислоти без контакту з іншим металом.

7 Після витримки протягом певного часу зразки цинку ретельно промивають, обсушують фільтрувальним папером і зважують на аналітичних вагах. Дані заносять у таблицю 7.1.

Таблиця 7.1 – Результати контактної корозії цинку
Середовище % сірчана кислота

№ зразка	Умови корозії	Поверхня S, м ²	Маса зразка до досвіду m ₀ , г	Маса зразка після досвіду m, г	Втрата маси, Δm, г	Швидкість v, г/(м ² ·ч)
1	Без контакту					
2	В контакті з Cu					
3	В контакті з Fe					
4	В контакті з					

7.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 7.1, заповнити її початковими та дослідними даними.

3 Для кожного зразку даної партії розрахувати втрату маси цинку Δm за формулою $\Delta m = m_0 - m$. Тут Δm – втрата маси; m – кінцева маса зразка цинку після корозії, грам; m_0 – початкова маса зразка цинку, грам.

4 Визначити швидкість корозії зразка цинку без контакту з іншими металами v_0 і швидкість корозії цинку при контакті з відповідним металом v_i :

$$v = \frac{\Delta m}{S \tau}, \quad (7.2)$$

де τ – тривалість корозії, годин.

5 Обчислити коефіцієнт захисту K_1 або коефіцієнт інтенсифікації корозії K_2 при контакті з кожним металом:

$$K_{1(2)} = \frac{v_i}{v_0}, \quad (7.3)$$

де v_i – швидкість корозії цинку у контакті з металом;

v_0 – швидкість корозії цинку у випадку відсутності контакту з іншим металом.

6 Зробити висновки щодо впливу контакту цинку з різними металами на швидкість корозії цинку в сірчаній кислоті.

7.5 Контрольні питання

1 За яких умов може самодовільно утворитися гальванічний елемент на поверхні металевого виробу?

2 Яка ділянка поверхні металу утворює анод, а яка – катод?

3 Який різновид корозії зветься контактною корозією?

4 Від яких чинників залежить ефективність роботи корозійної пари?

5 Дайте формулювання поняттю « поляризація електроду».

6 Які наслідки має явище поляризації електродів?

7 Як поляризація електродів впливає на швидкість електрохімічної корозії?

8 В чому полягає принцип дії протекторів електрохімічної корозії?

9 Дайте приклади металів, які можна використовувати як протектори для сталевих виробів.

10 Від яких чинників залежить ефективність протекторного захисту металевих виробів?

8 ХІМІЧНЕ ОКСИДУВАННЯ СТАЛІ

Мета роботи

- 1 Одержання штучного оксидного покриття на сталевій поверхні.
- 2 Визначення пористості штучного оксидного покриття.
- 3 Визначення полярності штучно оксидованої сталеві поверхні.

8.1 Короткі теоретичні відомості

З багатьох методів захисту металів від корозії на практиці досить часто застосовується метод оксидування, тобто штучного утворення компактної на відносно непроникної захисної оксидної плівки. Природні оксидні плівки на металах, особливо на чорних, часто не забезпечують надійного захисту від корозії, тому штучне оксидування дуже поширене в практиці машинобудування. Існує три способи штучного оксидування:

термічне оксидування – швидке охолодження нагрітого металу в природній або мінеральній олії;

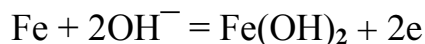
хімічне оксидування – занурення металу в окислювальне середовище; склад, температура та час обробки визначають експериментальним шляхом;

електрохімічне оксидування – метал, який оксидують, відіграє роль аноду в певному електролітичному середовищі; окислення поверхні швидко призводить до утворення тонкої, але ефективної захисної плівки.

Штучна захисна плівка на сталі має блискучий чорний колір. Корозійна стійкість такої оксидної плівки невелика, тому оксидування сталі застосовується для використання виробів в легких умовах (кімнатних, цехових), а також, коли деталі вимагають збереження строго каліброваних розмірів (вимірювальні інструменти, прилади, озброєння й ін.).

Оксидну плівку на сталі можна одержати в гарячому розчині лугу і селітри. В процесі лужного оксидування плівка утворюється, очевидно, по

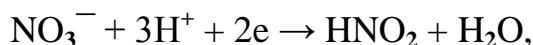
електрохімічному механізму, тому що первинним анодним процесом є реакція утворення гідроксиду дво валентного заліза:



з наступним хімічним окисленням цього гідрату до більш високого ступеня окислення за реакцією:



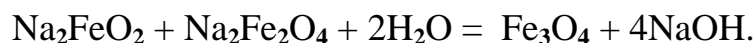
Основним катодним процесом асиміляції надлишкових електронів металу, очевидно, є реакція відновлення нітратного іона:



або



Поряд з електрохімічним окисленням не виключається також паралельний хімічний процес окислення заліза з утворенням магнетиту за такими реакціями:



Оксидування здійснюють також паротермічним методом у струмі перегрітої водяної пари при 650°C протягом 30 хвилин. Цей метод поряд з лужним окисленням, що проводять у даній роботі, одержав найбільше поширення на практиці.

Паротермічним методом поряд з підвищенням захисних антикорозійних властивостей значно підвищують зносостійкість і, крім того, сполучають процес оксидування з термічною обробкою деталей.

8.2 Устаткування і матеріали

- 1 Фарфоровий стакан з підвісками.
- 2 Сталеві зразки – 4 шт.
- 3 Електропіч.
- 4 Термометр.
- 5 Гідроксид натрію NaOH.
- 6 Нітрит натрію NaNO₂.
- 7 Нітрат натрію NaNO₃.

- 8 Штатив.
- 9 Ацетон.
- 10 15% розчин соляної кислоти HCl.
- 11 3% розчин хлориду натрію.
- 12 Розчин фероксильного індикатору.
- 13 Міліамперметр.
- 14 Планка з клемами.
- 15 Наждаковий папір.

8.3 Проведення досліду

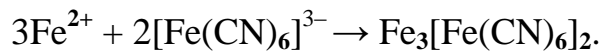
1 Готують в фарфоровому стакані розчин такого складу:

700г NaOH; 200г NaNO₂; 50г NaNO₃ на 1 л води.

2 Нагрівають розчин до температури 125...130 °С. Необхідно пам'ятати, що при роботі з міцними гарячими лугами слід дотримуватися виняткової обережності. Не можна близько нахилитися над ванною, тому що при кипінні можуть відбуватися викиди гарячої лужної піни, дуже небезпечної для шкіри і особливо для очей. Роботи з оксидування виконувати тільки під витяжкою.

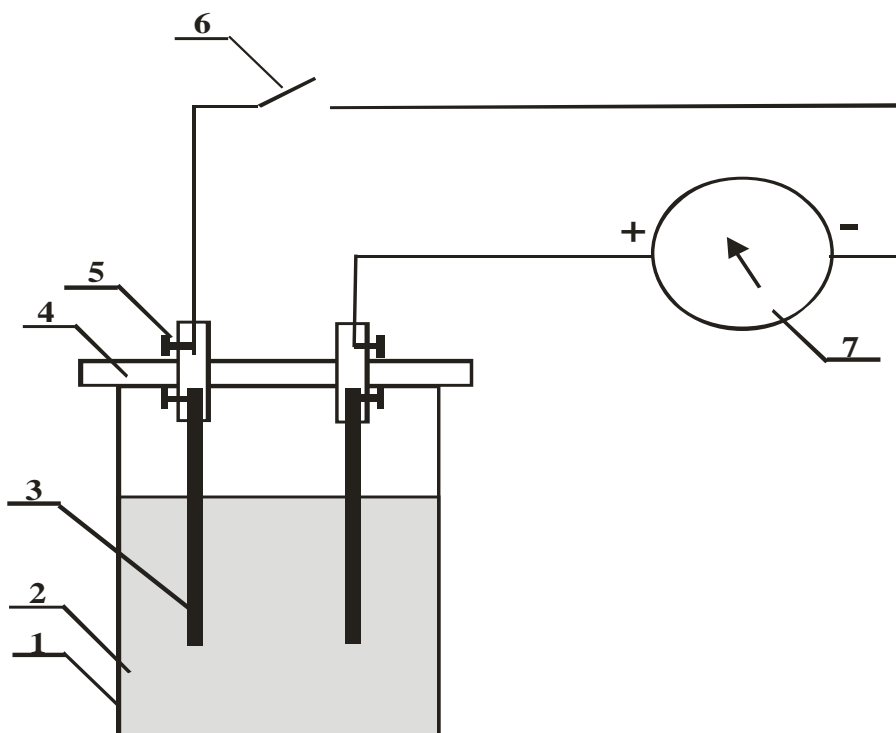
3 Три сталевих зразки зачищають наждаковим папером і ретельно знежирюють, протираючи ацетоном. Щоб покриття було якісним, метал не тільки ретельно очищають від жирів і інших забруднень, але і виявляють його кристалічну структуру. Це досягається декапіруванням. Зразки злегка протравлюють в 15% розчині HCl, витримуючи 0,5 хвилин, після чого промивають проточною холодною водою, без зволікання монтують на підвіски і поміщають у ванну для оксидування. Спочатку відбувається реакція окислення. Спочатку температура знижується до 110...115°С, але через 3...5 хвилин вона досягає 130°С і далі зростає до 142°С. Стежати, щоб температура при оксидуванні знаходилася в межах 138...142°С, інакше може вийти неякісне покриття (коричневий колір або нерівномірне забарвлення оксидного шару). Нормальне оксидування ведуть 40...45 хвилин. По закінченні процесу спінювання розчину зменшується, після цього зразки виймають з розчину, промивають у холодній проточній воді і сушать фільтрувальним папером.

4 Пористість оксидної плівки визначають накладенням на суху поверхню оксидованого зразка фільтрувального паперу, змоченого фероксильним індикатором, що містить 10г $K_3[Fe(CN)_6]$ і 15г NaCl в 1 л води. У порах покриття при цьому утвориться турнбулева синь за реакцією:



5 Потім папір знімають, промивають у воді, висушують у сушильній шафі при температурі 50...60°C, підраховують середнє число крапок, що віддрукувалися на папері, на 1 см² поверхні.

6 На планці з клемми закріплюють два зразки (один зразок неоксидований – ретельно зачищений і промитий, другий – оксидований). Потім зразки занурюють у склянку з 3% розчином NaCl так, щоб клемми були вище рівня електроліту на 10...15 міліметрів. У ланцюг включають міліамперметр і вимикач (рис. 8.1). По напрямку відхилення стрілки міліамперметру і за знаком на приладі визначають полярність оксидованого зразку по відношенню до зразку без оксидної плівки. Записують полярність покриття: анодне чи катодне.



1 – склянка; 2 – розчин NaCl; 3 – сталеві зразки; 4 – кришка;

5 – клемми; 6 – вимикач; 7 – міліамперметр

Рисунок 8.1 – Схема виміру полярності оксидованого зразку

7 Для виміру потенціалу використовують зразки після визначення полярності. Електроліт – 3% розчину NaCl. Методика виміру електронного потенціалу приведена в лабораторних практикумах по фізичній хімії.

8 Результати дослідів заносять у таблицю 7.1.

Таблиця 8.1 – Результати хімічного оксидування

Матеріал зразка	Колір оксидованої поверхні	Число пір на 1 см ²	Полярність	Електродний потенціал

8.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 7.1, заповнити її початковими та дослідними даними.

8.5 Контрольні питання

- 1 З якою метою в промисловості здійснюють штучне оксидування металевих поверхонь?
- 2 Які існують методи оксидування?
- 3 Як здійснюється термічне оксидування?
- 4 Як здійснюється хімічне оксидування?
- 5 Як здійснюється електрохімічне оксидування?
- 6 В яких випадках штучне оксидування металевих поверхонь є ефективним?
- 7 Які анодні процеси відбуваються в процесі лужного оксидування?
- 8 Які катодні процеси відбуваються в процесі лужного оксидування?
- 9 Яку перевагу має паротермічний метод оксидування в порівнянні з лужним оксидуванням?

10 Яких запобіжних заходів треба обов'язково дотримуватись під час лужного оксидування?

11 Як практично можна визначити пористість оксидної плівки?

12 Якої полярності слід чекати від оксидованого зразку – катодної чи анодної?

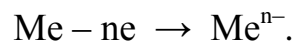
9 ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ ОСНОВНОГО МЕТАЛУ ВІД ПРИРОДИ КОНТАКТУЮЧОГО МЕТАЛУ

Мета роботи:

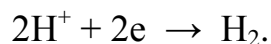
- 1 Вивчити роботу короткозамкненого гальванічного елемента з водневою деполяризацією;
- 2 Вивчити вплив перенапруги виділення водню на швидкість корозії металу в кислих розчинах.

9.1 Короткі теоретичні відомості

Два метали, що знаходяться в контакті і занурені в розчин електроліту, самодовільно утворюють електрохімічну ячейку (пару). У цих умовах метал, що має більш негативний потенціал, відіграє роль аноду, він кородує (окисляється):



Другий метал, що має більш позитивний потенціал, відіграє роль катоду. На його поверхні відбувається процес катодної деполяризації. У випадку коли електролітом є кислий розчин, спостерігається воднева деполяризація:



Оскільки анодний і катодний процеси взаємозалежні, швидкість корозії в цілому визначається більш повільним процесом. У більшості випадків анодне окислення металів відбувається без труднощів, тобто анодна поляризація є невеликою. Висновок про це можна робити по малій різниці

між реальним значенням потенціалу металу і його первинним потенціалом, тобто:

$$\varphi_a - \varphi_a^0 = \Delta\varphi_a, \quad (9.1)$$

де: φ_a – реальний потенціал аноду, контактуючого з іншим металом, що має більш позитивний (менш негативний) потенціал;

φ_a^0 – первинний (рівноважний) потенціал аноду (без контакту з іншим металом);

$\Delta\varphi_a$ – анодна поляризація, її значення відносно мало.

Звичайно катодний процес супроводжується значною катодною поляризацією, що характеризується великою різницею між первинним значенням потенціалу катода і його реальним значенням:

$$\varphi_k^0 - \varphi_k = \Delta\varphi_k \quad (9.2)$$

де: φ_k^0 – первинний (рівноважний) катодний потенціал (при відсутності корозійного струму); він може бути розрахований у випадку водневої деполаризації за рівнянням Нернста:

$$\varphi_k = 0,059 \lg C_{H^+}; \quad (9.3)$$

φ_k – реальний потенціал катода для даного матеріалу катода в даних умовах (під дією зовнішнього або корозійного струму);

$\Delta\varphi_k$ – катодна поляризація, тобто перенапряга виділення водню, її значення досить істотне (велике).

Звичайно величину водневої катодної поляризації називають перенапрягою виділення водню η . Цю величину можна визначити за рівнянням Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (9.4)$$

де a – константа, що залежить від природи катода (матеріалу, на якому виділяється водень);

b – константа, яка не залежить від природи металу і дорівнює 0,118...0,12 за температури 25°C;

i – густина корозійного струму, А/см².

Для металів з великою перенапрягою виділення водню швидкість виділення водню буде менше, ніж для металів з малою перенапрягою. Якщо порівняти систему цинк-свинець із системою цинк-мідь, то в першому випадку (Zn/Pb) буде висока перенапряга водню і маленька швидкість виділення водню, тобто мала швидкість корозії. В другому випадку (Zn/Cu)

перенапряга водню буде менше і тому швидкість катодного процесу (а, отже, і швидкість корозії) буде більше.

Розглянута вище закономірність впливає з рівняння, призначеного для визначення величини корозійного струму:

$$I = \frac{(\varphi_k^0 - \varphi_a^0) - (\eta - \Delta\varphi_a)}{R} = \frac{\varphi_k - \varphi_a}{R}, \quad (9.5)$$

де: **I** – корозійний струм;

R – омичний опір корозійного гальванічного елементу,

φ_k^0 – первинний (рівноважний) катодний потенціал (при відсутності корозійного струму);

φ_a^0 – первинний потенціал аноду (без контакту з іншим металом);

φ_k – реальний потенціал катоду для даного матеріалу катоду в даних умовах (під дією зовнішнього або корозійного струму);

φ_a – реальний потенціал аноду, контактуючого з іншим металом, що має більш позитивний (менш негативний) потенціал;

$\Delta\varphi_a$ – анодна поляризація;

η – перенапряга виділення водню.

Для короткозамкненого корозійного гальванічного елементу загальний опір практично дорівнює опору електроліту. У цьому випадку омичний опір практично дорівнює нулю.

Добре відомо, що чистий цинк розчиняється в кислотах з дуже малою швидкістю. Це пояснюється високою перенапрягою виділення водню на поверхні цинку. Однак технічний цинк легко і швидко розчиняється в кислотах. Це пояснюється присутністю на поверхні технічного цинку домішок металів (таких як мідь, кобальт, нікель, залізо), для яких перенапряга виділення водню менше, ніж у цинку. Основний метал (цинк) відіграє роль аноду, а домішки відіграють роль катоду у величезній кількості короткозамкнених корозійних гальванічних елементів.

Не слід забувати, що в формулі (9.2) для первинного потенціалу катоду слід застосовувати рівноважний потенціал процесу виділення водню в даних умовах, тобто рівноважний потенціал водневого електроду. У кислих розчинах $\varphi_k^0 \approx 0\text{В}$. φ_k являє собою потенціал виділення водню на даному металі за даної швидкості корозії. У цьому випадку варто брати до уваги перенапрягу виділення водню.

9.2 Устаткування і матеріали

- 1 Зразки металевого цинку (чи алюмінію) – 4 шт.
- 2 Зразки інших металів (мідь, залізо, свинець, олово).
- 3 Штатив для зразків
- 4 Склянка об'ємом 250...300 мл.
- 5 Каломельний електрод порівняння.
- 6 Високоомний потенціометр.
- 7 Акумулятор на 2 вольта (чи акумуляторна батарея).
- 8 Гальванометр.
- 9 Нормальний елемент Вестона.
- 10 Мікроамперметр на 100 мікроампер
- 11 Реостат.
- 12 Наждаковий папір, фільтрувальний папір.
- 13 Лінійка.
- 14 Розчин сірчаної кислоти H_2SO_4 (3%).
- 15 Карбонат натрію Na_2CO_3 (кальцинована сода).
- 16 Фосфат натрію Na_3PO_4 .

9.3 Проведення досліду

Існують два варіанти виконання цієї роботи. Конкретний варіант для виконання вказує викладач.

9.3.1 Варіант 1

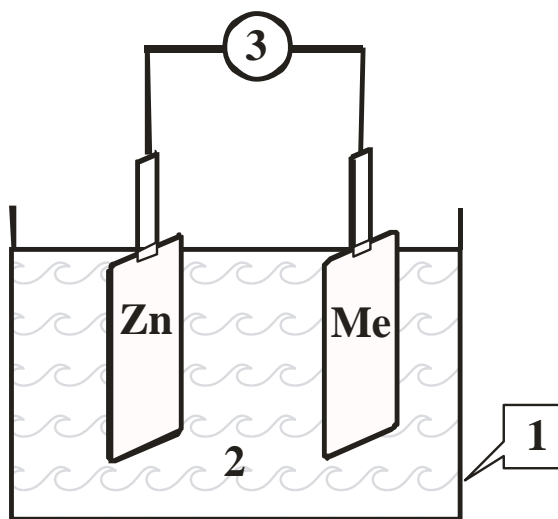
Варіант полягає в визначенні швидкості корозії цинку (чи алюмінію), що знаходиться (чи не знаходиться) у контакті з іншими металами в 3% сірчаній кислоті гравіметричним методом. Перераховують швидкість корозії в електричні одиниці. Порівнюють швидкість корозії цинку (чи алюмінію) у випадку контакту цинку з різними металами і при відсутності контакту.

Пояснюють отримані результати. В ході виконання цього варіанту послідовно треба виконати такі процедури:

1 Беруть 4 зразки металевого цинку у формі невеликих пластин, вимірюють лінійкою (для визначення площі поверхні), зачищають наждаковим папером, знежирюють протиранням вологою содою, ретельно відмивають від соди проточною водою, висушують фільтрувальним папером. **Увага: після знежирювання зразки можна брати пальцями лише за протилежні кути, не торкаючись їх площин.**

2 Зразки цинку зважують на аналітичних вагах з точністю 0,2 мг. Зразки інших металів також зачищають і знежирюють, але не зважують. Після цього пари зразків (Zn|Cu, Zn|Fe, чи інші) закріплюють за допомогою штатива у центрі склянок. У ще одну склянку поміщають тільки пластинку цинку без контакту з іншим металом.

3 З'єднують контакти металевих пластин із клемми мікроамперметра (рис 9.1). Фіксують час і заливають у склянки розчин сірчаної кислоти так, щоб рівень розчинів у всіх склянках був однаковим.



1 – склянка; 2 – розчин сірчаної кислоти; 3 – мікроамперметр

Рисунок 9.1 – Схема виміру характеристик моделі корозійного гальванічного елемента за варіантом 1

У момент занурення пари зразків у розчин кислоти утворюються корозійні короткозамкнені гальванічні елементи, що починають функціонувати. Ці гальванічні елементи можуть бути представлені відповідними формулами, наприклад:

Zn | розчин H₂SO₄ | Cu.

Під час роботи таких гальванічних елементів матеріал аноду окислюється (кородує), а на поверхні катоду починається виділення газоподібного водню.

В останній склянці метал розчиняється завдяки власним корозійним гальванічним парам.

4 Наприкінці експерименту (до 2 годин) усі зразки цинку (чи алюмінію) витягають з розчину, промивають проточною водою, потім дистильованою водою, висушують фільтрувальним папером, сушать на повітрі і зважують (звертайте увагу на маркірування зразків). По зменшенню маси анодів обчислюють масовий показник швидкості корозії і корозійний струм. Для варіанту 1 експериментальні дані і результати обчислень представляють у виді таблиці даних.

Таблиця 9.1 – Визначення швидкості контактної корозії в 3% сірчаній кислоті гравіметричним методом.

Контактуючий метал	Поверхня анода, S, м ²	Маса анода, г		Зменшення маси аноду Δm, г	Масовий показник корозії, ν, г/(м ² ·година)	Корозійний струм, I _{кор} , А
		до експерименту, m ₀	після експерименту, m			

5 Втрату маси аноду обчислюють як різницю початкової і кінцевої маси аноду:

$$\Delta m = m_0 - m. \quad (9.6)$$

Масовий показник корозії обчислюють за формулою:

$$\nu = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (9.7)$$

де: ν – масовий показник швидкості корозії в грамах на квадратний метр у годину;

Δm – утрата маси анода за час експерименту в грамах;

S – площа анода в квадратних метрах;

τ – тривалість експерименту в годинах.

Корозійний струм визначають за формулою:

$$I_{\text{кор}} = \frac{\nu n F S}{A}, \quad (9.8)$$

де: $I_{\text{кор}}$ – корозійний струм в амперах;

ν – масовий показник швидкості корозії в грамах на квадратний метр за годину;

n – валентність іона анодного металу, що переходить в розчин;

F – число Фарадея в ампер-годинах (26,8 А година);

S – площа анода в квадратних метрах;

A – атомна маса анодного металу в грамах на моль.

9.3.2 Варіант 2

Визначити швидкість корозії цинку (чи алюмінію), що знаходиться в контакті з іншими металами в 3% сірчаній кислоті за величиною корозійного струму, перерахувати її в масовий показник корозії (грам на квадратний метр за годину). Визначити також потенціали цинку і контактуючих з ним металів і величини катодної й анодної поляризації. В ході виконання цього варіанту послідовно треба виконати такі процедури:

1 Підготовляють зразки: виміряють розміри, зачищають, знежирюють содою, промивають, але не сушать і не зважують. Зразки закріплюють на штативах і занурюють у розчин сірчаної кислоти (3% H_2SO_4). Збирають схему відповідно до рис. 9.2.

2 Через 8...10 хвилин після занурення зразків у розчин починають процес виміру величин електродних потенціалів як анодних, так і катодних. Для цього використовують високоомний потенціометр, що працює на компенсаційному принципі. Величину нерівноважного електродного потенціалу кожного електроду відносно нормального водневого електрода обчислюють за формулою:

$$\Phi_{Me} = \Phi_{\text{кал}} - \epsilon, \quad (9.9)$$

якщо метал, потенціал якого вимірюють, приєднаний до негативної вхідної клемми потенціометра, а каломельний електрод – до позитивної;

або за формулою:

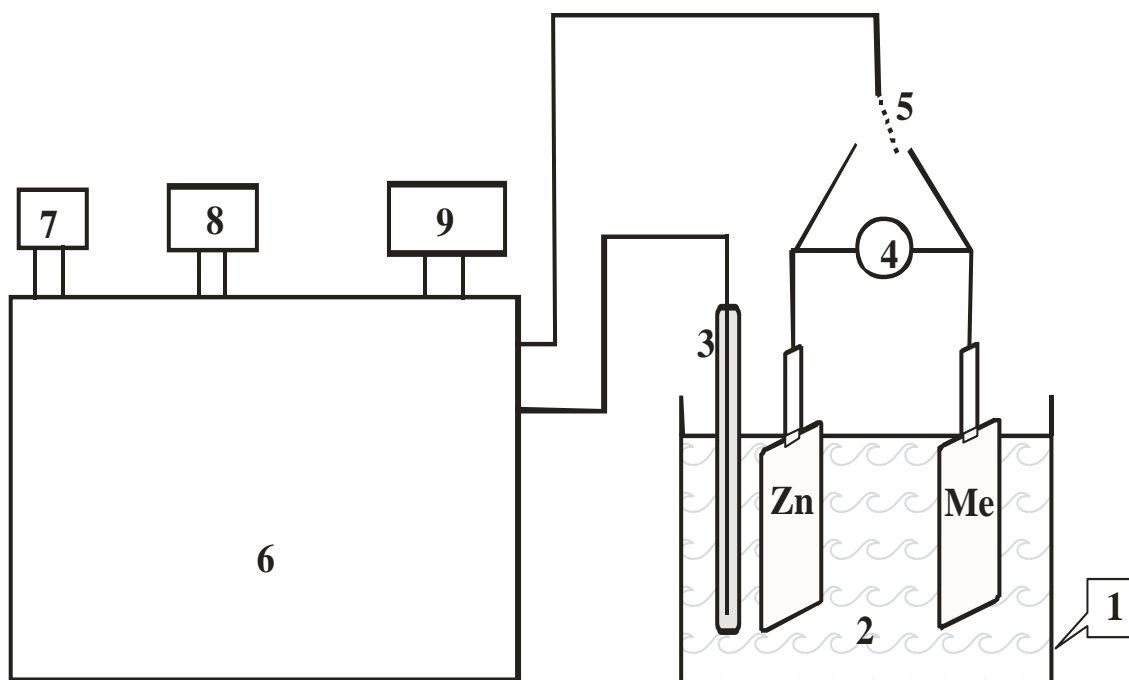
$$\Phi_{\text{Me}} = \Phi_{\text{кал}} + \varepsilon, \quad (9.10)$$

якщо метал, потенціал якого вимірюють, приєднаний до позитивної вхідної клеми потенціометра, а каломельний електрод – до негативної.

Тут: Φ_{Me} – потенціал металевого електрода відносно нормального водневого електрода;

$\Phi_{\text{кал}}$ – потенціал каломельного електрода, що дорівнює +0,242В;

ε – електрорушійна сила гальванічного елемента «метал-каломельний електрод», тобто показання потенціометра.



1 – склянка; 2 – розчин сірчаної кислоти; 3 – каломельний електрод;
4 – мікроамперметр; 5 – перемикач; 6 – потенціометр; 7 – гальванометр;
8 – нормальний елемент Вестона; 9 – акумулятор

Рисунок 9.2 – Схема виміру електрохімічних характеристик моделі корозійного гальванічного елемента

3 В момент досягнення компенсації вимірюють і фіксують в таблиці 9.2 величину корозійного струму за допомогою мікроамперметра.

4 Для визначення потенціалу ізольованої металеві пластини (яка не знаходиться до контакті з іншим металом) потрібно попередньо від'єднати

один з контактів мікроамперметра і через 3...4 хвилини провести виміри і обчислення, як описано вище.

5 Масовий показник корозії обчислюють за формулою:

$$v = \frac{A I_{\text{кор}}}{nFS}, \quad (9.11)$$

де: v – масовий показник швидкості корозії в грамах на квадратний метр за годину

A – атомна маса анодного металу в грамах на моль.

n – валентність іона анодного металу, що переходить в розчин;

F – число Фарадея в ампер-годинах (26,8 А година);

S – площа анода в квадратних метрах;

Результати вимірів і обчислень треба занести в нижчеподані таблиці.

Таблиця 9.2 – Результати вимірів електрохімічних характеристик для пари металів

Метал		ЕРС пари метал-каломельний електрод, ϵ , В	Електродний потенціал, ϕ , В		Поляризація, $\Delta\phi$, В		Корозійний струм, $I_{\text{кор}}$, А	Швидкість корозії, v , г/(м ² ·година)
Анода	Катода		Анода	Катода	Анода	Катода		

Таблиця 9.3 – Результати вимірів електрохімічних характеристик для ізованих металів (за умови відсутності корозійного струму)

Метал	ЕРС пари метал-каломельний електрод, ϵ , В	Електродний потенціал, ϕ , В

5 Використовуючи результати експериментів, можна побудувати корозійні діаграми (діаграми Еванса) для пари металів (на вибір викладача). Для цього слід в координатах корозійний струм – потенціал використовувати дані таблиць 9.2 та 9.3.

9.4 Оформлення звіту

9.4.1 Оформлення звіту для варіанту 1

- 1 Коротко записати виконання досліду.
- 2 Накреслити таблицю 9.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити втрату маси аноду за формулою 9.6.
- 4 Обчислити масовий показник корозії за формулою 9.7.
- 5 Обчислити корозійний струм за формулою 9.8.
- 6 Порівняти експериментальне та обчислене за формулою 9.8 значення корозійного струму, пояснити їх розходження та його причини.

9.5.2 Оформлення звіту для варіанту 2

- 1 Коротко записати виконання досліду.
- 2 Накреслити таблиці 9.2 та 9.3, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислюють величину нерівноважного електродного потенціалу кожного електроду відносно нормального водневого електрода за формулами 9.9 та 9.10.
- 4 Обчислюють величину рівноважного електродного потенціалу кожного ізольованого електроду відносно нормального водневого електрода за формулами 9.9 та 9.10.
- 5 Обчислюють величину поляризації кожного електроду за формулами 9.1 та 9.2.
- 6 Обчислюють масовий показник корозії за формулою 9.11.

9.5 Контрольні питання

- 1 Які умови повинні бути виконані для самодовільного утворення корозійної гальванічної пари?
- 2 Яким чином дві ділянки металевої поверхні поділяються на анодну та катодну зони?
- 3 Чому швидкість електрохімічної корозії в цілому визначається більш повільним процесом?
- 4 На якому електроді – аноді чи катоді частіше за все поляризація більше і чому?
- 5 Що називають перенапругою виділення водню на катодній поверхні?
- 6 Як величина перенапруги виділення водню на катодній поверхні пов'язана з щільністю корозійного струму?
- 7 Чому для короткозамкненого корозійного гальванічного елемента омичний опір практично дорівнює нулю?
- 8 Чому чистий цинк розчиняється в кислотах з дуже малою швидкістю, в той час як технічний цинк легко і швидко розчиняється в кислотах?
- 9 В чому полягає принципова різниця між двома варіантами виконання цієї лабораторної роботи?
- 10 Яке існує кількісне співвідношення між масовим показником електрохімічної корозії та корозійним струмом?
- 11 Чому в першому варіанті треба зважувати лише зразки анодного металу і не треба – для катодного металу?
- 12 Чому в першому варіанті металеві зразки треба обов'язково висушувати перед експериментом, а в другому – ні?

10 ВИВЧЕННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОЇ ДІАГРАМИ

Мета роботи:

- 1 Експериментально побудувати поляризаційну діаграму Еванса.

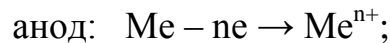
2 Визначити тип контролю електрохімічного корозійного процесу.

10.1 Короткі теоретичні відомості

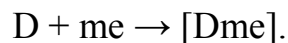
Корозія металів і сплавів під дією електролітів може розглядатися як результат роботи (функціонування) численних короткозамкнених гальванічних елементів. Різні ділянки поверхні металевого виробу можуть розрізнятися хімічним складом, кристалічною структурою і т.д. Тому кожна ділянка поверхні металу, що контактує з розчином електроліту має власне особливе значення величини електродного потенціалу. В залежності від величини потенціалу різні ділянки можуть відігравати роль аноду (потенціал більш негативний) чи роль катоду (потенціал більш позитивний). Рівноважна різниця потенціалів цих електродів за умови відсутності корозійного струму називається електрорушійною силою гальванічного елемента:

$$\varepsilon = \Phi_{\text{равн. кат.}} - \Phi_{\text{равн. ан.}} \quad (10.1)$$

Можна створити модель мікрогальванічного елемента – це система «анод-катод», занурена в розчин. Якщо електричний ланцюг замкнений, відбувається окислювально-відновний процес, він супроводжується електричним струмом в ланцюзі:



катод: катодна деполяризація (відновлення деполяризатора):



Для катодної деполяризації типовими є два процеси:

а) – $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$; це воднева деполяризація, що має місце в кислому середовищі ($\text{pH} < 7$);

б) – $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$; це киснева деполяризація, що має місце в присутності розчиненого кисню в нейтральному чи лужному середовищі.

Анодні і катодні процеси відбуваються повільніше, ніж рухаються електрони (струм) у металі, і це порушує рівновагу електродних процесів. Внаслідок цього змінюються величини електродних потенціалів, відхилення їхніх значень від теоретичних рівноважних значень. Це явище називається електродною поляризацією:

Величина зміни потенціалу електроду внаслідок струму, що виходить з електроду або входить в електрод, називається поляризацією електроду.

Внаслідок проходження струму в гальванічному ланцюзі потенціал аноду стає більш позитивним, а потенціал катода – більш негативним і різниця потенціалів між електродами зменшується:

$$\Phi_a = \Phi_{\text{рівн. ан.}} + \Delta\Phi_a, \text{ тобто } \Delta\Phi_a = \Phi_a - \Phi_{\text{рівн. ан.}} \quad (10.2)$$

де: Φ_a – реальний потенціал аноду що контактує з іншим металом, який має більш позитивний (менш негативний) потенціал;

$\Phi_{\text{рівн. ан.}}$ – первинний рівноважний потенціал аноду (без контакту з іншим металом);

$\Delta\Phi_a$ – анодна поляризація.

Часто катодний процес супроводжується значною катодною поляризацією, що характеризується великою різницею між первинним значенням потенціалу катода і його реальним значенням:

$$\Phi_k = \Phi_{\text{рівн. кат.}} - \Delta\Phi_k \text{ тобто } \Delta\Phi_k = \Phi_{\text{рівн. кат.}} - \Phi_k, \quad (10.3)$$

де: $\Phi_{\text{рівн. кат.}}$ – первинний рівноважний катодний потенціал (за відсутністю корозійного струму);

Φ_k – реальний потенціал катода для даного матеріалу катода в даних умовах (під дією зовнішнього чи корозійного струму);

$\Delta\Phi_k$ – катодна поляризація.

Прийнято величини анодної і катодної поляризації вважати завжди позитивними.

Діаграми залежності електродних потенціалів від величини струму в ланцюзі чи від густини струму (струм, що приходить на одиницю поверхні електроду) називають поляризаційними діаграмами (див. рисунок 10.1).

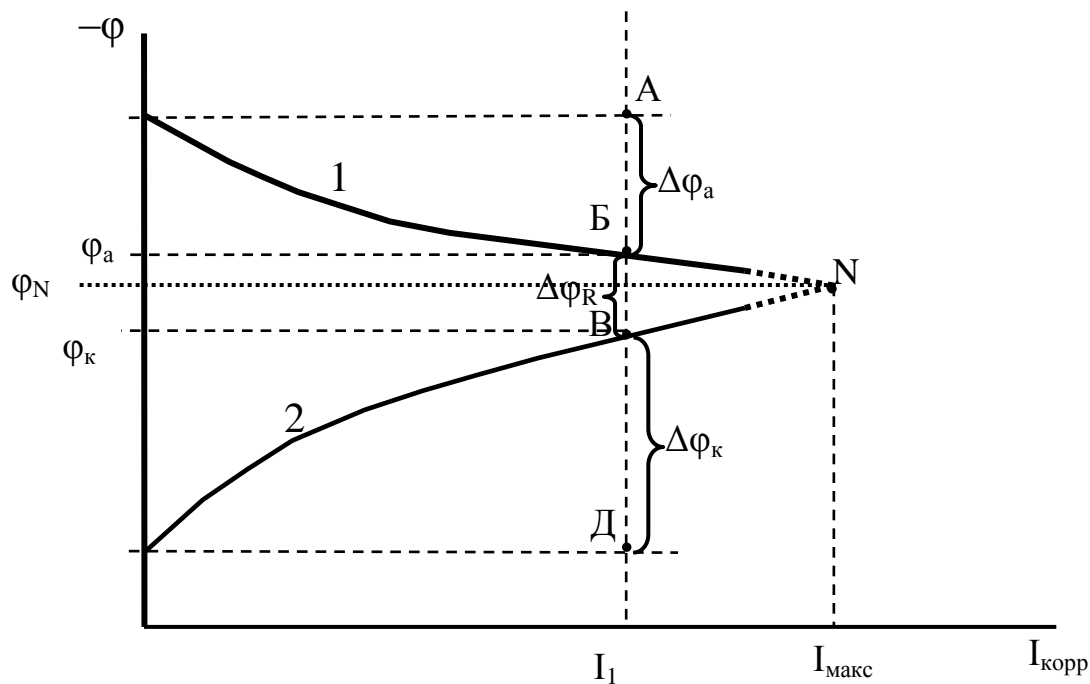


Рисунок 10.1 – Приклад поляризаційної діаграми Еванса

На поляризаційній діаграмі представлені криві анодної (1) і катодної (2) поляризації, отримані в розчині електроліту. Анодна крива (1) показує зміну потенціалу аноду в залежності від величини густини анодного струму. Катодна крива (2) у загальному вигляді може бути більш складною, ніж на рисунку 10.1, вона демонструє залежність потенціалу катоду від величини густини катодного струму. Відомо, що величина корозійного струму може бути мірилом швидкості електрохімічної корозії:

$$v = \frac{A I_{\text{кор}}}{nFS}, \quad (10.4)$$

де: $I_{\text{кор}}$ – корозійний струм в амперах;

v – масовий показник швидкості корозії в грамах на квадратний метр за годину;

n – валентність іона анодного металу, що переходить у розчин;

F – число Фарадея в ампер-годинах (26,8 А годин);

S – площа аноду в квадратних метрах;

A – атомна маса анодного металу в грамах на моль.

Поляризаційна діаграма дозволяє знайти саму повільну (лімітуючу) стадію корозії. Корозійний процес у випадку електрохімічної корозії складається з трьох стадій:

а) – анодний процес – перехід іонів металу в розчин у відповідності до рівняння окислювального процесу;

б) – катодний процес – зв'язування електронів деполяризатором;

в) – проходження електронів у тілі металу від анодної до катодної ділянки.

Найповільніша стадія з цих трьох називається лімітуючою (або контролюючою) стадією. Можна обчислити ступінь контролю корозійного процесу для кожної стадії:

$$C_a = \frac{P_a}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\varphi_a}{\Delta\varphi_R + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k} = \frac{\Delta\varphi_a}{\Delta\varphi^0}; \quad (10.5)$$

$$C_k = \frac{P_k}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi_R + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k} = \frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi^0}; \quad (10.6)$$

$$C_R = \frac{R}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\varphi_R}{\Delta\varphi_R + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k} = \frac{\Delta\varphi_R}{\Delta\varphi^0}, \quad (10.7)$$

де C_a , C_k , C_R – ступені анодного, катодного й омичного контролю, виражені в частках одиниці.

Ці величини іноді виражають у відсотках, для чого отримані за формулами (10.5...10.7) цифри множать на 100.

Стадія, для якої ступінь контролю найбільший, є самою повільною стадією, вона визначає й обмежує швидкість усього процесу в цілому, визначає тип контролю корозійного процесу.

За поляризаційною діаграмою (рис 10.1) можна легко визначити тип контролю, порівнюючи довжини відрізків АБ, БВ і ВД. Найбільший відрізок і визначає тип контролю:

АБ – анодний контроль;

БВ – омичний контроль;

ВД – катодний контроль.

Рівняння для розрахунку корозійного струму можна записати в такий спосіб:

$$I_{кор} = \frac{\varphi_{рівн.к}^0 - \varphi_{рівн.а}^0}{R + P_k + P_a} = \frac{\Delta\varphi^0}{R + P_k + P_a} \quad (10.8)$$

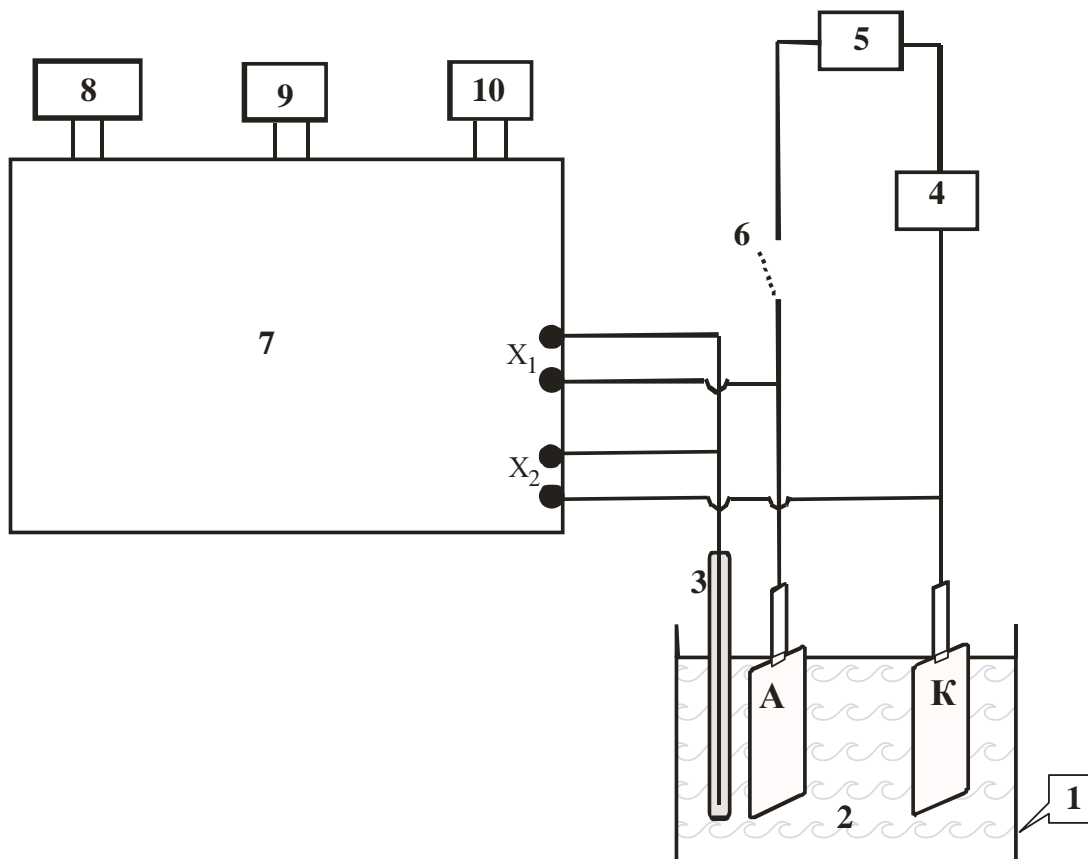
де: R – омичний опір внутрішнього і зовнішнього електричного ланцюга;

P_k і P_a – поляризованості (поляризаційні опори) катоду та аноду відповідно:

$$P_a = \frac{\Delta\phi_a}{I_{\text{кор}}} ; \quad P_k = \frac{\Delta\phi_k}{I_{\text{кор}}} . \quad (10.9 \text{ а,б})$$

У точці N перетинання кривих анодної і катодної поляризації відповідає рівності потенціалів катода й анода ($\phi_a = \phi_k$) Така система зветься цілком поляризованою системою. У цьому випадку корозійний струм досягає максимального значення, а омичний опір відсутній (дорівнює нулю). Тоді:

$$I_{\text{кор}} = \frac{\phi_{\text{рівн.к}}^0 - \phi_{\text{рівн.а}}^0}{P_k + P_a} = \frac{\Delta\phi^0}{P_k + P_a} . \quad (10.10)$$



- 1 – стакан; 2 – розчин електроліту; 3 – каломельний електрод;
 4 – магазин опорів або реостат; 5 – міліамперметр; 6 – вимикач;
 7 – потенціометр; 8 – нормальний елемент Вестона; 9 – гальванометр
 10 – акумулятор

Рисунок 10.2 – Схема устаткування для побудови поляризаційних діаграм

У ході електрохімічної корозії така ситуація реалізується, якщо утвориться безліч мікрогальванічних елементів. Потенціал Φ_N для цілком поляризованої системи називають стаціонарним потенціалом.

На практиці поляризаційна діаграма може бути побудована для моделі електрохімічно корозійної ячейки (рис. 10.2).

Змінюючи струм з допомогою реостату, виміряють потенціали аноду та катоду. Одержані дані використовують для побудови поляризаційної діаграми.

10.2 Устаткування і матеріали

- 1 Металеві електроди: Cu, Zn, Fe, Pb, Ni – за вказівкою викладача.
- 2 Каломельний електрод.
- 3 Розчини електролітів: 3% NaCl, або 2% HCl, або 5% Na₂SO₄ – за вказівкою викладача.
- 4 Потенціометр.
- 5 Акумулятор.
- 6 Нормальний елемент Вестона.
- 7 Гальванометр.
- 8 Стакан.
- 9 Штатив для електродів.
- 10 Реостат або магазин опорів.
- 11 Міліамперметр.
- 12 Вимикач.
- 13 З'єднувальні дроти.

10.3 Проведення досліду

1 Отримують від викладача варіант виконання роботи: перелік матеріалів для електродів, розчин електроліту, значення опорів та струму.

2 Електроди (як катод, так і анод), вимірюють, зачищають, знежирюють содою, промивають проточною водою, потім дистильованою водою.

3 Збирають устаткування за схемою (мал. 10.2, вимикач 6 повинен бути розімкненим!), пред'являють устаткування викладачеві для перевірки.

4 Виміряють рівноважні значення потенціалів катоду та аноду за умови, що вимикач 6 є розімкненим. Роботу з потенціометром описано на сторінці 142, додаток В. Одержані дані заносять в таблицю 10.1. Звертайте увагу на знак електродного потенціалу (+ чи –)!

5 Починаючи з опору 10000 Ом, вмикають вимикач 6, чекають стабілізації струму за міліамперметром 5. Заносять величини опору та струму до таблиці 10.1.

6 Не розмикаючи електричного кола (тобто не вимикаючи вимикач 6), виміряють потенціометром величини потенціалів аноду та катоду. Для цього використовують клеми X_1 та X_2 потенціометра, звертаючи увагу на полярність електродів відносно каломельного електроду. Заносять одержані дані до таблиці 10.1.

7 Повторюють дії пунктів 5 та 6, вмикаючи по черзі опори 3000, 1000, 300, 100, 30, та 10 Ом. Одержані величини струму, опору та електродних потенціалів заносять до таблиці 10.1.

8 За результатами експерименту будують поляризаційну діаграму в координатах струм – потенціали електродів. Зверніть увагу на те, що на осі потенціалів інвертовано знак, як це зроблено на рисунку 10.1.

Таблиця 10.1 – Експериментальні дані для побудови поляризаційної діаграми

Матеріал аноду	Матеріал катоду	Розчин електроліту	Опір, Ом	Струм, мА	ЕРС пари «метал-каломельний електрод», ϵ , В		Потенціали електродів відносно водневого електроду, ϕ_{Me} , В	
					Для аноду	Для катоду	Аноду	Катоду
			∞					
			10000					
			3000					
			1000					
			300					
			100					
			30					
			10					

Примітка: величину електродного потенціалу кожного металу по відношенню до нормального водневого електроду обчислюють за формулою:

$$\phi_{Me} = 0,242 - \epsilon, \quad (10.11)$$

якщо метал, потенціал якого вимірюють, приєднано до негативної вхідної клемі потенціометра, а каломельний електрод – до позитивної; або за формулою:

$$\phi_{Me} = 0,242 + \epsilon, \quad (10.12)$$

якщо метал, потенціал якого вимірюють, приєднано до позитивної вхідної клемі потенціометра, а каломельний електрод – до негативної.

10.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати виконання досліду.
- 2 Накреслити таблицю 10.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити потенціали електродів відносно водневого електроду за формулами 10.11 та 10.12.
- 4 Побудувати поляризаційну діаграму в координатах струм – потенціали електродів.

10.5 Контрольні питання

- 1 Чому різні ділянки поверхні металу, що контактує з розчином електродоліту мають власне особливе значення величини електродного потенціалу?
- 2 Які ділянки металевої поверхні можуть відігравати роль аноду чи роль катоду ?
- 3 Що називається електрорушійною силою гальванічного елемента?
- 4 Чому окислювально-відновний процес в гальванічному елементі супроводжується електричним струмом?
- 5 Які два процеси катодної деполяризації є типовими?
- 6 В яких випадках на катодній ділянці металевої поверхні можлива воднева деполяризація?
- 7 В яких випадках на катодній ділянці металевої поверхні можлива киснева деполяризація?
- 8 Що є причиною виникнення поляризації електродів?
- 9 В яких координатах будують поляризаційні діаграми (діаграми Еванса)?
- 10 Накресліть типову діаграму Еванса, поясніть на неї хід анодної та катодної кривої, вкажіть електродні поляризації.
- 11 Як з допомогою поляризаційної діаграми знайти саму повільну (лімітуючу) стадію корозії?

12 З яких стадій складається корозійний процес в електрохімічній корозії?:

13 Як можна обчислити ступінь контролю корозійного процесу для кожної стадії?

14 Як на поляризаційній діаграмі можна визначити тип контролю електрохімічної корозії?

15 Яким чином може утворитися цілком поляризована система?

16 Що називають стаціонарним потенціалом гальванічного елемента?

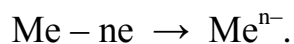
11 ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНЕВОЇ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЇ

Мета роботи:

- 1 Дослідити вплив густини корозійного струму на процес водневої деполаризації.
- 2 Дослідити вплив природи катодної поверхні на процес водневої деполаризації.

11.1 Короткі теоретичні відомості

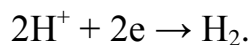
Два метали, які знаходяться в контакті і занурені в розчин електроліту, самодовільно утворюють електрохімічну пару. В цих умовах метал, який має більш негативний потенціал, відіграє роль аноду, він кородує (окислюється):



На поверхні другого металу відбувається катодний процес – відновлення деякої частинки, що зветься «деполаризатор»:



Цей процес зветься «катодна деполаризація». В кислому (або в нейтральному за умови відсутності розчиненого кисню) середовищі роль деполаризатора відіграють іони водню H^+ , в цьому випадку говорять про водневу деполаризацію:



Оскільки реакції окислення на аноді та відновлення (деполяризації) на катоді взаємопов'язані, загальна швидкість корозії обумовлена більш повільним процесом. Майже завжди анодне окислення металу відбувається досить вільно і швидко, з малою величиною депполяризації. Про це свідчить мала різниця між реальним потенціалом анодного металу та його первинним потенціалом:

$$\Delta\phi_a = \phi_a - \phi_{\text{рівн. ан.}}, \quad (11.1)$$

де: $\Delta\phi_a$ – анодна поляризація, її величина дуже мала;

ϕ_a – реальний потенціал аноду, який контактує з металом, що має більш позитивний потенціал;

$\phi_{\text{рівн. ан.}}$ – первинний рівноважний потенціал аноду (без контакту з іншим металом).

Катодний процес водневої депполяризації, навпаки, супроводжується значним гальмуванням, яке характеризується великим значенням катодної поляризації:

$$\Delta\phi_k = \phi_{\text{рівн. кат.}} - \phi_k, \quad (11.2)$$

де: $\Delta\phi_k$ – катодна поляризація, яку ще називають «перенапряга виділення водню»;

$\phi_{\text{равн. кат.}}$ – первинний рівноважний катодний потенціал (за умови відсутності корозійного струму);

ϕ_k – реальний потенціал катоду для даного металу катода в даних умовах (під дією зовнішнього або корозійного струму).

Дуже часто катодну водневу поляризацію $\Delta\phi_k$ називають перенапрягою виділення водню і позначають η . Величина перенапряги виділення водню залежить від густини катодного струму, від природи та стану катодної поверхні, від температури.

Залежність перенапряги виділення водню від густини катодного струму відображена рівнянням Тафеля:

$$\eta = a + b \ln i_k, \quad (11.3)$$

де: η – перенапряга виділення водню;

a – константа, яка залежить від природи, стану катодної поверхні та температури;

b – константа, яка дорівнює $\approx 0,116$ за температури 25°C ;

i_k – густина катодного струму, тобто відношення струму до поверхні електроду; $i_k = \frac{I}{S}$;

Величина перенапруги виділення водню відіграє значну роль для процесів корозії, які відбуваються з водневою деполяризацією. Це добре видно з формули:

$$I_{\text{кор}} = \frac{(\varphi_{\text{рівн.кат.}} - \varphi_{\text{рівн.ан.}}) - (\eta + \Delta\varphi_{\text{ан.}})}{R}. \quad (11.4)$$

Добре видно: чим більше величина перенапруги виділення водню η , тим менше величина корозійного струму $I_{\text{кор}}$ (а, отже, і швидкість корозії). Таким чином, в кислому середовищі (де $\varphi_{\text{рівн.кат.}} \approx 0$, $\Delta\varphi_{\text{ан.}} \approx 0$, для певного аноду $\varphi_{\text{рівн.ан.}}$ є константа) величина корозійного струму $I_{\text{кор}}$ а, отже, і швидкості корозії визначається перенапругою виділення водню η , тобто природою і площиною катодної поверхні.

11.2 Устаткування і матеріали

- 1 Металеві електроди: Cu, Zn, Fe, Pb, Ni – за вказівкою викладача.
- 2 Каломельний електрод.
- 3 Розчин електроліту: 3% або 5% H_2SO_4 – за вказівкою викладача.
- 4 Потенціометр.
- 5 Акумулятор.
- 6 Нормальний елемент Вестона.
- 7 Гальванометр.
- 8 Стакан.
- 9 Штатив для електродів.
- 10 Реостат або магазин опорів.
- 11 Міліамперметр.
- 12 Вимикач.
- 13 З'єднувальні дроти.

11.3 Проведення дослідів

1 Отримують від викладача варіант виконання роботи: перелік матеріалів для електродів, розчин електроліту, значення опорів та струму.

2 Електроди (як катод, так і анод), зачищають, знежирюють содою, промивають проточною водою, потім дистильованою водою.

3 Збирають устаткування згідно схеми (рис. 11.1, вимикач б повинен бути розімкненим!), пред'являють устаткування викладачеві для перевірки.

4 Виміряють величини катодних потенціалів та струму за умови нульового струму ($R = \infty$, тобто вимикач б розімкнено). Вмикають вимикач б, виміряють послідовно катодні потенціали та струм, включаючи послідовно опори 10000, 3000, 1000, 300, 100, 30 та 10 Ом. Результати експерименту та розрахунків заносять до таблиці 11.1.

5 Обчислюють катодні потенціали для всіх вимірів відносно стандартного водневого електроду.

6 Виймають електроди з розчину електроліту, виміряють площину катоду (**увага: треба звертати увагу лише на ту частину катоду, яку було занурено в розчин!**).

7 Обчислюють :

– густину струму $i = \frac{I}{S}$ (А/см²);

– десятковий логарифм густини струму;

– перенапругу виділення водню $\eta = \Phi_{\text{рівн. кат.}} - \Phi_{\text{к}}$.

8 Змінюють метал катоду і повторюють всі виміри по пунктах 2 – 7.

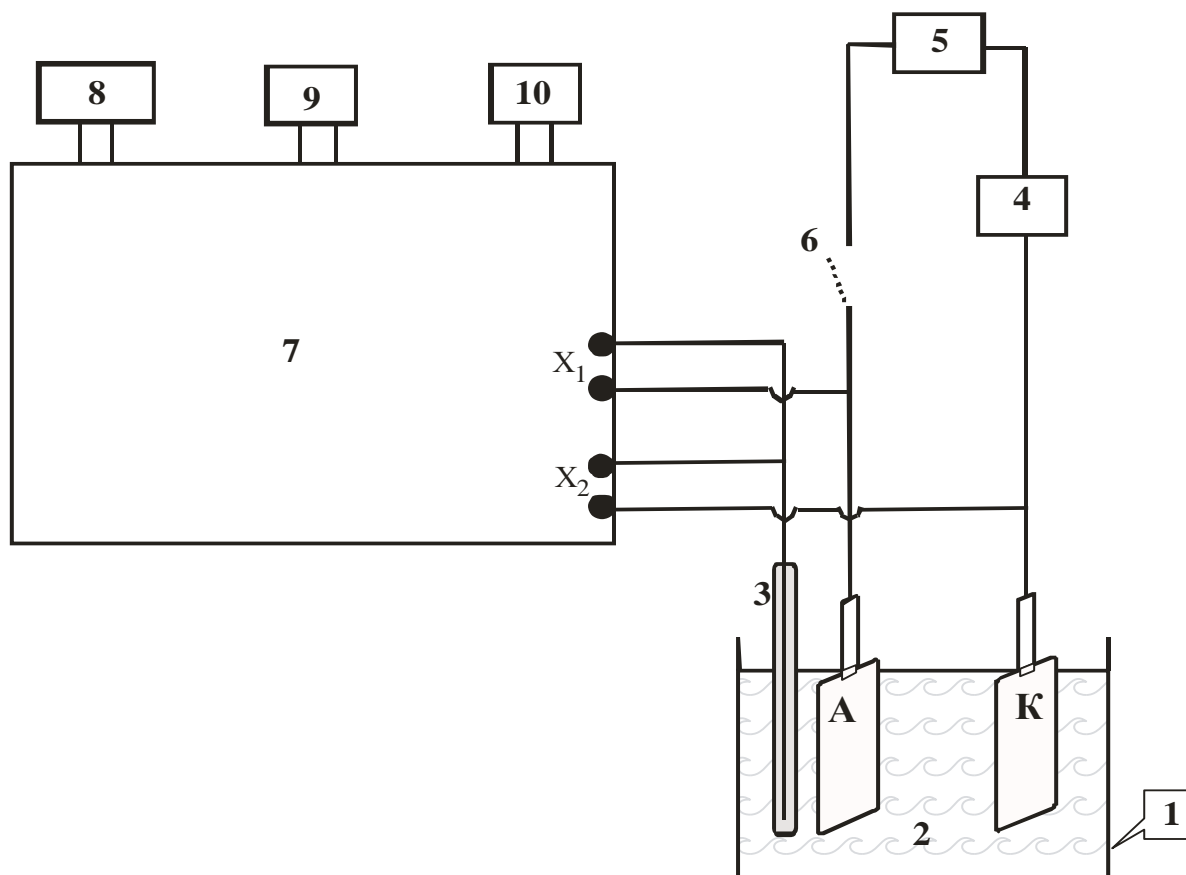
9 Креслять діаграми в координатах:

$$\eta = f(i_c) \quad \text{та} \quad \eta = f(\lg i_c).$$

10 Використовуючи другу діаграму, знаходять величини коефіцієнтів а та b для рівняння Тафеля:

$$a = \eta, \text{ якщо } i_c = 1, \text{ тобто } \lg i_c = 0$$

$$\text{та } b = \frac{d\eta}{d \lg i_c} = \text{tg}\alpha.$$



1 – стакан; 2 – розчин електроліту; 3 – каломельний електрод; 4 – магазин опорів або реостат; 5 – міліамперметр; 6 – вимикач; 7 – потенціометр; 8 – нормальний елемент Вестона; 9 – гальванометр 10 – акумулятор
 Рисунок 11.1 – Схема обладнання для вивчення перенапруги виділення водню

Таблиця 11.1 – Експериментальні дані визначення перенапруги виділення водню

Матеріал аноду _____.

Матеріал катоду _____.

Площина катоду _____ см².

Опір, Ом	ЕРС пари «катод-каломельний електрод», ε , В	Потенціал катоду відносно водневого електроду, φ_{Me} , В	Струм, А	Густина катодного струму, i_k , А/см ²	$\lg i_k$	Перенапряга виділення водню, $\Delta\varphi_k$, В
∞						
10000						
3000						
1000						
300						
100						
30						
10						

Примітка: величину електродного потенціалу кожного металу по відношенню до нормального водневого електроду обчислюють за формулою $\varphi_{Me} = 0,242 - \varepsilon$, якщо метал, потенціал якого вимірюють, приєднано до негативної вхідної клемі потенціометра, а каломельний електрод – до позитивної;

або за формулою $\varphi_{Me} = 0,242 + \varepsilon$, якщо метал, потенціал якого вимірюють, приєднано до позитивної вхідної клемі потенціометра, а каломельний електрод – до негативної.

11 Порівнюють значення коефіцієнтів a та b , знайдених експериментальним шляхом з теоретичними значеннями, наведеними в таблиці 11.2.

Таблиця 11.2 – Величини коефіцієнтів a та b рівняння Тафеля (густина струму 1 A/cm^2 , температура 25°C , двоноrmальний розчин сірчаної кислоти)

Метал	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Pt	Sn	Zn
a	0,82	1,11	0,84	0,69	0,55	1,31	0,49	0,90	1,31
b	0,09	0,21	0,13	0,12	0,095	0,095	0,125	0,10	0,17

11.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 11.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити катодні потенціали для всіх вимірів відносно стандартного водневого електроду (див примітку до таблиці 11.1).
- 4 Обчислити: густину струму $i = \frac{I}{S}$ (A/cm^2); десятковий логарифм густини струму; перенапругу виділення водню $\eta = \Phi_{\text{рівн. кат.}} - \Phi_{\text{к}}$.
- 5 Накреслити діаграми в координатах: $\eta = f(i_{\text{к}})$ та $\eta = f(\lg i_{\text{к}})$.
- 6 Використовуючи другу діаграму, знати величини коефіцієнтів a та b для рівняння Тафеля:

$$a = \eta, \text{ якщо } i_{\text{C}} = 1, \text{ тобто } \lg i_{\text{C}} = 0$$

$$\text{та } b = \frac{d\eta}{d \lg i_{\text{C}}} = \text{tg} \alpha.$$

- 7 Порівняти значення коефіцієнтів a та b , знайдених експериментальним шляхом з теоретичними значеннями.

11.5 Контрольні питання

- 1 Який з двох металів, що контактують в розчині електроліту, відіграє роль аноду?
- 2 В чому полягає процес катодної деполяризації?

3 В чому полягає роль деполяризатора на катодній поверхні металевого виробу?

4 Чому загальна швидкість корозії обумовлена більш повільним процесом?

5 Як ще називають катодну водневу поляризацію?

6 Від яких чинників залежить величина перенапруги виділення водню на катоді?

7 Напишіть та поясніть рівняння Тафеля.

8 Як впливає величина перенапруги виділення водню на процеси електрохімічної корозії?

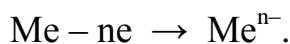
12 ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ КОРОЗІЇ З ВОДНЕВОЮ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ

Мета роботи:

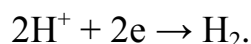
- 1 Ознайомлення з кінетичним методом дослідження корозії.
- 2 Порівняння корозійної стійкості різних металів.

12.1 Короткі теоретичні відомості

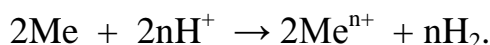
Явище корозії в кислому середовищі може бути розглянуто як результат дії двох взаємопов'язаних процесів. На анодній поверхні відбувається процес окислення металу за такою схемою:



Електрони, що звільняються в результаті цього процесу, прямують по металевому середовищу до катодної зони, яка має більш позитивний потенціал. Тут відбувається процес відновлення, тобто процес зв'язування електронів (катодна деполяризація). В кислому середовищі саме іони водню H^+ відіграють роль деполяризатора, зв'язувача електронів:



Сумарна реакція:



Добре видно, що кількість водню, який виділяється, є функцією кількості окисленого (розчиненого) металу. Таким чином, можна слідкувати за кінетикою розчинення (корозії) металу, вимірюючи об'єм водню, що виділився. Швидкість корозії ν в грамах на метр квадратний за годину ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$), тобто масовий показник корозії, можна обчислити за формулою:

$$\nu = \frac{10^{-3} A V_{\text{H}_2}}{11,2 n S \tau}, \quad (12.1)$$

де: $\frac{A}{n}$ – еквівалентна маса металу, який кородує;

V_{H_2} – об'єм водню (виражений в мілілітрах за нормальних умов), який виділився в результаті корозії;

S – площа поверхні зразку металу;

τ – час корозії .

Швидкість корозії можна відображати також як глибинний показник Π в міліметрах на рік (мм/рік):

$$\Pi = 8,76 \times 10^{-3} \frac{A V_{\text{H}_2}}{n \rho S \tau} = 8,76 \frac{\nu}{\rho}, \quad (12.2)$$

де: ρ – густина металу, що кородує (в грамах на кубічний сантиметр).

Швидкість електрохімічної корозії пов'язана з корозійним струмом:

$$I_{\text{кор}} = \frac{(\Phi_{\text{рівн.кат.}} - \Phi_{\text{рівн.ан.}}) - (\eta + \Delta\Phi_{\text{ан.}})}{R}, \quad (12.3)$$

де: $I_{\text{кор}}$ – корозійний струм;

$\Phi_{\text{рівн.кат.}}$ та $\Phi_{\text{рівн.ан.}}$ – рівноважні потенціали катодного та анодного процесів відповідно;

$\Delta\Phi_{\text{а}}$ – анодна поляризація;

η – перенапряга виділення водню на катодній ділянці металу;

R – омичний опір електричного ланцюга гальванічного елементу.

Згідно з цим рівнянням швидкість корозії тим менше, чим більше перенапряга виділення водню і анодна поляризація. Включення в сплав компонентів, які збільшують анодну поляризацію, повинно зменшувати швидкість корозії. Аналогічно повинно впливати на швидкість корозії включення компонентів, які збільшують величину перенапряги виділення водню на катодних ділянках. Збільшення гетерогенності структури сплаву, а отже формування мікрогальванопар з малою перенапрягою виділення

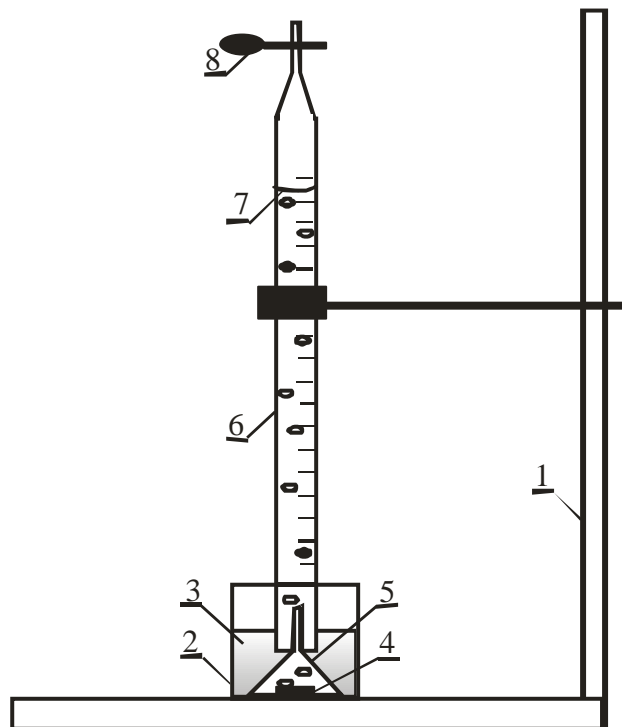
водню повинно збільшувати швидкість корозії. Згідно з цим цинк, в якому є домішки свинцю, (для свинцю перенапруга виділення водню є великою), кородує повільніше, ніж цинк з домішками міді, бо на міді перенапруга виділення водню є незначною.

12.2 Устаткування і матеріали

- 1 4...5 зразків чавуну та різних сталей.
- 2 3...4 зразки цинковмісних сплавів.
- 3 Штатив з бюреткою та воронкою.
- 4 Кристалізатор.
- 5 Розчини сірчаної кислоти 3...5%.
- 6 Карбонат натрію (сода).
- 7 Фільтрувальний папір.
- 8 Наждаковий папір.
- 9 Лінійка.

12.3 Проведення досліду

- 1 Отримують від викладача варіант виконання роботи: перелік матеріалів для зразків, розчин електроліту.
- 2 Виміряють розміри металевих зразків, обчислюють величину поверхні в квадратних метрах.
- 3 Зачищають зразки абразивною шкуркою, знежирюють содою, промивають їх дистильованою водою.



1 – штатив; 2 – стакан; 3 – розчин сірчаної кислоти;
 4 – металевий зразок; 5 – лійка; 6 – бюретка;
 7 – меніск розчину сірчаної кислоти; 8 – затискач

Рисунок 12.1 – Схема устаткування для дослідження кінетики електрохімічної корозії з водневою деполяризацією

4 Збирають устаткування згідно з рис. 12.1.

5 Наливають в стакан розчин кислоти, заповнюють з допомогою гумової груші бюретку розчином кислоти, слідкуючи за тим, щоби рівень розчину в бюретці не був вище за початок шкали. Перекривають гумову трубку спеціальним затискачем, перевіряють герметичність устаткування, фіксуючи стабільність рівня розчину в бюретці.

6 Фіксують в таблиці 12.1 початковий рівень розчину в бюретці. Починають відлік часу, фіксуючи рівень розчину кожні 10 хвилин. Закінчують експеримент за час, вказаний викладачем. Для цього спорожнюють бюретку, зливають зі стакану в склянку розчин кислоти, металевий зразок промивають дистильованою водою та висушують фільтрувальним папірцем.

Таблиця 12.1 – Результати дослідження кінетики електрохімічної корозії з водневою деполяризацією

Матеріал металевого зразку _____

Початковий рівень розчину в бюретці V_0 _____ мл

Розчин електроліту _____

Час, хвилин	Рівень в бюретці, V_t , мл	Об'єм водню, $V_0 - V_t$, мл	Масовий показник ν , г/м ² ·год	Глибинний показник Π , мм/рік	Група стабільності	Ступінь стабільності
10						
20						
30						
40						
Середня швидкість корозії						

7 Обчислюють для кожного часу масовий показник швидкості корозії ν та глибинний показник Π за формулами 12.1 та 12.2:

$$\nu = \frac{10^{-3} A V_{H_2}}{11,2 n S \tau} \quad \text{та} \quad \Pi = 8,76 \frac{\nu}{\rho}$$

8 Знаходять за таблицею 12.2 ступінь стабільності та групу стабільності металу в умовах досліджу.

Таблиця 12.2 – Групи та ступені стабільності металів

Група стабільності	Глибинний показник Π , мм/рік	Ступінь стабільності
Ідеально стабільні	Менше 0,001	1
Дуже стабільні	0,001 ... 0,005	2
	0,005 ... 0,01	3
Стабільні	0,01 ... 0,05	4
	0,05 ... 0,1	5
Досить стабільні	0,1 ... 0,5	6
	0,5 ... 1	7
Мало стабільні	1 ... 5	8
	5 ... 10	9
Нестабільні	Більше 10	10

- 9 Всі одержані результати заносять до таблиці 12.1 .
- 10 Повторюють всі етапи експерименту для інших зразків металів.

12.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 12.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити для кожного часу масовий показник швидкості корозії v та глибинний показник Π за формулами 12.1 та 12.2.
- 4 Обчислити середні значення масового показника швидкості корозії v та глибинного показника Π за формулами 12.1 та 12.2.
- 5 Визначити за таблицею 12.2 ступінь стабільності та групу стабільності анодного металу в умовах дослідів.

12.6 Контрольні питання

- 1 Яку назву має катодний процес, який відбувається в ході електрохімічної корозії?
- 2 Які структурні одиниці виконують роль деполяризатора під час електрохімічної корозії в кислому середовищі?
- 3 За яким непрямим показником зручно слідкувати за швидкістю електрохімічної корозії в кислому середовищі?
- 4 Як можна обчислити масовий показник електрохімічної корозії в кислому середовищі?
- 5 Який зміст має глибинний показник корозії, що він відображає?
- 6 Яким чином швидкість електрохімічної корозії пов'язана з корозійним струмом?
- 7 Яким чином швидкість електрохімічної корозії пов'язана з перенапругою виділення водню та анодною поляризацією?
- 8 Які компоненти сплаву можуть впливати на швидкість електрохімічної корозії, яким чином?

9 Як впливає на швидкість електрохімічної корозії підвищена гетерогенність сплаву?

10 Чому цинк, в якому є домішки свинцю, кородує повільніше, ніж цинк з домішками міді?

13 ВИМІРЮВАННЯ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА рН

Мета роботи:

- 1 Ознайомлення з практичним вимірюванням водневого показника рН для водних розчинів.
- 2 Порівняння корозійної стійкості різних металів.

13.1 Короткі теоретичні відомості

Концентрація іонів водню в водних розчинах характеризує характер середовища. Ця величина є дуже важливою в умовах експлуатації металевих виробів, оскільки дуже впливає на корозійну стійкість металу, на швидкість корозії, а також на механізм корозії та тип катодної деполяризації.

Загальноприйнятим спрощуванням є вказувати не концентрацію або активність іонів водню, а водневий показник рН. Ці величини пов'язані таким чином:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg C_{\text{H}^+}, \quad (13.1)$$

де: **рН** – водневий показник розчину;

a_{H^+} – активність іонів водню в розчині;

C_{H^+} – концентрація іонів водню в розчині.

В водних розчинах спостерігається рівновага процесу дисоціації води:



Константа рівноваги цього процесу відображається співвідношенням:

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}}. \quad (13.2)$$

Величина концентрації води C_{H_2O} є величиною сталою, отже добуток $C_{H_2O} \cdot K = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_W = \text{const}$ зветься іонним добутком води. За температури 25°C ця величина складає $K_W = 10^{-14}$, отже

$$-\lg K_W = pK_W = 14. \quad (13.3)$$

Згідно з теорією електролітичної дисоціації іони водню H^+ є носіями кислотних властивостей, а іони гідроксиду OH^- – носіями лужних властивостей. Розчин є нейтральним, якщо

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (13.4)$$

Соренсен в 1909 році запропонував поняття водневого показника:

$$pH = -\lg a_{H^+} \approx -\lg C_{H^+}. \quad (13.1)$$

Легко можна бачити, що в нейтральному розчині $pH = 7$. В кислому розчині $pH < 7$, в лужному – $pH > 7$.

Для визначення pH розчину застосовують кілька методів. Найбільш розповсюдженим і найбільш точним є потенціометричний метод. Цей метод є простим у використанні, високоточний, швидким у використанні, може бути застосований майже без обмежень як в лабораторних, так і в польових умовах для визначення pH водних систем, ґрунту тощо. Його засновано на вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента:

скляний електрод | розчин, що досліджується | $KCl_{\text{нас.}}$ | $Hg_2Cl_2; Hg$.

Електрорушійна сила цього гальванічного елемента дорівнює:

$$\varepsilon_1 = \varphi_{\text{скл}} - \varphi_{\text{кал}} = \varphi_{\text{скл}}^0 + 0,059 \lg a_{H^+} - \varphi_{\text{кал}}, \quad (13.5)$$

де: $\varphi_{\text{скл}}$ – потенціал скляного електроду;

$\varphi_{\text{кал}}$ – потенціал насиченого каломельного електроду.

Як сказано вище, $pH = -\lg a_{H^+}$, отже

$$pH_X = \frac{\varphi_{\text{скл}}^0 - \varphi_{\text{кал}} - \varepsilon_1}{0,059}. \quad (13.6)$$

В цьому рівнянні величина потенціалу насиченого каломельного електрода $\varphi_{\text{кал}}$ є сталою, її можна знайти в довіднику фізико-хімічних величин:

$$\varphi_{\text{кал}} = + 0,242 - 0,00076 (t - 25) \text{ Вольт.} \quad (13.7)$$

Електрорушійну силу ε_1 вимірюють з допомогою автоматичного електронного потенціометра (рН-метра). Залишається лише дізнатися величину потенціалу $\varphi_{\text{скл}}^0$. Для цього з допомогою стандартного буферного розчину, (величина $\text{pH}_{\text{ст}}$ якого точно відома), складають такий електрохімічний ланцюг:

скляний електрод | стандартний буферний розчин | $\text{KCl}_{\text{нас.}}$ | Hg_2Cl_2 ; Hg .

Електрорушійна сила цього гальванічного елемента дорівнює:

$$\varepsilon_2 = \varphi_{\text{скл}}^0 - 0,059 \text{pH}_{\text{ст}} - \varphi_{\text{кал}}, \quad (13.8)$$

звідси:

$$\varphi_{\text{скл}}^0 = \varphi_{\text{скл}} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} + \varepsilon_2. \quad (13.8)$$

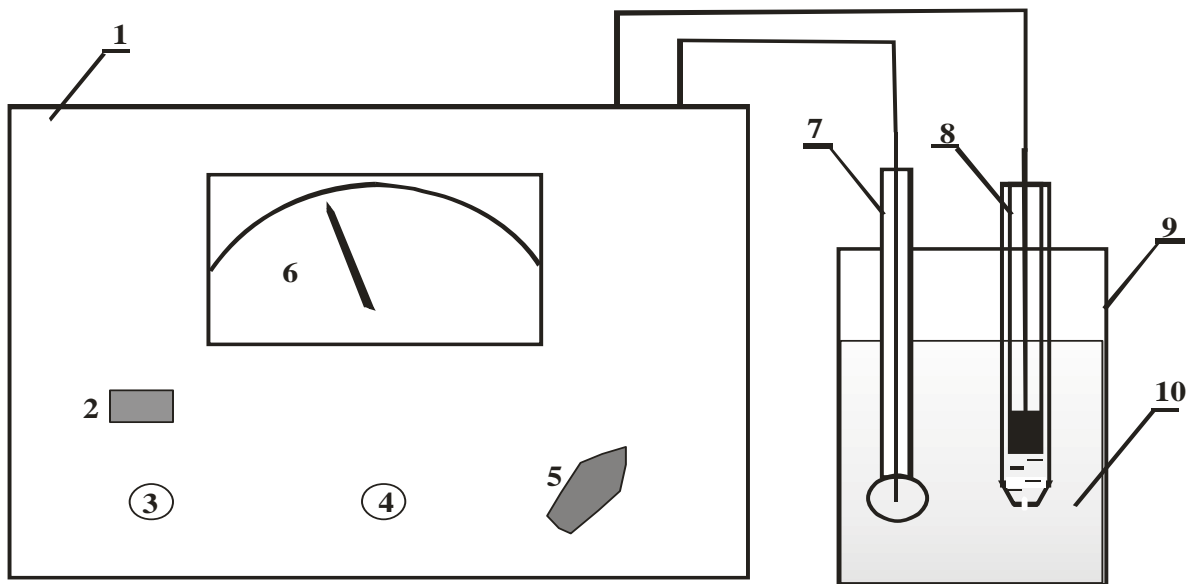
Співставлення цього рівняння з рівнянням 13.6 дає:

$$\text{pH}_X = \text{pH}_{\text{ст}} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{0,059}. \quad (13.9)$$

Шкала сучасного рН-метра проградуєвана в одиницях рН. Після градуєвання рН-метра за стандартним буферним розчином, можна без будь-яких обчислень просто прочитати вказане стрілкою значення рН розчину, що досліджується, на шкалі приладу.

13.2 Устаткування і матеріали

- 1 рН-метр.
- 2 Скляний електрод.
- 3 Насичений каломельний електрод.
- 4 Буферний розчин.
- 5 Розчини для дослідження.



1 – рН-метр; 2 – вимикач; 3 – настройка нуля; 4 – стандартизація;
 5 – перемикач діапазонів; 6 – показуючий пристрій; 7 – скляний електрод;
 8 – насичений каломельний електрод; 9 – посудина;
 10 – розчин, що досліджується

Рисунок 13.1 – Схема устаткування для вимірювання рН розчину

13.3 Проведення досліду

1 Вмикають рН-метр, прогривають прилад не менше, ніж 15 – 20 хвилин.

2 Готують серію розчинів соляної кислоти з молярністю 0,001; 0,025; 0,05; 0,1 шляхом розведення 0,1МНСl. Обчислюють теоретичні значення рН для кожного з розчинів за формулою 13.1 , вважаючи що активність іонів водню в кожному з розчинів співпадає з концентрацією НСl. Заносять одержані дані до таблиці 13.1.

3 Проводять стандартизацію показань приладу, використовуючи стандартний буферний розчин. Для цього в посудину 9 наливають буферний розчин, значення рН якого наближається до значення рН досліджуваних розчинів. В буферний розчин занурюють обидва електроди (скляний та каломельний), перемикач 5 встановлюють на діапазон буферного розчину і чекають стабілізації показань пристрою 6 (приблизно 1...2 хвилини). Після того, як стрілка перестане рухатися, ручкою 4 повільно встановлю-

ють стрілку на позначку, яка відповідає точному значенню рН даного буферного розчину. Цю операцію стандартизації рекомендовано проводити як перед початком вимірювань, так і після них.

4 Вимірюють рН всіх приготованих розчинів соляної кислоти, для чого виливають з посудини 9 буферний розчин, промивають посудину 9 невеликою кількістю дистильованої води, потім розчином, рН якого будуть вимірювати. Наливають в посудину 9 розчин для вимірювання, занурюють обидва електроди (скляний та каломельний), перемикач 5 встановлюють на потрібний діапазон і чекають стабілізації показань пристрою 6 (приблизно 1...2 хвилини). Величину рН відлічують за шкалою пристрою 6. Одержані дані вносять до таблиці 13.1.

5 Обчислюють помилку досліду для кожного розчину за формулою:

$$x = 100 \frac{|\text{pH}_{\text{експ}} - \text{pH}_{\text{теор}}|}{\text{pH}_{\text{теор}}} \% \quad (13.10)$$

Таблиця 13.1 – Результати виміру водневого показник рН

Концентрація HCl, моль/л	Теоретичне значення рН	Експериментальне значення рН	Помилка досліду, %

13.4 Оформлення звіту

1 Коротко записати хід виконання роботи.

2 Накреслити таблицю 13.1, заповнити її початковими та дослідними даними.

3 Обчислити теоретичні значення рН для кожного з розчинів за формулою 13.1.

4 Обчислити помилку досліду для кожного розчину за формулою 13.10.

5 Пояснити розбіжності між теоретичними та експериментальними значеннями рН, знайти вірогідні джерела помилок.

13.5 Контрольні питання

- 1 Що характеризує концентрація (активність) іонів водню в розчинах?
- 2 Чому величина концентрація іонів водню в розчинах є дуже важливою в умовах експлуатації металевих виробів?
- 3 Як пов'язані концентрація (або активність іонів водню) з водневим показником рН?
- 4 Написати рівняння хімічної рівноваги процесу дисоціації води і вираз константи рівноваги цього процесу.
- 5 Що зветься іонним добутком води K_w ?
- 6 Які значення має водневий показник рН водних розчинів в нейтральному середовищі, в кислому середовищі, в лужному середовищі?
- 7 Які іони є носіями кислотних властивостей; носіями лужних властивостей?
- 8 На чому засновано потенціометричний метод визначення рН водних систем?
- 9 Для чого потрібно градуювати рН-метр за стандартним буферним розчином?
- 10 Чому стрілка рН-метра стабілізується не одразу, а через певний час?

14 ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОГО ОПОРУ ГРУНТУ МЕТОДОМ ЧОТИРЬОХ ЕЛЕКТРОДІВ

Мета роботи:

- 1 Ознайомитися з практичним вимірюванням питомого опору ґрунту.
- 2 Практично оцінити фактори, які впливають на корозійну агресивність природних або штучних ґрунтів.

14.1 Короткі теоретичні відомості

Перед тим, як прокласти металеві підземні комунікації (водопроводи, газопроводи, нафтопроводи, каналізаційні мережі, тощо), слід передбачити строк життя цієї комунікації. Іншими словами, треба передбачити швидкість ґрунтової (підземної) корозії. Для цього треба вміти оцінити корозійну агресивність ґрунту. Така оцінка включає до себе вплив багатьох чинників, кількісна оцінка яких часто в природних умовах дуже складна: аерація, пористість, вологість, вміст різних солей, кислотність, присутність бактерій, тощо. Проте мається інтегральний параметр, який враховує вплив більшості чинників одночасно, який в природних умовах можна вимірювати досить просто і який визначає швидкість електрохімічних процесів в ґрунтах. Це питомий опір ґрунту.

Питомим опором зветься опір провідника, який має довжину 1 метр та переріз 1м^2 :

$$\rho = \frac{RS}{l} \quad \left[\frac{\text{Ом} \cdot \text{м}^2}{\text{м}} = \text{Ом} \cdot \text{м} \right], \quad (14.1)$$

де: ρ – питомий опір;

R – опір;

S – переріз провідника;

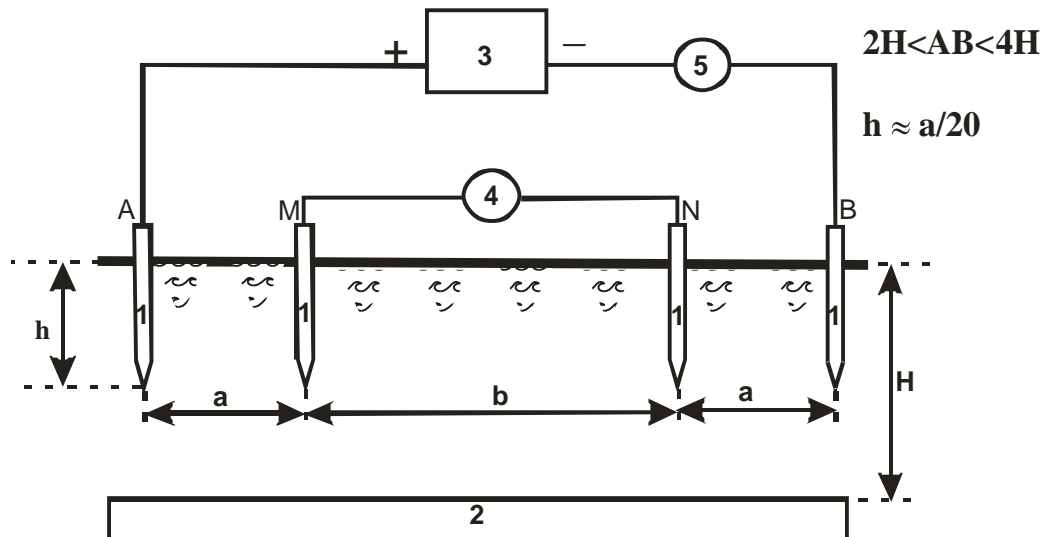
l – довжина провідника.

Питомий опір ґрунту залежить як від вологості, так і від загального вмісту солей. Між питомим опором ґрунту та його корозійною агресивністю існує тісний взаємозв'язок: чим менше питомий опір, тим більше корозійна агресивність ґрунту. Частіше всього питомий опір ґрунту лежить в межах $1 \dots 100 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Після виміру питомого опору ґрунту його корозійну агресивність можна визначити за наведеною нижче таблицею 14.1.

Таблиця 14.1 – Корозійна агресивність ґрунтів

Питомий опір ґрунту, Ом·м	Корозійна агресивність ґрунту	Швидкість корозії (приблизно), мм/рік
Більше 100	Мала	Менше 0,3
100...20	Середня	0,3...0,8
20...10	Підвищена	0,8...1,5
10...5	Велика	1,6...2,6
Менше 5	Дуже велика	Більше 2,6

Проектуючи підземну комунікацію, треба завчасно виміряти питомий опір кожні 100...500 метрів. Для комунікацій, які вже експлуатуються, треба періодично виміряти питомий опір кожні 100...200 метрів на відстані 3 – 4 метри від комунікації. Частіше всього для цього використовується метод, який зветься «метод 4 електродів». Для реалізації цього методу в ґрунт встромляють 4 металевих стержні (електроди) у відповідності з нижченаведеною схемою.



1 – електроди (металеві стержні); 2 – підземна комунікація; 3 – джерело струму (випрямляч або акумулятор); 4 – вольтметр; 5 – амперметр

Рисунок 14.1 – Схема вимірювання питомого опору ґрунту методом чотирьох електродів

Джерело струму ((випрямляч або акумулятор) 3 створює електростатичне поле, яке викликає появу різниці потенціалів між електродами М та N. Визначають різницю потенціалів між електродами М та N з допомогою вольтметра 4, одночасно вимірюючи струм амперметром 5. Для обчислення питомого опору існує формула:

$$\rho = k \frac{\Delta V}{I}, \quad (14.2)$$

де: ρ – питомий опір;

ΔV – різниця потенціалів між електродами М та N;

I – струм;

k – коефіцієнт, який залежить від дистанції між електродами:

$$k = \frac{\pi}{4} MN \left(\frac{AB^2}{MN^2} - 1 \right). \quad (14.3)$$

В найпростішому випадку, коли $AM = MN = NB$ ($a = b$):

$$k = 2\pi a. \quad (14.4)$$

Отже, формула для розрахунку питомого опору приймає вигляд:

$$\rho = 2\pi a \frac{\Delta V}{I}. \quad (14.5)$$

Таким чином, для виміру питомого опору в польових умовах треба мати джерело струму, вольтметр та амперметр. Ще простіше використовувати для таких вимірів сучасний апарат – контролер М416Т (див. рис. 14.2).

Технічні характеристики М416Т:

контролер М416Т має чотири діапазони електричного опору:

0,1...10 Ом; ,05...50 Ом; 2...200 Ом; 10...1000 Ом;

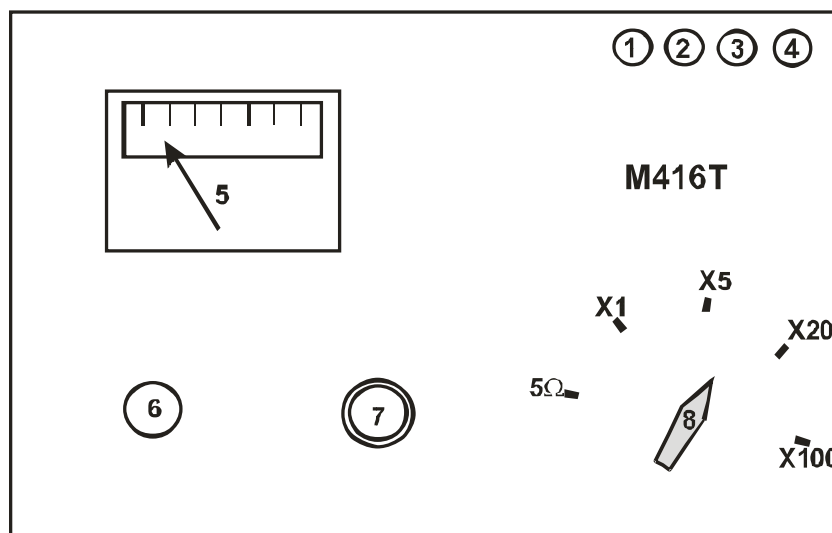
відносна помилка у визначенні питомого опору не перевищує:

$$\Delta \leq \pm \left[5 + \left(\frac{N}{R_x} - 1 \right) \right] \%, \quad (14.6)$$

де: Δ – відносна помилка досліду;

N – вище значення діапазону вимірювання;

R_x – показання приладу.



1,2,3,4 – контакти для електродів; 5 показуючий пристрій (гальванометр зі шкалою реохорду); 6 – кнопка включення; 7 – ручка реохорду;
8 – перемикач діапазонів

Рисунок 14.2 – Передня панель приладу М416Т

14.2 Устаткування і матеріали

- 1 Чотири однакових металеві електроди.
- 2 Джерело струму (випрямляч або акумулятор).
- 3 Вольтметр.
- 4 Амперметр.
- 5 Магазин опорів.
- 6 Лінійка або рулетка.
- 7 З'єднувальні дроти.
- 8 Контролер M416T

14.3 Проведення досліду

1 Встромляють в ґрунт (або модель земляної ділянки) 4 металевих електроди на одній лінії. Дистанція між електродами $a = 50$ сантиметрів, глибина занурення в ґрунт 2...3 сантиметри.

2 Збирають схему вимірювання питомого опору згідно з рисунком 14.1. Після перевірки зібраного устаткування викладачем вмикають випрямляч (джерело струму) на вказану викладачем мінімальну напругу, вимірюють значення струму I та різниці потенціалів ΔV .

3 Фіксують результати вимірів в нижченаведеній таблиці результатів (таблиця 14.2).

Таблиця 14.2 – Результати виміру питомого опору методом чотирьох електродів

№	Струм I , А	Різниця потенціалів ΔV , В	Коефіцієнт k , м (формула 14.4)	Питомий опір ґрунту, ρ , Ом·м (формула 14.5)
1				
2				
3				
4				
5				
Середнє значення питомого опору ґрунту $\rho_{\text{ср}} =$				

4 З допомогою випрямляча або магазину опорів (його вмикають послідовно з акумулятором) змінюють напругу між електродами А та В, повторюють виміри струму та різниці потенціалів, заносять результати до таблиці 14.2. Повторюють операції за пунктами 2...4 для всіх вказаних викладачем значень напруги джерела струму.

5 Обчислюють значення коефіцієнту k та питомого опору ρ для всіх дослідів. Обчислюють середнє значення питомого опору.

6 Демонтують схему за рисунком 14.1 (всі електроди залишають зануреними в ґрунт). Готують до роботи прилад М416Т. Перемикають перемичкою або дротом контакти 1 та 2 (рис. 14.2).

7 Встановлюють перемикач діапазонів 8 на позначку «контроль 5 Ом», натискають кнопку включення 6. Обертаючи ручку реохорду 7, встановлюють стрілку гальванометру 5 на нульову позначку. Шкала реохорду повинна вказувати $5 \pm 0,3$ Ом. Якщо цього не відбувається, треба замінити в приладі М416Т джерело струму.

8 Видаляють перемичку між контактами 1 та 2.

9 З'єднують дротами чотири електроди з відповідними контактами приладу М416Т (контакти 1 та 4 – з периферичними електродами А та В; контакти 2 та 3 – з середніми електродами М та N) і приступають до вимірювання.

10 Натискають кнопку включення 6 (перемикач діапазонів 8 в положенні «x1»). Обертаючи ручку реохорду, встановлюють стрілку гальванометру 5 на нульову позначку. Якщо цього не вдається, змінюють послідовно діапазони в сторону збільшення і на кожному з них шукають нульового положення стрілки гальванометру.

11 Обчислюють опір R , помножуючи показання реохорду на множник діапазону.

12 Обчислюють питомий опір за формулою:

$$\rho = 2\pi a R. \quad (14.7)$$

13 Обчислюють помилку досліду за формулою 14.6:

$$\Delta \leq \pm \left[5 + \left(\frac{N}{R_x} - 1 \right) \right] \%.$$

14 Роблять висновок щодо агресивності ґрунту, спираючись на дані, наведені в таблиці 14.1.

14.4. Порядок оформлення звіту

- 1 Коротко записати виконання досліджу.
- 2 Накреслити та заповнити таблицю 14.2 початковими та дослідними даними.
- 3 Обчислити значення коефіцієнту k за формулою 14.4.
- 4 Обчислити значення питомого опору ґрунту ρ , за формулою 14.5 для всіх зроблених вимірів.
- 5 Обчислити середнє значення питомого опору ґрунту $\rho_{\text{сеп}}$.
- 6 Навести розрахунки питомого опору за даними, які одержані з допомогою приладу М416Т за формулою 14.7.
- 7 Обчислити помилку досліджу за формулою 14.6.
- 8 Навести висновок щодо агресивності ґрунту.

14.5 Контрольні питання

- 1 Дайте формулювання питомого опору ґрунту.
- 2 Від яких чинників залежить питомий опір ґрунту?
- 3 Яким чином питомий опір характеризує агресивність ґрунту?
- 4 Яким чином питомий опір впливає на строк життя підземної комунікації?
- 5 В чому полягає принцип вимірювання питомого опору ґрунту методом чотирьох електродів?
- 6 Чи обов'язково мати однакову відстань між електродами під час вимірювання питомого опору ґрунту методом чотирьох електродів?
- 7 Який саме параметр i в яких одиницях вимірює прилад М416Т?
- 8 Порівняйте можливості вимірювання питомого опору ґрунту методом чотирьох електродів обома описаними способами.

15 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КИСНЕВОЇ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЇ НА КАТОДІ

Мета роботи:

- 1 Експериментальне вивчення процесу кисневої деполаризації.
- 2 Виміри та побудова катодної поляризаційної кривої.
- 3 Знаходження граничної дифузійної густини струму.
- 4 Визначення ступеню анодного та катодного контролю корозії.
- 5 Визначення ефективної товщини дифузного шару для дифузії кисню.

15.1 Короткі теоретичні відомості

Електрохімічна корозія може відбуватися з водневою або кисневою катодною деполаризацією. Корозія з кисневою деполаризацією (якщо роль деполаризатора виконує розчинений в воді кисень), є найбільш поширеним природним корозійним процесом. Термодинамічною умовою самодовільного процесу корозії з кисневою деполаризацією є:

$$\Phi_{\text{Me}_{\text{рівн.}}} < \Phi_{\text{O}_2_{\text{рівн.}}}, \quad (15.1)$$

де: $\Phi_{\text{Me}_{\text{рівн.}}}$ – рівноважний (оборотний) потенціал матеріалу аноду в даних умовах;

$\Phi_{\text{O}_2_{\text{рівн.}}}$ – рівноважний (оборотний) потенціал кисневого електроду в даних умовах.

Рівноважний потенціал кисневого електроду можна обчислити за формулою Нернста:

$$\Phi_{\text{O}_2_{\text{рівн.}}} = \Phi_{\text{O}_2_{\text{рівн.}}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^0} a_{\text{H}^+}, \quad (15.2)$$

де: $\Phi_{\text{O}_2_{\text{рівн.}}}$ – рівноважний (оборотний) потенціал кисневого електроду в даних умовах;

$\Phi_{\text{O}_2}^0$ рівн – рівноважний (оборотний) потенціал кисневого електроду в стандартних умовах, $\Phi_{\text{O}_2}^0$ рівн = + 1,23 Вольта.

P_{O_2} – парціальний тиск кисню в даних умовах;

$P_{\text{O}_2}^0$ – стандартний тиск кисню (101325 Па);

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

F – число Фарадея (96500 Кл/екв);

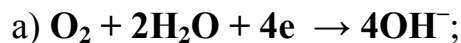
a_{H^+} – активність іонів водню.

В реальних умовах експлуатації для більшості металів $\Phi_{\text{O}_2}^0$ рівн має досить позитивне значення і умова термодинамічної можливості корозії з кисневою деполяризацією виконується дуже часто. Така корозія може відбуватися в атмосфері, в ґрунті, воді, в лужних, нейтральних або слабо кислих водних розчинах.

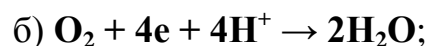
Катодний процес кисневої деполяризації складається з кількох послідовних стадій, а саме:

- розчинення атмосферного кисню в електроліті;
- переміщення молекул розчиненого кисню в об'ємі електроліту внаслідок конвекції або штучного перемішування;
- дифузійне переміщення кисню в дифузному шарі товщиною δ або в плівці продуктів корозії до катодних ділянок поверхні металу;
- іонізація кисню:

в нейтральних або лужних розчинах:



в кислих розчинах:



- дифузійне та конвективне переміщення іонів OH^- від катодних ділянок металу вглиб розчину.

У випадку корозії металів з кисневою деполяризацією частіше всього найбільш повільними (тобто контролюючими) стадіями катодного процесу є: в спокійних розчинах – дифузія кисню, а за умови великих швидкостей

підводу кисню до кородуючого металу – іонізація кисню. Може зустрічатися приблизно однакова уповільненість обох цих стадій.

Електрохімічну поляризацію катода $\Delta\phi_k$ (зсув потенціалу катода в негативний бік) внаслідок повільності реакції **а** або **б** називають перенапругою іонізації кисню. Її абсолютну величину позначають літерою θ :

$$\theta = \Delta\phi_k = \phi_k - \phi_{O_2 \text{ рівн.}}, \quad (15.3)$$

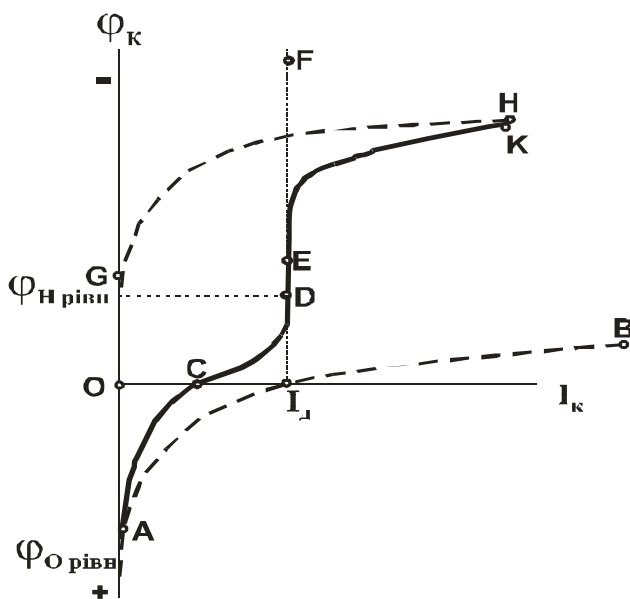
де ϕ_k – ефективний потенціал катода.

Перенапруга іонізації кисню залежить від густини катодного струму, металу катода, стану його поверхні, температури на інших чинників.

При дуже малих значеннях густини катодного струму (i_k менше ніж 10^{-6} А/см²) перенапруга іонізації кисню лінійно залежить від густини струму (ділянка $\phi_{O \text{ рівн.}}$ А на рис. 15.1):

$$\theta = ki_k, \quad (15.4)$$

де k – стала, яка залежить від природи металу катода, стану його поверхні температури на ін.



$\phi_{O \text{ рівн.}}$ AB – перенапруга іонізації кисню; $\phi_{H \text{ рівн.}}$ GH – перенапруга виділення водню;

$\phi_{O \text{ рівн.}}$ $ACDEK$ – сумарна крива катодної поляризації

Рисунок 15.1 – Катодні поляризаційні криві

При великій густині струму і значній швидкості підведення кисню до катоду залежність перенапруги іонізації кисню від густини катодного струму (ділянка АВ на рис. 15.1) має логарифмічний характер:

$$\theta = a + b \ln i_k, \quad (15.5)$$

де: a – стала, яка залежить від природи металу катода, стану його поверхні температури на ін.; чисельно вона дорівнює θ при $i_k = 1 \text{ А/см}^2$;

b – стала, пов'язана з механізмом виникнення перенапруги іонізації кисню θ ; якщо θ виникає внаслідок уповільненості реакції з'єднання деполаризатора з n електронами, то:

$$b = \frac{2RT}{nF}. \quad (15.6)$$

З підвищенням температури перенапруга іонізації кисню θ зменшується.

Поляризацію внаслідок повільної дифузії кисню до катодної поверхні називають концентраційною поляризацією $(\Delta\phi_k)_{\text{конц}}$; її величину можна обчислити за рівняннями:

$$(\Delta\phi_k)_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{O_2}}{C'_{O_2}}, \quad (15.7)$$

де: n – кількість електронів, які приймають участь в катодному процесі іонізації однієї молекули кисню;

C_{O_2} – концентрація кисню в об'ємі розчину (в глибині розчину);

C'_{O_2} – концентрація кисню біля поверхні катода;

$$(\Delta\phi_k)_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_k}{i_d} \right), \quad (15.8)$$

де: i_k – катодна густина струму;

i_d – гранична дифузійна густина струму по кисню, яку можна знайти експериментально або обчислити за рівнянням:

$$i_d = \frac{DnFC_{O_2}}{\delta}, \quad (15.9)$$

де: D – коефіцієнт дифузії кисню в даних умовах;

C_{O_2} – концентрація кисню в об'ємі розчину (в глибині розчину);

δ – ефективна товщина дифузного шару.

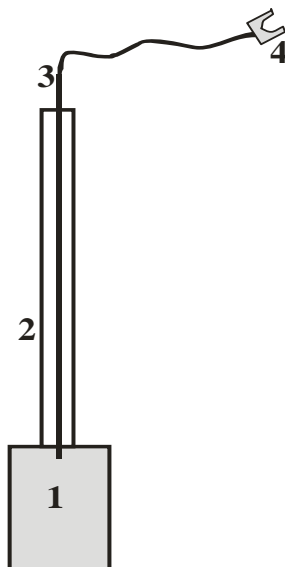
Перемішування електроліту і підвищення температури розчину полегшує дифузію кисню, збільшуючи коефіцієнт дифузії.

Внаслідок того, що гальмування катодного процесу збільшується за рахунок обмеженої дифузії, катодна поляризаційна крива іде вгору більш круто (ділянка ACD на кривій, рис. 15.1), ніж при наявності тільки перенапруги іонізації кисню (ділянка AB). При наближенні до граничної дифузійної густини струму по кисню i_d крива стає вертикальною (ділянка DE).

В водних розчинах при зміщенні потенціалу катода в негативний бік може призвести до початку процесу водневої деполяризації (крива Φ_H рівн GH на рис. 15.1). В цьому випадку загальний процес катодної деполяризації буде відповідати кривій Φ_O рівн ACDEK, яку називають сумарною кривою катодної поляризації.

Поляризаційні криві мають велике значення для пояснення головних закономірностей корозійних процесів та їх розрахунків. Експериментальні виміри і аналіз поляризаційних кривих – один з головних методів вивчення механізму процесу електрохімічної корозії металів.

Під час виконання досліду в цій роботі використовують металеві електроди, які являють собою металеву пластину, до якої приварено дріт, надійно ізольований пластиковою ізоляцією (рис. 15.2).



1 – металева пластина; 2 – пластикова ізоляція; 3– електричний дріт;

4 – контактна клемма

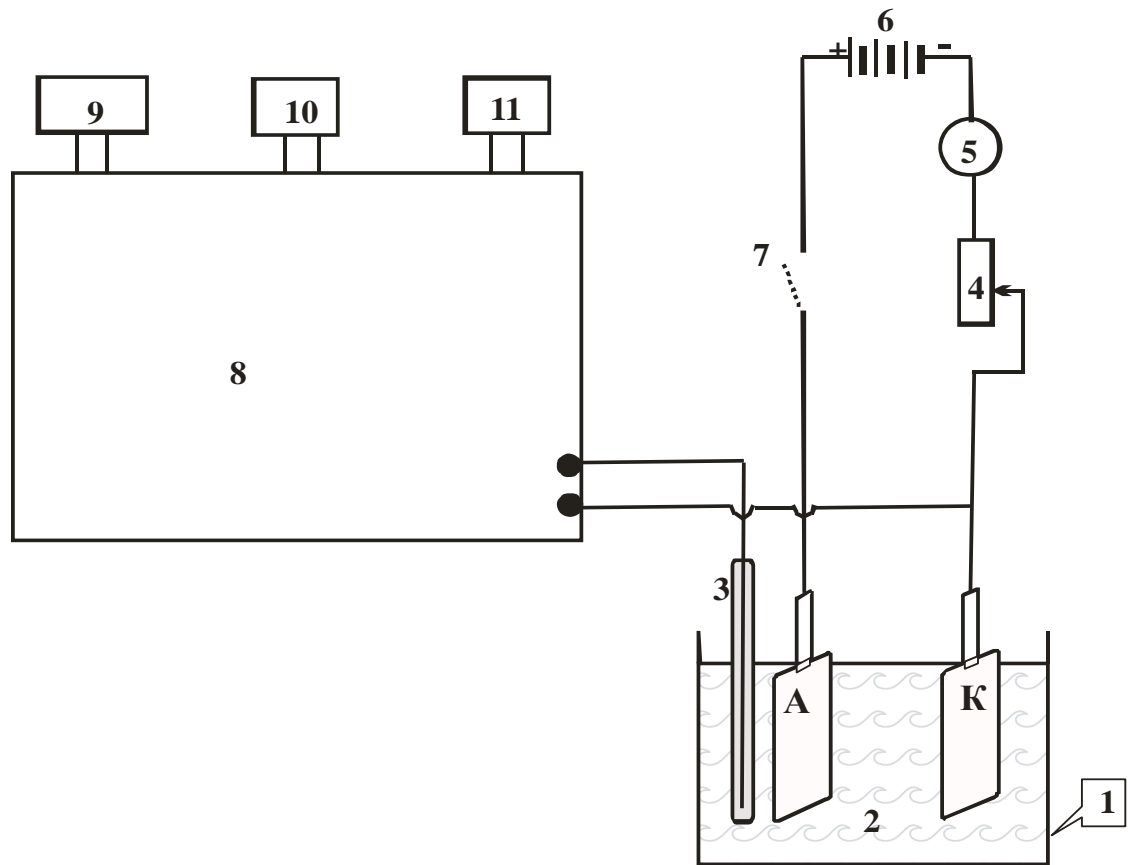
Рисунок 15.2 – Металевий електрод для дослідження кисневої деполяризації

15.2 Устаткування і матеріали

- 1 Зразки металевих електродів з деяких металів (мідь, залізо, свинець, олово).
- 2 Штатив для зразків
- 3 Склянка об'ємом 250...300 мл.
- 4 Каломельний електрод порівняння.
- 5 Високоомний потенціометр.
- 6 Акумулятор (чи акумуляторна батарея).
- 7 Гальванометр.
- 8 Нормальний елемент Вестона.
- 9 Мікроамперметр на 100 мікроампер
- 10 Реостат або магазин опорів.
- 11 Наждаковий папір, фільтрувальний папір.
- 12 Лінійка.
- 13 Розчин хлориду натрію NaCl (3%).
- 14 Карбонат натрію Na₂CO₃ (кальцинована сода).

15.3 Проведення досліду

- 1 Отримують від викладача варіант виконання роботи: перелік матеріалів для електродів, розчин електроліту, діапазон катодного струму для вимірювання.
- 2 Виміряють розміри металевих електродів, обчислюють величину поверхні в квадратних метрах.
- 3 Зачищають електроди абразивною шкуркою, знежирюють содою, промивають їх дистильованою водою.
- 4 Збирають устаткування згідно з рисунком 15.3 (реостат виставлено на максимальний опір, вимикач 7 – розімкнено!).



1 – посудина; 2 – розчин електроліту; 3 – каломельний електрод;
 4 – реостат або магазин опорів; 5 – мікроамперметр; 6 – джерело постійного струму (акумуляторна батарея або випрямляч); 7 – вимикач;
 8 – потенціометр; 9 – нормальний елемент Вестона; 10 – гальванометр;
 11 – акумулятор

Рисунок 15.3 – Схема устаткування для вимірювання катодної поляризаційної кривої

5 Наливають в посудину 2 розчин хлориду натрію таким чином, щоб активна поверхня електродів була цілком занурена в розчин електроліту.

6 Виміряють з допомогою потенціометра 8 початковий потенціал катоду відносно каломельного електроду. Роботу з потенціометром описано в додатку А.

7 Замикають вимикач 7, встановлюють реостатом струм в електричному ланцюзі біля 5 мікроампер. Після стабілізації струму в ланцюзі (1..2 хвилини) записують величину струму, виміряють потенціометром потенціал катоду. Одержані дані фіксують в таблиці 15.1.

8 Збільшують реостатом величину струму (приблизно на 5 мікроампер), очікують стабілізації струму і повторюють виміри за пунктом 7.

9 Операції 7...8 повторюють для всього вказаного викладачем діапазону струму (або після трьох вимірів за граничним дифузійним струмом).

10 Після закінчення вимірів розмикають вимикач 7, встановлюють реостат на максимальний опір, витягають металеві і каломельний електроди з розчину. Розчин електроліту зливають в склянку, металеві електроди промивають дистильованою водою і сушать.

Таблиця 15.1 – Результати вимірювання катодної поляризації

Матеріал електроду _____

Розміри та поверхня катоду: $l =$ _____ см; $h =$ _____ см; $S =$ _____ см²

Електроліт _____

Температура електроліту _____ °С

Номер виміру	Струм I , мкА,	Густина катодного струму i_k , А/см ²	ЕРС пари «метал-каломельний електрод», ϵ , В	Потенціали катоду відносно водневого електроду, ϕ_{Me} , В

15.4 Оформлення звіту

- 1 Коротко записати хід виконання роботи.
- 2 Накреслити таблицю 15.1, заповнити її початковими та дослідними даними.
- 3 Розрахувати рівноважний потенціал кисневого електроду ϕ_{O_2} за рівнянням

$$\phi_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059pH \quad (15.10)$$

(вважаємо, що середовище в 1%- ному розчині NaCl є нейтральним).

- 4 Базуючись на отриманих даних накреслити катодну поляризаційну криву в координатах $\varphi_k - i_k$.
- 5 На побудований діаграмі графічно знайти величину граничного дифузійного струму (при наближенні до граничної дифузної густини струму по кисню i_d крива стає вертикальною).
- 6 Обчислити ефективну товщину дифузного шару δ за формулою:

$$\delta = \frac{DnFC_{O_2}}{i_d}, \quad (15.11)$$

маючи на увазі, що коефіцієнт дифузії кисню в 1%- ному розчині NaCl за кімнатної температури дорівнює $1,98 \cdot 10^{-5}$ см²/сек., а розчинність кисню повітря за тих же умов дорівнює $2,8 \cdot 10^{-7}$ моль/см³.

15.5 Контрольні питання

- 1 Який тип катодної деполяризації є більш поширеним в природних умовах і чому?
- 2 Яка існує термодинамічна умова самодовільного процесу корозії з кисневою деполяризацією?
- 3 Наведіть та поясніть формулу Нернста для кисневого електроду.
- 4 Чи багато металів в реальних умовах експлуатації мають термодинамічну можливість кородувати з кисневою деполяризацією?
- 5 В яких випадках відбувається електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією?
- 6 З яких послідовних стадій складається катодний процес кисневої деполяризації?
- 7 Які стадії катодного процесу кисневої деполяризації можуть бути контролюючими і в яких певних умовах?
- 8 Що називають перенапругою іонізації кисню?
- 9 Від яких чинників залежить перенапруга іонізації кисню?
- 10 Що називають концентраційною катодною поляризацією $(\Delta\varphi_k)_{\text{конц}}$?
- 11 Накресліть та поясніть типову катодну поляризаційну криву.

16 ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦІАЛУ МЕТАЛІВ

Мета роботи

- Визначення значень електродного потенціалу деяких металів у розчинах їхніх солей.
- Розрахунок стандартного потенціалу металу.
- Порівняння значень потенціалу, отриманих різними методами.

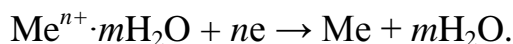
16.1 Короткі теоретичні відомості

При зануренні металу в електроліт у результаті взаємодії його поверхні з розчином виникає різниця електричних потенціалів, яку називають електродним потенціалом. Якщо у взаємодії металу й електроліту беруть участь тільки іони металу, то відбуваються наступні процеси:

1 перехід іонів з металу в розчин з утворенням гідратованих іонів металу (анодний процес):



2 розряд іонів з розчину на поверхні металу (катодний процес):



Після досягнення рівноваги:



встановлюється стале значення потенціалу металу, який зветься рівноважним або оборотним. Це значення можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (16.1)$$

де: φ і φ° – нестандартний і стандартний (відповідно) електродні потенціали;

R – універсальна газова постійна;

T – абсолютна температура;

z – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі (для металевого електрода z чисельно дорівнює заряду іона металу n);

F – стала Фарадея;

a – активність іонів металу в розчині, (у розведених розчинах практично збігається з концентрацією).

Поєднуючи сталі величини й переходячи до десяткового логарифму, одержимо:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,0591}{z} \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (16.2)$$

Абсолютну величину стандартного електродного потенціалу φ° виміряти неможливо, тому оперують відносною величиною (відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно дорівнює 0 Вольт).

Визначення електродного потенціалу металу необхідно для вивчення механізму електрохімічної корозії, що дозволяє знайти найбільш раціональні шляхи боротьби з корозійним руйнуванням металу.

16.2 Устаткування і матеріали

1 рН-метр рН-340 (лицьова панель й органи керування приладом наведені на рис. 9.1).

2 Хлорсрібний електрод порівняння (насичений).

3 Штатив для зразку й електрода порівняння.

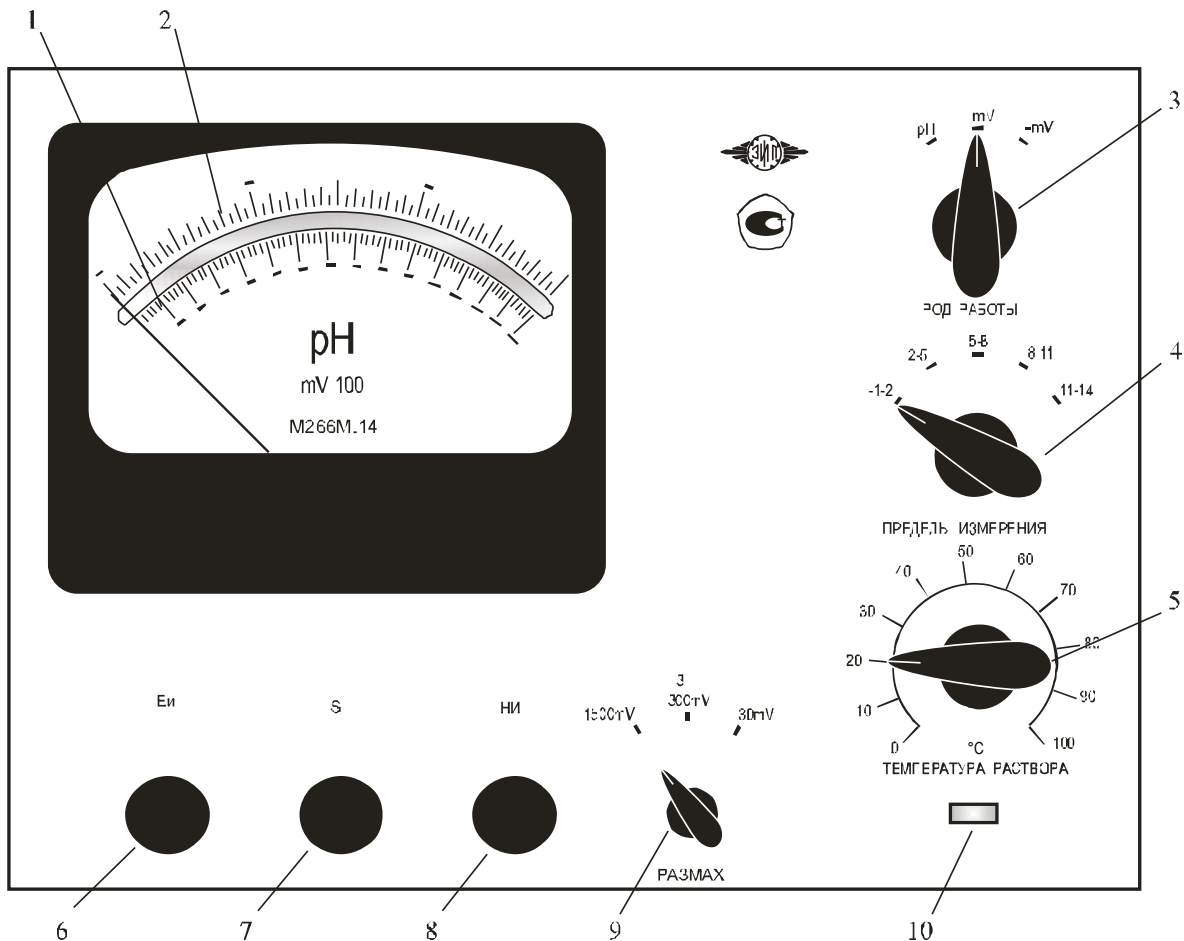
4 Склянка об'ємом 50 мл.

5 Зразки металів – цинк, мідь, кадмій, нікель.

6 Розчини солей металів – сульфату цинку ZnSO_4 , сульфату міді CuSO_4 , сульфату кадмію CdSO_4 , сульфату нікелю NiSO_4 з концентраціями 0,0001; 0,001; 0,01 й 0,1 моль на літр.

7 Наждаковий папір, фільтрувальний папір.

8 Карбонат натрію Na_2CO_3 (кальцинована сода).



- 1 – груба шкала; 2 – точна шкала; 3 – перемикач роду робіт;
 4 – перемикач меж виміру; 5 – установка температури розчину;
 6 – кришка регулятора настроювання потенціалу електродної системи;
 7 – кришка регулятора настроювання нахилу електродної функції;
 8 – регулятор установки «0» у режимі роботи «нуль-інструмент»;
 9 – перемикач розмаху вимірів; 10 – сигнальний індикатор
- Рисунок 16.1 – Органи управління рН-метра рН-340

16.3 Проведення дослідів

- 1 Включити рН-метр у мережу.
- 2 Установити на його панелі органи керування в наступні положення: перемикач «РІД РОБОТИ» (поз. 3 на рис. 9.1) установлюють у положення «+mV», покажчик «ТЕМПЕРАТУРА РОЗЧИНУ» (поз. 5) установлюють у положення, що відповідає температурі навколишнього повітря, перемикач «РОЗМАХ» (поз. 9) установлюють у положення 1500 mV.

3 Зразок досліджуваного металу (за вказівкою викладача) зачищають наждаковим папером, знежирюють, протираючи содою, промивають дистильованою водою, висушують, промокаючи поверхню фільтрувальним папером і закріплюють у штативі.

4 Вимірювання починають із розчину з найменшою концентрацією. Для цього склянку й електродну систему обполіскують невеликою кількістю досліджуваного розчину, виливають його й наливають у склянку нову порцію розчину. Проводять вимір, для чого утримувач зі зразком і насиченим хлорсрібним електродом порівняння занурюють у склянку з електролітом і зчитують показання по грубій шкалі (поз.1) після припинення дрейфу стрілки приладу.

5 Перемикач "РОЗМАХ" (поз. 9) установлюють у положення 300 mV, а перемикач "МЕЖІ ВИМІРУ" (поз.4) установлюють на інтервал, що включає значення, відлічене по грубій шкалі. Після припинення дрейфу стрілки приладу значення різниці потенціалів записують у таблицю 16.1.

6 Перемикач "РОЗМАХ" (поз. 9) знову встановлюють у положення 1500 mV і переходять до роботи з наступним розчином по п. 4.

Таблиця 16.1 – Результати виміру потенціалу металу

Метал _____

Електроліт _____

Концентрація електроліту, С (моль/л)	$\lg C$	Різниця потенціалів, $\Delta\varphi$ (В)	Потенціал металу за водневою шкалою, φ_{Me} (В)	Розраховане значення стандартного потенціалу металу, φ°_{Me} (В)
0,0001				
0,001				
0,01				
0,1				

16.4 Оформлення звіту

1 Коротко записати хід виконання роботи

2 Накреслити таблицю 9.1, заповнити її початковими й кінцевими даними.

3 Для кожного виміру розрахувати значення потенціалу металу за водневою шкалою за формулою:

$$\varphi_{\text{Me}} = \Delta\varphi - \varphi_{\text{хс}},$$

де: $\Delta\varphi$ – обмірювана різниця потенціалів, В;

$\varphi_{\text{хс}} = +0,201$ В – потенціал хлорсрібного електроду порівняння.

4 Розрахувати значення стандартного потенціалу металу $\varphi^{\circ}_{\text{Me}}$ для кожного виміру по рівнянню

$$\varphi^{\circ}_{\text{Me}} = \varphi - 0,0291 \lg C;$$

5 Розрахувати середнє значення $\varphi^{\circ}_{\text{Me}}$.

6 Побудувати графік залежності $\varphi = f(\lg C_{\text{Me}^{n+}})$ для обмірюваних значень φ_{Me} , екстраполювати залежність на значення $\lg C = 0$, тим самим визначаючи значення $\varphi^{\circ}_{\text{Me}}$ графічним методом.

7 Зрівняти розрахункове й графічне значення з табличним значенням $\varphi^{\circ}_{\text{Me}}$ (табл. 16.2) і зробити висновок щодо точності кожного методу.

Таблиця 16.2 – Стандартні потенціали міді, цинку, кадмію й нікелю

Гальванічна пара	Електродна реакція	φ°_{298} , В
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^0$	-0,763
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}^0$	-0,403
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}^0$	-0,250
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+0,337

16.5 Контрольні питання

- 1 Що таке електродний потенціал?
- 2 Які процеси відбуваються при взаємодії металу й електроліту?
- 3 Що собою являє анодний процес?
- 4 Що собою являє катодний процес?
- 5 Який потенціал зветься рівноважним або оборотним?

6 Чому електродний потенціал вимірюють відносно стандартного водневого електрода?

7 Для чого необхідне визначення електродного потенціалу металу?

17 АНОДНЕ ПАСИВУВАННЯ СТАЛІ

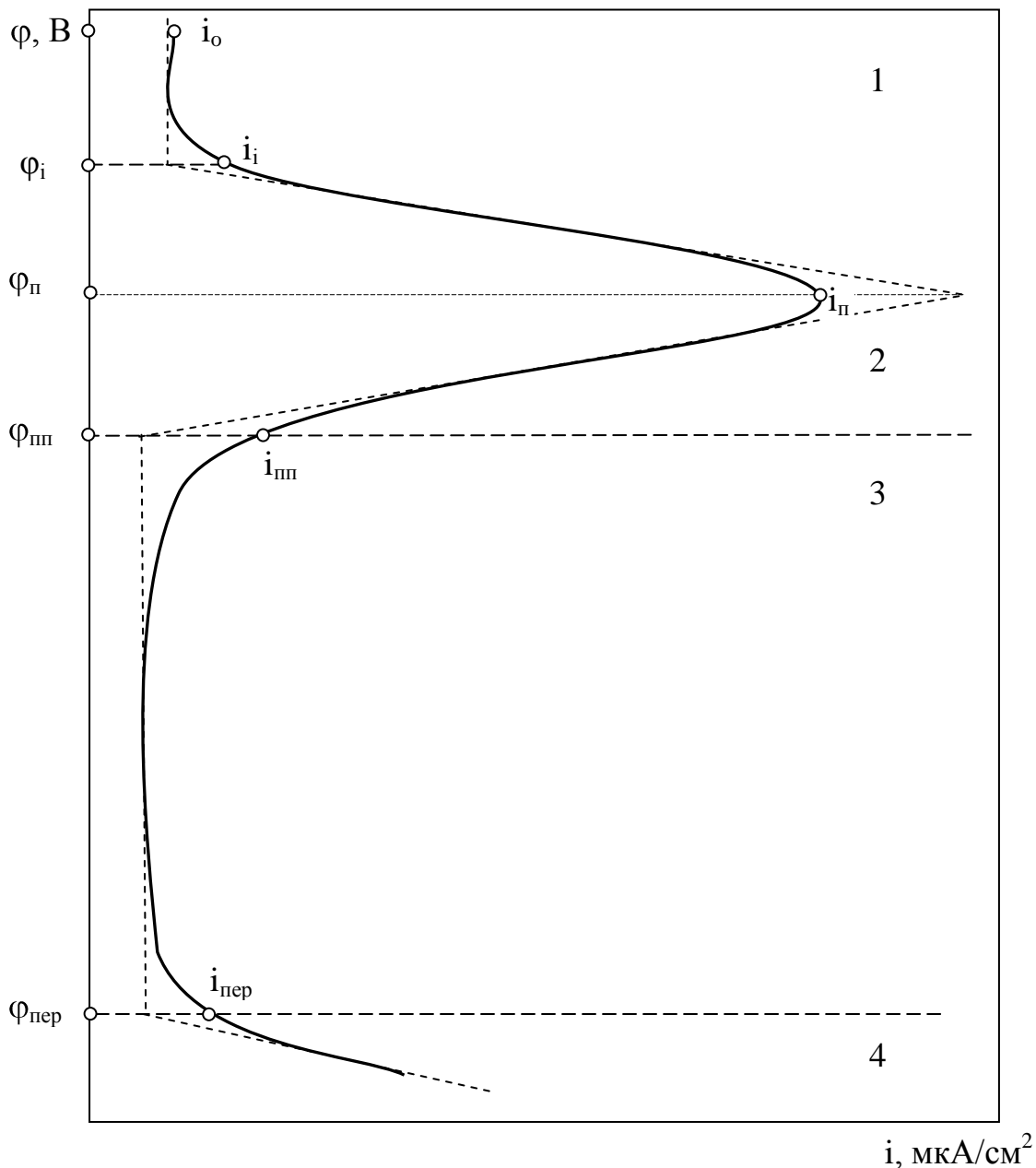
Мета роботи

- 1 Дослідження здібність сталі до пасивації при анодній поляризації.
- 2 Побудова анодної поляризаційної кривої металу.
- 3 Визначення різних зон на поляризаційній кривій.
- 4 Визначення значень потенціалів на поляризаційній кривій і відповідних їм значень густини струму.

17.1 Короткі теоретичні відомості

Пасивність – стан підвищеної корозійної стійкості поверхні металу або сплаву в деяких умовах, пов'язане з гальмуванням анодного процесу корозії, настання якого супроводжується різкою зміною потенціалу металу в позитивну сторону. Це явище має велике практичне значення, тому що корозійна стійкість багатьох металів і сплавів визначається їх здатністю до пасивації в певних умовах.

Пасивний стан металів виникає під дією окисників-пасиваторів або в результаті анодної поляризації металу, яка супроводжується утворенням на поверхні металу адсорбційного шару кисню або захисної окисної плівки. Пасивність металів залежить як від внутрішніх факторів, пов'язаних із властивостями металів (склад і структура, стан поверхні та ін.), так і від зовнішніх, пов'язаних із властивостями електроліту (його склад, концентрація, умови, за яких відбувається взаємодія – температура, рух електроліту та ін.). На рис. 17.1 подано схематичне зображення анодної поляризаційної кривої.



1 – область активного розчинення; 2 – зона формування пасивного стану; 3 – зона пасивності; 4 – зона перепасивації

Рисунок 17.1 – Анодна поляризаційна крива

На анодній поляризаційній кривій можна виділити чотири зони:

1 Зона активного розчинення, у якій відбувається процес іонізації металу



якому відповідає потенціал іонізації ϕ_i й густина струму іонізації i_i ;

2 Зона формування пасивного стану, у якому відбувається процес утворення оксиду



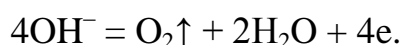
при потенціалі пасивації $\varphi_{\text{п}}$ і щільності струму пасивації $i_{\text{п}}$;

3 Зона пасивності, що настає при потенціалі повної пасивності $\varphi_{\text{пп}}$ (Фладе-потенціал). Густина струму повної пасивності при цьому мінімальна, що вказує на практично повну відсутність процесів на електроді.

4 Зона перепасивації, у якій відбувається утворення іонів вищої валентності



при потенціалі перепасивації $\varphi_{\text{пер}}$ і щільності струму перепасивації $i_{\text{пер}}$ з наступним анодним виділенням кисню



Про схильності металу до пасивації можна судити по густині анодного струму, за якої настає пасивація.

На практиці анодну поляризаційну криву знімають у потенціостатичному режимі (при контрольованому потенціалі). Тоді значення потенціалів розташовуються по осі "X", а значення струмів – по осі "Y". Приклад такої анодної поляризаційної кривої й її обробки наведений на рис. 17.2.

17.2 Устаткування й матеріали

1 Лабораторна установка для зйомки анодної поляризаційної кривої (рис. 17.3) у складі:

1.1 Полярграф ПУ-1 (рис. 17.4) у складі:

1.1.1 Вольтметр Ф203 (лицьова панель – рис. 17.5);

1.1.2 Самописний потенціометр ЛКД-4 (рис. 17.6);

1.1.3 Вимірювальний блок (лицьова панель – рис. 17.7);

1.2 Термостат ТС-24А (рис. 17.8);

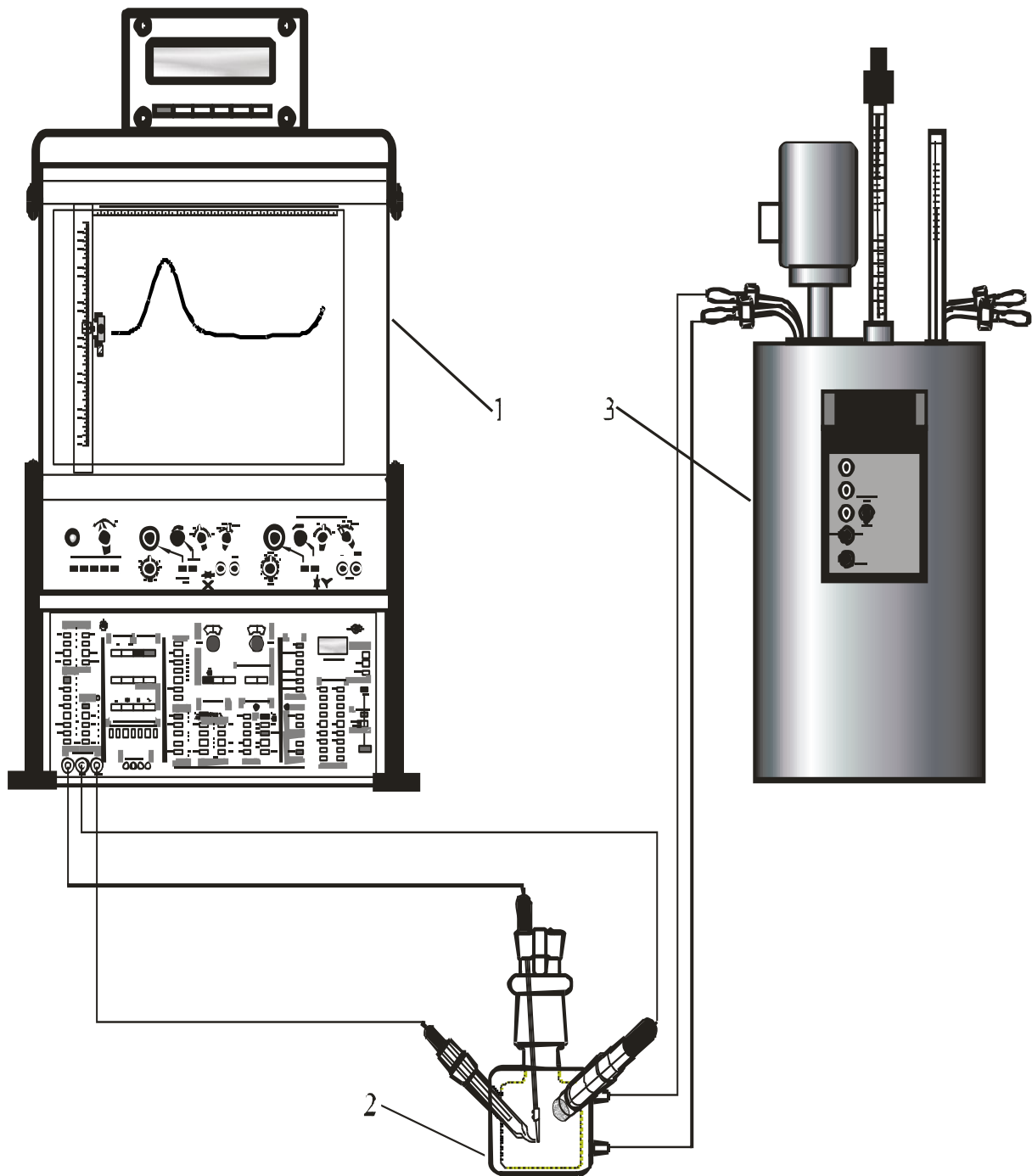
1.3 Електрохімічна ячейка ЯСЕ-2 (рис. 17.9).

2 Азотна кислота HNO_3 , 20 % розчин.

3 Дріт сталевий (діаметр 1,5 мм, довжина 20 мм).

4 Наждаковий папір, фільтрувальний папір.

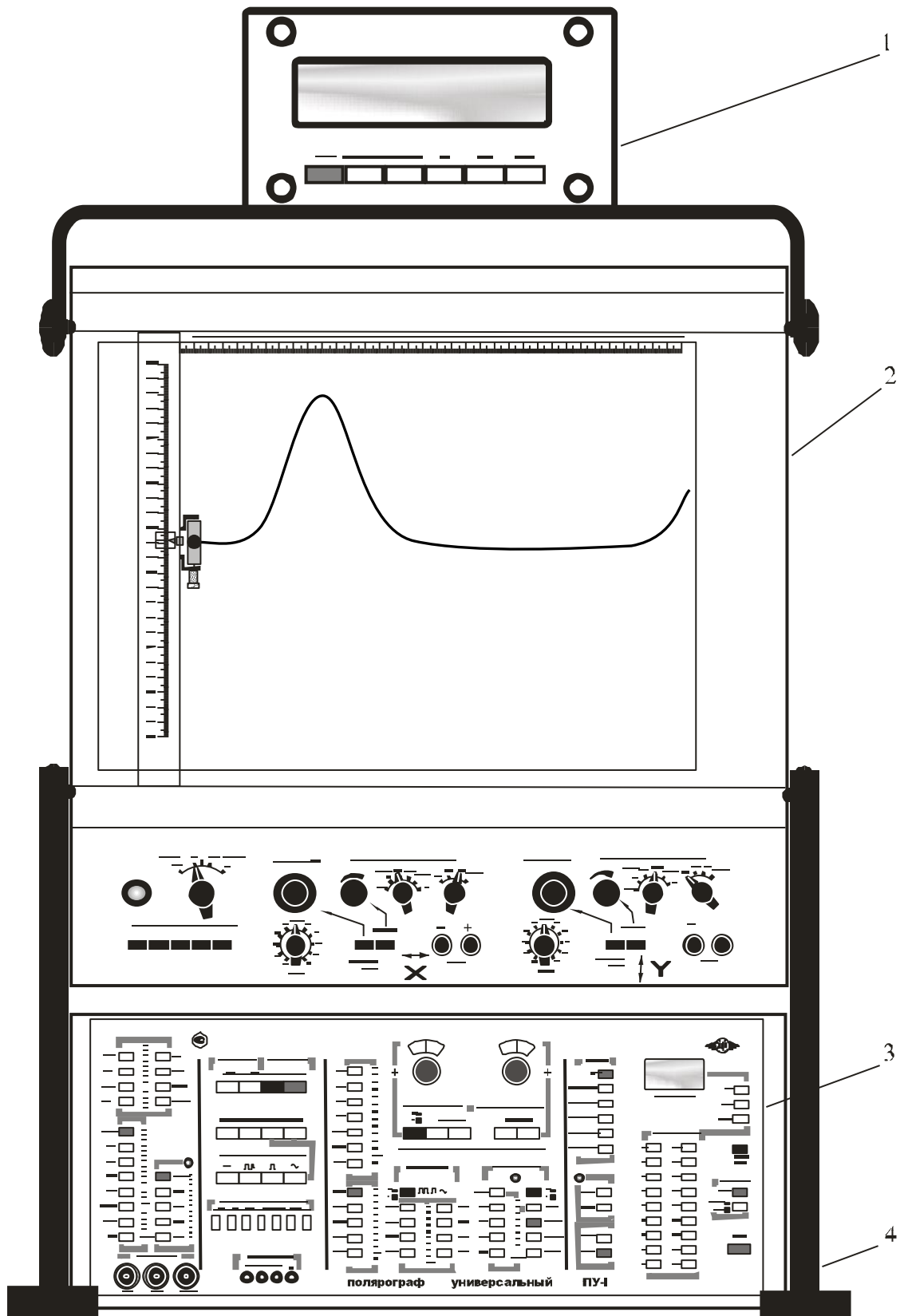
5 Карбонат натрію Na_2CO_3 (кальцинована сода).



1 – полярограф ПУ-1; 2 –термостатована електрохімічна ячейка ЯСЕ-2;

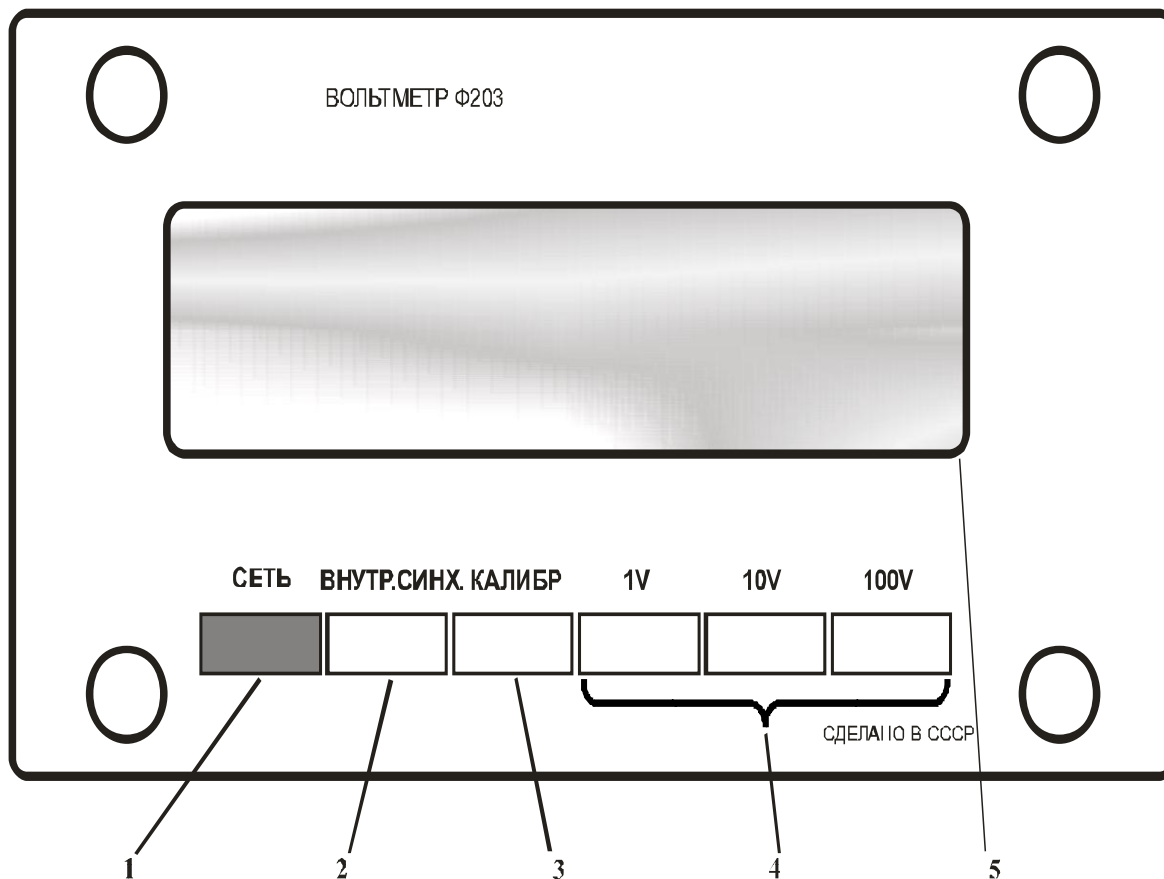
3 – термостат ТС-24А

Рисунок 17.3 – Схема лабораторної установки



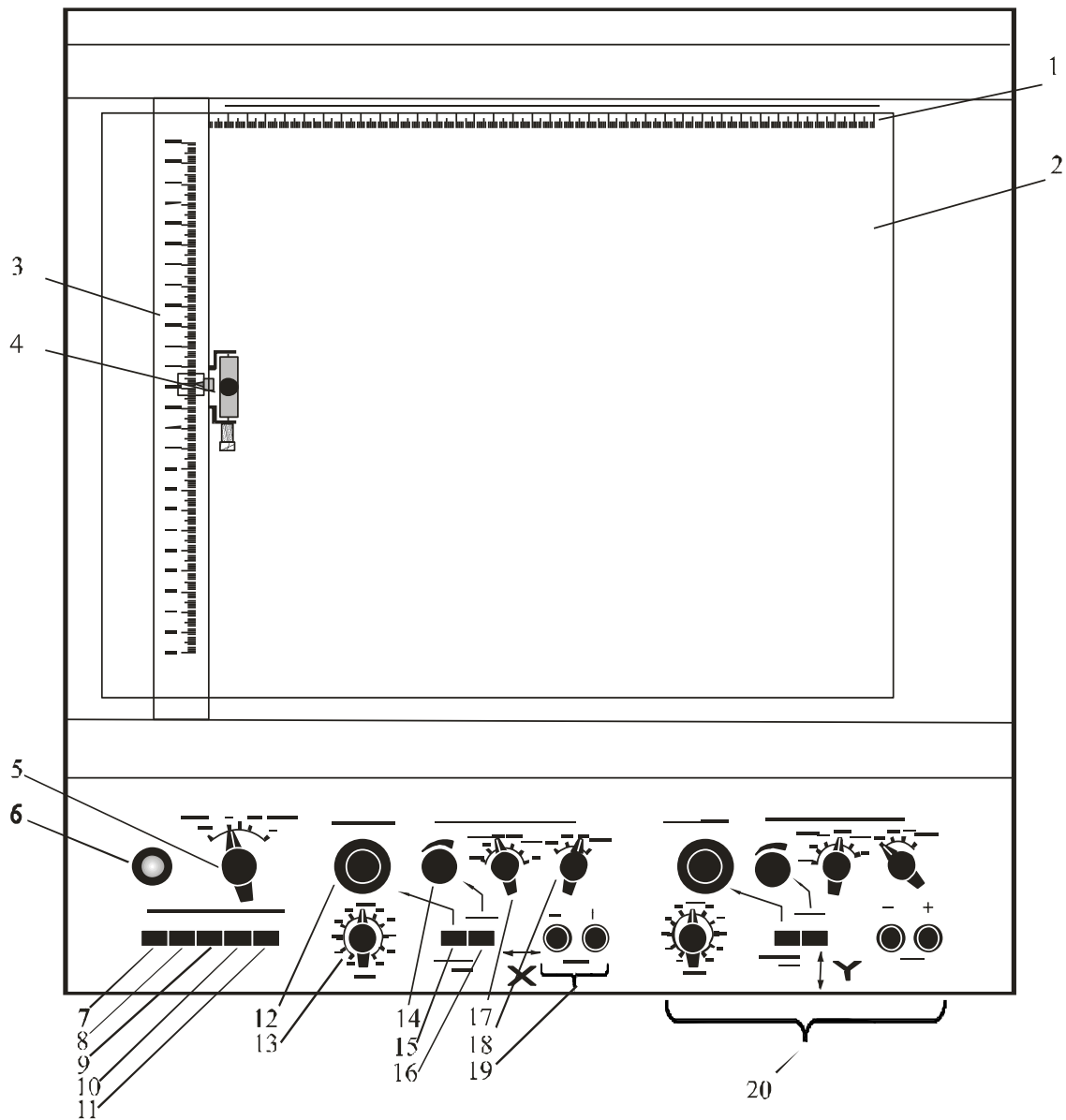
1 – вольтметр Ф203; 2 – самописный потенциометр ЛКД-4;
 3 – вимірюючий блок; 4 – стійка (права, ліва – симетрично)

Рисунок 17.4 – Полярограф ПУ-1



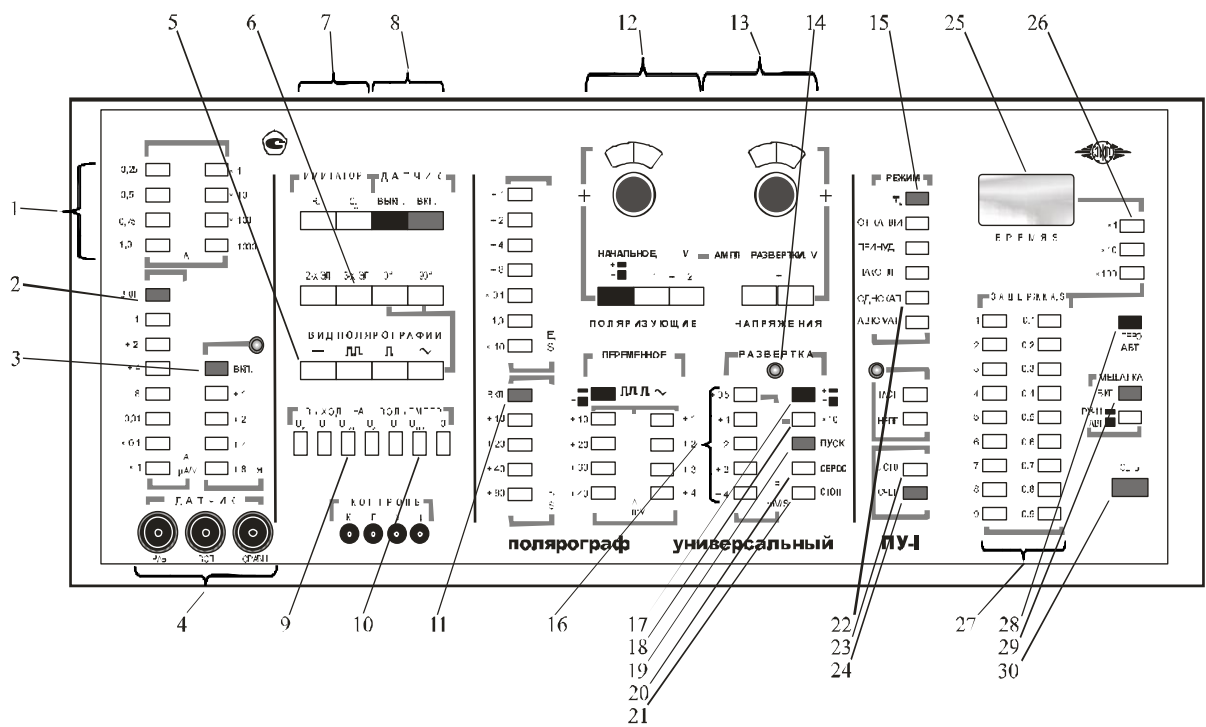
- 1 – квівіша вклучення/вимиання; 2 – квівіша внутрішньої синхронізації;
 3 – квівіша калібрування; 4 – квівіші перемикання меж виміру;
 5 – дисплей

Рисунок 17.5 – Органи управління вольтметра Ф203 (лицьова панель)



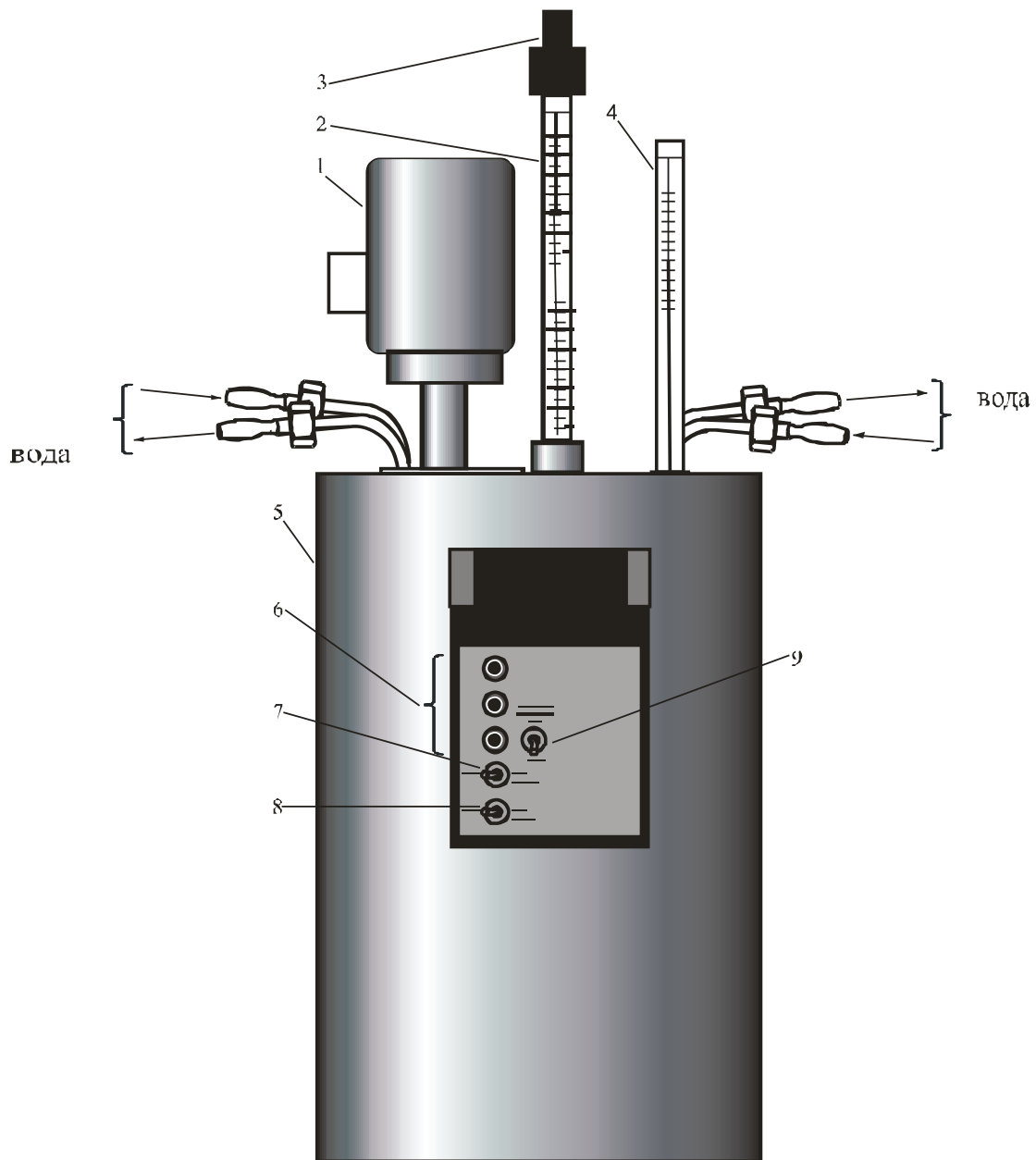
1 – горизонтальна лінійка; 2 – магнітний стіл; 3 – вертикальна лінійка; 4 – пишучий вузол; 5 – перемикач швидкості руху пишучого вузла; 6 – сигнальна лампочка включення ЛКД-4; 7 – клавіша включення ЛКД-4; 8 – клавіша включення двигуна; 9 – клавіша включення магнітного стола; 10 – клавіша включення пишучого вузла; 11 – клавіша включення запису зміни характеристики в часі; Органи керування записом по осі «X» (потенціал): 12 – установка «0» з фіксатором; 13 – перемикач зміщення «0»; 14 – плавна установка масштабу; 15 – контроль «0»; 16 – клавіша включення плавної установки масштабу; 17 – східчаста установка масштабу; 18 – перемикач множника масштабу; 19 – клеми підключення сигналів потенціалу; 20 – аналогічні органи керування записом по осі «Y» (струм).

Рисунок 17.6 – Самописний потенціометр ЛКД-4.



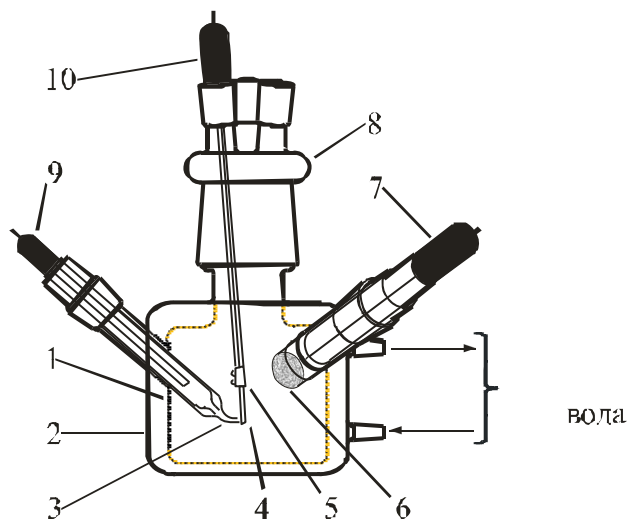
1 – клавiшi установки дiапазону струму (0,25; 0,5; 0,75 й 1) i множинка (1; 10; 10; i 1000); 2 – клавiша вклучення компенсацiї; 3 – клавiша вклучення синхронiзацiї; 4 – контакти для пiдключення електродiв – робочого, допомiжного й порiвняння (вiдповiдно); 5 – клавiша вклучення режиму постійного струму; 6 – клавiша вклучення трьохелектродної схеми вимiру; 7 – клавiшi вклучення iмiтатора електролiтичної ячейки; 8 – клавiшi вимикання й вклучення електролiтичної ячейки (вiдповiдно); 9 – вихiд на вольтметр значень потенцiалiв; 10 – вихiд на вольтметр значень струмiв; 11 – клавiша вклучення диференцiювання; 12 – шкала, лiмб i клавiшi установки початкової напруги; 13 – шкала, лiмб i клавiшi установки амплiтуди розгорнення потенцiалу; 14 – iндикатор вклучення розгорнення; 15 – клавiша вимiру перiоду крапання; 16 – клавiшi установки швидкостi розгорнення; 17 – клавiша полярностi розгорнення; 18 – клавiша множинка швидкостi розгорнення; 19 – клавiша пуску розгорнення; 20 – клавiша скидання розгорнення; 21 – клавiша зупинки розгорнення; 22 – клавiша однокраплинного режиму; 23 – клавiша установки «0»; 24 – клавiша вклучення рахунку; 25 – дисплей рахунку часу; 26 – клавiшi установки затримки рахунку часу; 27 – клавiшi множинка затримки; 28 – клавiша вклучення автоматичного режиму роботи тишучого вузла; 29 – клавiша вклучення мiшалки; 30 – клавiша вклучення/вимикання полярографу

Рисунок 17.7 – Органи керування вимiрювального блоку



1 – електропривод мішалки й насоса; 2 – контактний термометр; 3 – магнітна регулююча голівка; 4 – контрольний термометр; 5 – корпус; 6 – запобіжники; 7 і 8 – тумблери включення нагрівачів (1300 й 700 Вт – відповідно); 9 – тумблер включення електропривода

Рисунок 17.8 – Термостат ТС-24А



1 – термостатована посудина; 2 – термостатуюча оболонка; 3 – трубка з капіляром Луггіна; 4 – зразок; 5 – держак; 6 – трубка з пористою діафрагмою; 7 – допоміжний електрод; 8 – кришка; 9 – електрод порівняння; 10 – робочий електрод

Рисунок 17.9 – Електрохімічна ячейка ЯСЕ-2

17.3 Проведення досліду

1 Зразок сталевого дроту зачищають наждаковим папером, обезжирюють, протираючи содою, промивають дистильованою водою, висушують, промокаючи поверхню фільтрувальним папером, і закріплюють у держаку (поз. 5 рис. 17.9) робочого електроду (поз. 10).

2 Заливають у термостатовану посудину (поз. 1) ячейки ЯСЕ-2 20 мл 20 % розчину HNO_3 , по 5 мл того ж розчину заливають у капіляр Луггіна (поз. 3) і в трубку з пористою діафрагмою (поз. 6). Збирають ячейку ЯСЕ-2 у відповідності з рис. 17.9 (при цьому кінчик капіляра Луггіна повинен бути якнайближче до поверхні зразка), приєднують термостатуючу оболонку до термостату ТС-24А (рис. 17.3, 17.8), а електроди – до контактів (поз. 4) вимірювального блоку (рис. 17.7).

3 На контактному термометрі на кришці термостату ТС-24А (рис. 17.8, поз. 2), обертаючи магнітну регулюючу голівку (поз. 3), установлюють температуру 20°C , на приладовій панелі включають тумблер електроприводу (поз.9) і тумблер нагрівача 700 Вт (поз. 8).

4 Перед включенням полярографа на вимірювальному блоці (рис. 17.7) необхідно встановити у вихідне положення наступні клавіші й перемикачі: клавіші включення компенсації (поз.2), включення синхроні-

зації (поз. 3) і включення диференціювання (поз. 11) повинні бути віджаті. Клавiші імітатора електролітичної ячейки (поз. 7) і клавiша «Датчик вимк.» (поз. 8) повинні бути натиснуті. Шкала, лімб і клавiші установки початкової напруги (поз. 12) і установки амплітуди розгорнення потенціалу (поз. 13) повинні бути встановлені в положення «0». Клавiша виміру періоду крапання « T_k » (поз. 15), клавiша включення автоматичного режиму роботи пишучого вузла «Перо авт.» (поз. 28) і клавiша включення мішалки (поз. 29) повинні бути віджаті. Положення інших клавiш не має значення.

5 На вимірювальному блоці полярографа (рис. 17.7) натискають клавiші включення полярографа «Мережа» (поз. 30), установки діапазону струму 0,25 і множника 10 (поз. 1), режиму постійного струму (поз. 5), трьохелектродної схеми виміру (поз. 6), потім на секторі початкової напруги (поз. 12) натискають клавiшу « \rightarrow » і рукояткою лімба встановлюють початкову напругу 0,1 V, на секторі амплітуди розгорнення (поз. 13) натискають клавiшу «1».

6 Установлюють швидкість розгорнення, для чого натискають клавiші «+2» (поз. 16), «+» (поз. 17) і множник « $\times 10$ » (поз. 18). У секторі "Режим" натискають клавiшу «Однокап.» (поз. 22).

7 На самописному потенціометрі ЛКД-4 (рис. 17.6) натискають клавiшу «Мережа» (поз. 7). На магнітний стіл (поз. 2) укладають аркуш паперу паралельно вертикальній (поз.3) і горизонтальній (поз. 1) лінійкам, розгладжують його й натискають клавiшу «Діагр.» (поз. 9), а потім клавiші «Двиг.» (поз. 8) і «Перо» (поз. 10).

8 Рукояткою «Установка нуля» (поз. 12) у секторі «X» установлюють пишучий вузол на початок осі «X», перемикачами «Масштаб» (поз. 17) установлюють значення «10» і множник (поз. 18) – значення «5».

9 Аналогічними органами керування в секторі «Y» (поз. 20) установлюють пишучий вузол на початок осі «Y», перемикачі «Масштаб» і множник установлюють у положення 100 й 1 – відповідно.

10 На вольтметрі (рис. 17.5) натискають клавiші «Мережа» (поз. 1) і «10V» (поз. 4)

11 На вимірювальному блоці полярографа (рис. 17.7) натискають клавiші «Перо авт.» (поз. 28) «Датчик вкл.» (поз. 8), клавiшу виходу на вольтметр значень потенціалів « $U_{пол}$ » (поз. 9), і записують початкове зна-

чення потенціалу φ_0 по осі «X» з дисплея вольтметра (поз. 5, рис. 17.5) у табл. 17.1.

12 Натискають клавіші на вимірювальному блоці полярографа (рис. 17.7), «Рахунок» (поз. 24) і «Пуск» (поз. 19) і проводять запис анодної поляризаційної кривої. При цьому спостерігають спочатку ріст струму (процес корозії), потім зменшення струму (початок пасивації й ріст захисної плівки), мінімальне значення струму (припинення росту захисної плівки й гранична пасивація), і, нарешті, різкий ріст струму (перепасивація й виділення кисню).

13 Після запису кривої натискають клавішу «Стоп» (поз. 21 на рис. 17.7) і записують в табл. 17.1 кінцеве значення потенціалу φ_k по осі «X» на дисплеї вольтметра (поз. 5, рис. 17.5). Потім натискають клавіші «Датчик вимк.» (рис. 17.7, поз. 8), «Скидання» (поз. 20), «Уст. 0» (поз. 23), віджимають на самописному потенціометрі кнопки «Двиг.» (поз. 8 на рис. 10.6), «Діагр.» (поз. 9), «Перо» (поз. 10) і знімають аркуш діаграми.

14 Вимикають вимірювальний блок, натискаючи клавіші «Т_к» (рис. 17.7, поз. 15) і «Уст. 0» (поз. 23), установлюючи на «0» лімби й віджимаючи всі клавіші «Початкове» (поз. 12) і «Амплітуда розгорнення» (поз. 13). Потім віджимають клавіші «Перо. авт.» (поз. 28) і «Мережа» на вимірювальному блоці (поз. 30), «Мережа» вольтметра (поз. 1 на рис. 17.5), «Мережа» потенціометра ЛКД-4 (поз. 7 на рис. 17.6). Виключають тумблери нагрівача й електропривода термостата (поз. 7 і 9 на рис. 17.8).

15 Розбирають ячейку і виливають розчини. Обполіскують ячейку й її складові частини дистильованою водою. Зразок дроту виймають із держаку, вимірюють його довжину до ватерлінії й записують у табл. 17.1.

17.4 Обробка результатів

1 Коротко записати хід виконання роботи

2 Накреслити таблицю 17.1, заповнити її початковими й кінцевими даними.

3 На отриманому графіку провести олівцем з початкової точки прямої, паралельні горизонтальній і вертикальній лінійкам самописного потенціометра, що представляють собою осі потенціалів (X) і струмів (Y). Потім провести пунктирні лінії,

що є продовженням прямолінійних відрізків, що відображають різні стадії процесу (по п. 6 «Проведення досліду»), і в місці їхнього перетинання опустити перпендикуляри на вісь потенціалів. Отримані точки позначити відповідно до рис. 17.2.

4 Виміряти лінійкою й занести в таблицю 17.1 відстані від початкової точки φ_0 до кожної отриманої точки $\varphi_H, \varphi_P, \varphi_{PP}, \varphi_{пер}$, позначивши їх як $l_H, l_P, l_{PP}, l_{пер}$, а також відхилення пера самописа по осі Y, позначивши $y_0, y_H, y_P, y_{PP}, y_{пер}$.

5 Для обмірюваних значень φ_0 і φ_K розрахувати значення потенціалу по водневій шкалі за формулою:

$$\varphi_H = \varphi - \varphi_{xc}, \quad (17.1)$$

де: φ – обмірювана різниця потенціалів, В;

φ_H – значення потенціалу по водневій шкалі;

$\varphi_{xc} = 0,201$ В – потенціал хлорсрібного електрода порівняння;

і записати в табл. 10.1.

6 Визначити масштаб осі потенціалів:

$$M_\varphi = \frac{\varphi_K - \varphi_0}{l_\varphi}, \quad \left[\frac{\text{мВ}}{\text{мм}} \right], \quad (17.2)$$

де: l_φ – відстань між нульовою (φ_0) і кінцевою (φ_K) крапками графіка по осі потенціалів на діаграмному папері, мм.

7 Розрахувати відповідні значення потенціалів $\varphi_H, \varphi_P, \varphi_{PP}, \varphi_{пер}$:

$$\varphi_i = M_\varphi \cdot l_i + \varphi_0, \quad [\text{мВ}], \quad (17.3)$$

де l_i – відстань між початковою й і-тою крапками графіка по осі потенціалів на діаграмному папері, мм.

8 Для обмірюваних значень $y_0, y_H, y_P, y_{PP}, y_{пер}$ розрахувати значення струмів I:

$$I = \frac{y M_y D}{25}, \quad [\text{мкА}], \quad (17.4)$$

де: y – відхилення пера по координаті Y, мВ/мм;

$M_y = 50$ мВ/мм – масштаб по координаті Y (установлений по п. 5 розділу 17.3);

$D = 2,5$ мкА – діапазон струму (установлений по п. 8 розділу 17.3).

Таблиця 17.1 – Результати дослідження анодного пасивування сталі

Зразок – сталевий дріт \varnothing 1,5 мм, довжина h _____ мм.

Вимірювана величина		Позначення	Розмірність	Значення	Розрахункова величина		Позначення	Розмірність	Значення	Формула для розрахунку
Потенціал	нульової	φ_0	В		Потенціал	по водневому електроду	φ_{0H}	В		(10.1)
	кінцевий	φ_k	В				φ_{kH}	В		(10.1)
Відстань від точки φ_0 до точки потенціалу:	початкового	l_H	мм			початковий	φ_H	В		(10.3)
	кінцевого	l_P	мм			пасивації	φ_P	В		(10.3)
	пасивації	l_{PP}	мм			пасивності	φ_{PP}	В		(10.3)
	пасивності	$l_{пер}$	мм			перепасивації	$\varphi_{пер}$	В		(10.3)
	перепасивації	l_k	мм		Масштаб осі потенціалів		$\square\varphi$	мВ/мм		(10.2)
Відхилення пера самопаса по осі Y в точках потенціалу:	нульового	y_0	мм		Щільність струму в точках потенціалу:	нульового	i_0	$\frac{\text{мкА}}{\text{м}^2}$		(10.5)
	початкового	y_H	мм			початкового	i_H	$\frac{\text{мкА}}{\text{м}^3}$		(10.5)
	пасивації	y_P	мм			пасивації	i_P	$\frac{\text{мкА}}{\text{м}^4}$		(10.5)
	пасивності	y_{PP}	мм			пасивності	i_{PP}	$\frac{\text{мкА}}{\text{м}^5}$		(10.5)

	перепаси- вації	$u_{\text{пер}}$	мм		перепаси- вації	$i_{\text{пер}}$	мкА/м м ⁶		(10.5)
	кінцевого	$u_{\text{к}}$	мм		кінцевого	$i_{\text{к}}$	мкА/м м ⁷		(10.5)

9 Розрахувати відповідні значення густини струмів $i_o, i_H, i_n, i_{nn}, i_{пер}, i_k$:

$$i = \frac{I}{s}, \left[\frac{\text{мкА}}{\text{мм}^2} \right], \quad (17.5)$$

де: $s = \pi dh$, $[\text{мм}^2]$ – площа поверхні зразка, що піддана обробці;

$d = 1,5$ мм – діаметр зразка;

h – довжина зразка до ватерлінії (що піддана обробці), мм.

10 У висновках вказати отримані на графіку зони, значення потенціалів і відповідних їм значень густини струмів.

17.5 Контрольні питання

- 1 Що таке пасивність?
- 2 Чим визначається корозійна стійкість багатьох металів і сплавів?
- 3 Під дією яких факторів виникає пасивний стан металів і сплавів?
- 4 Які зони можна виділити на поляризаційній кривій?
- 5 Який процес відбувається в області активного розчинення металу?
- 6 Який процес відбувається в області формування пасивного стану?
- 7 Який процес відбувається в області пасивності?
- 8 Які процеси відбуваються в області перепасивації?
- 9 Що таке Фладе-потенціал?
- 10 Який фактор характеризує схильність металу до пасивації ?
- 11 Чому в області пасивності щільність струму мінімальна?

ДОДАТОК А. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ Й ВИЗНАЧЕННЯ

Адсорбційні плівки вологи – тонкі невидимі плівки вологи, які утворюються на металі в результаті капілярної, адсорбційної або хімічної конденсації при вологості вище критичної (60...70%).

Аераційна гальванічна пара – результат нерівномірного припливу кисню до різних частин металевої поверхні. Ділянки металу, які більше аеруються, відіграють роль катоду; ділянки металу, які менше аеруються, відіграють роль анода.

Анод – електрод, на якому відбувається процес окислення.

Анодна ділянка металу – ділянка поверхні металевого виробу, на якому відбувається окислювання металу.

Анодний захист – анодна поляризація металу шляхом зсуву його потенціалу в область пасивності. При цьому виріб, що захищається, приєднують до позитивного полюса джерела струму, а допоміжний електрод (катод) – до негативного.

Анодні інгібітори – речовини, які пасивують анодні ділянки металу. Найчастіше це неорганічні окислювачі – хромати, нітрати, нітрити, молібдати, вольфрамати.

Анодні покриття – металеві покриття, що мають більше негативний електродний потенціал у порівнянні з потенціалом металу, що захищається. Прикладами анодних покриттів для сталей можуть бути цинк, кадмій, алюміній.

Антикорозійні мастила – мастильні матеріали, що наносяться на поверхню металу для запобігання корозії – нафтові масла, віск, вазелін.

Атмосферна корозія – корозія металів в умовах природної атмосфери. Відбувається на поверхні металу, покритого тонкою плівкою вологи майже завжди з кисневою деполяризацією.

Аустенітні нержавіючі сталі – леговані сталі з аустенітною структурою. Мають високу корозійну стійкість, містять великі кількості хрому, нікелю й кремнію, які полегшують утворення пасивного стану. У високохромистих сталях хром утворює із залізом тверді розчини заміщення на основі кристалічних решіток аустеніту й фериту, а також карбіди і ін-

терметалічні сполуки із залізом (так називану σ -фазу), що містить 50 мольних відсотка хрому.

Біологічна корозія – корозія в результаті дії мікроорганізмів і продуктів їхньої життєдіяльності.

Високотемпературна пасивація – **явище зменшення швидкості газової корозії при підвищенні парціального тиску кисню**

Внутрішні фактори газової корозії – фактори, пов'язані зі сполукою й структурою сплаву, внутрішніми напруженнями в металі, характером обробки поверхні й інших властивостей металевого матеріалу.

Воднева деполяризація – деполяризація, у якій роль деполяризатора виконують іони водню.

Вологість ґрунту – зміст води в ґрунті. Розрізняють вологість ґрунту абсолютну (процентний вміст води) і відносну (відношення вологості до максимальної вологості)

Газова корозія – корозія металів у газовому середовищі при високих температурах.

Гідратація іонів – взаємодія іонів з молекулами води. Гідратація є окремим випадком сольватації, у якому роль розчинника відіграє вода.

Ґрунтова корозія – корозія металевих виробів, експлуатованих у ґрунті. На швидкість ґрунтової корозії впливають: вологість, пористість ґрунту, його неоднорідність, вміст солей, кислотність, електропровідність ґрунту, наявність мікроорганізмів.

Густина струму – відношення сили струму до величини поверхні електроду.

Деполяризатор – частинка, що відновлюється на поверхні катоду в процесі електрохімічної корозії.

Дифузійний контроль газової корозії – високотемпературна корозія за умови, що плівка суцільна й сильно гальмує корозію (дифузія кисню через плівку відбувається значно повільніше, ніж хімічна взаємодія металу з киснем).

Дифузійно-кінетичний режим росту плівки (змішаний контроль) – режим росту плівки за умови приблизно рівних швидкостей дифузійного й окислювального процесів.

Діаграми Пурбе – діаграми стану системи «метал – вода» у коор-

динатах «електродний потенціал – рН».

Дослідження газової корозії – проводять або в повітрі, або в спеціально створеній суміші газів, що імітує конкретні умови експлуатації. У підсумку одержують дані для визначення кінетичних рівнянь швидкості газової корозії.

Дослідження корозії в електролітах – готують зразки заданих розмірів, попередньо очистивши й знежиривши їхню поверхню; підвищують або закріплюють у відповідних установках на пристосуваннях зі скла або полімерних матеріалів. Як середовище часто використовують 3% розчин NaCl. Випробування проводять при повному або частковому постійному зануренні, періодичному зануренні, перемішуванні, аерації.

Електродний потенціал – різниця потенціалів між металом і розчином електроліту, у який занурено метал.

Електропровідність ґрунту – інтегральний показник корозійної агресивності ґрунту, що враховує в більшому або меншому ступені вплив більшості факторів. Побічно характеризує вологість, солоність і пористість ґрунту. По величині електропровідності можна судити про ступінь агресивності ґрунту.

Електрорушійна сила гальванічного елемента – різниця потенціалів між катодними й анодними ділянками кородуючого металу за умови рівноваги електродних процесів.

Електрохімічна корозія металів – самодовільне руйнування металів внаслідок електрохімічної взаємодії з навколишнім електропровідним середовищем.

Електрохімічний еквівалент металу – маса металу, для окислення якої потрібно 1 Кулон електрики; може бути обчислений як відношення еквівалентної маси металу до числа Фарадея.

Електрохімічний захист – сутність електрохімічних методів захисту – піддати виріб поляризації. Залежно від знаку поляризації розрізняють катодний (у тому числі протекторний) захист і анодний захист.

Електрохімічні дослідження корозії – дослідження електродних процесів й електричних параметрів електрохімічної корозії. Вони дозволяють одержати дані, що характеризують механізм корозійного процесу, визначити контролюючий (лімітуючий) фактор, а також швидкість окис-

лення металу. Основний метод електрохімічних досліджень – зйомка поляризаційних кривих, яку можна здійснити гальваностатичним або потенціостатичним способом.

Жароміцність – здатність металу зберігати при високих температурах досить високі механічні властивості: тривалу міцність й опір повзучості.

Жаростійкість – здатність металу опиратися корозійному впливу при високих температурах.

Захисна дія інгібіторів – параметр, що визначається за формулою:

$$Z = \frac{v_0 - v}{v_0} 100, \text{ де } v_0 \text{ й } v - \text{швидкість корозії при відсутності інгібітору й з інгібітором.}$$

Захисні атмосфери – **вакуум або штучні захисні атмосфери з інертних газів (азот, аргон й ін.)**.

Захисні покриття для газової корозії – покриття, штучно створювані на поверхні металів з метою захисту від газової корозії, наприклад: металеві покриття, емалі.

Зовнішні фактори газової корозії – **фактори, пов'язані зі складом корозійного середовища й умовами корозії (температура, тиск, швидкість руху середовища й ін.)**.

Інгібітори атмосферної корозії – інгібітори, які застосовують для захисту від атмосферної корозії; підрозділяються на летучі (захищають метал, перебуваючи в газовій фазі) і нелетучі (наносять на поверхню металу або пакування).

Інгібітори корозії – речовини, що сповільнюють корозію. Їх вводять в невеликих кількостях у навколишнє середовище.

Іони-активатори корозії – іони, присутність яких у навколишнім середовищі прискорює процес корозії.

Іони-інгібітори корозії – іони, присутність яких у навколишнім середовищі сповільнює процес корозії.

Катод – електрод, на якому відбувається процес відновлення.

Катодна деполяризація – процес відновлення часток деполяризатора на катодній поверхні металевого виробу.

Катодний захист – катодна поляризація металу, що захищається,

шляхом приєднання негативного полюса зовнішнього джерела струму до конструкції, що захищається, а позитивного полюса – до допоміжного електроду – аноду (як анод застосовують лом чорних металів, відпрацьовані рейки, старі труби тощо).

Катодні інгібітори – речовини, що зменшують ефективність катодного процесу або зменшують площі катодних ділянок. Зниження ефективності катодного процесу досягається за рахунок зменшення концентрації розчиненого кисню в розчині (приклад – сульфат натрію Na_2SO_3) або підвищення перенапруги виділення водню (приклади – AsCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$).

Катодні покриття – металеві покриття, що мають більш позитивний електродний потенціал у порівнянні з потенціалом металу, що захищається. Як катодні покриття для сталей використовуються переважно мідь, нікель, срібло, золото, хром, олово, свинець.

Киснева деполяризація – деполяризація, у якій роль деполяризатора виконують молекули кисню в присутності води.

Кінетичний контроль газової корозії – високотемпературна корозія за умови, що плівка продуктів корозії несуцільна й неістотно гальмує корозію (дифузія кисню через плівку значно швидше, ніж хімічна взаємодія металу з киснем).

Коефіцієнт пасивності – відношення величини анодної поляризації до величини катодної поляризації.

Контролююча (лімітуюча) стадія – стадія процесу корозії, що має найбільший опір і тому здійснює основний вплив на швидкість процесу в цілому.

Корозійна втома – руйнування металу при одночасній дії корозійного середовища й змінних механічних навантажень.

Корозійне розтріскування – результат впливу корозійного середовища й напруг, що розтягують.

Корозійні діаграми – діаграми, на яких графічно відбита кінетика катодного й анодного процесів.

Корозійні дослідження й випробування – дослідження процесів корозії для рішення різноманітних теоретичних і прикладних завдань. За характером організації всі методи корозійних досліджень і випробувань

можна розподілити на три основні групи: лабораторні методи, польові випробування, натурні випробування.

Корозійні плівки – плівки, що складаються із продуктів корозії металу.

Корозійно-механічні випробування – Випробування на корозію під механічною напругою проводять по двох можливих схемах: при постійній механічній напрузі й при постійній деформації. Принципи створення напруг і деформації можуть бути різними. Оцінку результатів випробувань поводять за часом розтріскування або повного руйнування. Випробування на корозійну утому ведуть на спеціальних машинах, які споряджають спеціальною ванною з електролітом. Зразок, перебуваючи в контакті з розчином, піддається циклічним знакозмінним навантаженням.

Корозія під дією блукаючих струмів – корозія в результаті витоку струму з металевого виробу в навколишнє середовище.

Критерій Бедфорта – емпіричний критерій, що відбиває ефективність захисної дії корозійної плівки : $1 \leq \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} \leq 2,5$.

Критична (гранична) напруга – механічна напруга, нижче якої сплав у даному корозійному середовищі не піддається корозійному розтріскуванню.

Критична вологість – відносна вологість, за якої починається адсорбційна конденсація вологи.

Лабораторні методи корозійних випробувань – прискорені дослідження спеціально приготовлених зразків у штучно створених умовах корозії. Лабораторні дослідження є прискореними. Перед їхнім проведенням варто проводити теоретичний аналіз, що дозволяє правильно визначити методику, умови й тривалість випробувань, попередньо обмежити коло розглянутих металевих матеріалів.

Лакофарбові покриття – лаки (колоїдні розчини масел, що висихають) і фарби (суспензія мінеральних пігментів в органічному плівкоутворювачі). У їх склад входять також розріджувачі, наповнювачі. Захисна дія ЛФП обумовлена: механічною ізоляцією металу від зовнішнього середовища; інгібуючою дією пігменту; електроізолюючими властивостями.

ми.

Легування – ведення до складу сплаву компонентів (найчастіше металевих), що поліпшують одне або кілька корисних якостей сплаву.

Легуючі елементи – метали, додавання яких до складу сплаву поліпшує одне або кілька корисних якостей металу.

Лінійний закон росту плівки – закон росту пористої (не захищаючої) плівки, коли швидкість корозії контролюється швидкістю хімічної реакції окислювання металу (кінетичний контроль процесу) і відбувається за лінійним законом.

Логарифмічний закон росту плівки – логарифмічна залежність швидкості росту корозійної плівки від часу.

Металеві покриття – покриття основного металу іншим металом. За механізмом дії металеві покриття поділяються на катодні й анодні. Найважливіший спосіб нанесення металевих покриттів – гальванічний.

Мети корозійних випробувань – вибір найкращого металу (сплаву) для виготовлення конкретного металевого виробу; вибір найкращого методу захисту від корозії; оцінка корозійної агресивності середовища; контроль якості продукції або початкової сировини; визначення причин передчасного виходу металевих виробів з ладу; прогнозування строків експлуатації або зберігання виробів.

Морська корозія – корозія в умовах морської води. Найнебезпечніші фактори морської корозії – висока солоність (і, таким чином, і висока електропровідність) морської води, наявність іонів Cl^- , розчиненого кисню, мікроорганізмів, обростання. Сама небезпечна ділянка корпусу судна – ватерлінія й трохи вище неї.

Неметалеві покриття – покриття з неметалевих матеріалів. До них відносяться: неорганічні покриття, лакофарбові покриття, смоли й пластмаси, емалі.

Нерівномірність аерації поверхні металевого виробу – нерівномірне надходження повітря (кисню) до різних ділянок поверхні металу.

Обробка розчинів електrolітів – зменшення концентрації деполаризатора (досягається нейтралізацією кислих розчинів або видаленням кисню) і введення в нього інгібіторів корозії.

Обробка середовища при газовій корозії – зміна складу навко-

лишнього середовища з метою виключення або значного зменшення термодинамічної ймовірності корозії.

Оксидні й фосфатні плівки – штучні плівки з оксидів або фосфатів металів. Процес створення оксидних покриттів називається оксидуванням, а фосфатних – фосфатуванням.

Оксидування – процес штучного створення оксидних покриттів. Розрізняють оксидування хімічне, термічне й електрохімічне.

Параболічний закон росту плівки – параболічна залежність швидкості росту корозійної плівки. Спостерігається у випадку дифузійного контролю процесу газової корозії.

Пасивність металу – стан високої корозійної стійкості металів, викликаний гальмуванням анодної реакції.

Перенапряга – різниця між рівноважним і нерівноважним потенціалами електроду.

Покриття емалями – емалі являють собою склоподібну масу, що одержують сплавленням шихти (пісок, крейда, глина, польовий шпат) і плавнів (бура, сода, поташ та ін.). Крім цього вводять оксиди хрому, титану, цинку – вони підвищують жаростійкість, дають потрібне забарвлення. Емалі стійки до хімічного й температурного впливу до 1100°C, а іноді до 1400°C. Емалеву суспензію наносять на очищену поверхню, і виріб піддають випалу при 800...1050°C.

Покриття смолами й пластмасами – наносять шарами в рідкому стані або футеровкою листовим матеріалом. Найчастіше використовують фенолформальдегідні, епоксидні, кремнійорганічні смоли, асфальтобітумні покриття. Пластмасові покриття (особливо фторопласт) використовують для футеровки сталевих апаратів. Застосовують вініпласт, поліізобутилен, поліетилен й ін.

Полеві й натурні випробування – дослідження спеціально підготовлених зразків (випробування конкретних металевих виробів) у природних умовах (в умовах експлуатації).

Поляризація електрода – явище відхилення потенціалу електроду від його рівноважного значення.

Поляризованість (поляризаційний опір) – відношення величини поляризації до густини корозійного струму; поляризованість відіграє

роль електричного опору на ділянці ланцюга.

Пористість (повітропроникність) ґрунту – чинник, що впливає на швидкість ґрунтової корозії. Чим вище пористість, тим агресивніше ґрунт. Це порозумівається утрудненою дифузією кисню до катодних ділянок металу через ґрунтові капіляри.

Потенціал пасивації (Фладе-потенціал) – зовнішній потенціал на аноді, накладення якого призводить до початку формування пасивного стану.

Потенціал перепасивації – зовнішній потенціал на аноді, накладення якого призводить до зняття пасивного стану, як правило, у результаті утворення іонів з максимальним ступенем окислення.

Протекторний захист – катодна поляризація виробу, що захищається; досягається використанням в якості аноду металу з більше негативним електродним потенціалом, чим метал, що захищається. Як матеріал протекторів використовують алюміній, магній, цинк або сплави на основі цих металів. Доцільно використати відходи виробництва цих металів.

Пружність дисоціації оксиду – рівноважний тиск кисню над оксидом в умовах експлуатації металевого виробу.

Радіус дії протектора – відстань, на якому забезпечується захисний ефект протекторного захисту. Він залежить від електропровідності середовища, природи протектору (різниці електродних потенціалів між протектором і виробом, що захищається), особливостей конструкції та інших факторів. Значно збільшує радіус дії захисне покриття металу.

Сольватація іонів – взаємодія іонів з молекулами розчинника.

Стадії газової корозії – три послідовних етапи гетерогенного корозійного процесу: підведення молекул окислювача до поверхні металу; хімічна взаємодія металу з окислювачем; відвід продуктів корозії від поверхні металу.

Стандартний електродний потенціал – електродний потенціал, вимірюваний у стандартних умовах відносно стандартного водневого електроду, потенціал якого умовно дорівнює нулю вольт.

Стандартні умови – загальноприйняті величини зовнішніх параметрів системи: тиск 101325 Па, температура 298 К, концентрація розчину 1 моль/л.

Струм корозії – величина струму, викликаного електрохімічною корозією в тілі металу.

Ступінь виснаження ресурсів металу - Для характеристики ступеня виснаження ресурсів металів можна використати величину A – відношення їхніх розвіданих запасів до прогнозованої на 20 років потреби. Тоді всі метали можна розділити на чотири групи:

1 метали, що мають великі ресурси ($A > 10$): берилій, магній, реній і деякі інші метали;

2 метали, чий ресурс обмежений ($10 > A > 5$): ніобій ($A = 9,4$), ванадій (7,1), рідкоземельні метали й іридій (6,0), хром (5,1);

3 метали, чий ресурс близький до вичерпання ($5 > A > 1$): залізо (4,4), алюміній (3,6), родій (3,4), платина (3,3), титан (3,3), кобальт (2,2), паладій (2,0), нікель (1,6), молібден (1,4), олово (1,3), вольфрам (1,2) золото (1,1), кадмій (1,1), мідь (1,1), ртуть (1,1), свинець (1,1);

4 метали, чий ресурс вичерпаний ($A < 1$): індій (0,7), цинк (0,6), срібло (0,4), вісмут (0,3).

Термодифузійні покриття – металеві захисні покриття (найчастіше алюмінієві, хромові, кремнієві), нанесені термодифузійним способом.

Фазова плівка вологи – видима плівка вологи, що утворюється на поверхні металу при вологості близько 100 % (дощ, інші опади).

Фактори корозії – чинники, що впливають на вид і результат корозії.

Фосфатування – обробка сталевих деталей у гарячому розчині кислих фосфатів деяких металів (найчастіше марганцю, заліза, цинку).

Характеристики протекторів – показники ефективності протекторів, використовуваних для захисту металевого виробу. До них ставляться: ККД, практичний еквівалент, коефіцієнт відносної ефективності з урахуванням всіх витрат.

Хімічна корозія – корозія, що не супроводжується виникненням електричного струму в тілі металу. При хімічній корозії окислювально-відновний процес відбувається в одному акті.

Швидкість росту плівки – перша похідна від товщини (або маси) корозійної плівки за часом; приріст товщини плівки за одиницю часу.

ДОДАТОК Б. ОСНОВНІ ЗАКОНИ Й ФОРМУЛИ

Швидкість корозії (вагарні показник):

$$v = \frac{\Delta m}{S\tau} \text{ [г/м}^2\text{×година]},$$

де: v – швидкість корозії;

Δm – зміна маси металу за проміжок часу τ на поверхні металу S .

Глибинний показник корозії Π :

$$\Pi = \frac{\delta}{\tau} \text{ [мм/рік]},$$

де: δ – глибина проникнення корозійного руйнування в тіло металу за час τ .

Взаємозв'язок між ваговим і глибинним показником:

$$\Pi = \frac{8,76v}{\rho},$$

де ρ – щільність металу, г/см³.

Константа рівноваги для гетерогенного процесу окислювання металу киснем повітря:

$$K_p = \frac{1}{P'_{O_2}}.$$

Енергія Гіббса для гетерогенного процесу окислювання металу киснем повітря:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}},$$

де P'_{O_2} – парціальний тиск кисню в умовах експлуатації виробу;

P_{O_2} – пружність дисоціації оксиду (рівноважний тиск кисню над оксидом в умовах експлуатації).

Якщо $P_{O_2} < P'_{O_2}$, тоді $\Delta G < 0$ і процес корозії термодинамічно можливий;

Якщо $P_{O_2} > P'_{O_2}$, тоді $\Delta G > 0$ і процес корозії термодинамічно неможливий.

Швидкість росту плівки продуктів корозії:

$$v = \frac{dx}{d\tau} .$$

Лінійний закон росту плівки:

$$x = k'\tau .$$

Швидкість дифузії (рівняння Фіка):

$$\frac{dx}{d\tau} = K_d S \frac{dC}{dx} ,$$

Параболічний закон росту плівки:

$$x^2 = k'_d \tau .$$

Узагальнене рівняння росту плівки:

$$\frac{x^2}{k_d} + \frac{2x}{k} = k''\tau ,$$

де: $k'' = 23$.

Логарифмічний закон росту плівки:

$$x = \ln (k\tau) .$$

Залежність константи швидкості корозії від температури (рівняння Аррениуса):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} ,$$

або в логарифмічній формі

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} .$$

Потенціал оборотного металевго електрода (формула Нернста):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{n+}} ,$$

або при $T = 298K$:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a_{Me^{n+}} .$$

Тут: φ і φ^{0b} – нестандартний і стандартний електродний потенціал;

R – універсальна газова постійна;

T – абсолютна температура;

z – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі (для металевого електрода **z** чисельно дорівнює заряду іона металу **n**);

F – стала Фарадея;

a – активність іонів металу в розчині, у розведених розчинах практично збігається з концентрацією.

Швидкість корозії виражена через корозійний струм:

$$I_{\text{корр}} = \frac{\varepsilon}{R} = \frac{\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0}{R},$$

де: **I_{корр}** – корозійний струм;

ε – ЕРС корозійного гальванічного елемента;

φ_к⁰ й **φ_а⁰** – рівноважні потенціали катодної й анодної реакцій;

R – електричне (омічне) опір корозійного ланцюга.

Нерівновагі потенціали електродів:

$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{а}}^0 + \Delta\varphi_{\text{а}},$$

$$\varphi_{\text{до}} = \varphi_{\text{к}}^0 - \Delta\varphi_{\text{до}},$$

де: **Δφ_а** й **Δφ_{до}** – анодного й катодна поляризації, відхилення потенціалів електродів від їхнього рівноважного значень

Перенапруга виділення водню на катодній поверхні (рівняння Тафеля):

$$\eta = a + b \ln i.$$

Щільність катодного струму, що обмежує дифузією, описується модифікованим законом дифузії:

$$i = zFD \frac{C_0 - C}{\delta},$$

або з урахуванням участі чотирьох електронів у реакції кисневої деполяризації:

$$i = 4FD \frac{C_0 - C}{\delta},$$

де **i** – густина корозійного струму;

z – число електронів, що беруть участь;

F – константа Фарадея;

D – коефіцієнт дифузії;

C_0 й C – концентрація кисню в масі розчину й на поверхні катода;
 δ - товщина дифузійного шару.

Граничний дифузійний струм:

$$i_d = 4FD \frac{C_0}{\delta}.$$

Катодна й анодна поляризуемость (поляризаційний опір):

$$P_a = \Delta\phi_a/i \quad \text{й} \quad P_k = \Delta\phi_{до}/i.$$

Рівняння для розрахунку швидкості електрохімічної корозії (щільності корозійного струму):

$$i = \frac{\phi_k^0 - \phi_a^0}{R + P_k + P_a} = \frac{\Delta\phi^0}{R + P_k + P_a}.$$

Максимальний корозійний струм:

$$i_{\max} = \frac{\phi_k^0 - \phi_a^0}{P_k + P_a}.$$

Ступінь контролю процесу кожною стадією:

$$C_a = \frac{P_a}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi_R + \Delta\phi_a + \Delta\phi_k} = \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi^0};$$

$$C_k = \frac{P_k}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\phi_k}{\Delta\phi_R + \Delta\phi_a + \Delta\phi_k} = \frac{\Delta\phi_k}{\Delta\phi^0};$$

$$C_R = \frac{R}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\phi_R}{\Delta\phi_R + \Delta\phi_a + \Delta\phi_k} = \frac{\Delta\phi_R}{\Delta\phi^0},$$

де: C_a , C_k , C_R – ступеня анодного, катодного й омичного контролю, виражені в частках одиниці. Ці величини іноді виражають у відсотках, для чого отримані по формулах цифри множать на 100.

Ступінь пасивності металу:

$$\pi = \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi_k}.$$

Залежність часу до розтріскування від величини прикладених розтягуючих напруг:

$$\tau = \frac{K}{\sigma - \sigma_{кр}}$$

Захисна дія інгібіторів:

$$Z = \frac{v_0 - v}{v_0} 100,$$

де: v_0 й v – швидкість корозії при відсутності інгібітору й з інгібітором.

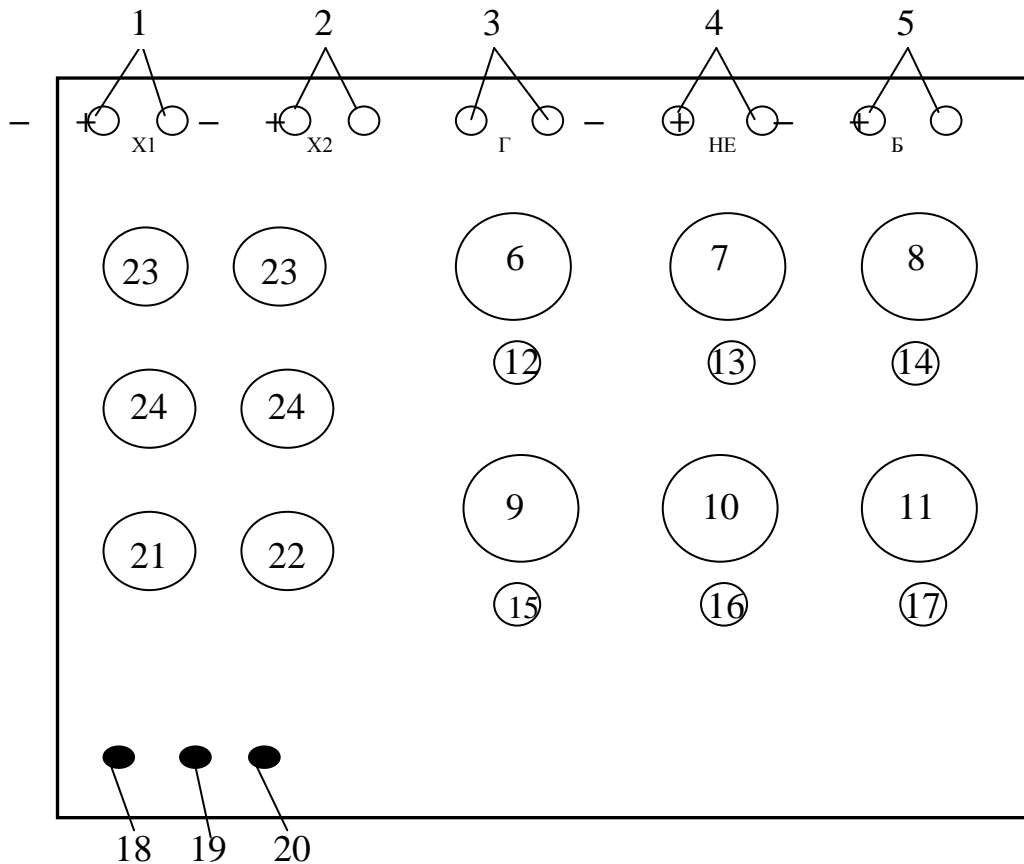
Ефективність катодного захисту (величина захисного ефекту Z):

$$Z = \frac{v_1 - v_2}{v_1} 100 \%,$$

де: v_1 й v_2 – показники швидкості корозії без захисту й із захистом.

ДОДАТОК В. Потенціометр Р-307

Для вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента застосовують високоомний потенціометр постійного струму Р-307, який являє собою компенсаційний ланцюг з декад різного опору. Послідовно вмикаючи в коло усі шість декад, можна вимірювати ЕРС елемента до 1,999999 В з точністю 10^{-6} В.



*1 та 2 – затискачі гальванічних елементів, що досліджуються (X_1 та X_2);
 3 – затискачі гальванометра; 4 – затискачі нормального елемента;
 5 – затискачі акумуляторної батареї; 6, 7, 8, 9, 10, 11 – ручки декадних перемикачів; 12, 13, 14, 15, 16, 17 – віконця чисельних значень ЕРС для шести декадних опорів; 18 – кнопка вмикання додаткового опору;
 19 – кнопка вмикання декадних опорів; 20 – кнопка заспокоювача коливань стрілки гальванометру; 21 – перемикач роду робіт; 22 – ручка перемикача температурного компенсатора ЕРС елемента Вестона; 23 і 24 – ручки грубої та точної настройки потенціометру за елементом Вестона.*

Рисунок 18.1 – Панель потенціометру Р – 307

Потенціометр змонтовано на металевій панелі, яку вміщено в дерев'яний ящик. Панель закрито зверху металевою плитою, на якій є віконця для ручок перемикачів та затискачів (рис. 18.1).

До затискачів потенціометра підключають нормальний елемент Вестона, гальванометр з чутливістю 10^{-6} А та акумуляторну батарею, після чого проводять настройку приладу. Перемикач 21 встановлюють в положення "НЕ", потім за допомогою перемикача 22 на потенціометрі виставляють величину ЕРС нормального елемента Вестона при даній температурі.

Натискають кнопку 18, обертаючи ручки 23 та 24, проводять грубу настройку приладу, підганяючи стрілку гальванометру до нульової позначки. Відпускають кнопку 18, натискають кнопку 19. Обертаючи ручки 25 потім 26 проводять точну настройку приладу.

Вимірювання ЕРС гальванічного елемента

До затискачів X_1 або X_2 підключають електроди елемента, що досліджується, звертаючи увагу на полярність. Перемикач 21 встановлюють в положення X_1 або X_2 (в залежності від того, до яких затискачів підключено електроди елемента, що досліджується). Натискають кнопку 18, послідовно обертаючи ручки 6, 7, 8, 9, 10, 11 проводять приблизне урівноваження (компенсацію) ЕРС елемента, що досліджується, встановлюючи стрілку гальванометру приблизно на нульову позначку. Натискають кнопку 19, потім, послідовно обертаючи ручки 6...11, проводять точну компенсацію ЕРС елемента, що досліджується, встановлюючи стрілку гальванометру на нульову позначку.

Величину ЕРС елемента, що досліджується, читають у віконцях 12...17. Для цього цифру у кожному віконці помножують на множник, який написано біля віконця, одержані дані підсумовують. Результати вимірів заносять до таблиці експериментальних даних.

ДОДАТОК Г. ТАБЛИЦІ ТА РИСУНКИ

Таблиця Г1 – Основні терміни і їхні позначення

Термін	Літерне позначення	Одиниці виміру
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Активність іонів металу в розчині	a	моль/л
Відносний потенціал електрода	φ	В
Водневий показник	pH	—
Глибина проникнення корозійного руйнування	σ	мм
Глибинний показник корозії	Π	мм/рік
Гradient концентрації	$\frac{dC}{dx}$	моль/(л·м)
Густина струму	i	А/м ²
Електричний (омічний) опір корозійного ланцюга	R	Ом
Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента	ε	В
Електрохімічний еквівалент	k_с	Кл/екв
Енергія активації процесу корозії	E_a	кДж/моль
Енергія Гіббса процесу	ΔG	кДж/моль
Захисна дія	Z	—
Зміна маси металу	Δm	г, кг
Кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі	z	—
Коефіцієнт дифузії	K_d	*
Коефіцієнт захисної дії інгібітору	Z	—
Коефіцієнт пасивності	π	—
Константа рівноваги для гетерогенного процесу окислювання металу	K_p	*
Константа швидкості реакції	k	*
Концентрація кисню на поверхні металу	C_x	моль/л
Концентрація кисню на поверхні плівки	C₀	моль/л
Корозійний струм	I	А
Критерій Бедфордта	$\frac{V_{окс}}{V_{мет}}$	—

Продовження таблиці Г.1

Критичне напруження	$\sigma_{кр}$	Н/м ²
Масовий показник корозії	ν	г/(м ² ·година)
Парціальний тиск кисню в умовах експлуатації виробу	P'_{O_2}	Па
Перенапруга	η	В
Перетин дифузії	S	м ²
Питома електропровідність	χ	См/м
Площа поверхні металу	S	м ²
Поляризація (анодна й катодна)	$\Delta\phi_a$ і $\Delta\phi_k$	В
Поляризованість (катодна й анодна)	P_k, P_a	Ом
Передеспоненційний множник в рівнянні Арениуса	A	–
Пружність дисоціації оксиду (рівноважний тиск кисню над оксидом в умовах експлуатації)	P_{O_2}	Па
Розтягуюча напруга	σ	Н/м ²
Стала Фарадея	F	Кл/экв
Стандартний відносний потенціал електрода	ϕ°	В
Стандартний потенціал електрода	ϕ°	В
Температура	$T (t)$	К (°с)
Товщина дифузійного шару	δ	мкм
Товщина плівки продуктів корозії	x	мкм, мм
Універсальна газова постійна	R	Дж/(моль·К)
Час	τ	по місцю

Таблиця Г2 – Стандартні електродні потенціали

Електрод	Електродна реакція	E_{298}^0 , В
Електроди, обороті відносно катіону		
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
H ⁺ /H ₂ (Pt)	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
Cu ⁺ /Cu	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,798
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
Pt ²⁺ /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,19
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50
Електроди, обороті відносно аніону		
S/S ²⁻	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,447
I ₂ /2I ⁻	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
Br ₂ /2Br ⁻	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
O ₂ + 2H ₂ O/4OH ⁻	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+1,227
Cl ₂ /2Cl ⁻	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359

Таблиця Г3 – Критерій Бедфордта для деяких оксидів

Метал	K	Ca	Al	Cr	Fe			W	Mo
Оксид	K ₂ O	Ca	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	WO ₃	Mo ₃
$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}}$	1,48	0,63	1,31	2,02	1,77	2,09	2,14	3,36	3,45

Таблиця Г4 – Приклади плівок

Метал	Умови корозії	Товщина плівки, нм
Fe	Сухе повітря, кілька днів (або 60 хвилин у концентрованій HNO ₃)	1,5...4,0
Al	Сухе повітря, кілька днів	10...30
Fe	400°C, 2...2,5 годин	60...65
Al	600°C, 60 годин	200
Fe	900°C, 7 днів	600
Al	Анодування	3...300

Таблиця Г5 – Газова корозія сталі в різних атмосферах при температурі 900°C

Склад газового середовища	Відносна швидкість корозії, %
Чисте повітря	100
Чисте повітря + 2 % SO ₂	118
Чисте повітря + 5 % H ₂ O(пара)	134
Чисте повітря + 5 % CO ₂	139
Чисте повітря + 5 % SO ₂ + 5 % H ₂ O(пара)	276
Чистий кисень	200

Таблиця Г6 – Швидкість газової корозії деяких металів [$г/(м^2 \cdot доб)$] при 700 и 900 °C (по Гатфильду)

Метал	O ₂		H ₂ O (пара)		CO ₂		SO ₂	
	700	900	700	900	700	900	700	900
Хром	4,7	22,0	0,5	12,0	2,7	13,0	1,6	32,0
Залізо	511	1243	622	575	587	1133	354	5000
Кобальт	37,0	931,0	8,0	259	27,0	443	598	1633
Нікель	9,6	28,0	0,3	14,0	3,9	36,0	923	837
Мідь	120	439	33,0	153	65,0	123	1,3	2,0
Вольфрам	412	3762	21,0	1792	139,0	139	470	290

Таблиця Г7 – Відношення об'ємів оксиду й металу для деяких металів.

Метал	Оксид	$\frac{V_{окс}}{V_{мет}}$	Метал	Оксид	$\frac{V_{окс}}{V_{мет}}$	Метал	Оксид	$\frac{V_{окс}}{V_{мет}}$
Li	Li ₂ O	0,57	Cd	CdO	1,27	Mo	MoO ₂	2,18
Na	Na ₂ O	0,59	U	UO ₂	1,96	Mo	MoO ₃	3,45
K	K ₂ O	0,48	U	U ₂ O ₃	3,12	W	WO ₂	1,86
Mg	MgO	0,79	Al	Al ₂ O ₃	1,31	W	WO ₃	3,36
Ca	CaO	0,63	Ti	TiO ₂	1,76	Fe	FeO	1,77
Sr	SrO	0,66	Zr	ZrO ₂	1,60	Fe	Fe ₃ O ₄	2,09
Ba	BaO	0,73	Sn	SnO ₂	1,33	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Cu	Cu ₂ O	1,67	Pb	PbO	1,15	Co	CoO	1,75
Cu	CuO	1,74	Nb	NbO	1,57	Co	Co ₃ O ₄	2,00
Ag	Ag ₂ O	1,58	Nb	Nb ₂ O ₃	2,81	Co	Co ₂ O ₃	2,42
Be	BeO	1,67	Ta	Ta ₂ O ₅	2,32	Ni	NiO	1,52
Zn	ZnO	1,58	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02	Pt	PtO	1,56

Таблиця Г8 – Вплив температури на сполуку й закон росту оксидної плівки для заліза

Температура, °C	Склад плівки	Закон росту
менш 400	Fe ₂ O ₃	Логарифмічний
400...575	Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃	Ступеневий, n>2
575...730	FeO + Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃	Ступеневий, n>2

Таблиця Г9 – Питома електропровідність деяких оксидів при температурі 1000°C

Оксид	Al ₂ O ₃	SiO ₂	NiO	Cr ₂ O ₃	FeO
$\chi, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ²

Таблиця Г10 – Параметри дифузії елементів в деяких оксидах

Оксид	Елемент, що дифундує	Температура, °C	K _д , см ² /сек	-ΔH, кДж/моль
MgO	Mg	1400...1600	0,25	330
	O	1300...1750	2,5·10 ⁻⁶	260
Al ₂ O ₃	O	1200...1600	6,3·10 ⁻⁸	240
CaO	Ca	900...1640	0,4	338
Cr ₂ O ₃	Cr	1000...1350	4·10 ³	417
FeO	Fe	690...1010	0,014	126
Fe ₃ O ₄	Fe	750...1000	5,2	230
Fe ₂ O ₃	Fe	930...1270	4·10 ⁴	470
	O	1150...1250	10 ¹¹	610
CoO	Co	800...1300	2,2·10 ⁻³	144
NiO	Ni	740...1400	0,017	234
Cu ₂ O	Cu	800...1050	0,12	150
	O	–	0,0065	165
ZnO	Zn	900...1200	4,8	305
	O	1100...1300	6,5·10 ¹¹	690
SnO ₂	Sn	–	10 ⁷	525
PbO	Pb	490...600	10 ⁵	275

Таблиця Г11 – Лінійні коефіцієнти теплового розширення $\alpha_t = \frac{dl}{ldt}$
металів й їхніх оксидів.

Метал	$\alpha_t \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	Оксид	$\alpha_t \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$
Al	22,9	Al ₂ O ₃	8,0
Be	16,8	BeO	9,5
Ca	22	CaO	13,7
Cr	8,1	Cr ₂ O ₃	9,6
Fe	11,2	FeO	13,4
Mg	25,1	MgO	15,7
Mn	21,6	MnO	11,0
Ni	12,4	NiO	12,6
Si	3,6	SiO ₂	4,3
Sn	20,3	SnO ₂	4
Th	12,3	ThO ₂	9,7
Ti	8,4	TiO ₂	8,2
U	14,5	UO ₂	10,0
Zr	5	ZrO ₂	8,0

Таблиця Г12 – Електроди порівняння і їхні потенціали щодо нормального водневого електрода за температури 25°С

Електрод порівняння	Схема	Потенціал, В
Насичений каломельний (н.к.е.)	KCl _{нас} , Hg ₂ Cl ₂ /Hg	+ 0,24
Ртутносульфатний	K ₂ SO _{4 нас} , HgSO ₄ /Hg	+ 0,71
Мідносульфатний	CuSO _{4 нас} , Cu	+ 0,32
Хлорсрібний	KCl _{нас} , AgCl/Ag	+ 0,20
	1 М KCl, AgCl/Ag	+ 0,235
	Морська вода, AgCl/Ag	+ 0,25
Цинковий	Морська вода/Zn	- 0,79
	Прісна вода/Zn	- 0,83

Таблиця Г13 – Потенціали водневого й кисневого електродів у різних середовищах

Середовище	Нейтральне	Кисле
Потенціал водневого електроду, В	- 0,415	0,000
Потенціал кисневого електроду, В	+ 0,815	+ 1,23

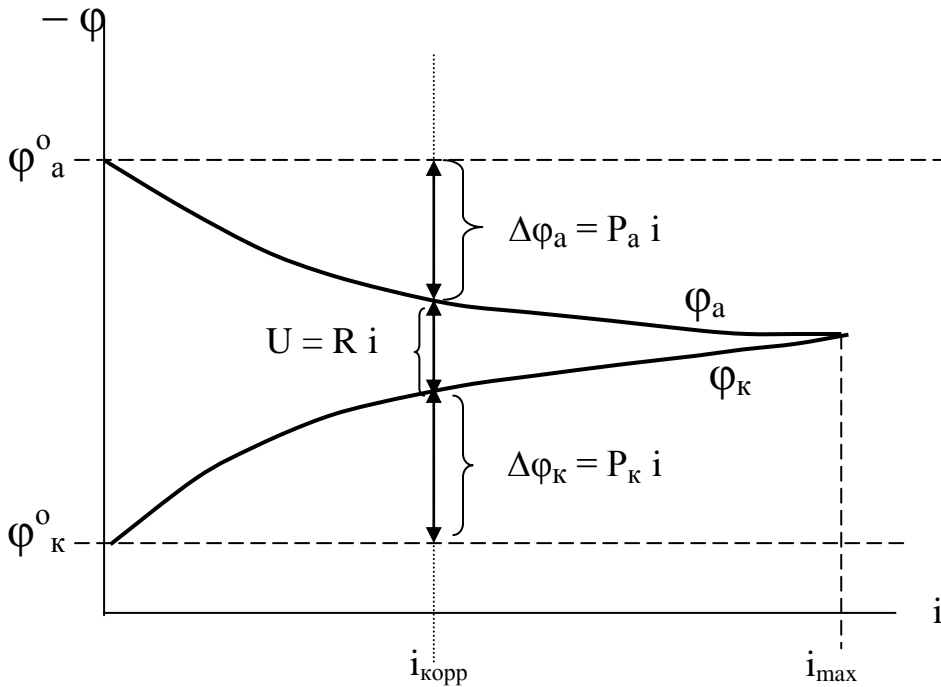


Рисунок Г2 – Приклад корозійної діаграми Еванса

Таблиця Г14 – Час до початку корозії (доби) для вуглецевої сталі (0,8% С) в умовах вологої атмосфери

Характер обробки поверхні	Час до початку корозії, доби
Обробка напилком або на токарському верстаті	10
Полірування наждаковим папером № 1 або 2	10
Полірування наждаковим папером № 10 або 20	12
Полірування наждаковим папером № 40 або 50	20
Полірування сукном	28

Таблиця Г15 – Вплив кліматичних умов на швидкість атмосферної корозії

Фактор	Зразкове зростання швидкості корозії
Тривалість зволоження від 750 до 3250 годин	5
Збільшення товщини плівки вологи від 30мкм до 1 мм	2
Зміна атмосфери від сільської до міської	2
Зміна атмосфери від сільської до морської	1,3 – 8

Таблиця Г16 – Приблизна характеристика швидкості атмосферної корозії в міській атмосфері по Хадсону

Метал	Pb	Al	Sn	Cu	Ni	Zn	Fe
Швидкість корозії, мкм/рік	4	8	12	12	32	50	200

Таблиця Г17 – Вплив атмосфери на відносну швидкість атмосферної корозії вуглецевої сталі

Атмосфера	Відносна швидкість корозії
Суха континентальна	1 – 9
Морська чиста	38
Морська індустріальна	50
Індустріальна	65
Індустріальна, сильно забруднена	100

Таблиця Г18 – Вплив зміни умов на основні стадії й швидкість
грунтової корозії металів

Характер зміни умов грунтової корозії	Анодний процес	Катодний процес	Проті- кання струму	Загальна швидкість корозії
Збільшення вологос- ті ґрунту	Полегшу- ється	Утрудню- ється	Полегшу- ється	Прохо- дить через максимум
Збільшення повітро- проникності	Утрудню- ється	Полегшу- ється	Утруд- нюється	Прохо- дить через максимум
Збільшення засоле- ності ґрунту	Полегшу- ється	Небагато Утрудню- ється	Полегшу- ється	Звичайно збільшу- ється
Підвищення кислот- ності ґрунту	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Збільшу- ється
Підвищення вмісту в ґрунті H_2S	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Збільшу- ється
Життєдіяльність сульфатредуруючих бактерій	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Мало зміню- ється	Збільшу- ється
Життєдіяльність ба- ктерій, що окисля- ють SO_4^{2-}	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Збільшу- ється
Збільшення питомо- го електричного опору	Безпосеред- ньо не впли- ває	Безпосере- дньо не впливає	Утруд- нюється	Мало змі- нюється
Збільшення темпе- ратури ґрунту	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Полегшу- ється	Збільшу- ється

Таблиця Г19 – (Електропровідність (питомий опір) ґрунту

Питомий опір ρ , Ом·м	< 5	5...10	10...20	20...100	>100
Агресивність ґрунту	Особливо висока	Висока	Підвищена	Середня	Низька

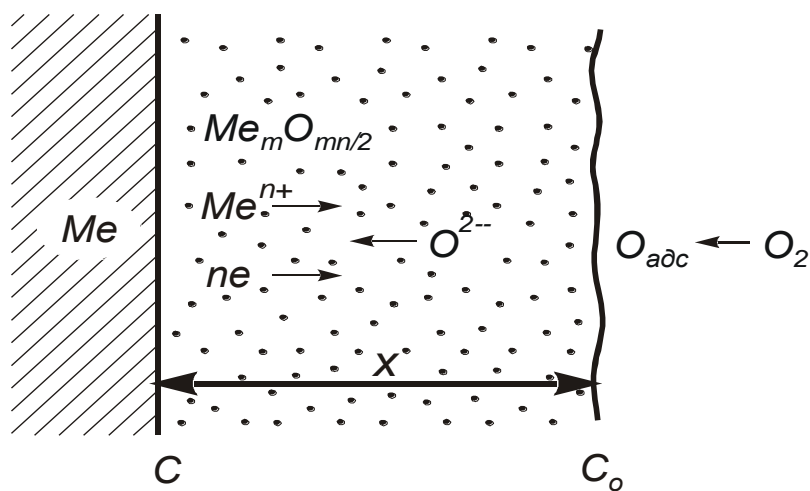


Рисунок Г3 – Схема процесу утворення суцільної оксидної плівки на металі

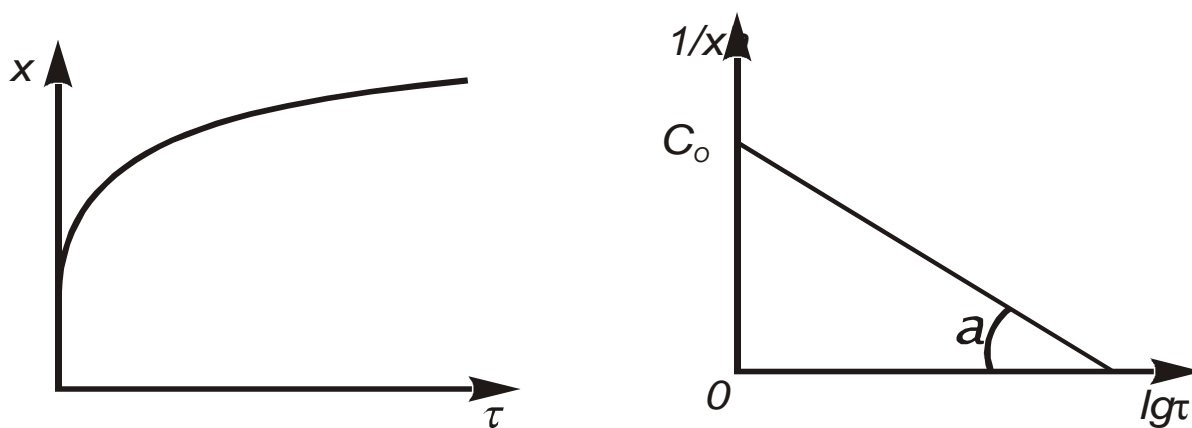
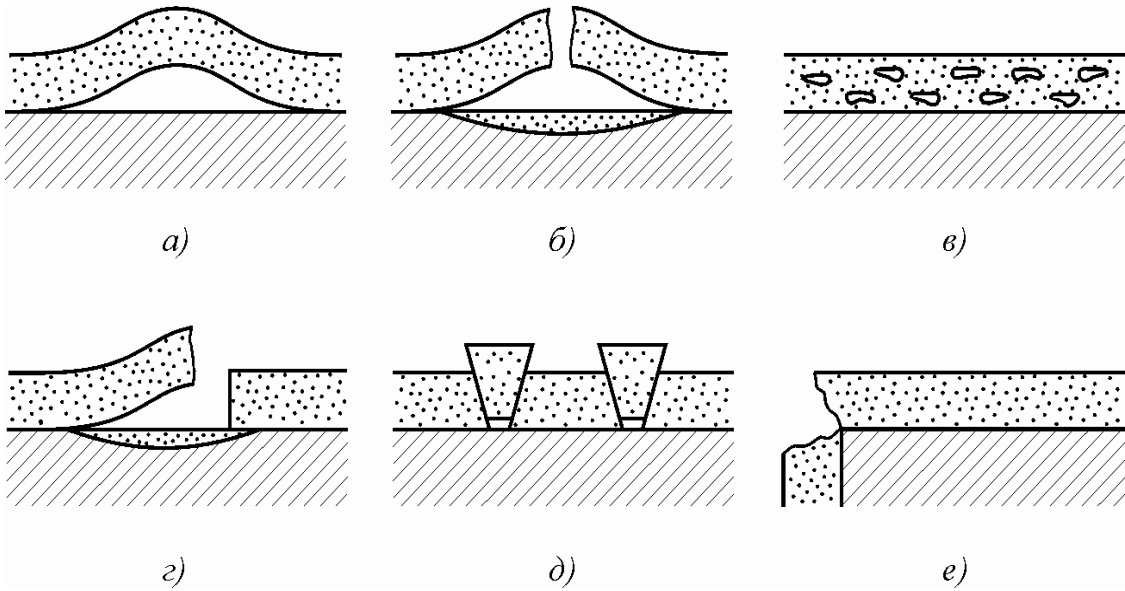
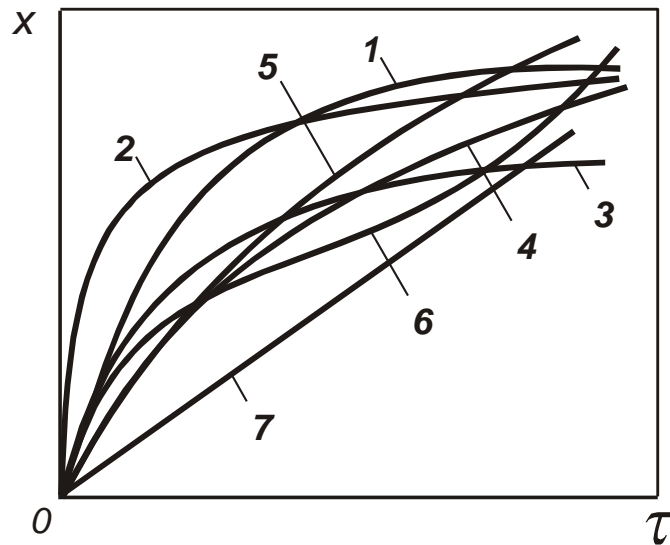


Рисунок Г4 – Зворотний логарифмічний закон росту плівки



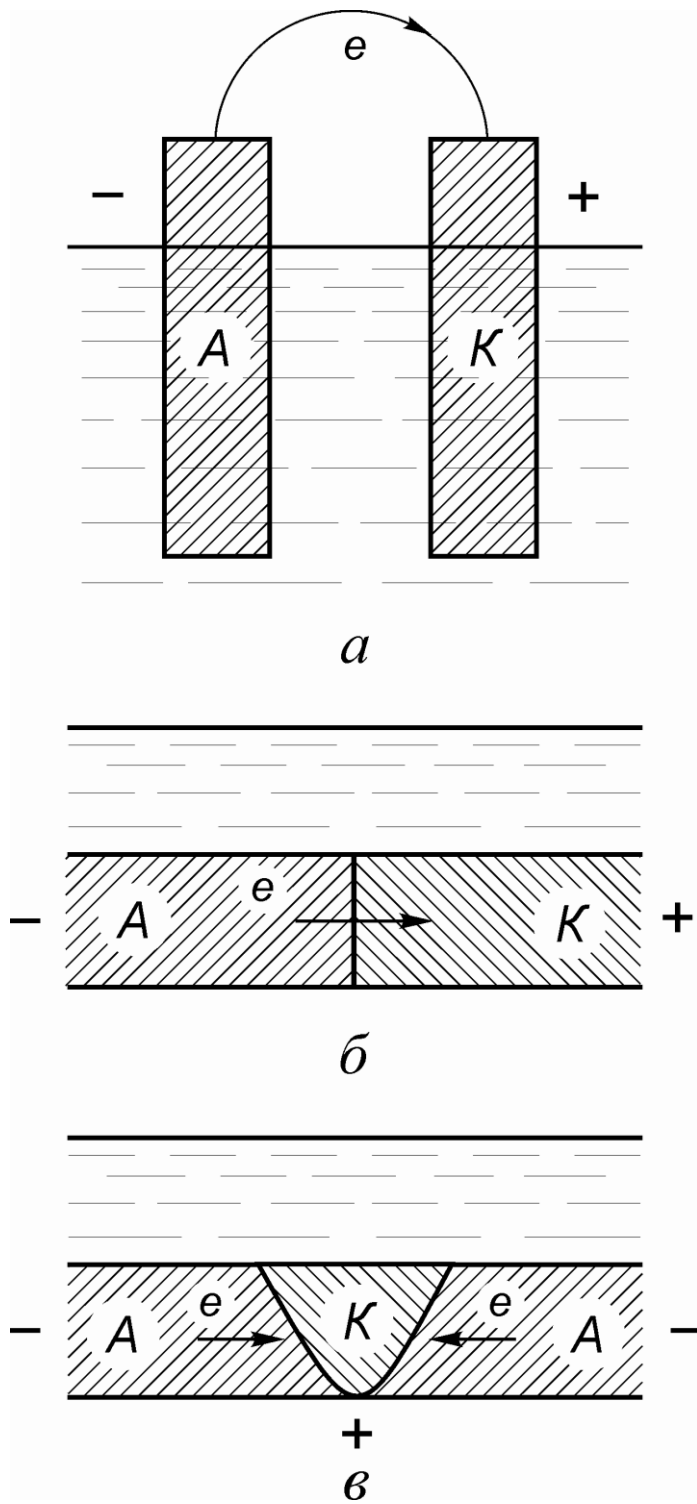
а – міцна плівка з поганою адгезією до поверхні металу; б – маломіцна плівка; в – плівка з газонепроникними мікробульбашками; г – плівка, що відшаровується на мікронерівностях; д – розтріскування при зрушенні у випадку великої адгезії до металу, але малої міцності плівки; е – розтріскування плівки при крутих вигинах.

Рисунок Г5 – Типи руйнувань оксидних плівок при їхньому росту на металах



1 – логарифмічний; 2 – обернено-логіфімічний; 3 – кубічний; 4 – параболічний; 5 – складний-параболічний; 6 – паралінійний; 7 – лінійний

Рисунок Г6 – Типові криві законів росту плівок на металах



*a – звичайний гальванічний елемент; б – модель корозійного елементу;
в – корозійний елемент; А – анод; К – катод; е – електрони*

Рисунок Г7 – Схема гальванічних елементів

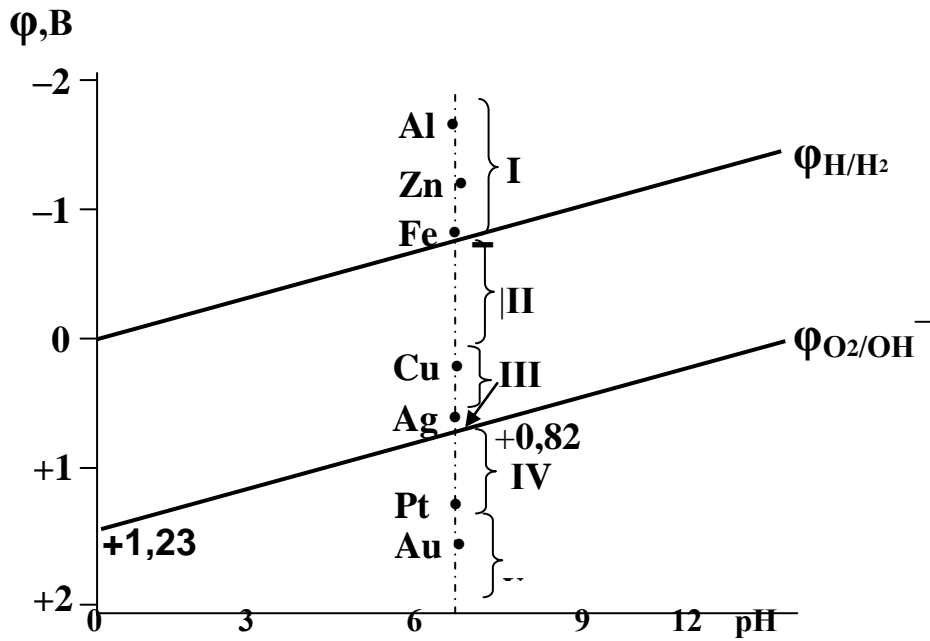


Рисунок Г8 – Порівняння потенціалів водневого й кисневого електродів з потенціалами стандартних металевих електродів

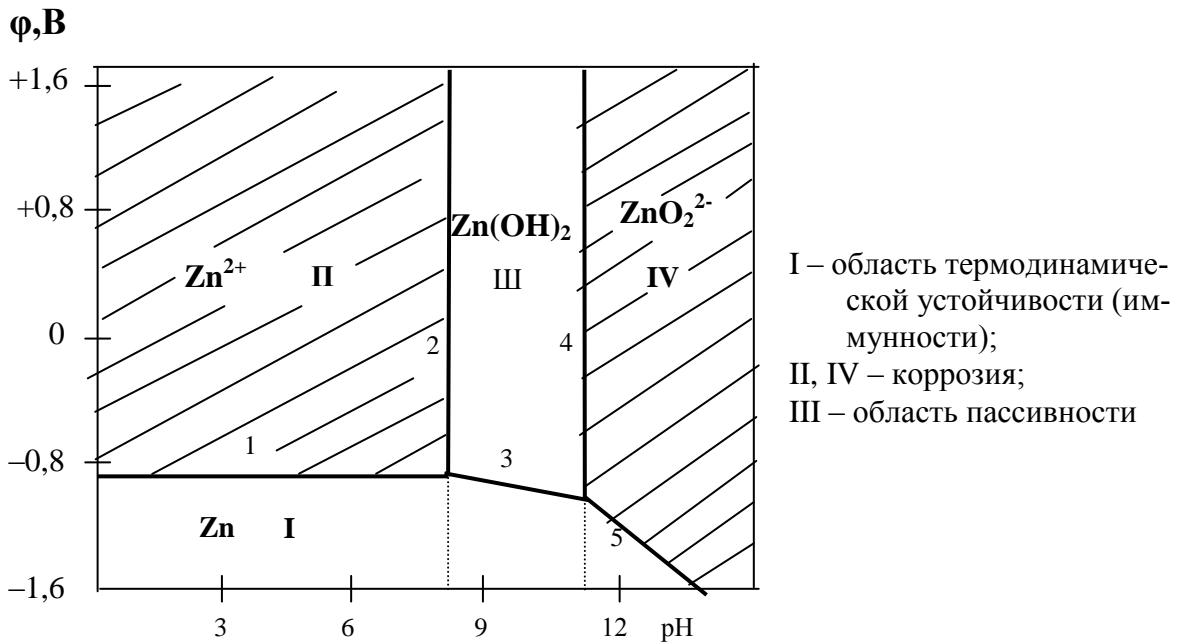


Рисунок Г9 – Діаграма Пурбе для цинку

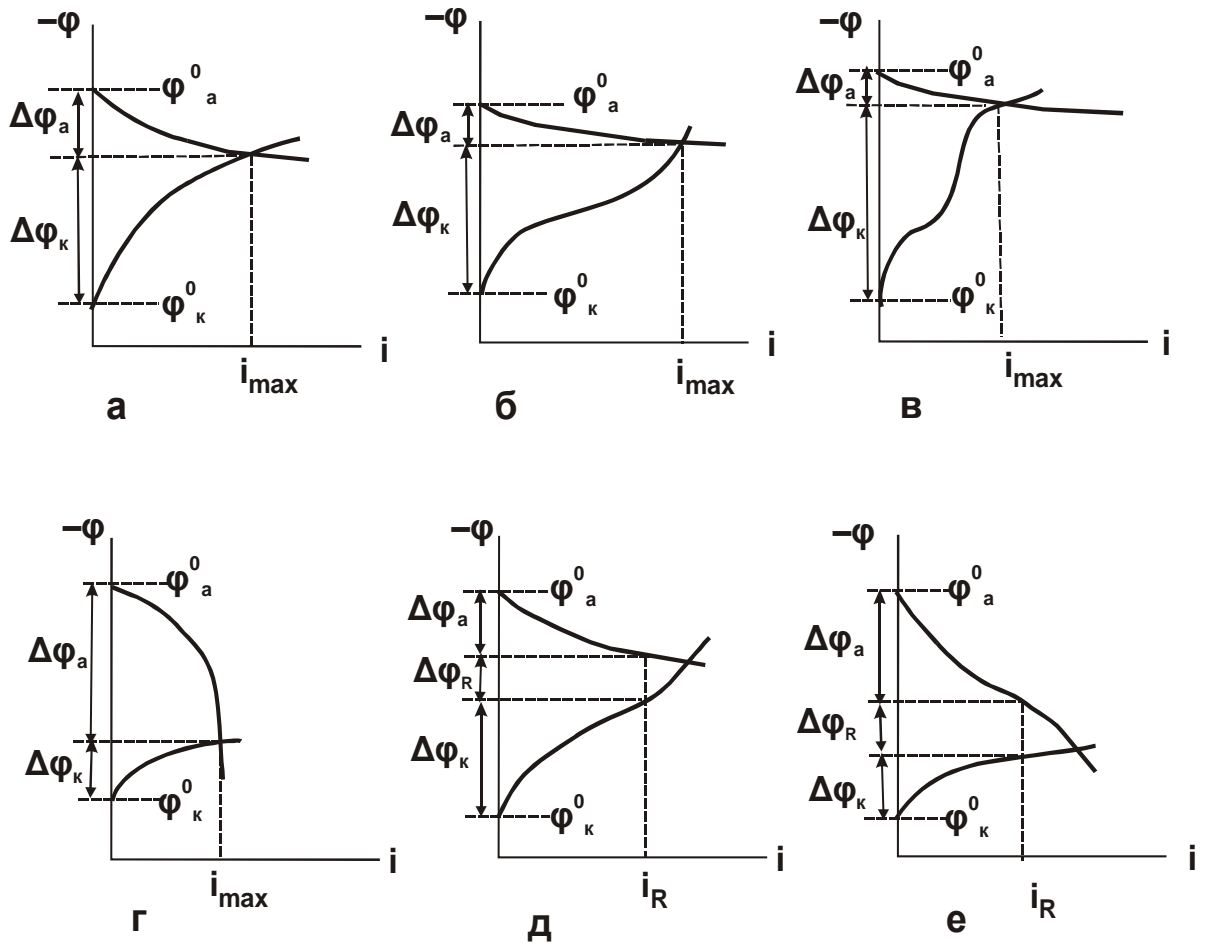


Рисунок Г10 – Поляризаційні корозійні діаграми для основних випадків контролю процесу електрохімічної корозії

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1 Шлугер М.А. Коррозия и защита металлов/ М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.

2 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

Додаткова

3 Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.

4 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. – Т.1/Под ред. А.А. Герасименко.– М.: Машиностроение, 1987.– 688 с.

5 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. – Т.2/Под ред. А.А. Герасименко.– М.: Машиностроение, 1987.– 784 с.

6 Коррозия и основы гальваностегии/ А.И. Малахов, К.М. Тютин, Т.Е. Цупак – М.: Химия, 1987. – 208 с.

7 Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией/ Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А.Видуховский – Л.: Химия, 1980. – 224 с.

8 Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник: – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

9 Гарпунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.

Навчальне видання

ПОЛЯКОВ Олександр Єлисейович

АВДЄЄНКО Анатолій Петрович

ХОЛМОВОЙ Юрій Петрович

Корозія металів та захист металів

Лабораторний практикум

Редактор

І. І. Дьякова

Комп'ютерна верстка

О. П. Ордіна

Підпис. до друку

Формат 60×84/16

Папір офсетний.. Ум. друк. ар.

Обл.-вид. арк..

Тираж **150** прим. Зам №

Видавець і виготівник

«Донбаська державна машинобудівна академія»

84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи

до Державного реєстру

серія ДК №1633 від 24.12.03.