**Министерство образования и науки Российской Федерации**

**Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)** федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования

«Казанский национальный исследовательский технологический

университет»

**ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ**

**И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

**Нижнекамск**

**2016**

**УДК 620.19**

 **Х 46**

Печатается по решению редакционно-издательского совета Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВО «КНИТУ»

**Рецензенты:**

**Латыпов Д.Н.,** кандидат технических наук, доцент;

**Гарипов М.Г.,** кандидат технических наук, доцент.

**Х 46** Химическое сопротивление и защита от коррозии : методические указания к лабораторным работам / сост. Э.Г. Гарайшина. – Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2016. – 40 с.

Настоящие указания включают лабораторные работы, посвященные изучению термодинамического показателя электрохимической коррозии (электродного потенциала), кинетике коррозии с водородной и кислородной деполяризацией, влиянию характера среды на коррозионные процессы. Рассматриваются методы оценки эффективности действия ингибиторов коррозии, анодной и катодной защиты оборудования, а также методика получения электролитических покрытий.

Работа составлена в соответствии с программой курса «Химическое сопротивление и защита от коррозии» и предназначена для студентов всех направлений подготовки, изучающих и интересующихся дисциплиной «Химическое сопротивление и защита от коррозии».

Подготовлены на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВО «КНИТУ».

**УДК 620.19**

© Гарайшина Э. Г., 2016

© НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2016

**Лабораторная работа № 1**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА, ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СПЛАВА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ**

**Цель работы:** изучение коррозионного поведения металлов и их сплавов в растворах кислот с разной концентрацией, а также влияние химического состава и структуры материала на скорость коррозии.

**Приборы и материалы:** аналитические весы, фарфоровые стаканы, кислоты разной концентрации, образцы материала с различным химическим составом и структурой, сушильный шкаф, штангенциркуль, металлические крючки, наждачная бумага, смоченная в бензине фильтровальная бумага.

* 1. **Общие положения**

*Коррозией* называется разрушение материала в результате химического или электрохимического взаимодействия его с окружающей внешней средой. В зависимости от механизма коррозионной реакции различают химическую, электрохимическую и биологическую коррозию. По характеру разрушения поверхности коррозия подразделяется на сплошную и местную. Сплошная коррозия может быть равномерной (разрушается на одинаковую глубину по всей поверхности) и неравномерной (глубина разрушения по поверхности разная). Местная коррозия включает в себя: коррозию пятнами, язвами, точечную, сквозную, подслойную и межкристаллитную. В зависимости от вида коррозионной среды различают атмосферную коррозию, подземную коррозию, микробиологическую, морскую, кислотную, щелочную и другие. По характеру дополнительных воздействий коррозионные разрушения подразделяются на коррозионную усталость, коррозионное растрескивание, коррозию при трении, кавитационную коррозию, эрозию.

Скорость протекания коррозионных процессов зависит от внутренних и внешних факторов. Внутренние факторы характеризуют состояние материала. К ним относятся: восстановительная активность, термодинамическая устойчивость, химический состав и структура материала, наличие внутренних напряжений и характер обработки поверхности материала.

Положение элемента в периодической системе не позволяет охарактеризовать во всех случаях коррозионную стойкость металла. Тем не менее в отношении коррозионного поведения наблюдаются достаточно определенные закономерности, аналогичные закономерностям химических свойств. Наиболее коррозионно неустойчивые металлы находятся в левых подгруппах I и II групп. В правых подгруппах I и II групп, как и в других группах, коррозионная стойкость растет по мере возрастания атомного номера (Cu – Ag – Au, Zn – Cd – Hg, Ni – Pd – Pt). В левых подгруппах IV,VI групп и в VIII группе находятся легко пассивирующиеся металлы, причем с ростом атомного номера склонность к пассивации в первом приближении падает (Ti – Zr – Hf, Cr – Mo – W).

Термодинамическая устойчивость металла характеризуется величиной его стандартного потенциала. И все же алюминий (1,67В) устойчив в разбавленной серной кислоте, а железо (0,44В) неустойчиво. Магний (2,34 В ) не корродирует в плавиковой кислоте, а олово (0,13В) корродирует.

Следовательно, соотношение стандартных потенциалов металлов не позволяет безоговорочно судить об их коррозионных свойствах. Это связано, во-первых, с тем, что условия протекания реального процесса всегда отличаются от стандартных условий. Во-вторых, невозможность прогнозирования уровня коррозионной стойкости заключается в наличии многих кинетических факторов, которые могут сильно повлиять на скорость коррозии. И, в – третьих, чистые металлы в технике применяются крайне редко.

Химический состав сплава также влияет на скорость коррозии. Чем чище металл, т.е. чем меньше содержится в нем примесей, тем ниже скорость коррозии. В сплавах же, содержащих легирующие элементы, повышающие их коррозионную стойкость, скорость коррозии уменьшается с ростом процентного содержания данных элементов.

В зависимости от структуры сплавы подразделяются на многофазные и однофазные. В многофазных сплавах типа «механическая смесь» скорость коррозии будет определяться как весовым соотношением, так и взаимным расположением фаз, выполняющих роль катода и анода. Если фазы распределены равномерно и доля анодной составляющей невелика, то коррозия будет сплошной и непродолжительной. При неравномерном распределении анодной фазы коррозия будет местной и длительной, а очаги коррозии могут при этом распространяться в глубину, что очень опасно. В однофазных сплавах типа «твердый раствор» скорость коррозии находится не в прямой зависимости от состава сплава, а меняется скачкообразно по правилу порогов устойчивости, разработанному Тамманом. Это правило, называемое также правилом n/8, гласит, что при легировании менее электроположительного металла более электроположительным (более благородным) скорость коррозии будет снижаться скачкообразно по мере добавления количества кратного n/8 атомной доли более благородного металла. При этом равновесный потенциал сплава также повышается ступенчато, приближаясь к потенциалу чистого более благородного металла. Однако это не означает, что любой однофазный сплав при изменении его состава имеет все 8 порогов устойчивости. Количество порогов устойчивости и их значение зависит от природы металлов и степени агрессивности среды. Объясняя причины возникновения порогов устойчивости, Тамман высказал предположение о том, что атомы более благородного металла блокируют атомы коррозирующего металла.

Внутренние напряжения могут появиться в материале вследствие проведения термической обработки и в процессе изготовления деталей. Чем выше количество этих напряжений, тем больше скорость коррозии.

Характер обработки поверхности изделий также влияет на скорость коррозии. Различают грубую и тонкую обработки поверхности. Грубая обработка включает в себя пескоструйную обработку, крацевание (обработка с помощью металлических щеток), обработка напильником и др. Тонкая обработка состоит из шлифовки и полировки поверхности. Чем выше степень чистоты обработки, тем выше коррозионная стойкость изделий за счет удаления неровностей, где могла бы скапливаться агрессивная среда.

Внешние факторы характеризуют состояние коррозионной среды. К ним относятся: рН коррозионной среды, температура, давление, концентрация растворенного кислорода, состав и концентрация нейтральных растворов, скорость движения среды относительно металла.

При уменьшении рН раствора активность ионов Н+ возрастает и, как правило, возрастает скорость коррозии. Однако это возможно только в тех случаях, когда агрессивная среда не оказывает пассивирующего действия и не приводит к образованию на поверхности металла защитной пленки. Природа металла также достаточно четко проявляется во влиянии рН на скорость коррозии. По характеру этой зависимости при комнатной температуре металлы можно разбить на 5 групп.

К первой группе относятся благородные металлы (Ag, Au, Pt и др.) и в известной мере титан, на коррозию которых рН не оказывает влияния.

Ко второй группе – металлы неустойчивые в кислых и щелочных средах и устойчивые в нейтральных (Al, Zn, Sn, Pb).

К третьей группе – металлы неустойчивые в кислых средах и стойкие в щелочных (Ni, Co, Cd).

К четвертой группе – металлы неустойчивые в щелочных средах и стойкие в кислых (Mo, W, Ta).

К пятой группе – металлы неустойчивые в кислых средах, слабоустойчивые в нейтральных и стойкие в щелочных (Fe, Cr, Cu, Mn, Mg).

Если коррозия протекает с водородной деполяризацией, то рост температуры увеличивает скорость коррозии. При коррозии с кислородной деполяризацией с ростом температуры скорость коррозии будет замедляться, так как она зависит от концентрации кислорода.

Увеличение давления приводит к повышению скорости коррозии вследствие увеличения растворимости газов в коррозионной среде и возникновения внутренних напряжений в металле.

Существенное влияние на скорость коррозии оказывает концентрация растворенного в среде кислорода. Кислород может выступать либо в роли пассиватора, либо в роли деполяризатора. Если кислород выступает в роли пассиватора, то сначала скорость коррозии возрастает из-за потерь металла вызванного образованием окисной пленки, а затем при некоторой концентрации кислорода, когда вся поверхность покроется окисной пленкой, скорость коррозии будет падать. Если кислород выступает в роли деполяризатора, то скорость коррозии будет расти по линейной зависимости с увеличением количества растворенного кислорода. Влияние скорости движения раствора на скорость разрушения металла наиболее сильно проявляется при коррозии с кислородной деполяризацией.

Движение раствора способствует повышению концентрации кислорода в приэлектродном слое, а также удалению продуктов коррозии, способных пассивировать поверхность. Все это увеличивает скорость коррозии. При значительных скоростях возможна и пассивация поверхности за счет слишком высокой концентрации кислорода. Наконец, при еще большем повышении скорости движения среды появляются очаги коррозионной эрозии как результат комбинированного воздействия процессов электрохимического и механического разрушения металла.

Влияние нейтральных солей на скорость коррозии проявляется через свойства образующихся продуктов коррозии. При образовании труднорастворимых соединений происходит частичное или полное экранирование поверхности металла и скорость коррозии падает. Соли могут образовывать на металле и окисные пленки, пассивирующие поверхность. Чаще всего в нейтральных растворах коррозия протекает с кислородной деполяризацией. При повышении концентрации нейтральной соли до некоторых значений наблюдается рост коррозии вследствие увеличения электропроводности раствора, а затем уменьшение коррозии из-за снижения растворимости кислорода, участвующего в катодной реакции.

**1.2 Методика проведения работы**

Испытания проводят на 6-ти образцах (по три образца на каждую марку сплава). Сначала их зачищают наждачной бумагой, затем измеряют длину, ширину и толщину с помощью штангенциркуля и протирают смоченной в бензине фильтровальной бумагой. Подготовленные образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Взвешенные образцы на металлических крючках погружают в фарфоровые стаканы и наливают в них кислоту согласно индивидуального задания. Образцы выдерживают в растворах в течение 50 минут, после чего тщательно промывают под струей холодной воды и подсушивают в сушильном шкафу при температуре 90 0С в течение 1-2-х минут.

Сухие образцы охлаждают на воздухе до комнатной температуры и вновь взвешивают на аналитических весах.

Скорость коррозии определяют по формуле:

 (1.1)

где m – весовые потери металла, вычисляемые по разнице взвешивания до и после проведения опыта, г;

S – площадь поверхности образца, м2;

- время испытания, ч.

Глубинный показатель коррозии определяют по формуле:

 (1.2)

где К – скорость коррозии, г/м2ч;

 - плотность металла, г/см3;

8,76 – переводной коэффициент.

**1.3 Оформление результатов работы**

Все данные представляются в виде таблицы 1.1, а также строятся графики, показывающие зависимость глубинного показателя коррозии от концентрации кислоты для двух марок сплава. В выводе делается заключение о влиянии концентрации кислоты, химического состава и структуры сплава.

Таблица 1.1

**Результаты лабораторной работы**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № образца | Концент-рация кислоты | Масса образца, г | m, | S, | К, | П, | Балл коррози-онной стойкости |
| До испытания | После испытания |

Балл коррозионной стойкости определяется по ГОСТу 13819-75 (Приложение А).

**Контрольные вопросы**

1. Что называют коррозией?
2. Виды коррозионных разрушений.
3. Влияние внешних факторов на скорость коррозии.
4. Влияние внутренних факторов на скорость коррозии.
5. Правило Таммана.
6. Показатели скорости коррозии.

**Лабораторная работа № 2**

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОРРОЗИЙНОЙ СРЕДЫ**

**НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ**

**Цель работы:** изучение коррозионного поведения металлов и сплавов в различных растворах при комнатной и повышенных температурах.

**Приборы и материалы:** металлические образцы, газовые горелки, аналитические весы, штангенциркуль, растворы кислот и щелочей, термометр, металлические крючки, наждачная бумага, сушильный шкаф, фарфоровые стаканы.

**2.1 Общие положения**

Температура относится к внешним факторам, характеризующим состояние коррозионной среды.

Если коррозия протекает с водородной деполяризацией, то рост температуры увеличивает скорость коррозии. Это объясняется снижением перенапряжения выделения водорода, ускорением диффузии и уменьшением электросопротивления среды. При коррозии с кислородной деполяризацией с ростом температуры скорость коррозии будет замедляться, так как она зависит от концентрации кислорода. При повышении температуры растворимость кислорода снижается в растворах, и это обстоятельство является решающим. Однако если система закрытая, то скорость коррозии будет возрастать, как и при коррозии с водородной деполяризацией.

**2.2 Методика проведения работы**

Два образца исследуемого материала зачистить наждачной бумагой, замерить длину, ширину и толщину образцов с помощью штангенциркуля. После этого протереть образцы смоченной в бензине фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой.

Подготовленные образцы на металлических крючках помещают в два фарфоровых стакана и наливают раствор согласно индивидуального задания. Один образец испытывают при комнатной температуре, а второй – нагревают на водяной бане до температуры задания. Время испытания составляет 50 минут и в течении этого времени необходимо постоянно с помощью термометра следить за температурой и поддерживать ее постоянной, регулируя пламя газовой горелки. По окончанию эксперимента образцы вынимают из фарфоровых стаканов, промывают под струей холодной воды и на фильтровальной бумаге помещают в сушильный шкаф для сушки в течении 1-2х минут. Сухие образцы охлаждают на воздухе до комнатной температуры и вновь взвешивают на аналитических весах. Зная весовые потери и вычислив площадь образцов, рассчитать скорость коррозии (К, г/м2.ч) по формуле 1.1 и глубинный показатель скорости коррозии (П, мм/год) по формуле 1.2, определить балл коррозионной стойкости по ГОСТу 13819-68.

**2.3 Оформление результатов работы**

Экспериментальные данные и результаты вычислений представляются в таблице 2.1 и делается вывод о влиянии температуры на скорость коррозии, исходя из типа раствора, химического состава и структуры материала.

Таблица 2.1

**Результаты лабораторной работы**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № образца | Масса образца, г | Δm, г | S, м2 | t,0С | К, г/м2.ч | П, мм/год | Балл коррози-онной стойкости |
| До испытания | После испытания |

**Контрольные вопросы**

1. Виды коррозионных разрушений.
2. Влияние температуры на скорость коррозии.

**Лабораторная работа № 3**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Цель работы**: ознакомление с методикой определения электродных потенциалов, изучение влияния среды и природы металлов на величину электродных потенциалов.

**Приборы и материалы:** компенсационная потенциометрическая установка Вестона, хлорсеребряный электрод сравнения, образцы исследуемого металла (железа, цинка, меди), растворы различной концентрации, содержащих ионы железа, цинка и меди, насыщенный раствор хлорида калия, раствор Н2О2, 1 %-ный раствор НСl, 3 %-ный раствор NaCl, наждачная бумага, секундомер.

**3.1 Общие сведения**

При погружении металла в раствор электролита между поверхностью металла и электролитом возникает разность потенциалов, называемая потенциалом электрода. Электродные потенциалы являются энергетической характеристикой двойных слоев. Они представляют собой меру энергии, нужную для перехода ионов в раствор или в обратном направлении. Скорости процессов перехода ионов металла в раствор и обратно при равновесном потенциале равны

 , (3.1)

где - ток обмена.

Методов экспериментального измерения абсолютных значений потенциалов нет, обычно определяют относительные значения с помощью так называемого электрода сравнения. Электродом сравнения служит нормальный водородный электрод. Стандартный потенциал водородного электрода условно принят равным нулю при любых температурных условиях и в любых растворителях, т.е.

. (3.2)

Электродвижущую силу коррозионного элемента, составленного из металла и водородного электрода, принимают за величину стандартного электродного потенциала данного металла. Работа с водородным электродом связана с некоторыми трудностями, поэтому в качестве электрода сравнения часто применяют хлорсеребряные электроды (потенциал которых равен 0,22 В по водородной шкале), а затем пересчитывают на водородную шкалу.

Электродные потенциалы металлов бывают обратимые и необратимые. Обратимый электродный потенциал металла () устанавливается, если металл находится в равновесии с собственными ионами в электролите. Если во взаимодействии металла и электролита участвуют только ионы металла, то протекает анодный процесс - переход ионов металла в раствор с образованием гидратированных ионов:

Me + mH₂O → Men+ + mH₂O (3.3)

и катодный процесс - разряд ионов из растворов на поверхности металла

Men+ + mH₂O + ne → Me + мH₂O. (3.4)

При равенстве скоростей анодного и катодного процессов масса металла не изменяется во времени (∆m= 0).

Обратимый электродный потенциал металла можно не только измерить, но и рассчитать по термодинамическому у*равнению Нернста*:

*обр=обр*, (3.5)

где обр - обратимый электродный потенциал металла, В;

обр - стандартный электродный потенциал металла (выбирается по таблице);

R - газовая постоянная;

Т - абсолютная температура, К;

n - валентность ионов металла, переходящих в раствор;

F - число Фарадея;

aMen+  - активность ионов металла в растворе:

aMen+  = MMen+ •n • , (3.6)

где MMen+ - молярность, т.е. концентрация электролита, моль/1000г H₂O;

n - количество катионов (валентность металла), образующихся при диссоциации молекул;

γMen+ - средний коэффициент активности электролита данной молярности (выбирается из таблицы).

Потенциала металлов Hg, Ag, Cu, Cd в широком диапазоне активностей собственных ионов в растворе хорошо подчиняются уравнению Нернста, т.е. эти металлы в растворах собственных ионов ведут себя обратимо. Потенциалы электродов, у которых в процессе взаимодействия металла и электролита участвуют не только собственные, но и другие ионы и атомы, являются необратимыми, или неравновесными потенциалами металлов. Они не подчиняются термодинамическому уравнению Нернста, следовательно, их нельзя рассчитать, а можно определить только опытным путем. Устойчивое значение необратимого электродного потенциала металла, устанавливающееся при равенстве суммы скоростей анодных процессов, называется стационарным необратимым потенциалом металла. В отличие от условия установления обратимых потенциалов в данном случае баланс вещества не соблюдается (∆m ≠ 0). Необратимый электродный потенциал не характеризует наступления равновесия электрохимической реакции на электроде.

Чтобы установить, каким является электродный потенциал металла в данном растворе (обратимым или необратимым), следует сопоставить теоретическое, рассчитанное по уравнению (4), и опытное значения потенциала и сравнить зависимости потенциала металла от активности собственных ионов в растворе, полученные теоретически и опытным путем. В условиях эксплуатации металл обычно находится в растворе чужеродных ионов. В этом случае также возможно установление обратимых и необратимых потенциалов. Потенциалы некоторых металлов (Fe, Al, Mg и др.) в растворе собственных ионов не подчиняются уравнению Нернста и являются необратимыми. На величину неравновесных потенциалов влияют разные факторы: температура, движение раствора, концентрация раствора, состояние поверхности металла и др. На практике чаще устанавливаются неравновесные потенциалы металлов.

Определение электродного потенциала металла необходимо для изучения механизма электрохимической коррозии. По значению потенциала металла можно установить контролирующий фактор коррозионного процесса, что позволит найти наиболее рациональные пути борьбы с разрушением металла. Контролирующим фактором называется наиболее заторможенная ступень коррозионного процесса, слагающаяся из анодной реакции ионизации (3.7), катодной реакции ассимиляции электрона (3.8) и процесса протекания тока в металле и электролите. Анодный процесс осуществляется в основном катионами металла:

Me0+ n H₂O → Me+ + n H₂O + e. (3.7)

Катодный процесс - ассимиляция избыточных электронов ионами, атомами или молекулами электролита (деполяризаторами), которые при этом восстанавливаются:

e + Д → Дe. (3.8)

В нейтральных средах наиболее распространенной катодной реакцией является ионизация кислорода воздуха, растворенного в электролите:

O₂ + 2H₂O + 4е = 4ОН¯. (3.9)

Для определения контролирующего фактора рассчитывают степень контроля общего процесса каждой ступенью. При коррозии металлов в электролитах с малым омическим сопротивлением торможением, связанным с протеканием тока, можно пренебречь. Степень анодного и катодного контроля (в процентах) рассчитывают по формуле:

, (3.10)

 , (3.11)

где *Са*, *Ск* - степени анодного и катодного контроля;

обр - торможение анодного процесса,

В ( - потенциал корродирующего металла, В);

∆ = обр - торможение катодного процесса, В;

обр , обр - обратимые потенциалы катодного и анодного процессов, В.

**3.2 Методика проведения работы**

Для измерения электродвижущей силы гальванического элемента применяется компенсационная потенциометрическая схема Вестона (рис. 3.1). На схеме источник внешнего напряжения (аккумулятор или сухая батарея) Eак подключен в точках "а" и "в" к концам проволоки, обладающей высоким омическим сопротивлением. Для измерения величины электродных потенциалов в цепь параллельно элементу Вестона включают электрохимическую ячейку, составленную из исследуемого электрода и электрода сравнения.



Рис. 3.1 Схема компенсационной потенциометрической установ-ки: 1- исследуемый электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – нормальный элемент Вестона; 4 – источник напряжения; 5 - гальванометр

Для обеспечения электролитического контакта эти электроды соединяют электролитическими мостиками (стеклянными трубками, заполненными студенистой массой - агар-агаром, которая насыщена хлоридом калия).

Образец исследуемого материала зачищают наждачной бумагой, обезжиривают органическим растворителем и, закрепив клеммой в пластинке из оргстекла, помещают в стакан. Гальваническую цепь собирают из исследуемого электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, соединив их через промежуточный сосуд с насыщенным раствором хлористого калия электролитическими ключами. Затем наливают исследуемый электролит, отмечают время начала опыта и измеряют потенциометром через каждые 2 мин в течение 10 мин потенциал металла по отношению к хлорсеребряному электроду. Перед измерением потенциала в новом растворе образец промывают водой, зачищают наждачной бумагой и обезжиривают.

1. Определение потенциала меди:
2. в пяти растворах различной концентрации (1,0; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 М), содержащих ионы данного металла;
3. в тех же растворах с добавлением 1-5 см3 3% -ного раствора хлористого натрия;
4. в тех же растворах с добавлением 1-5 см3 перекиси водорода.
5. Определение потенциала цинка в аналогичных условиях.
6. Определение потенциала железа:
7. в пяти растворах различной концентрации (l,0; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 М), содержащих ионы железа;
8. в тех же растворах с добавлением 1-5 см3 перекиси водорода;
9. в тех же растворах с добавлением 3-5 см3 1% - ного раствора соляной кислоты.
10. Определение потенциалов цинка, железа и меди в 3% - ном растворе хлористого натрия.

**3.3 Оформление результатов работы**

Результаты опытов записывают в табл. 3.1. Указывают исходные данные: исследуемый металл, электролит, температура.

По результатам измерений электродных потенциалов металла в растворе собственных ионов и теоретическим значениям обратимого потенциала электрода строят график зависимости электродного потенциала от логарифма активности ионов металла, откладывая по оси абсцисс логарифм активности ионов металла, а по оси ординат электродные потенциалы. Затем сравнивают полученные кривые. На график наносят также стационарные значения электродных потенциалов. Сопоставляя измеренную и рассчитанную зависимости потенциалов от активности собственных ионов, определяют природу измеренных потенциалов (обратимые или необратимые).

Таблица 3.1

**Результаты опытов**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентра-ция электролита, М | Время от начала опыта, мин. | Потенциал электрода по отноше-нию к ХСЭ, В | Потенциал электрода по отноше-нию к ВЭ, В | Актив-ность иона металла,г-ион/л | Теоретичес-кое значение обратимого потенциала электрода, В |

По заданиям "b" и "c" определяют влияние различных добавок на величину электродных потенциалов. По заданию 3, используя измеренные значения стационарных потенциалов железа в растворе хлористого железа и рассчитанные значения обратимых потенциалов катодного и анодного процессов, находят контролирующий фактор коррозии железа.

Для этого по формулам (3.10) и (3.11) рассчитывают степень анодного и катодного контроля. Катодные обратимые потенциалы железа определяют по формуле (3.2), а анодные - по формуле (3.5). Активность иона OH- устанавливают из величины pH раствора, принимая pH = 7.

На основании полученных результатов делают вывода о природе измеренных потенциалов, указывают контролирующий фактор коррозии металлов в исследуемых растворах.

**Контрольные вопросы**

1. Электродный потенциал металлов.
2. Методы определения электродного потенциала.
3. Обратимые и необратимые электродные потенциалы.
4. Термодинамическое уравнение Нернста.
5. Для чего необходимо определять электродный потенциал металла в коррозионных процессах?

**Лабораторная работа № 4**

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ**

**МАТЕРИАЛОВ С ВОДОРОДНОЙ И КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ**

**Цель работы:** ознакомление с методикой измерения скорости коррозии конструкционных материалов с водородной деполяризацией путем измерения количества выделившегося водорода и с кислородной деполяризацией путем измерения количества поглощенного кислорода.

**Приборы и материалы:** установка для изучения скорости коррозии с водородной деполяризацией, водоструйный насос, электролизер, кулонометр, магнитная мешалка, образцы металлов, штангенциркуль, наждачная бумага, подставка из плексигласа, аналитические весы, секундомер.

* 1. **Общие сведения**

Поляризация электродных процессов. Обозначим стационарные начальные значения потенциалов анода и катода до замыкания через =обр,= обр, а омическое сопротивление системы - через R. При > значение коррозионного тока в момент замыкания цепи определяется по закону Ома:

, (4.1)

Если омическое сопротивление элемента R мало, то значение *Iнач* после замыкания электродов быстро падает и через определенное время становится равным устойчивой величине коррозионного тока, которая во много раз меньше первоначальной. Омическое сопротивление со временем меняется мало, следовательно, изменяются и и до и . Тогда катодные и анодные потенциалы и будут называться эффективными потенциалами при установившемся значении коррозионного тока:

, (4.2)

. (4.3)

Смещение потенциалов катода и анода называется катодной и анодной поляризацией. Уменьшение разности начальных потенциалов коррозионного элемента при протекании тока, приводящее к уменьшению коррозионного тока, называется *поляризацией*, а уменьшение поляризуемости катода - *деполяризацией.* Деполяризация увеличивает скорость коррозионных процессов.

Явление поляризации объясняется тем, что анодный процесс растворения металла отстает от перетока электронов от анода к катоду, что делает потенциал анода более положительным. Катодный процесс ассимиляции электронов отстает от скорости поступления на катод электронов, что делает потенциал катода более отрицательным. Возникает так называемое поляризационное сопротивление (P). В этом случае величину рабочего тока можно определить по формуле:

, (4.4)

Поляризационное сопротивление снижает скорость коррозионных процессов во много раз.

В практике электрохимической коррозии металлов часто имеют место следующие катодные реакции:

1. Водородная деполяризация: Н3О+ + е = ½ • H2 + Н2О; (4.5)
2. Кислородная деполяризация: 02 + 4е + 2Н2О = 4 0Н-. (4.6)

С водородной деполяризацией корродируют металлы в растворе кислот, а также металлы с отрицательными потенциалами и сплавы в нейтральных растворах электролитов. Водородная деполяризация термодинамически возможна в тех случаях, когда равновесный потенциал металла отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода в данных условиях. Равновесный потенциал водородного электрода определяется по формуле Нернста:

, (4.7)

В нейтральном растворе с pH = 7 при температуре 250С и PH₂ = 0,1 МПа равновесный потенциал водородного электрода равен -0,414 В.

О термодинамической устойчивости металлов можно приближенно судить по величине стандартных электродных потенциалов. Если отрицательнее -0,414 В, то металл корродирует в нейтральных водных растворах, не содержащих кислород.

Процесс разряда ионов водорода на катоде в кислых средах сложен и состоит из нескольких стадий. Очевидно, что поляризация катода (перенапряжение водорода) возникает вследствие замедленности одной из этих стадий. Работами А.Н. Фрумкина и его школы доказано, что для большинства металлов общая скорость восстановления водорода определяется скоростью электрохимической реакции разряда ионов водорода: Н+ + е = Надс+

Явление перенапряжения при катодном процессе восстановления водорода имеет большое практическое и теоретическое значение. Если выделение водорода не сопровождается значительным перенапряжением, то коррозионные процессы с водородной поляризацией протекают более интенсивно, чем в реальных условиях. Перенапряжение водорода на катоде связано с прохождением тока через электрод и поэтому зависит от плотности тока. Таффель показал, что при плотностях тока меньше IO-2 А/м2 зависимость перенапряжения водорода и смещения потенциала от плотности тока линейная: η = Kik, где К - постоянная; η - перенапряжение водорода; ik - катодная плотность тока. Если плотность тока больше 10-2 А/м2, то зависимость может быть представлена следующим выражением:

, (4.8)

где *a* и *b* - постоянные.

Коэффициент *a*, численно равный перенапряжению при единичной плотности тока, существенно зависит от природы металла, состояния поверхности катода, состава раствора, температуры и других факторов. Коэффициент *b* - это постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения водорода: при η = 1 и Т = 25°С, *b =* 0,116.

Перенапряжение водорода зависит от pH раствора, концентрации электролита, температуры и т.д. При повышении температуры перенапряжение снижается.

Технический металл, как правило, имеет в своем составе катодные и анодные примеси. Катодные примеси заметно увеличивают скорость электрохимической коррозии металла. Небольшое количество анодных примесей слабо влияет на скорость коррозии металла. Так, чистый цинк в серной кислоте растворяется медленно, при загрязнении же цинка примесями металлов с малым перенапряжением водорода скорость его растворения резко увеличивается.

При установившемся смешанном потенциале перенапряжение выделения водорода на основном металле и примеси определяетcя по формуле:

η = φMe – φсм. (4.9)

Используя выражение для перенапряжения выделения водорода в зависимости от плотности тока, которое справедливо для основного и примесного металлов, можно записать:

*η = aMe  + bMe • lg iMe = aпр + bпр • lg iпр*, (4.10)

где *iMe* и *iпр* - скорость выделения водорода на основном металле и примеси.

В соответствии с экспериментальными данными наклон поляризационных кривых для выделения водорода на основном и примесном металлах одинаков, т.е. *bпр = bMe*. Из уравнения (4.10) получаем:

. (4.11)

Тогда скорость растворения основного металла, т.е. скорость его коррозии (*iк*), определяется по формуле:

, (4.12)

где и - поверхности основного металла и примеси соответственно.

Из последней формулы следует, что при > даже при незначительном содержании примеси скорость коррозии металла в кислоте при наличии в нем примеси может сильно возрастать. При этом водород выделяется преимущественно на поверхности примесных участков. Так, возникает локализация коррозионных реакций: катодной на примесных участках и анодной на основном металле.

Самым распространенным катодным деполяризационным процессом при электрохимической коррозии металлов является кислородная поляризация.

Кислородная деполяризация термодинамически возможна в тех случаях, когда равновесный потенциал металла отрицательнее равновесного потенциала кислородного электрода в данных условиях. Равновесный потенциал кислородного электрода:

. (4.14)

При кислородной деполяризации в спокойных электролитах наиболее заторможенной является стадия диффузии кислорода, а при перемешивании - стадия ионизации кислорода. Часто наблюдается соизмеримая заторможенность обеих этих стадий.

Перенапряжение ионизации кислорода также зависит от плотности тока на катоде. Если ток меньше 10-2 А/м2, то *η = K ik ,*еслиток больше 10-2 А/м2, *а = а + b lg ik*.Равновесный потенциал реакции кислородной деполяризации зависит и от pH раствора. В обычных условиях из-за низкой растворимости кислорода в воде (0,008 г/л) и, следовательно, низкой концентрации деполяризатора катодная реакция в процессах коррозии с кислородной деполяризацией является диффузионно ограниченной. Когда процесс коррозии протекает с катодным контролем, смешанный потенциал имеет значение, близкое к значению разновесного потенциала реакции ионизации металла. Такая особенность коррозионного процесса определяет зависимость его скорости от внешних факторов (например, изменения температуры и перемешивания), влияющих на растворимость кислорода и толщину диффузионного слоя, т.е. на скорость массопереноса окислителя-деполяризатора в реакционную зону. Если равновесный потенциал корродирующего металла меньше равновесного потенциала водородного электрода в данной среде, то возможно одновременное протекание в коррозионном процессе двух катодных реакций. При достаточно большой скорости выделения водорода может наблюдаться перемешивающее действие последнего и ускорение подвода кислорода к поверхности корродирующего металла.

Для защиты металла от коррозии с кислородной деполяризацией используют физические и химические способы удаления его из коррозионной среды, вводят ингибиторы, тормозящие электрохимические реакции или создающие экранирующие слои, применяют катодную или анодную электрохимическую защиту. Наиболее эффективным оказался способ насыщения коррозионной среды кислородом, обеспечивающий снижение скорости растворения металла за счет пассивирования реакции его ионизации. Измерения скорости коррозии металлов с кислородной деполяризацией можно проводить прямым гравиметрическим методом или косвенными методами (например, электрохимическим, основанным на поляризационных измерениях).

* 1. **Методика проведения работы.**

Описание установки для изучения скорости коррозии с водородной деполяризацией. Установка состоит из бюретки 1, стакана 2, образца 3, подставки 4, зажима 5, штатива 6, трубки 7, крана 8 и водоструйного насоса 9. (рис. 4.1),



Рис. 4.1 Схема водородного коррозиметра

Образцы исследуемых материалов в виде прямоугольных пластинок зачищают наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривают и сушат. Определяют размеры образцов штангенциркулем и рассчитывают их площади. Взвешенные образцы подвешивают на подставках 4 из плексигласа и помещают в стакан. Бюретки укрепляют в зажимах 5 штативов 6 таким образом, чтобы воронки находились над образцами и закрывали их. Затем наливают в стакан 2 0,5 л заданной кислоты, быстро через резиновую трубку 7 при открытом кране 8 водоструйным насосом 9 набирают раствор кислоты в бюретку точно до ее верхнего деления и тщательно закрывают кран. Отмечают и записывают время начала опыта, точно также заполняют раствором остальные бюретки.

Количество выделившегося водорода отмечают (с точностью до 0,05 см3) и записывают через 5, 10, 15, 30, 60 мин от начала опыта. Через 60 мин вынимают образцы, удаляют с них продукты коррозии, промывая образцы водой, протирают ватой, смоченной растворителем, подсушивают на воздухе и взвешивают. Затем у образцов определяют электродные потенциалы. Результаты опытов записывают табл. 4.1 и 4.2.

* 1. **Обработка опытных данных**

Весовой показатель коррозии рассчитывают по формуле:

, (4.14)

где *К-вес* - отрицательный весовой показатель коррозии, г/м2ч;

начальный вес образца, г;

- вес образца после коррозии и удаления продуктов коррозии, г;

*S* - поверхность образца, м2;

*τ* - время коррозии, ч.

Объемный показатель коррозии вычисляют по формуле:

, см3/м2ч, (4.15)

где – количество водорода, выделившегося за время испытания, см3; *t* - температура измерения, °С;

Р- давление, мм.рт.ст.;

 давление насыщенного водяного пара при температуре Т, К.

Результаты измерений потенциалов и скоростей коррозии образцов металла (цинка) с примесями заносятся в таблицы 4.1 и 4.2.

Значение объема водорода относят к единице поверхности и используют для построения кинетической кривой. Плотность коррозионного тока (А/см2) определяют дифференцированием кинетической кривой. Найденные значения плотности коррозионного тока сравнивают с расчетными по формуле (4.12). При расчете площадь поверхности примесных участков, выходящих на поверхность, считают равной массовому содержанию примеси в корродирующем металле. Кривые "плотность коррозионного тока - время" свидетельствуют о развитии коррозионного процесса.

Таблица 4.1

**Результаты измерений потенциалов коррозии**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № образца | Площадь поверх-ности образца, м2 | Потен-циалы ЕХСЭ, ЕВЭ, В | Значение постоян-ной в уравне-нии Таффеля | Началь-ное значение плотнос-ти тока коррозии, А/см2 | Вес образ-ца до опыта, г | Вес образца после опыта, г | Весовой показа-тель корро-зии, г/м2ч |

Таблица 4.2

**Результаты измерения скоростей коррозии**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № образца | Время опыта, мин | Объем водорода, см3 | Объем водорода приведенный к н.у., мл/см2 | Объемный показатель коррозии, см3/ м2ч | Скорость коррозии, г/м2ч |

Массовый показатель коррозии определяется по формуле:

, (4.16)

где *А* - атомная масса цинка; *n* - степень окисления цинка; *26,8* - количество электричества, необходимого для растворения 1 г-моля металла, А ч.

**4.4 Описание установки для изучения скорости коррозии**

**с кислородной деполяризацией**

Устройство для непрерывного измерения скорости коррозии с кислородной деполяризацией (рис. 4.2) состоит из двух частей: герметизированного рабочего пространства, в котором размещен корродирующий материал (образец) в контакте с коррозионной средой (раствором или атмосферой специального состава), и электролизера, генерирующего кислород в количестве, компенсирующем его расход в рабочем пространстве в результате коррозии исследуемого образца металла. Количество электричества, протекающего через электролизер, служит мерой коррозии, так как электролизер своим анодным пространством соединен с рабочим герметизированным пространством, в котором протекает процесс коррозии металла. Жидкая коррозионная среда, находящаяся в рабочем пространстве 1, разбрызгивается магнитной мешалкой 2. Брызги раствора падают на поверхность образца 3. Таким образом, испытуемый образец постоянно находится в контакте с раствором, насыщенным кислородом. В электролизере 4, генерирующем кислород, имеются два колена: в одном располагается платиновый электрод-анод 5, в другом – никелевый электрод-катод 6.



Рис. 4.2 Схема кислородного коррозиметра:

1 – рабочее простанство; 2 – магнитная мешалка; 3 – образец; 4 – электролизер; 5 – платиновый электрод-анод; 6 – никелевый электрод-катод; 7 - электромешалка

В процессе работы в сосуд 1 наливается агрессивный раствор, в него помещается исследуемый образец 3. Электролизер 4 заполняется необходимым количеством раствора натриевой щелочи, выводы 5 и б присоединяются к цепи и кулонометру, затем, включается магнитная мешалка 2. Скорость перемешивания регулируется так, чтобы обеспечивалось достаточно интенсивное разбрызгивание и перемешивание раствора. Коррозия протекает с поглощением кислорода, и постепенно уровень раствора в колене 5 электролизера, повышается до такой степени, что платиновый электрод оказывается погруженным в него, а поляризующая цепь замыкается. Выделяющийся при этом кислород поступает в рабочее пространство сосуда 1, давление в котором восстанавливается быстро, так как скорость выделения кислорода может быть достаточно большой по сравнению со скоростью его поглощения в коррозионном процессе. Через некоторое время протекание тока в цепи электролизера прекращается, затем все повторяется снова. Кулонометр, включенный в цепь поляризации электролизера, позволяет определить расход кислорода на протекание коррозионного процесса. По этим данным могут быть построены кривые "коррозия-время" для изучаемого процесса, а по ним определена скорость процесса в любой момент времени за счет графического дифференцирования полученных кривых.

Методика измерения количества поглощенного кислорода позволяет измерять скорости коррозионных процессов 5 • 10-5 – 5 • 10-2 А см-2 с образцами, имеющими поверхность 1 - 10 см2.

**4.5** **Методика проведения работы для изучения скорости коррозии**

**с кислородной деполяризацией**

Скорость коррозии измеряют двумя методами – прямым методом поглощения кислорода и для сравнения косвенным электрохимическим методом экстраполяции таффелевских участков поляризационных кривых до значения стационарного потенциала корродирующего металла.

Работу необходимо выполнять в следующей последовательности:

* подготовить образцы и растворы в соответствии с заданием;
* подготовить трехэлектродную ячейку;
* проверить потенциостат, измерительные и регистрирующие приборы, используя эквивалент электрохимической ячейки;
* подготовить установку для непрерывного измерения скорости коррозии и количества поглощенного кислорода (проверить герметичность, заполнить рабочими растворами основную часть установки и электролизера);
* проверить кулонометр установки для измерения скорости коррозии прямым методом поглощения кислорода;
* провести электрохимические измерения для определения скорости коррозии косвенным электрохимическим методом (измерения стационарного потенциала коррозии и поляризационные измерения в диапазоне 4 – 6 логарифмических единиц по току);
* построить поляризационные кривые в полулогарифмических координатах;
* оценить достоверность результатов измерений, учесть омическое падение напряжения;
* провести опыты по определению скорости коррозии прямым методом поглощения кислорода (определить количество электричества в текущие моменты времени, построить кинетические кривые для расчета скорости коррозии);
* оценить достоверность результатов, полученных прямым методом поглощения кислорода;
* оформить результаты измерений в виде таблиц (форма таблиц произвольная);
* составить отчет по работе.

Варианты заданий определяются по табл. 4.3 сочетанием составов растворов и исследуемых конструкционных материалов.

Таблица 4.3

**Варианты заданий**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Растворы | № п/п | Конструкционные материалы |
| 1 | 1М Н2SO4  | 1 | медь МО |
| 2 | 1М Н2SO4 + 1М NaCl | 2 | медно-никелевый сплав |
| 3 | 1М Н2SO4 +2М NaCl | 3 | медь М1  |
| 4 | 1М Н2SO4 + 1М Na2CO3 | 4 |  |

**Контрольные вопросы**

1. Явление поляризации и деполяризации коррозионного тока.
2. Катодные реакции при водородной и кислородной деполяризации.
3. Уравнение равновесного потенциала водородного электрода.
4. Явление перенапряжения при катодном процессе восстановления водорода.
5. Способы защиты металлов от коррозии с кислородной деполяризацией.

**Лабораторная работа № 5**

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ НА КОРРОЗИОННО - ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Цель работы**: ознакомление со свойствами анодных поляризационных кривых конструкционных металлов в растворах кислот и солей в присутствии активирующих анионов, определение тока саморастворения на основе поляризационных измерений и оценка эффективности действия, ингибиторов коррозии металлов.

**Приборы и материалы:** образцы из прутиковых материалов в виде цилиндров различного размера, растворы 1М Н2SO4, 1М NaCl, 10-4М Na2S, 3M HCl, 3%-ный NаСl, трибензиламин, 2, 4-динитротолуол, конструкционные материалы, технологическая смесь + ингибитор, наждачная бумага, стакан.

* 1. **Общие сведения**

Скорость коррозии металлов в электролите зависит от температуры, доступа воздуха, pH электролита и различных добавок. Некоторые металлы, например железо, сильно корродируют в растворах с малым значением pH (кислых) и устойчивы в растворах с большим значением pH (щелочных). Другие металлы, например алюминий, наиболее устойчивы в нейтральной среде, а в кислых и щелочных растворах интенсивно корродируют.

Изменение pH раствора может оказать влияние на процессы, протекающие как на катодных, так и на анодных участках микроэлементов, имеющихся на поверхности металла. Если кислота является окислителем, то возможна пассивация металла в концентрированных растворах кислот и уменьшение скорости коррозии.

*Пассивностью* металлов называют состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса электрохимической реакции. Примером пассивности является резкое уменьшение скорости растворения железа в растворах азотной кислоты высокой концентрации. Очень многие металлы в той или иной степени в зависимости от условий склонны пассивироваться. Пассивация наступает при увеличении анодной плотности тока. В этом случае обычно наблюдается резкий сдвиг электродного потенциала в положительную сторону. Так, потенциал железа в активном состоянии равен – 0,4 В, а в пассивном состоянии повышается до + 1,0 В.

*Депассивация* происходит в результате восстановительных процессов, механического нарушения защитного слоя катодной поляризации, действия некоторых активных ионов (хлорида, бромида, иодида), повышения температуры раствора и др. В присутствии хлорида наблюдается точечная коррозия.

*Перепассивацией* называют явление нарушения пассивности металлов при окислительном воздействии коррозионной среды или сильной анодной поляризации. Нарушение пассивности объясняется тем, что образуются ионы металла высшей валентности, дающие растворимые или неустойчивые соединения, что приводит к нарушению пассивного состояния и увеличению скорости растворения металла. Для железа и хрома такими ионами являются FeО42- и CrО42-, в которых железо и хром шестивалентны.

С коррозией металлов в условиях перепассивации можно бороться, применяя катодную защиту или вводя в коррозионную среду добавки восстановителей для сдвига потенциала металла или окислительного потенциала раствора до их значений, соответствующих пассивному состоянию металла.

Для изучения пассивации металлов используют анодные поляризационные кривые. Параметры кривой «плотность тока – потенциал» сильно изменяются в зависимости от многих факторов: природы металла, состава раствора и температуры. Факторы, способствующие пассивации, снижают критический ток и приводят к исчезновению активного и переходного участков. Особенно важную роль играет при этом использование ингибирующих добавок.

Для изучения влияния ингибиторов проводят потенциостатические поляризационные измерения при катодной и анодной поляризациях. При проведении поляризационных измерений в растворах без ингибиторов и при их введении отмечается влияние последних не только на смешанный потенциал, но и на каждую из сопряженных реакций в отдельности: замедляющее действие ингибиторов на ту или иную реакцию служит признаком их деления на анодные, катодные и смешанные.

К ингибиторам в зависимости от условий их использования, кроме снижения скорости растворения металла, могут предъявляться и многие другие требования. При выборе ингибиторов необходимо руководствоваться комплексной оценкой эффективности его действия. В частности, важно учитывать влияние используемых веществ на коррозионную усталость, коррозионное растрескивание, водородное охрупчивание, т.е. снижение влияния коррозионного процесса на прочностные свойства.

При изучении влияния ингибиторов на коррозионные процессы определяют следующие показатели.

Степень защиты от общей коррозии:

, (5.1)

где и - скорости коррозии в присутствии и без него.

Степень защиты от общего наводороживания:

, (5.2)

где - количество поглощенного сталью водорода (см3) в процессе коррозии в присутствии ингибитора и без него, определенное электрическим методом при стравливании некоторого количества металла.

Коэффициент торможения удельного наводороживания:

*γ =* . (5.3)

Степень защиты от наводороживания при катодной поляризации:

, (5.4)

где - количество поглощенного сталью водорода при катодной поляризации в присутствии ингибитора и без него, определеннее электрохимическим методом при стравливании некоторого количества металла.

Степень защиты при малоцикловой коррозионной усталости:

(5.5)

где , и – долговечность образцов соответственно в воздухе, ингибированной и неингибированной коррозионной средах 3%-ном растворе NаСl при одинаковой амплитуде деформации (0,63%).

Степень защиты от водородного охрупчивания:

, (5.6)

где – долговечность образцов в ингибированном и неингибированном растворах NaCI (3%) при катодной поляризации током 0,1 А/см2.

* 1. **Методика проведения работы**

Для проведения поляризационных измерений и измерений наводороживания применяют образцы, выполненные из прутиковых материалов в форме цилиндров различных размеров. Перед проведением опытов рабочую поверхность образцов зачищают наждачной бумагой различной зернистости и тщательно обезжиривают, а перед электрохимическими измерениями образцы активируют катодным током плотностью 10 мА•см-2 в течение 5 мин. Катодную поляризационную кривую снимают до потенциала коррозии и далее изменяют полярность поляризующего тока для продолжения измерений. Поляризационные кривые перестраивают в полулогарифмические и выполняют соответствующие расчеты.

Опыты по наводороживанию проводят без поляризации (образцы устанавливают в стакане с кислотой под тягой на 2-3 часа) или с поляризацией (образцы закрепляют на держателе – токопроводе и поляризуют в течение 1 часа в стакане с кислотой; вспомогательным электродом является свинцовый). Измерение объема поглощенного водорода проводят при гальваностатической анодной поляризации цилиндрических образцов током (плотность 0,6 А см-2) в течение времени, обеспечивающего снятие (растворение) 4-5 г металла.

Варианты заданий определяются по табл. 5.1 сочетанием составов растворов и исследуемых конструкционных материалов. Обозначение вариантов заданий складывается из двух чисел, разделяемых точкой: первое число – номер раствора, второе – номер конструкционного материала.

Работу необходимо выполнять в следующей последовательности:

* выбрать и приготовить электроды, растворы в соответствии с заданием преподавателя;
* подготовить трехэлектродную ячейку (вымыть ячейку, проверить токопроводы, клеммы, электрод сравнения по эталонному и другим электродам);
* проверить потенциостат во всех режимах с помощью эквивалента ячейки, измерительные и регистрирующие приборы, выбрать масштабы регистрации тока и потенциала;
* измерить потенциал коррозии образца в выбранном растворе;
* включить катодную поляризацию (плотность тока 0,01 А см-2) и провести катодное активирование в течение 5 мин;
* переключить на верхнее предельное значение поляризующий катодный ток и снять катодную поляризационную кривую в гальваностатическом режиме с регистрацией потенциала поляризации через 3 мин после установления заданного поляризующего тока;
* снять анодную поляризационную кривую в том же режиме;
* построить поляризационные кривые в полулогарифмических координатах и произвести графические расчеты коррозионного тока;
* подготовить образцы для измерения наводороживания в условиях саморастворения и установить их на испытание в вытяжном шкафу;
* измерить объем поглощенного водорода с помощью установки, обеспечивающей анодную поляризацию наводороженных образцов и объем освобождаемого водорода;
* подготовить образцы для измерения наводороживания в условиях катодной поляризации и установить образцы для поляризации в течение 1 часа в электролизер, питаемым от выпрямителя;
* измерить объем поглощенного водорода;
* построить кинетические кривые выделения водорода при травлении стальных образцов, вычислить усредненные значения объемов и показателей защиты от наводороживания;
* вычислить степень защиты от разрушения при использовании ингибитора кислотной коррозии.

Таблица 5.1

**Варианты заданий**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Растворы | № п/п | Конструкционные материалы |
| 1 | 1М H2SO4 | 1 | Ст 3 |
| 2 | 1М H2SO4 + 1М NaCl | 2 | Ст 45 |
| 3 | 1М H2SO4 + 10-4 М Na2S | 3 | Ст 5 |
| 4 | 3М HCl  | 4 | Сплав ОТ 4 |
| 5 | 3М HCl + 2,4 – динитротолуол (СИНГ = 3мМ-) | 5 | Ст 5ХНМ |
| 6 | 1М H2SO4 + 10-4 М ТбзА(трибензиламина) | 6 | Технологический конструктивный материал (любой) |
| 7 | Технологическая смесь (любая) |  |  |
| 8 | Технологическая смесь + ингибитор (исследуемый) |  |  |

**Контрольные вопросы**

1. От каких факторов зависит скорость коррозии?
2. Что такое пассивность металла, пассивация, депассивация, перепассивация?
3. Как бороться с коррозией в условиях перепассивации?
4. Требования, предъявляемые к ингибиторам коррозии.
5. Показатели, определяемые при изучении влияния ингибиторов на коррозионные процессы.

**Лабораторная работа № 6**

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИЙ**

**Цель работы:** ознакомление с методикой определения условий анодной, катодной электрохимической защиты и способами оценки эффективности электрохимической защиты на основе экспериментальных данных; ознакомление с методами получения электрохимических покрытий и изучение их защитных свойств.

**Приборы и материалы:** образцы металлов из прута или тонкого листа (0,5 – 1,5 мм), наждачная бумага, бензин для обезжиривания металла, аналитические весы, потенциостат, миллиамперметр, электролизер, растворы 1н Н2SO4, 1н Н3РО4, 40% NaOH, 1н НСl, 1% NaCl, 1н Na2SO4, 1н NaNO3, H3BO3, 2,5 % NH3, 25 % NH3, ZnSO4 7H2O (200 – 300), Na2SO4 H2O (50 – 100), Al2(SO4)3 18H2O (30), декстрин, ZnO (10 – 20), NH4Cl (200 – 300), H3BO3 (25 – 30), клей столярный (1 – 2), СuSO4 5H2O (90), K4P2O73H2O (370), NH4NO3 (20), NiSO4 7H2O (250 – 300), NiCl2 6H2O (30), H3BO3 (30), (СH2)2(COOH)2.

* 1. **Общие сведения**

Основные методы, широко применяемые для защиты металлических конструкций от коррозии, можно разбить на пять групп: 1) разработка и производство новых конструкционных материалов повышенной коррозионной устойчивости; 2) обработка коррозионной среды; 3) защитные покрытия; 4) электрозащита: катодная и анодная электрохимическая защита, применение протекторов и защита от блуждающих токов с применением электродренажа; 5) рациональное конструирование и эксплуатация металлических сооружений и деталей.

Электрохимическая защита металлов от коррозии основана на уменьшении скорости коррозии металлических конструкций путем их катодной или анодной поляризации. Катодную защиту металлов осуществляют присоединением защищаемой металлической конструкции к отрицательному плюсу внешнего источника постоянного тока или к металлу, имеющему более отрицательный электродный потенциал. Анодную защиту осуществляют аналогично присоединением к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока или контактированием с металлом, имеющим более положительный потенциал. Если смещение потенциала в область повышенной коррозионной устойчивости металла достигается за счет внешнего тока, способ защиты называют потенциостатическим.

Электрохимическая защита, независимо от способа ее осуществления, применима только для защиты металлов от действия коррозионных сред, обладающих хорошей электропроводностью. Электрохимическая катодная защита наиболее широко применяется при борьбе с морской, грунтовой коррозией металлов, для предохранения от коррозии теплосилового оборудования и заводской аппаратуры.

Эффективность катодной защиты принято характеризовать величиной защитного действия (z) и коэффициентом защитного действия (Kз):

, (6.1)

где *К0* – показатель скорости коррозии металла в электролите без защиты, г/м2 ч;

*К1* – показатель скорости коррозии в том же электролите при применении защиты, г/м2 ч.

, (6.2)

где - потери массы без катодной защиты;

- потери массы при катодной защите, г/м2;

 - катодная плотность тока, А/м2.

Для анодной электрохимической защиты с целью снижения скорости общей коррозии необходимо перевести металл из состояния активного растворения в область пассивности или максимальной запассивированности. С помощью анодной поляризации можно запассивировать, в частности, легированные стали и поддерживать их пассивное состояние малыми токами в условиях действия серной кислоты. Так, можно запассивировать сталь марки Х18Н8Т в растворах серной кислоты в области потенциалов от -0,1 до +1,2 В. При более высоких потенциалах наблюдается перепассивация стали, при этом скорость коррозии увеличивается.

Локальную коррозию можно устранить, если поддерживать значение потенциала в области, исключающей ее возникновение, так как для любого вида локальной коррозии имеется определенная зависимость ее скорости от потенциала металла. Например, потенциалы питтингообразования и репассивации питтингов являются объективными характеристиками устойчивости металла к питтинговой коррозии, позволяющими выбрать такие условия эксплуатации оборудования, при которых эти виды разрушения не наблюдаются. Для других видов локальной коррозии (межкристаллитной, щелевой, коррозионного растрескивания) также известна определенная зависимость скорости коррозии от потенциала. Эффективность анодной защиты характеризуют с помощью коэффициента торможения и степени защиты.

Основной способ борьбы с коррозией - изоляция металла от агрессивной среды с помощью различных покрытий. Часто металл покрывают другими металлами, коррозионно более стойкими. Защитное покрытие должно быть сплошным и очень плотным. Металлические покрытия делятся на анодные и катодные. Покрытие, состоящее из более активного металла, чем защищаемый металл, называется анодным. При нарушении целосности защитной пленки оба металла входят в контакт с агрессивной средой, возникает гальванический элемент и начинается электрохимическая коррозия. Защищающий металл является анодом, защищаемый - катодом.

Катодные металлические покрытия, электродный потенциал которых более электроположителен, чем потенциал основного металла, могут служить надежной защитой от коррозии только при условии их сплошности, так как они механически препятствуют проникновению агрессивной среды к основному металлу. Примерами катодных защитных покрытий являются покрытия железа медью, никелем и другими более электроположительными металлами.

* 1. **Методика проведения анодной и катодной защиты металлов**

Образцы металла, подлежащего электрохимической защите, вырезают из тонкого листа (0,5 - 1,5 мм) или прута. Для исключения влияния "ватерлинии" на результаты измерений образцы запрессовывают в тефлоновую оправку или заливают эпоксидной смолой. Перед погружением в технологический раствор образцы тщательно зачищают и обезжиривают. По указанию преподавателя производят катодное активирование перед началом измерений в анодной области. Образец взвешивают на аналитических весах.

Работу по анодной защите необходимо производить в следующей последовательности:

1. Выбрать или приготовить растворы и электроды в соответствии с заданием преподавателя;
2. Подготовить трех - электродную ячейку и мешалку к работе (проверка мешалки на чистой воде, проверка электрода сравнения);
3. Проверить потенциостат, измерительные и регистрирующие приборы, миллиамперметр с использованием эквивалента электрохимической ячейки, провести пробную запись зависимости тока от потенциала в диапазоне от 0 до 1 В при сопротивлениях ячейки 1 кОм и 10 мгОм;
4. Измерить потенциал коррозии металла в рабочем растворе;
5. Снять анодную потенциометрическую кривую при линейной развертке потенциала со скоростью 9,6 В/ч, полученную кривую использовать для ориентировочной оценки протяженности пассивной области по потенциалу;
6. Определить значения плотности тока на активном, переходном, пассивном и транспассивном участках поляризационной кривой;
7. Снять анодную потенциодинамическую поляризационную кривую при линейной развертке потенциала со скоростью 1 В/ч на образце со свежеподготовленной поверхностью для уточнения пределов пассивной области по потенциалу;
8. Определить плотности тока на всех участках поляризационной кривой;
9. Снять потенциодинамическую катодную поляризационную кривую от потенциала коррозии с изменением потенциала 1 В/ч;
10. Снять на том же электроде кривые "плотность тока - продолжительность экспозиции" для нескольких значений потенциала в области оптимальной запассивированности;
11. Определить скорости растворения металла в отсутствие защиты гравиметрическим методом;
12. Оценить достоверности полученных данных;
13. Панодную и катодную поляризационные кривые в полулогарифмических координатах;
14. Определить ток саморастворения аппроксимацией поляризационных кривых;
15. Сопоставить экспериментальные данные с литературными;
16. Оценить эффективность анодной защиты с помощью коэффициента торможения и степени защиты;
17. Рассчитать степень загрязнения агрессивной среды продуктами растворения конструкционного материала при применении анодной защиты при заданных преподавателем объеме емкости и продолжительности хранения;
18. Рассчитать глубинный показатель коррозии аппарата при контакте с агрессивной средой с использованием анодной защиты и установить балл коррозионной стойкости (по десятибальной шкале, ГОСТ 5272-68);
19. Оформить отчет по работе.

При работе по катодной защите необходимо:

1. Подготовить образцы и растворы по указанию преподавателя;
2. Подготовить потенциостат для определения величин потенциалов при постоянном значении тока;
3. Подготовить ячейку для испытания образцов, состоящую из планки-держателя образца, платинового анода и насыщенного каломельного электрода с электролитическим ключом;
4. Установить силу тока в цепи, равную 2 мА;
5. Измерить величину потенциала каждого образца;
6. Определить скорость растворения металла в отсутствие защиты и с защитой гравиметрическим методом;
7. Определить весовой показатель коррозии и защитный эффект, коэффициент защитного действия;
8. На основании полученных данных построить графики зависимости потенциала образца, защитного эффекта и коэффициента защитного действия от катодной плотности тока;
9. Дать заключение об оптимальной плотности тока, рекомендуемой для практических целей катодной защиты металлов в заданных растворах.

Варианты заданий определяются сочетанием номеров раствора и конструкционного материала (таблица 6.1).

Таблица 6.1

**Варианты заданий**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Растворы | № п/п | Конструкционные материалы |
| 1 | 1н H2SO4 | 1 | Ст 3 |
| 2 | 1н H3PO4 | 2 | Ст 5 |
| 3 | 40% NaOH | 3 | Ст 45 |
| 4 | 1н Na2 SO4 + H3BO3 (30 г/л) | 4 | Ст 9ХС |
| 5 | 1н NaNO3 + H3BO3 (30 г/л) | 5 | Ст 5ХНМ |
| 6 | 2,5 % NH3 | 6 | Ст 30Х13 |
| 7 | 25 % NH3 | 7 | Ст 40Х13 |
| 8 | 25 % NH3 + 0,4н NH4NO3 | 8 | Ст Х18Н1ОТ |
| 9 | 1н HCl | 9 |  |
| 10 | 1% NaCl | 10 |  |

* 1. **Методика получения электрохимических покрытий**

Покрытия получают из электролитов никелирования, меднения и цинкования в установке, схема которой показана на рис. 6.1.



Рис. 6.1 Схема установки для электрохимических покрытий:

1 – электролизер; 2 – анод; 3 – катод; 4 – амперметр; 5 – реостат;

6 - выпрямитель

Стальные образцы (размером 2x2 см) перед нанесением покрытий зачищают абразивной бумагой, очищают венской известью, смывают остатки порошка в проточной воде, активируют (удаляют оксидную пленку) в 15 %-ном растворе Н2SO4 и вновь промывают сначала в проточной воде, затем в дистилированной. После такой подготовки образцы погружают в электролит для нанесения покрытия. Осаждение ведут при плотности тока 5 А/дм2 в течение 10, 20, 30, 40 мин.

Толщину покрытия рассчитывают по формуле:

, (6.3)

где *δ* – толщина покрытия, мкм; *Д* – плотность тока, А/дм2;

*с* – электрохимический эквивалент г/Ач; – выход по току, %;

– продолжительность электролиза, ч;

 – плотность покрытия, г/см3 (в расчете на плотность металла матрицы).

Для выполнения работы необходимо произвести следующие операции:

1. Подготовить установку для нанесения покрытия;
2. Подготовить образцы и поместить их в электролизер под током;
3. Определить скорость растворения покрытий гравиметрическим и поляризационными методами в заданных коррозионных средах;
4. Рассчитать глубинный показатель коррозии покрытий при контакте с агрессивной средой и установить балл коррозионной стойкости по Г0Сту 5272-68;
5. Оценить достоверность полученных данных, сопоставить их с литературными данными;
6. Оформить отчет по работе.

Варианты заданий определяется сочетанием видов растворов и покрытий (таблица 6.2)

 Таблица 6.2

**Варианты заданий. Составы электролитов, г/л и режим работы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | цинкование | меднение | никелирование |
| 1 | ZnSO4 7H2O (200 – 300)Na2SO4 H2O (50 – 100)Al2(SO4)3 18H2O (30)Декстрин (8 – 10)pH = 3,5 – 4,5Температура 18 – 25 0С*ik* = 1,0 – 2,0 А/дм2  | СuSO4 5H2O (90)K4P2O73H2O (370)pH = 8,5 – 9,0Температура 50 0С*ik* = 1,0 – 2,0 А/дм2 | NiSO4 7H2O (250 – 300)NiCl2 6H2O (30)H3BO3 (30)pH = 5,0 – 5,2Температура 20 – 60 0С*ik* = 0,5 – 50 А/дм2 |
| 2 | ZnO (10 – 20)NH4Cl (200 – 300)H3BO3 (25 – 30)Клей столярный (1 – 2)pH = 5,9 – 6,5 = 0,5 – 1,0 А/дм2 | СuSO4 5H2O (90)K4P2O7 3H2O (370)NH4NO3 (20)pH = 8,5 – 9,0Температура 50 0С*ik* = 1,0 – 2,0 А/дм2 | NiSO4 7H2O (250 – 300)NiCl2 6H2O (30)(СH2)2(COOH)2 (30)pH = 2,0 – 3,5 Температура 50 – 60 0С*ik* = 5 – 7 А/дм2 |

**Контрольные вопросы**

1. Показатели скорости коррозии.
2. Основные методы, применяемые для защиты металлов от коррозии.
3. Электрохимическая защита металлов от коррозии.
4. Как характеризовать эффективность катодной защитиы от коррозии.
5. Требования к защитным покрытиям.
6. Виды защитных покрытий.
7. Методика получения электрохимических покрытий.

**Лабораторная работа № 7**

**ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

**Цель работы:** изучение и приобретение навыков по нанесению стеклоэмалевого покрытия на поверхность металла.

**Приборы и материалы:** металлическая пластина,шликер стеклоэмали, сушильный шкаф, муфельная печь, магнитный толщиномер ИРП-4, металлическая подставка, различные виды эмалей (для аппаратов химических установок, для листового железа белая и кислотоустойчивая, полупрозрачная для чугуна).

**7.1 Общие положения**

Группа неметаллических покрытий включает в себя оксидные, фосфатные и стеклоэмалевые покрытия. Для получения оксидных покрытий применяется метод оксидирования. Для создания оксидных пленок используют кислотный, щелочной или бесщелочной способ оксидирования.

Кислотное оксидирование осуществляют в смеси соляной и азотной кислот с добавлением окалины железа при температуре 35 0С в течение одного часа.

Для щелочного оксидирования готовят раствор, состоящий из едкого натрия, азотнокислого и азотистокислого натрия. Процесс идет при температуре 140 0С в течение 20-60 минут.

Бесщелочное оксидирование проводят в растворе азотнокислого кальция и перекиси марганца при температуре 100 0С в течение 30-40 минут. К достоинствам метода следует отнести простоту нанесения, а недостатком является пористость окисной пленки, поэтому применяется только для защиты от атмосферной коррозии.

Фосфатные покрытия получают путем фосфатирования, т.е. путем создания на поверхности металлических изделий пленки нерастворимых фосфатов. Для создания фосфатных покрытий на поверхности железоуглеродистых сплавов используют раствор на основе фосфорнокислого марганца и фосфорнокислого железа, который называется мажеф. Температура этого раствора составляет 90-1000С, а продолжительность процесса колеблется от одного до двух часов. В результате действия этого раствора на поверхности образуется пленка на основе 2-х и 3-х замещенных фосфатов. Достоинством фосфатных покрытий является простота нанесения, а недостатком – значительная пористость. Эти покрытия используют для защиты изделий от воздействия атмосферы и воды, а также как грунтовку перед нанесением лакокрасочного покрытия.

Стеклоэмалевые покрытия представляют собой стекла, наплавленные на металл с образованием прочно сцепленного твердого слоя, устойчивого ко многим абразивным и агрессивным средам. Коррозионная активность и высокая прочность сцепления покрытия определяется главным образом химическим составом фритты – исходного материала для стеклоэмалирования.

Фритта представляет собой силикатные стекла сложного состава. Ее получают плавлением при 1100-1450 0С тугоплавких материалов, таких как двуокись кремния, двуокись титана, полевой шпат, каолин и т.д., с флюсами, к которым относятся бура, кремнефтористый натрий, нитраты или карбонаты лития, натрия или калия. Расплав быстро охлаждают путем слива в воду или пропусканием между водоохлаждаемыми стальными вальцами с образованием мелких пластинок или чешуек фритты. Метод сухого эмалирования заключается в напылении через сито порошкообразной фритты на предварительно нагретую деталь, которую затем помещают в печь при 900 0С и получают требуемое гладкое эмалевое покрытие с хорошим сцеплением. При мокром методе эмалирования шликер наносят на очищенную поверхность металла распылением или окунанием и после сушки помещают в печь при 750-850 0С.

Высокие свойства эмали обеспечиваются прочным сцеплением ее с металлической поверхностью. Сцепление формируется в результате проникновения расплавленной эмали в микронеровности металлической поверхности и в результате растворения металла в стекле, т.е. за счет химической связи. Наличие остаточных напряжений в покрытии определяется соотношением коэффициентов теплового расширения эмали и металла, а также температурой размягчения эмали. Поскольку эмаль, как и стекло, имеет большую прочность на сжатие, то ее термическое расширение должно быть несколько меньше, чем у металла.

По назначению эмали подразделяются на грунтовые и покровные.

Таблица 7.1

**Типичные составы эмалевых фритт, %**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Компо-ненты** | **Эмали для аппаратуры химических установок** | **Эмали для листового железа** | **Полупроз-рачная эмаль для чугуна** |
| **белая** | **кислото-устойчивая** |
| Na2O | 15,8 | 7,0 | 16,0 | 17,5 |
| K2O | - | 5,0 | - | 3,0 |
| Li2O | - | 1,0 | 1,0 | - |
| CaO | 1,8 | - | 3,0 | - |
| BaO | - | - | 6,0 | - |
| CaF2 | 3,4 | - | 2,0 | 2,0 |
| Na2SiF6 | - | 5,5 | 2,0 | - |
| Al2O3 | 2,5 | 2,5 | 1,0 | 4,5 |
| B2O3 | 0,9 | 15,0 | 7,0 | 7,5 |
| SiO2 | 60,0 | 46,0 | 53,0 | 43,5 |
| TiO2 | 15,6 | 18,0 | 8,0 | 13,5 |
| CoO | - | - | 0,4 | - |
| NiO | - | - | 0,6 | - |
| Sb2O5 | - | - | - | 8,5 |
| Итого: | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Грунтовые эмали служат для лучшего сцепления с металлической поверхностью и содержат в своем составе окислы никеля или кобальта (0,2-0,3%). Эмаль прочно держится на металле, если разница у коэффициентов теплового расширения металла и эмали не превышает 50%. Некоторые составы покровных эмалей представлены в таблице 7.1. Достоинствами эмалевых покрытий являются высокая твердость, износостойкость, абразивостойкость, химическая стойкость к действию кислот и щелочей. К недостаткам этих покрытий следует отнести: не выдерживают ударных нагрузок, не выдерживают резких перепадов температур.

Механическая обработка позволяет убрать с поверхности окислы или продукты коррозии. Она может состоять из пескоструйной обработки, крацевания, зачистки наждачным полотном или полирования. После механической проводят химическую обработку для удаления органической пленки (масла, жиры, полимерные пленки). Химическая обработка состоит из обезжиривания и травления. Обезжиривание проводят в щелочных растворах с высокими значениями рН, а травление осуществляется в растворах соляной или серной кислот.

При термической обработке поверхность изделия обрабатывают пламенем кислородно-ацетиленовой горелки или выдерживают в муфельной печи. Вследствие разницы в коэффициентах теплового расширения металла и ржавчины, последняя разрыхляется и отслаивается.

* 1. **Методика проведения работы**

Методика проведения работы включает в себя следующие стадии: подготовка металлической поверхности, нанесение стеклоэмали, обжиг и проверка качества эмалевого покрытия.Произвести очистку поверхности металлической пластины согласно полученного индивидуального задания. Приготовленный шликер размешивают и наносят на металлическую поверхность равномерным слоем путем небольшого встряхивания. Затем устанавливают пластину на специальную подставку и подсушивают в сушильном шкафу при температуре 80-90 0С в течение 2-х – 3- х минут. Из сушильного шкафа подставку с образцом переносят в муфельную печь, разогретую до необходимой температуры и выдерживают 3-4-минуты. После окончания обжига пластину с эмалевым покрытием охлаждают на воздухе до комнатной температуры и замеряют толщину покрытия магнитным толщиномером.

* 1. **Оформление результатов работы**

В отчете должно содержаться подробное описание подготовки металлической поверхности от загрязнений перед нанесением стеклоэмалевого покрытия, указана температура и время обжига покрытия.

Необходимо представить описание визуального осмотра поверхности покрытия на наличие дефектов ( кратеров, пробелов, трещин и др.) и указать толщину в мкм.

**Контрольные вопросы**

1. Какие покрытия относятся к неметаллическим на неорганической основе?
2. Каким образом удаляют с поверхности металла загрязнения?
3. Получение оксидных и фосфатных покрытий, их достоинства недостатки.
4. Стеклоэмалевые покрытия, достоинства и недостатки.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

**Шкала коррозионной стойкости**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Группа стойкости | Скорость коррозии металла, мм/год | Балл |
| Совершенно стойкие  | Менее 0,001 | 1 |
| Весьма стойкие | Свыше 0,001-0,005 | 2 |
| Свыше 0,005-0,01 | 3 |
| Стойкие | Свыше 0,01-0,05 | 4 |
| Свыше 0,05-0,1 | 5 |
| Пониженностойкие | Свыше 0,1-0,5 | 6 |
| Свыше 0,5-1,0 | 7 |
| Малостойкие | Свыше 1,0-5,0 | 8 |
| Свыше 5,0-10 | 9 |
| Нестойкие | Свыше 10 | 10 |

Приложение Б

**Стандартные электродные потенциалы, В (в воде и при 25 0С)**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Электрод | Потенциал | Электрод | Потенциал | Электрод | Потенциал |
| Mg/Mg2+ | - 2,37 | Cr/Cr3+ | - 0,740 | Cu/Cu2+ | + 0,0337 |
| Be/Be2+ | - 1,85 | Ге/Ге2+ | - 0,440 | Co/Co3+ | + 0,4180 |
| Al/Al3+ | - 1,66 | Mn/Mn3+ | - 0,283 | Cu/Cu+ | + 0,5210 |
| Ti/Ti2+ | - 1,63 | Cd/Cd2+ | - 0,402 | Pb/Pb4+ | + 0,7840 |
| Zr/Zr2+ | - 1,18 | Mo/Mo3+ | - 0,200 | Hg/Hg2+ | + 0,8540 |
| Mn/Mn2+ | - 1,18 | Sn/Sn2+ | - 0,136 | Pb/Pb2+ | + 0,9870 |
| Nb/Nb3+ | - 1,10 | Pb/Pb2+ | - 0,126 | Yr/Yr3+ | + 1,0000 |
| Cr/Cr2+ | - 0,913 | Fe/Fe3+ | - 0,036 | Pt/Pt2+ | + 1,1900 |
| V/V3+ | - 0,876 | ½ H2/H+ | 0,000 | Au/Au3+ | + 1,5000 |
| Zn2+/Zn° | - 0,762 | Sn/Sn4+ | +0,007 | Au/Au+ | + 1,6800 |

Приложение В

**Численные значения  для различных температур**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T, 0C |  | T, 0C |  | T, 0C |  | T, 0C |  |
| 0 | 0,0542 | 16 | 0,0574 | 24 | 0,0590 | 36 | 0,0614 |
| 5 | 0,0552 | 17 | 0,0576 | 25 | 0,0592 | 37 | 0,0616 |
| 10 | 0,0562 | 18 | 0,0578 | 26 | 0,0594 | 38 | 0,0618 |
| 11 | 0,0564 | 19 | 0,0580 | 27 | 0,0596 | 39 | 0,0620 |
| 12 | 0,0566 | 20 | 0,0582 | 28 | 0,0598 | 40 | 0,0622 |
| 13 | 0,0568 | 21 | 0,0584 | 29 | 0,0600 | 41 | 0,0624 |
| 14 | 0,0570 | 22 | 0,0586 | 30 | 0,0602 | 42 | 0,0626 |
| 15 | 0,0572 | 23 | 0,0588 | 35 | 0,0612 | 45 | 0,0632 |

Приложение Г

**Коэффициент активности ионов**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| №п/п | Ионы | Значения коэффициента активности при ионной силе |
|  |  | 0,0005 | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,025 | 0,05 | 0,1 |
| 1 | Cu2+, Ca2+, Zn2+, Pb2+ | 0,903 | 0,868 | 0,744 | 0,670 | 0,555 | 0,465 | 0,380 |
| 2 | Fe2+, Ni2+ | 0,905 | 0,870 | 0,749 | 0,675 | 0,570 | 0,485 | 0,405 |
| 3 | Fe3+, Al3+, C3+ | 0,802 | 0,738 | 0,540 | 0,445 | 0,325 | 0,245 | 0,180 |
| 4 | SO42- | 0,903 | 0,867 | 0,740 | 0,660 | 0,545 | 0,445 | 0,355 |
| 5 | Cl-, NO3- | 0,975 | 0,964 | 0,925 | 0,988 | 0,850 | 0,805 | 0,755 |

Ионная сила *μ =*  , где *С1 – Сn*– концентрация всех присутствующих в растворе ионов; *Z1 – Zn* – соответствующие значения зарядов этих ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нафиков Г.Ф. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учебное пособие. Часть 1 / Г.Ф. Нафиков, Э.Г. Гарайшина. – Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО КНИТУ, 2012. – 120 с.
2. Нафиков Г.Ф. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учебное пособие. Часть 2 / Г.Ф. Нафиков, Э.Г. Гарайшина. – Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО КНИТУ, 2012. – 120 с.
3. Коррозия химической аппаратуры: методические указания к лабораторным работам / сост. Г.Ф. Нафиков, В.А. Рахманова. – Казань: Казанский химико-технологический институт, 1986. – 32 с.
4. Гринева С.И. Влияние внешних и внутренних факторов на скорость коррозии: методические указания. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2004. – 12 с.

**Учебное издание**

**Гарайшина Эльмира Гаптелахатовна**

кандидат педагогических наук, доцент

**ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ**

**И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Корректор Белова И.М.

Худ. редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 04.08.16.

Подписано в печать 09.09.16.

Бумага писчая. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 3. Тираж 100 экз.

Заказ №3.

НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,

г. Нижнекамск, 423570, ул. 30 лет Победы, д. 5а.