

### Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Металлургия и литейное производство»

## О. В. Герасимова

## ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

### МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к контрольным работам для студентов специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалобработка (по направлениям)», направления 1-42 01 01 01-01 «Металлургическое производства и материалообработка (металлургия)», специализации 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия черных и цветных металлов» заочной формы обучения

УДК 620.197(075.8) ББК 34.66я73 Г37

Рекомендовано научно-методическим советом механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого (протокол № 5 от 22.05.2012 г.)

Рецензент: канд. техн. наук, доц. ГГТУ им. П. О. Сухого Г. В. Петришин

#### Герасимова, О. В.

ГЗ7 Защита металлов от коррозии: метод. указания к контрол. работам для студентов специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалобработка (по направлениям)», направления 1-42 01 01-01 «Металлургическое производства и материалообработка (металлургия)», специализации 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия черных и цветных металлов» заоч. формы обучения / О. В. Герасимова. – Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2013. – 33 с. – Систем. требования: РС не ниже Intel Celeron 300 МГц; 32 Мb RAM; свободное место на HDD 16 Мb; Windows 98 и выше; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: http://library.gstu.by/StartEK/. – Загл. с титул. экрана.

Рассматриваются теории химической и электрохимической коррозии, коррозия металлов в естественных условиях и специфических средах, методы защиты металлов от коррозии, даны задания для выполнения контрольных работ.

Для студентов специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалообработка (по направлениям)», направления специальности 1-42 01 01-01 «Металлургическое производство и материалообработка (металлургия)», специализации 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия черных и цветных металлов» заочной формы обучения.

УДК 620.197(075.8) ББК 34.66я73

© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2013

	стр
1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	4
1.1 Введение. Теория химической коррозии	4
1.2 Теория электрохимической коррозии	9
1.3 Коррозия металлов в естественных условиях и специфических	14
средах	
1.4 Методы защиты металлов от коррозии	16
2 ЗАДАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ	19
2.1. Методические указания по выполнению контрольной работы	19
2.2. Указания по выбору заданий при выполнении контрольной работы	19
Задания для выполнения контрольной работы	22
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	30
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Стандартные электродные потенциалы металлов	31
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Атомная масса и плотности элементов	33

## 1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ. 1.1 ВВЕДЕНИЕ. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

В ходе изучения этой темы следует ознакомиться с проблемой коррозии металла и существующими способами ее предотвращения. Важно обратить внимание на экономический ущерб (прямые и косвенные убытки), наносимый коррозией. Следует изучить классификацию коррозионных процессов по разным признакам.

Большой вред приносит коррозия в машиностроении, так как из-за коррозионного разрушения одной детали может выйти из строя целый агрегат. Борьба с коррозионными процессами является актуальной задачей современной техники.

Самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате взаимодействия с окружающей средой, происходящий с выделением энергии и рассеиванием вещества (рост энтропии), называется коррозией. Коррозионные процессы в соответствии со вторым началом термодинамики протекают необратимо.

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

<u>Химическая коррозия металлов</u> — это самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте.

Химическая коррозия возникает в результате химического воздействия коррозионной среды (без образования электрического тока) и протекает обычно в неэлектропроводной среде, например, в безводных средах и газах, особенно при повышенных температурах.

При химической коррозии окисление металла происходит в один акт с образованием оксидных соединений по следующей схеме:

$$2Me_{\scriptscriptstyle T} + O_{2\,\scriptscriptstyle \Gamma} \rightarrow 2MeO_{\scriptscriptstyle T}$$
.

Частным случаем химической коррозии является газовая, которая протекает в газах при высокой температуре.

Первопричина химической коррозии — термодинамическая неустойчивость металлов. При решении вопроса о термодинамической возможности газовой коррозии необходимо рассчитать изменение свободной энергии во время реакции или сравнить внешнее давление окислителя и упругость диссоциации продуктов коррозии металлов.

Принципиальная возможность протекания реакции окисления металла определяется изобарно-изотермическим потенциалом  $\Delta G_{\scriptscriptstyle T}$ . (энергией Гиббса).

Если  $\Delta G_{\rm T} \!\!< 0$ , то коррозия возможна;  $\Delta G_{\rm T} \!\!> 0$  – коррозия невозможна;  $\Delta G_{\rm T} \!\!= 0$  – реакция находится в равновесии.

Чтобы определить  $\Delta G_{\text{т}}$ , нужно произвести расчёт по формуле:

$$\Delta G_{\rm T} = RT (lg P_{\rm MeO} - lg P_{\rm O2}),$$

где  $P_{\text{MeO}}$  — равновесное парциальное давление кислорода или упругость диссоциации оксида;

 $P_{\rm O2}$  – фактическое давление кислорода.

Реакция окисления будет протекать в том случае, когда парциальное давление окислителя будет больше упругости диссоциации оксида этого металла, т.е.  $P_{\rm O2} > P_{\rm MeO}$ . Реакция высокотемпературного окисления металла будет находиться в равновесии, если парциальное давление кислорода ( $P_{\rm O2}$ ) и упругость диссоциации оксида ( $P_{\rm MeO}$ ) станут равными.

Необходимо запомнить, что основными показателями коррозии металлов являются массовый показатель скорости коррозии  $K_m^{\ \pm}$ , глубинный показатель  $K_n$  и объемный  $K_v$ 

Массовый показатель  $(K_m^{\pm})$  характеризует изменение массы  $(\Delta m)$  образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени  $\tau$  (например,  $\Gamma/M^2$ ·час,  $\kappa\Gamma/M^2$ ·с):

$$Km^{\pm} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

Этот показатель может быть отрицательным, если масса металла за время испытания  $\tau$  после удаления продуктов коррозии уменьшилась (- $\Delta m$ ). Он может быть и положительным, если масса образца за время испытаний увеличилась (+ $\Delta m$ ) за счет образования оксидных пленок.

Если известен состав продуктов коррозии металла, то можно сделать пересчет положительного показателя изменения массы в отрицательный по формуле:

$$K_m^- = K_m^+ \cdot \frac{n_{OK} \cdot A_{Me}}{n_{Me} \cdot A_{OK}}$$

где  $A_{me}$  — атомная масса металла;

 $A_{o\kappa}$  — атомная масса окислителя;

 $n_{me}$  — валентность металла;

 $n_{o\kappa}$  — валентность окислителя;

 $K_m$  и  $K_m^+$  — соответственно отрицательный и положительный массовый показатель коррозии.

Глубинный показатель  $K_n$  (мм/год) связан с массовым отрицательным  $(K_m$ ) следующей зависимостью:

$$K_{n} = K_{m}^{-} \cdot \frac{8,76}{\rho}$$

где  $K_m^-$  – отрицательный массовый показатель, г/м<sup>2</sup>·час;

 $\rho$  – плотность корродирующего металла, г/см<sup>3</sup>;

8,76 – переводной коэффициент.

Объемный показатель коррозии определяется по формуле:

$$K_{v} = \frac{V_{0}}{S \cdot \tau},$$

где  $V_o$  – приведенный к нормальным условиям объем поглощенного газа, м<sup>3</sup> и определяется по формуле:

$$V_0 = \frac{V_{\tau}}{T}$$

где T – температура окисления, K.

Во время высокотемпературного окисления из внешней среды поглощается кислород. Поэтому по изменению объема поглощенного кислорода можно рассчитать массу  $\Delta m$  прокорродировавшего при этом металла, используя обычные стехиометрические расчеты.

<u>Пример</u>. При высокотемпературной коррозии цинка на воздухе в течение 5 часов поглотилось 200 см<sup>3</sup> кислорода при 400 °C и нормальном давлении. Площадь изделия составляла 100 см<sup>2</sup>. Определить показатели скорости коррозии:  $K_m^-$ ,  $K_m^+$ ,  $K_n$ ,  $K_v$ .

Поскольку объем кислорода  $V_{\tau}$  в ходе опыта дан при температуре  $400^{\circ}$ С, то его необходимо привести к нормальным условиям. Для этого целесообразно использовать следующую формулу:

$$V_0 = \frac{V_{\tau}}{T}$$
  $V_0 = \frac{200 \cdot 10^{-6} \cdot 273}{673} = 0.81 \cdot 10^{-4}$   $M^3$ .

Объемный показатель коррозии определяем по формуле:

$$K_v = \frac{V_0}{S \cdot \tau}$$
  $K_v = \frac{0.81 \cdot 10^{-4}}{0.01 \cdot 5} = 0.162 \cdot 10^{-2}$   $M^3/M^2 \cdot H$ 

Высокотемпературное окисление цинка происходит по реакции:

$$2Zn + O_2 = 2ZnO.$$

В соответствии с реакцией при высокотемпературном окислении двух грамм-атомов цинка расходуется один грамм-моль кислорода или 22,4 л. При поглощении 200 см<sup>3</sup> кислорода вступает в реакцию следующее количество цинка:

$$\Delta m = \frac{2 \cdot 65,38 \cdot 0,81 \cdot 10^{-4}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 4,7 \cdot 10^{-1} = 0,47$$

Определяем массовый отрицательный показатель скорости коррозии.

$$Km^{-} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} = \frac{0.47}{0.01 \cdot 5} = 9.4$$
  $\Gamma/M^{2}$ ·yac.

Определяем глубинный показатель скорости коррозии

$$K_n = K_m^- \cdot \frac{8,76}{\rho} = 9,4 \cdot \frac{8,76}{7,13} = 11,55$$
<sub>MM/ГОД</sub>

Если по варианту задания дано положительное изменение массы металла (образовавшийся оксид формирует пленку на поверхности металла), то указанное число может быть использовано для расчета соответствующего положительного показателя. Для определения массового прореагировавшего металла (убыли массы) и объема поглощенного при необходимо кислорода использовать стехиометрические окислении соотношения реакции окисления. Полученные данные используют для расчета массового отрицательного и объемного показателей коррозии.

При окислении на поверхности металла образуются плёнки, которые снижают его химическую активность. Оксидные плёнки могут быть сплошные либо несплошные. Сплошность образуемой на металле оксидной пленки оценивают по неравенству:

$$1 \angle \frac{V_{o\kappa}}{V_{Me}} \angle 2,5$$

где  $V_{o\kappa}$ -молекулярный объём оксида;

 $V_{\rm Me}$  – атомный объём металла.

Соотношение условия сплошности можно рассчитать по формуле:

$$\frac{V_{o\kappa}}{V_{me}} = \frac{M_{o\kappa} \cdot \rho_{me}}{m \cdot \rho_{o\kappa} \cdot A_{me}}$$

где  $M_{o\kappa}$  – молекулярная масса оксида,

 $\rho_{\text{ме}}$  – плотность металла,

 $\rho_{\text{ок}}$  – плотность оксида,

 $A_{Me}$  — атомная масса металла,

т – количество атомов металла в оксиде.

Если полученное расчетное значение  $\frac{V_{o\kappa}}{V_{_{Me}}} < 1$  или  $\frac{V_{_{o\kappa}}}{V_{_{Me}}} > 2,5$ , то

образованная оксидная пленка не является сплошной.

Необходимо обратить внимание на внутренние и внешние факторы газовой коррозии, защитные атмосферы, применяющиеся при нагреве изделий.

При изучении теорий жаростойкого легирования необходимо усвоить и уметь применять критерии, которыми руководствуются при выборе легирующего металла для защиты железа от высокотемпературной коррозии.

Согласно этим теориям к легирующим элементам можно предъявить следующие обобщенные требования:

- 1) ионы легирующего компонента входят в решётку оксида основного металла, уменьшая его дефектность. Это можно достичь путем применения металлов, радиус ионов которых меньше радиуса иона железа:  $r_{\mu}^* < r_{\mu}$ ;
- 2) легирующий компонент образует на поверхности свой защитный оксид, препятствующий окислению основного металла. Это достигается путем введения металлов, сродство к кислороду у которых выше, чем у железа, при этом оксид легирующего металла образуется быстрее. Это означает, что  $(\Delta G_{\scriptscriptstyle T})_{\rm Me^*m\ Omn/2} < (\Delta G_{\scriptscriptstyle T})_{\rm Me\ m\ Omn/2}$ ,
- где  $(\Delta G_{\scriptscriptstyle T})_{\,\,\mathrm{Me^*m\,\,Omn/2}}$  сродство к кислороду легирующего элемента;
  - $(\Delta G_{\scriptscriptstyle T})_{\,{
    m Me\ m\ Omn/2}}$  сродство к кислороду железа;
- 3) оксид легирующего элемента должен обладать защитными свойствами, т.е. удовлетворять условию сплошности;
- 4) легирующий элемент должен образовывать оксид с высоким электрическим сопротивлением;
- 5) легирующий компонент с основным металлом образует двойные оксиды типа шпинели, обладающие повышенными защитными свойствами;
- 6) оксид легирующего компонента должен растворяться в основном металле;
- 7) легирующий элемент должен образовывать оксид с высокой температурой плавления и возгонки.

### Контрольные вопросы

- 1. Что означает термин «Коррозия металлов»?
- 2. Каковы особенности протекания процесса коррозии?
- 3. Как различаются виды коррозии по механизму процесса?
- 4. Как классифицируются коррозионные процессы по виду поражения и условиям протекания коррозионных процессов?
  - 5. Что называют химической коррозией?
- 6. Каково термодинамическое условие протекания химической коррозии?
- 7. Какие требования предъявляют к защитным пленкам, образующимся при газовой коррозии?
  - 8. Каков механизм роста пленок? Законы роста пленок.

- 9. Как влияет температура на скорость газовой коррозии?
- 10. Как зависит скорость газовой коррозии стали от ее состава, внутренних напряжений и деформации?
- 11. Каковы основные положения теорий жаростойкого легирования сталей?
- 12. Какие защитные атмосферы применяют при термообработке стали?
- 13. Как можно уменьшить окалинообразование на стали при термической обработке?

### 1.2 ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

При изучении этого материала необходимо обратить внимание на то, что при электрохимической коррозии металлов обязательно протекают одновременно два процесса - анодный (растворение металла) и катодный (восстановление какого-нибудь окислителя - деполяризатора). Места их протекания — анодные и катодные участки поверхности металла, появление которых вызвано электрохимической неоднородностью поверхности. Необходимо разобраться в сущности этих процессов, в причинах появления местных (локальных) гальванических элементов и уметь приводить уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках в разных электропроводных средах — кислых, нейтральных, щелочных.

Следует рассмотреть основные внутренние и внешние факторы, влияющие на скорость электрохимической коррозии. Изучить влияние состава двухкомпонентных систем на скорость коррозии (правило порогов устойчивости Таммана). Обратить внимание на связь между положением металла в периодической системе и его склонностью к растворению в электропроводных средах. Отметить, какие металлы склонны к пассивации.

<u>Электрохимическая коррозия</u> — самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их электрохимического взаимодействия с окружающей электропроводящей средой.

Главная особенность электрохимической коррозии состоит в том, что реакции ионизации атомов металла и восстановления окислителя, содержащегося в коррозионной среде, разделены в пространстве, а их скорости определяются величинами электродных потенциалов.

Кроме того, при электрохимической коррозии в корродирующем металле протекает электрический ток. Схема процесса коррозии по электрохимическому механизму представлена на рисунке 1.1.

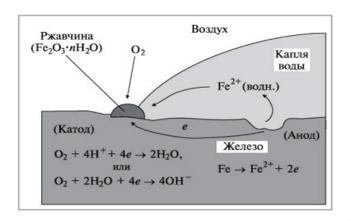


Рисунок 1.1 - Схема электрохимической коррозии железа без контакта с другими металлами

Этот механизм коррозии наиболее распространен. Он реализуется при взаимодействии металлических материалов с электролитами: водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и щелочей.

Первое и основное отличие электрохимического механизма коррозии от чисто химического состоит в том, что общая реакция химического взаимодействия реагента с металлом при электрохимической коррозии разделяется на два в значительной мере самостоятельно протекающих процесса:

- **анодный процесс** (окисление)- переход металла в раствор в виде гидратированных ионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле:  $Me \rightarrow Me^{+Z} + ze$ ;
- **катодный** (восстановление) ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов какими-либо деполяризаторами (атомами, молекулами или ионами раствора, которые могут восстанавливаться на катоде):  $\mathbf{D} + \mathbf{ze} \to [\mathbf{D} \ \mathbf{ze}]$ , где  $\mathbf{D}$  деполяризатор (окислитель).

Основными деполяризаторами в природе чаще всего являются: ионы  $H^+$  в кислых средах, и молекулы кислорода — в нейтральных и щелочных средах.

Тип катодной реакции определяется показателем кислотности среды.

В кислых средах протекает реакция водородной деполяризации:

 $\mathbf{H}^+ + \mathbf{e} \rightarrow \frac{1}{2} \, \mathbf{H}_2$ , потенциал которой определяется уравнением:

 $\Phi_{H^+/H2} = -0.059 \text{ pH}$ .

В нейтральных и щелочных средах протекает реакция кислородной деполяризации:

 $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ , потенциал которой определяется уравнением:

$$\Phi_{\text{O2/OH}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$
.

Термодинамическую возможность протекания электрохимической коррозии можно определить по изменению энергии Гиббса

$$\Delta G_{T} = -z \cdot F \cdot E$$
,

где F – число Фарадея;

Е – ЭДС гальванического элемента;

**z** – число электронов, участвующих в реакции.

Чтобы решить вопрос о вероятности протекания реакции, нужно определить знак ЭДС для заданных условий:

$$\mathbf{E} = \mathbf{\phi}_{\kappa} - \mathbf{\phi}_{a},$$

где  $\phi_a$  — электродный потенциал металла в данной среде;

 $\phi_{\kappa}$  – потенциал либо водородного, либо кислородного электрода в коррозионной среде.

Рассмотрим пример расчета термодинамической вероятности протекания электрохимической коррозии железа и меди в кислой среде с pH=1.

Стандартный электродный потенциала железа составляет  $\phi_{Fe^{2+/Fe}} = -0,44$  В (справочная величина). В кислой среде протекает катодная реакция водородной деполяризации, потенциал которой в этих условиях составляет:

$$\phi_{H^+/H2}$$
= -0,059 pH = -0,059· 1= -0,059 B .

Тогда ЭДС будет равна  $E = \phi_{\kappa} - \phi_{a} = -0.059 - (-0.44) = +0.381 \text{ B}$ .

Так как E>0 , то  $\Delta$  G<0, а значит железо корродирует в кислой среде по следующим реакциям:

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

катодная реакция  $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ .

Стандартный электродный потенциала меди составляет  $\phi_{\text{Cu2+/Cu}} = +0,34 \, \text{B}$  (справочная величина). В кислой среде протекает катодная реакция водородной деполяризации, потенциал которой составит:

$$\Phi_{H+/H2} = -0.059 B$$
,

а ЭДС будет равна 
$$E = \phi_{\kappa} - \phi_{a}$$
= -0,059 – (+0,34) = – 0,399 В.

Так как E < 0, то  $\Delta G > 0$ , а значит медь не корродирует в кислой среде. Если металлы контактируют в электропроводной среде, то между ними возникает гальванический элемент, в котором анодом будет металл, имеющий более электроотрицательный электродный потенциал. Катодом в

паре является тот металл, электродный потенциал которого более электроположительный.

Рассмотрим коррозию железа и олова, находящихся в контакте в нейтральной среде. Анодом в паре является железо ( $\phi_{Fe^{2+/Fe}} = -0,44$  В), а катодом – олово ( $\phi_{Sn^{2+/Sn}} = -0,136$  В). Поэтому на аноде протекает анодное окисление железа по реакции: А:  $\mathbf{Fe}^{0} \to \mathbf{Fe}^{2+} + \mathbf{2e}$ , а на катоде (олове) в нейтральной среде будет протекать катодная реакция кислородной деполяризации:

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

При этом материал катода (олово) в реакции не участвует (см. рис.1.2).

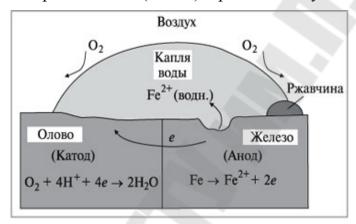


Рисунок 1.2 - Схема электрохимической коррозии при контакте железа и олова

Поверхность металла представляет собой многоэлектродный (состоящий из двух и более отличающихся друг от друга электродов) **гальванический элемент** (рис. 1.3).

Таким образом, на поверхности формируются участки двух видов: анодные и катодные, образующие местные гальванические элементы.



Рисунок 1.3 - Схема многоэлектродного гальванического элемента на поверхности корродирующего металла

Причины появления местных гальванических элементов представлены

## в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Причины возникновения гетерогенности поверхности металла

Общая причина	Конкретная причина
	однородность металла
Неоднородность	а) макро- и микровключения (неметаллические
металлической фазы	включения являются катодными участками);
_	б) неоднородность сплава.
Неоднородность	а) наличие границ блоков и зерен кристаллитов;
поверхности металла	б) выход дислокаций на поверхность металла;
	в) анизотропность металлического кристалла.
Атомарная неоднородность	а) наличие разнородных атомов в твердом
поверхности металла	растворе.
Неоднородность защитных	а) макро- и микропоры в окисной пленке (дно
пленок на поверхности	пор является анодами);
металла	б) неравномерное распределение по
	поверхности металла вторичных продуктов.
Неоднородность	а) неравномерная деформация;
внутренних напряжений в	б) неравномерность приложенных внешних
металле	напряжений (более напряженные являются
	анодными участками).
Неоді	нородность электролита
Неоднородность жидкой	а) различие в концентрации собственных ионов
фазы	данного металла в электролите;
	б) различие в концентрации нейтральных солей
	в растворе;
	в) различия рН;
	г) различие в концентрации кислорода (более
	аэрируемые являются катодными).
	одность физических условий
Неоднородность	а) различие температур (более нагретые участки
физических условий	являются анодными);
	б) неравномерное распределение лучистой
	энергии;
	в) неравномерное наложение внешнего
	электрического поля.

Например, на поверхности металла присутствует пленка лакокрасочного покрытия, не полностью покрывающая металлическое изделие, находящееся в растворе серной кислоты (рисунок 1.4).

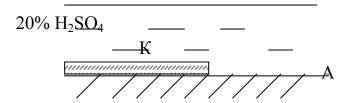


Рисунок 1.4 - Схема расположения анодных и катодных участков на поверхности корродирующего металла

На поверхности металла, покрытой лакокрасочной пленкой, будет протекать катодный процесс. Так как среда кислая, то катодной реакцией будет водородная деполяризация:  $K: H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ .

На металле без покрытия будет протекать анодная реакция, так как эта часть металлического образца более активна по отношению к поверхности, покрытой лакокрасочной пленкой. Если в качестве металла выбрано железо, то будет протекать следующая реакция анодного окисления:

A: 
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
.

### Контрольные вопросы:

- 1. Каково термодинамическое условие протекания электрохимической коррозии?
- 2. Сущность электрохимической коррозии и ее отличие от химической коррозии.
- 3. Понятие "местный гальванический элемент" и его отличие от обычного гальванического элемента. Причины его появления.
  - 4. Схема работы коррозионного гальванического элемента.
  - 5. Катодные процессы, их уравнения и условия протекания.
- 6. Как влияют примеси в стали (углерод, сера, фосфор) на скорость электрохимической коррозии?
  - 7. Как влияет рН на скорость электрохимической коррозии?
- 8. Что такое пассивное состояние стали? При каких условиях металл способен пассивироваться?

## 1.3 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ И СПЕЦИФИЧЕСКИХ СРЕДАХ

При изучении материала этого раздела следует учесть, что все перечисленные случаи коррозии металла в условиях его эксплуатации

характерны для сред, в которых чаще всего кислород выступает в роли окислителя. В этом случае уравнение катодного процесса:

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

Вторая стадия коррозии соответствует реакции образования гидратированного оксида железа (ржавчины) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O:

$$2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe} (\text{OH})_2;$$
  
 $4\text{Fe} (\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe} (\text{OH})_3;$   
 $2\text{Fe} (\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$ 

Поэтому ржавчина на железе, полученная в разных условиях, имеет приблизительно одинаковые основные составляющие.

К высокоагрессивным атмосферным средам следует отнести условия работы металла в основных агрегатах металлургических предприятий: доменная печь, агломерационные машины и др., ввиду высокой температуры и высокого содержания отходящих газов  $SO_2$ ,  $H_2S$  и др. Сюда же относят и условия травильных отделений, в которых агрессивной средой являются кислоты, расплавленные соли и щелочи.

К малоагрессивным производствам следует отнести метизное, тепловую прокатку и др., где по технологии не применяются высокие температуры и сильноагрессивные среды.

При изучении питтинговой и межкристаллитной коррозии следует учесть, что это местная коррозия, однако возможен переход к коррозионному растрескиванию, что приведет к разрушению всей конструкции при относительно небольшой потере собственно металла.

### Контрольные вопросы:

- 1. Механизм атмосферной коррозии.
- 2. Как зависит атмосферная коррозия от влажности воздуха?
- 3. Что общего в схемах атмосферной, грунтовой и морской коррозии?
- 4. Как влияют микроорганизмы на скорость грунтовой и морской коррозии?
- 5. Влияние вредных выбросов и стоков металлургического предприятия на коррозию металлов.
- 6. Какая крыша цеха, находящегося на территории металлургического завода, быстрее прокорродирует чистая или покрытая слоем пыли? Почему?
  - 7. Для каких металлов характерно питтингообразование?
- 8. Какой интервал температур опасен для хромистых сталей- с точки зрения склонности их к межкристаллитной коррозии?
  - 9. Какие меры можно предпринять, чтобы уменьшить склонность

хромоникелевых сталей к межкристаллитной коррозии?

10. Что такое коррозия блуждающими токами?

### 1.4 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах:

- повышение химического сопротивления конструкционных материалов;
  - изоляция поверхности металла от агрессивной среды;
  - понижение агрессивности производственной среды;
- снижение коррозии наложением внешнего тока (электрохимическая защита).

Эти методы можно разделить на две группы. Первые два метода обычно реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия (выбор конструкционных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него защитных покрытий). Последние два метода, напротив, могут быть осуществлены только в ходе эксплуатации металлоизделия (пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение в технологическую среду специальных добавок-ингибиторов) связаны с какой-либо предварительной обработкой до начала использования.

При применении первых двух методов не могут быть изменены состав сталей и природа защитных покрытий данного металлоизделия при непрерывной его работе в условиях меняющейся агрессивности среды. Вторая группа методов позволяет при необходимости создавать новые режимы защиты, обеспечивающие наименьшую коррозию изделия при изменении условий их эксплуатации. Например, на разных участках трубопровода в зависимости от агрессивности почвы можно поддерживать различные плотности катодного тока или для разных сортов нефти, прокачиваемой через трубы данного состава, использовать разные ингибиторы.

Однако в каждом случае приходится решать, каким из средств или в каком их сочетании можно получить наибольший экономический эффект.

Широко применяются следующие основные решения защиты металлических конструкций от коррозии:

### Защитные покрытия.

Металлические покрытия.

По принципу защитного действия различают анодные и катодные

покрытия. Анодные покрытия имеют в водном растворе электролитов более отрицательный электрохимический потенциал, чем защищенный металл, а катодные - более положительный. Вследствие смещения потенциала анодные покрытия уменьшают или полностью устраняют коррозию основного металла в порах покрытия, т.е. оказывают электрохимическую защиту. Катодные покрытия могут усиливать коррозию основного металла в порах, однако ими пользуются, т.к. они повышают физико-механические свойства металла, например, износостойкость, твердость. Но при этом требуются значительно большие толщины покрытий, а в ряде случаев дополнительная защита.

Металлические покрытия разделяются также по способу их получения (электролитическое осаждение, химическое осаждение, горячее и холодное нанесение, термодиффузионная обработка, металлизация напылением, плакирование).

Неметаллические покрытия.

Данные покрытия получают нанесением на поверхность различных неметаллических материалов: лакокрасочных, каучуковых, пластмассовых, керамических и др.

Наиболее широко используются лакокрасочные покрытия, которые назначению (атмосферостойкие, ОНЖОМ разделить ПО ограниченно атмосферостойкие, водостойкие, специальные, маслобензостойкие, химически стойкие, термостойкие, электроизоляционные, консервационные) пленкообразователя (битумные, И ПО составу эпоксидные, кремнийорганические, полиуретановые, пентафталевые и др.)

Покрытия, получаемые химической и электрохимической обработкой поверхности, представляют собой пленки нерастворимых продуктов, образовавшихся в результате химического взаимодействия металла с внешней средой. Поскольку многие из них пористые, они применяются преимущественно в качестве подслоя под смазки и лакокрасочные покрытия, увеличивая защитную способность покрытия на металле и обеспечивая надежное сцепление. Методы нанесения - оксидирование, фосфатирование, пассивирование, анодирование.

## Обработка коррозионной среды с целью снижения коррозионной активности.

Примерами такой обработки могут служить: нейтрализация или обескислороживание коррозионных сред, а также применение различного рода ингибиторов коррозии, которые в небольших количествах вводятся в агрессивную среду и создают на поверхности металла адсорбционную

пленку, тормозящую электродные процессы и изменяющую электрохимические параметры металлов.

### Электрохимическая защита металлов.

Путем катодной или анодной поляризации от постороннего источника тока или присоединением к защищаемой конструкции протекторов, потенциал металла смещается до значений, при которых сильно замедляется или полностью прекращается коррозия.

# Разработка и производство новых металлических конструкционных материалов.

Разработка новых материалов повышенной коррозионной устойчивости путем устранения из металла или сплава примесей, ускоряющих коррозионный процесс (устранение железа из магниевых или алюминиевых сплавов и т.д.), или введения в сплав новых компонентов, сильно повышающих коррозионную устойчивость (например, хрома в железо, марганца в магниевые сплавы, никеля в железные сплавы, меди в никелевые сплавы и т.д.).

# Переход в ряде конструкций от металлических к химически стойким материалам.

Применение в приборах и конструкциях пластических высокополимерных материалов, стекла, керамики и других материалов.

### Оптимизация эксплуатации металлических конструкций.

Рациональное конструирование и эксплуатация металлических сооружений и деталей (исключение неблагоприятных металлических контактов или их изоляция, устранение щелей и зазоров в конструкции, устранение зон застоя влаги, ударного действия струй и резких изменений скоростей потока в конструкции).

### Контрольные вопросы

- 1. Как можно защитить металлические изделия при их хранении и транспортировке?
- 2. Почему необходимо защищать от коррозии изделия из низкоуглеродистой стали?
- 3. Какой способ защиты оптимален при защите стали от атмосферной коррозии, грунтовой или морской?
- 4. Достоинства и недостатки легирования металлов как метода защиты металла от коррозии.
- 5. Перечислите достоинства и недостатки способов нанесения металлических покрытий.

- 6. Приведите характеристику неметаллических покрытий.
- 7. Как можно защитить подземную конструкцию от коррозии блуждающими токами?
- 8. Опишите метод защиты металлов изменением среды. В каких случаях это возможно?
- 9. Что такое протекторная защита? Когда целесообразно ее применять?
  - 10. Каковы достоинства катодной защиты?

# **2** ЗАДАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

## 2.1 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Контрольная работа выполняется студентом после изучения и усвоения теоретического курса. Каждый студент получает индивидуальное задание, вариант которого определяется последними цифрами номера зачетной книжки студента. Работа выполняется в отдельной тетради или на отдельных листах формата А4. На каждой странице должны быть поля для замечаний рецензента, в конце — место для внесения исправлений (если они понадобятся) и повторного решения неправильно решенных задач.

Ответы на вопросы и решение задач должны сопровождаться краткими пояснениями с указанием использованной литературы.

В случае возвращения работы на доработку студент обязан разобрать и исправить замечания рецензента в этой же тетради, сохранив при этом все ошибочные записи, сделанные ранее.

## 2.2 УКАЗАНИЯ ПО ВЫБОРУ ЗАДАНИЙ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Контрольная работа состоит из пяти заданий. Вариант контрольной работы выбирают по табл. 2.1. Номер варианта соответствует двум последним цифрам номера зачетной книжки студента. Для каждого варианта указаны номера соответствующих заданий для выполнения. Первая цифра в номере задания — порядковый номер задания, вторая — порядковый номер варианта из таблицы к данному вопросу (заданию). Например, студент, шифр которого заканчивается цифрами 01, выполняет контрольную работу с

номерами заданий: 1.1, 2.1, 3.1, 4.1+4.2, 5.1. При этом решает первый вариант из первого задания, (табл. 2.2), первый вариант из второго (табл. 2.3), первый вариант из третьего (табл. 2.4), первый и второй варианты из четвертого задания (табл. 2.5) и первый из пятого (табл. 2.6).

Таблица 2.1-Варианты контрольной работы

Вариант			Номер зада	ния	
_	1	2	3	4	5
01	1.1	2.1	3.1	4.1+4.2	5.1
02	1.2	2.2	3.2	4.1+4.3	5.2
03	1.3	2.3	3.3	4.1+4.4	5.3
04	1.4	2.4	3.4	4.1+4.5	5.4
05	1.5	2.5	3.5	4.2+4.3	5.5
06	1.6	2.6	3.6	4.2+4.4	5.6
07	1.7	2.7	3.7	4.2+4.5	5.7
08	1.8	2.8	3.8	4.2+4.6	5.8
09	1.9	2.9	3.9	4.2+4.7	5.9
10	1.10	2.10	3.10	4.3+4.4	5.10
11	1.11	2.11	3.11	4.3+4.5	5.11
12	1.12	2.12	3.12	4.3+4.6	5.12
13	1.13	2.13	3.13	4.3+4.7	5.13
14	1.14	2.14	3.14	4.3+4.8	5.14
15	1.15	2.15	3.15	4.4+4.5	5.15
16	1.16	2.16	3.16	4.4+4.6	5.16
17	1.17	2.17	3.17	4.4+4.7	5.17
18	1.18	2.18	3.18	4.4+4.8	5.18
19	1.19	2.19	3.19	4.4+4.9	5.19
20	1.20	2.20	3.20	4.5+4.6	5.20
21	1.21	2.21	3.21	4.5+4.7	5.21
22	1.22	2.22	3.22	4.5+4.8	5.22
23	1.23	2.23	3.23	4.5+4.9	5.23
24	1.24	2.24	3.24	4.5+4.10	5.24
25	1.25	2.25	3.25	4.6+4.7	5.25
26	1.26	2.26	3.26	4.6+4.8	5.26
27	1.27	2.27	3.27	4.6+4.9	5.27
28	1.28	2.28	3.28	4.6+4.10	5.28
29	1.29	2.29	3.29	4.6+4.11	5.29
30	1.30	2.30	3.30	4.7+4.8	5.30
31	1.31	2.31	3.31	4.7+4.9	5.31
32	1.32	2.32	3.32	4.7+4.10	5.32
33	1.33	2.33	3.33	4.7+4.11	5.33
34	1.34	2.34	3.34	4.7+4.12	5.34
35	1.35	2.35	3.35	4.8+4.9	5.35

Вариант			Номер зада	ния	
	1	2	3	4	5
36	1.36	2.36	3.36	4.8+4.10	5.36
37	1.37	2.37	3.37	4.8+4.11	5.37
38	1.38	2.38	3.38	4.8+4.12	5.38
39	1.39	2.39	3.39	4.8+4.13	5.39
40	1.40	2.40	3.40	4.9 + 4.10	5.40
41	1.41	2.41	3.41	4.9 + 4.11	5.41
42	1.42	2.42	3.42	4.9 + 4.12	5.42
43	1.43	2.43	3.43	4.9 + 4.13	5.43
44	1.44	2.44	3.44	4.9 + 4.14	5.44
45	1.45	2.45	3.45	4.10 + 4.11	5.45
46	1.46	2.46	3.46	4.10 + 4.12	5.46
47	1.47	2.47	3.47	4.10 + 4.13	5.47
48	1.48	2.48	3.48	4.10 + 4.14	5.48
49	1.49	2.49	3.49	4.10 + 4.15	5.49
50	1.50	2.50	3.50	4.11 + 4.12	5.50
51	1.1	2.1	3.1	4.11 + 4.13	5.1
52	1.2	2.2	3.2	4.11 + 4.14	5.2
53	1.3	2.3	3.3	4.11 + 4.15	5.3
54	1.4	2.4	3.4	4.11 + 4.16	5.4
55	1.5	2.5	3.5	4.12 + 4.13	5.5
56	1.6	2.6	3.6	4.12 + 4.14	5.6
57	1.7	2.7	3.7	4.12 + 4.15	5.7
58	1.8	2.8	3.8	4.12 + 4.16	5.8
59	1.9	2.9	3.9	4.12 + 4.17	5.9
60	1.10	2.10	3.10	4.13 + 4.14	5.10
61	1.11	2.11	3.11	4.13 + 4.15	5.11
62	1.12	2.12	3.12	4.13 + 4.16	5.12
63	1.13	2.13	3.13	4.13 + 4.17	5.13
64	1.14	2.14	3.14	4.13 + 4.18	5.14
65	1.15	2.15	3.15	4.14+ 4.15	5.15
66	1.16	2.16	3.16	4.14+ 4.16	5.16
67	1.17	2.17	3.17	4.14+ 4.17	5.17
68	1.18	2.18	3.18	4.14+ 4.18	5.18
69	1.19	2.19	3.19	4.14+ 4.19	5.19
70	1.20	2.20	3.20	4.15+ 4.16	5.20
71	1.21	2.21	3.21	4.15+ 4.17	5.21
72	1.22	2.22	3.22	4.15+ 4.18	5.22
73	1.23	2.23	3.23	4.15+ 4.19	5.23
74	1.24	2.24	3.24	4.15+ 4.20	5.24
75	1.25	2.25	3.25	4.16+ 4.17	5.25
76	1.26	2.26	3.26	4.16+ 4.18	5.26
77	1.27	2.27	3.27	4.16+ 4.19	5.27

Вариант			Номер зада	РИН	
	1	2	3	4	5
78	1.28	2.28	3.28	4.16+ 4.20	5.28
79	1.29	2.29	3.29	4.16+ 4.21	5.29
80	1.30	2.30	3.30	4.16+ 4.22	5.30
81	1.31	2.31	3.31	4.17+ 4.18	5.31
82	1.32	2.32	3.32	4.17+ 4.19	5.32
83	1.33	2.33	3.33	4.17+ 4.20	5.33
84	1.34	2.34	3.34	4.17+ 4.21	5.34
85	1.35	2.35	3.35	4.17+ 4.22	5.35
86	1.36	2.36	3.36	4.18+ 4.19	5.36
87	1.37	2.37	3.37	4.18+4.20	5.37
88	1.38	2.38	3.38	4.18+ 4.21	5.38
89	1.39	2.39	3.39	4.18+ 4.22	5.39
90	1.40	2.40	3.40	4.18+ 4.23	5.40
91	1.41	2.41	3.41	4.19+ 4.24	5.41
92	1.42	2.42	3.42	4.19+4.25	5.42
93	1.43	2.43	3.43	4.19+ 4.1	5.43
94	1.44	2.44	3.44	4.19+ 4.2	5.44
95	1.45	2.45	3.45	4.19+ 4.3	5.45
96	1.46	2.46	3.46	4.20+ 4.21	5.46
97	1.47	2.47	3.47	4.20+ 4.22	5.47
98	1.48	2.48	3.48	4.20+ 4.23	5.48
99	1.49	2.49	3.49	4.20+ 4.24	5.49
100	1.50	2.50	3.50	4.20+ 4.25	5.50

## ЗАДАНИЕ №1

Рассчитать отрицательный и положительный массовый  $K_m^{\ \pm}$ , глубинный  $K_n$ , и объемный  $K_v$  показатели коррозии металлов по данным табл. 2.2. Атмосферное давление во всех случаях равно  $10^5$  Па.

Таблица 2.2 - Данные для расчета показателей скорости коррозии

No	Металл	S,	τ,	Состав	$\Delta m$ ,	Объем	Температура
п/п		cm <sup>2</sup>	час.	продуктов	Г	поглощенного	окисления,
				окисления		кислорода ${ m V}_{ au}$ , л	К
1	Mn	100	8	MnO	-	2,5	1273
2	Cr	100	20	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	50	673
3	Ni	1000	100	NiO	+20,0	-	1173
4	Cu	1000	13	CuO	-30,0	-	673
5	Mo	50	4	$Mo_2O_3$	-40,0	-	1073
6	Zn	150	100	ZnO	+20,0	-	673
7	Ni	80	12	NiO	-	2,0	1073

№ п/п	Металл	S,	τ, час.	Состав продуктов окисления	<b>∆m</b> , <sub>Γ</sub>	Объем поглощенного	Температура окисления, К
				окисления		кислорода ${ m V}_{ au}$ , л	K
8	Fe	20	10	$Fe_2O_3$	-	0,5	1273
9	Cd	100	8	CdO	1	5,0	873
10	Со	200	6	CoO	ı	2,0	1073
11	Fe	10	1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-0,1	- (	1073
12	Ni	100	2	NiO	-3,0		973
13	Mg	70	3	Mg	+10,0		1173
14	V	80	5	$V_2O_5$	-4,0		1273
15	V	100	7	$V_2O_4$	-10,0		973
16	Fe	50	6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,5	1173
17	W	20	3	$WO_2$		50	1273
18	W	40	4	WO <sub>3</sub>		20	873
19	Bi	60	6	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+75,5	-	1073
20	Al	80	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+30,0	-	1373
1	2	3	4	5	6	7	8
21	Cd	20	10	CdO	-25,0		1273
22	Fe	40	8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-45,0		873
23	Pb	60	6	PbO	-50,0		973
24	Cu	80	7	CuO	-22,0		1173
25	Sb	100	2	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	100	773
26	Fe	20	1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,5	973
27	Os	30	2	OsO <sub>2</sub>		5,0	1173
28	Ag	40	4	$Ag_2O$		2,0	1273
29	Ba	50	5	BaO	- 5,0		873
30	Al	60	6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 10,0		1073
31	Со	70	5	CoO	+10,0		1373
32	Cd	80	7	CdO	+20,0		1273
33	Zn	90	8	ZnO	-30,0		873
34	Pb	100	10	PbO	-40,0		973
35	Ni	200	20	NiO	+50,0		1173
36	Nb	300	10	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2,5	773
37	Mn	400	3	Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	50	973
38	Sn	500	20	SnO	-	20	1173

№ п/п	Металл	S, cm <sup>2</sup>	τ, час.	Состав продуктов окисления	<b>∆m</b> , Γ	Объем поглощенного кислорода ${ m V}_{ au}$ , л	Температура окисления, К
39	Bi	60	4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,2	1273
40	Zn	20	25	ZnO	-	2,0	873
41	Nb	30	1	NbO <sub>2</sub>	-	0,8	1073
42	Nb	40	4	NbO	-	2,0	1373
43	Zr	50	5	ZrO <sub>2</sub>	-	0,5	1273
44	Ni	2000	7	NiO	-	5,0	873
45	Pb	3000	2	PbO <sub>2</sub>	-	2,0	973
46	Ti	4000	3	TiO <sub>2</sub>	-10,0		1173
47	Ag	5000	4	Ag <sub>2</sub> O	-25,0		773
48	Cu	6000	5	CuO	+35,5		973
49	V	7000	6	$V_2O_5$	+90,0		1173
50	Zn	8000	7	ZnO	+40,0		1273

## ЗАДАНИЕ №2

Оценить сплошность пленок, образуемых на поверхности металлов при высокотемпературной коррозии.

Таблица 2.3 - Данные для расчета условия сплошности пленок

№	Металл	Оксид	ρ, Γ/	ρ, г/см <sup>3</sup>		Металл	Оксид	ρ, г/см <sup>3</sup>	
п/п			металл	оксид				металл	оксид
1	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,70	4,00	26	Mn	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7,30	4,80
2	Be	BeO	1,85	3,00	27	Mn	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,30	4,30
3	Cd	CdO	8,64	8,15	28	Mo	MoO <sub>2</sub>	10,23	6,47
4	Со	CoO	8,80	6,20	29	Mo	MoO <sub>3</sub>	10,23	4,6
5	Со	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,80	5,18	30	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,56	4,7
6	Со	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,80	6,10	31	Nb	NbO <sub>2</sub>	8,56	5,98
7	Cr	$Cr_2O_3$	7,16	5,21	32	Nb	NbO	8,56	7,26
8	Cu	Cu <sub>2</sub> O	8,93	6,0	33	Ni	NiO	8,90	7,45
9	Cu	CuO	8,93	6,4	34	Pb	PbO <sub>2</sub>	11,34	9,38
10	Fe	FeO	7,86	5,7	35	Pb	PbO	11,34	9,53
11	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7,86	5,1	36	Ir	IrO <sub>2</sub>	22,42	3,15
12	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,86	5,24	37	Sn	SnO	7,3	6,45
13	Mg	MgO	1,74	3,58	38	Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,6	8,74
14	Mn	MnO	7,30	5,40	39	Zn	ZnO	7,14	5,6
15	V	VO	6,11	5,7	40	Zr	ZrO <sub>2</sub>	6,50	5,73
16	V	$V_2O_3$	6,11	4,85	41	Ca	CaO	1,54	3,37

			ρ, Γ	/cm <sup>3</sup>				ρ, Γ	/cm <sup>3</sup>
17	V	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,11	4,3	42	Na	Na <sub>2</sub> O	0,97	2,8
18	V	$V_2O_5$	6,11	3,36	43	Sr	SrO	2,67	4,7
19	W	WO <sub>2</sub>	19,3	12,11	44	Ba	BaO	3,50	5,0
20	W	WO <sub>3</sub>	19,3	7,16	45	Ti	TiO <sub>2</sub>	4,54	4,26
21	W	W <sub>3</sub> O	19,3	14,8	46	Pb	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11,34	9,10
22	Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,87	8,93	47	Ag	Ag <sub>2</sub> O	10,5	7,14
23	Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,67	5,67	48	Pd	PdO	12,02	8,7
24	Ga	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9	5,95	49	Pt	PtO	21,45	14,9
25	In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,31	7,18	50	Os	OsO <sub>2</sub>	22,4	11,37

### ЗАДАНИЕ № 3

В таблице 2.4 приведены упругости диссоциации  $P_{\text{MeO}}$  оксидов двух металлов. Будут ли корродировать эти металлы: а) на воздухе; б) в вакууме, давление воздуха в котором равно 10  $^{-3}$  Па? Температура 1000 °C. Ответ обоснуйте.

Таблица 2.4 - Данные для расчета вероятности протекания газовой коррозии

No	P <sub>N</sub>	лео, Па	№	$P_{M}$	еО, Па	№	$P_{M6}$	еО, Па
п/п	Me <sub>1</sub>	Me <sub>2</sub>	п/п	Me <sub>1</sub>	Me <sub>2</sub>	п/п	Me <sub>1</sub>	Me <sub>2</sub>
1	10-4	0,4	18	$10^{-15}$	$1,3\cdot10^{5}$	35	10 - 32	$0,4\cdot 10^4$
2	$10^{-6}$	$10^{-2}$	19	10 - 16	$1,4\cdot10^{5}$	36	$10^{-33}$	$0.3 \cdot 10^4$
3	10 -4	0,1	20	$10^{-17}$	$1,6\cdot10^{5}$	37	$10^{-34}$	$0,2\cdot 10^4$
4	0,1	$10^{-3}$	21	10 - 18	$1,7 \cdot 10^5$	38	$10^{-35}$	$0,1\cdot 10^4$
5	10 - 7	10 - 12	22	10 - 19	$1,5\cdot 10^5$	39	$10^{-16}$	10 4
6	10 - 5	10 - 11	23	10 -20	$1,8\cdot10^{5}$	40	10 - 15	10 <sup>3</sup>
7	10 -5	10 -4	24	$10^{-21}$	1,9·10 <sup>5</sup>	41	10 - 14	$0,1\cdot 10^4$
8	10 - 14	10 -3	25	10 -22	$2,0.10^5$	42	10 - 13	0,2.104
9	10 -5	10 - 9	26	10 -23	$0,2\cdot10^{5}$	43	10 - 12	$0,3 \cdot 10^4$
10	10 -6	0,8	27	10 -24	$0.3 \cdot 10^5$	44	10 -11	0,4·10 <sup>4</sup>
11	10 -7	0,3	28	$10^{-25}$	$0,1\cdot10^{5}$	45	10 - 10	$0,5\cdot 10^4$
12	10 -8	1,4	29	$10^{-26}$	10 5	46	10 -9	$0.6 \cdot 10^4$
13	10 -9	2,0	30	10 -27	$0.9 \cdot 10^4$	47	10 -8	$0,7 \cdot 10^4$
14	10 -11	$0,4\cdot 10^5$	31	10 -28	$0.8 \cdot 10^4$	48	10 -7	$0.8 \cdot 10^4$
15	10 - 12	$0.8 \cdot 10^5$	32	10 - 29	$0.7 \cdot 10^4$	49	10 -6	0,9·10 <sup>4</sup>
16	10 - 13	$0.9 \cdot 10^5$	33	10 - 30	$0,6\cdot10^4$	50	10 -5	10 <sup>2</sup>
17	10 - 14	$1,0.10^5$	34	10 - 31	$0.5 \cdot 10^4$			

### ЗАДАНИЕ №4

Оцените возможность использования металла для жаростойкого

легирования железа (сравнительную оценку выполните по отношению к железу). Ответ обоснуйте.

Таблица 2.5 - Данные о химических элементах

№	Металл	r иона,	- ΔG °,	R, Om
п/п		НМ	кДж/моль	при 1000°C
•	Fe <sup>2+</sup>	0,075	283	10 -3
1	Si <sup>4+</sup>	0,041	910	$10^6$
2	Ca <sup>2+</sup>	0,098	647	$10^3$
3	Ti <sup>4+</sup>	0,068	944	$10^2$
4	$V^{3+}$	0,066	1250	10 <sup>4</sup>
5	Cr <sup>3+</sup>	0,064	1165	10 <sup>1</sup>
6	Mn <sup>3+</sup>	0,062	958	10 <sup>1</sup>
7	$\mathbf{Al}^{3+}$	0,050	1690	10 <sup>7</sup>
8	Zn <sup>2+</sup>	0,074	318	10
9	Ni <sup>2+</sup>	0,069	252	10 <sup>2</sup>
10	Mo <sup>6+</sup>	0,083	780	10 <sup>2</sup>
11	Mo <sup>4+</sup>	0,079	605	10 <sup>2</sup>
12	Sr <sup>2+</sup>	0,113	605	10 <sup>2</sup>
13	Zr <sup>4+</sup>	0,080	1115	10 <sup>1</sup>
14	Nb <sup>4+</sup>	0,071	810	10 -2
15	Sn <sup>2+</sup>	0,118	300	2
16	Ba <sup>2+</sup>	0,175	635	0,22
17	Pb <sup>2+</sup>	0,032	240	10 -4
18	Be <sup>2+</sup>	0,065	603	10 <sup>6</sup>
19	Mg <sup>2+</sup>	0,072	608	10 <sup>6</sup>
20	Co <sup>2+</sup>	0,065	251	10 -3
21	Cu <sup>2+</sup>	0,096	162	10 -3
22	Cd <sup>2+</sup>	0,097	260	7
23	W <sup>5+</sup>	0,066	1402	10 <sup>3</sup>
24	Nb 5+	0,069	1900	10 -2
25	Pt <sup>2+</sup>	0,080	90	10 <sup>3</sup>

Примечания:  $\Delta G$   $^{\circ}$  - работа образования оксида; R - омическое сопротивление оксида; r - радиус иона металла.

### ЗАДАНИЕ №5

Выбрать и обосновать наиболее экономически целесообразный способ защиты металлического изделия от коррозии в заданных условиях.

Таблица 2.6 - Условия эксплуатации металлических материалов

No	Изделие	Условие эксплуатации	
1	Свая	Морская вода	

No	Изделие	Условие эксплуатации	
2	Конструкции буровой вышки	Морская атмосфера и вода	
3	Корпус корабля	Морская атмосфера и вода	
4	Канат	Подземная шахта	
5	Корпус вагонетки	Атмосферная коррозия	
6	Нефтехранилище (внутренняя	Сырая нефть	
	поверхность)		
7	Мостовой кран	Отделение травления	
8	Мостовой кран	Цех прокатки	
9	Кран для погрузки	Шихтовый двор	
10	Кран для воды	Воздух	
11	Парогенератор	Перегретый пар, t= 300-500°C	
12	Водопроводные трубы	Горячая вода	
13	Водопроводные трубы	Холодная вода	
14	Травильная ванна	Серная кислота, 20%	
15	Травильная ванна	Соляная кислота, 15%	
16	Травильная ванна	Азотная кислота, 10%	
17	Гайка	Атмосфера	
18	Болт	Морская вода	
19	Подкрылки автомобиля	Атмосфера городская, гололед	
20	Подвесной мост	Территория промышленного	
		предприятия	
21	Цельнометаллический вагон	Атмосфера	
22	Кузов автомобиля	Атмосфера, вода	
23	Паровой котел	Период межремонтных работ	
24	Электрический контакт	Атмосфера	
25	Муфта	Грунт, нефть (внутри трубы)	
26	Вытяжная труба	Продукты сгорания топлива	
27	Холодильники газовые	Орошение водой	
28	Емкости для хранения воды	Пресная вода	
29	Метизные детали	Атмосфера	
30	Метизные детали	Межоперационное хранение	
31	Трубный прокат	Межоперационное хранение после	
2		травления	
32	Выхлопная труба автомобиля	Выхлопные газы при t= 500-800 °C	
33	Железнодорожные колеса	Транспортировка морем	
34	Арматура нагревательных печей	Атмосфера, t=-500 -1000°С	
35	Бензобак	Бензин	

No	Изделие	Условие эксплуатации	
36	Металлорежущие станки	Промышленная атмосфера	
37	Выхлопная труба автомобиля	Выхлопные газы	
38	Гайка	Морская атмосфера	
39	Хлебоуборочный комбайн	Сельская атмосфера	
40	Корпус прибора	Закрытое складское помещение	
41	Радиатор автомобиля	Атмосферная коррозия, t=50-90°C	
42	Пружина	Морская коррозия	
43	Металлопрокат	Термообработка при $t = 500^{0}  \mathrm{C}$	
44	Ведро для хранения воды	Пресная вода	
45	Кровельный лист	Атмосфера	
46	Ключ гаечный	Атмосфера	
47	Купол воздухонагревателя	Атмосфера	
48	Кран-балка	Травильное отделение	
49	Опора кран-балок	Литейный двор	
50	Кран-балка	Морская атмосфера	
51	Трубопроводы для холодной воды	Грунт	
52	Трубопроводы для горячего	Атмосфера	
	водоснабжения		
53	Нефтепроводы	Грунт	
54	Газопроводы	Грунт	
55	Корпус корабля	Морская вода	
56	Трубопроводы для горячей воды	Атмосфера	
57	Трубопроводы для горячей воды	Грунт	
58	Арматура в бетоне	Бетон	
59	Алюминиевые листы для	Морская атмосфера	
	изготовления ответственных		
	деталей		
60	Лопасти винтов корабля	Морская вода	
61	Обшивка самолета	Атмосфера	
62	Гайки, шайбы	Хранение воздуха	
63	Несущие конструкции доменных	Промышленная атмосфера	
	цехов		
64	Крыша дома	Городская атмосфера	
65	Трубы	Термообработка ( t=500°C)	
66	Катанка	Травление в кислоте	
67	Листы	Термообработка (отжиг)	
68	Холодильные камеры	Атмосфера	

No	Изделие	Условие эксплуатации	
69	Корпус пылесоса	Атмосфера	
70	Бак стиральной машины	Моющие средства	
71	Корпус стиральной машины	Атмосфера, моющий раствор	
72	Батареи водяного отопления	Горячая (40-90 °C) вода, атмосфера	
73	Вагоны трамвая	Атмосфера	
74	Кузов автомобиля	Атмосфера	
75	Корпус часов	Атмосфера	
76	Трубы (водоводы)	Морская вода	
77	Трубы (водоводы)	Солончаковый грунт	
78	Днище автомобиля	Атмосфера	
79	Колпаки колес автомобиля	Атмосфера	
80	Цистерна	Концентрированная серная кислота	
81	Цистерна	Пресная вода	
82	Бачок для хранения растворов	Раствор щелочи	
83	Бачок для хранения растворов	Раствор соли	
84	Бачок для хранения растворов	Пресная вода	
85	Внутренняя поверхность труб	Вода	
	насоса для перекачки растворов		
86	Корпус ручных часов	Атмосфера	
87	Контакты электрические	Атмосфера	
88	Ванна для травления	Серная кислота (С = 25%)	
89	Ванна для промывки после	Вода оборотного цикла	
	сернокислотного травления		
90	Наружные металлоконструкции	Температура (до t 300 °C)	
	печи для термообработки		
91	Станины прокатных станов	Промышленная атмосфера	
	(горячая прокатка)		
92	Трубы для перекачки кислоты	Растворы сернокислые (С = 20%)	
93	Опоры линий электропередач	Сельская атмосфера	
94	Крыша конвертерного цеха	Промышленная атмосфера	
95	Конструкции соко-цеха сахарного	Промышленная атмосфера (t воздуха	
	завода	до 50-60°С)	
96	Формы для выпечки хлеба	Высокая температура	
97	Пассажирские вагоны	Атмосфера	
98	Пояса дымовых труб	Промышленная атмосфера	
99	Катанка	Межоперационное хранение	
100	Металлические изделия	Длительное хранение	

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная

- 1. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
- 2. Жук А.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
- 3. Томашов Н.Д., Чернов Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 359 с.
- 4. Семенова И.В., Флорианович Г. М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.

### Дополнительная

- 5. Гальванотехника: Справ. изд./Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. М.: Металлургия, 1987, 736 с.
- 6. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник. В 2-х томах/ Под ред М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1.-240 с.; т. 2.1985.-248 с.
- 7. Коррозия: Справ. изд./ Под ред. Л.Л. Шрайера. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. -632 с.
- 8. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. К.: Техніка, 1981. 183 с.
- 9. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
- 10. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов.  $\Pi$ .: Химия, 1986. 144 с.
- 11. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: Справ.изд./Под ред. Ю.И. Арчакова, А.М. Сухотина. –Л.: Химия, 1990. 400 с.
- 12. Морская коррозия/ Под ред. М.М. Шумахера. М.: Металлургия, 1983. -512 с.

Приложение А **Стандартные электродные потенциалы металлов** 

## Таблица А.1

Реакция	φ, Β	Реакция	φ, Β
$K^+ + e \leftrightarrow K$	-2,925	Ni <sup>2+</sup> +2e ↔Ni	- 0,250
Ba <sup>2+</sup> +2e ↔Ba	-2,900	Mo <sup>3+</sup> +3e ↔ Mo	- 0,200
Na <sup>+</sup> + e ↔ Na	- 2,714	Sn <sup>2+</sup> +2e ↔Sn	- 0,136
Mg <sup>2+</sup> +2e ↔Mg	-2,370	Pb <sup>2+</sup> +2e ↔Pb	- 0,126
Hf <sup>4+</sup> + 4e ↔Hf	- 1,700	Fe <sup>3+</sup> +3e ↔ Fe	- 0,037
Al <sup>3+</sup> +3e ↔Al	-1,660	H <sup>+</sup> +e ↔½ H <sub>2</sub>	0,000
Ti <sup>2+</sup> +2e ↔ Ti	-1,630	Sn <sup>4+</sup> +4e ↔Sn	+ 0,007
Zr <sup>4+</sup> + 4e ↔Zr	- 1,530	Bi <sup>3+</sup> +3e ↔Bi	+ 0,215
Ti <sup>3+</sup> + 3e ↔Ti	-1,210	Sb <sup>3+</sup> +3e ↔Sb	+ 0,240
V <sup>2+</sup> +2e ↔V	- 1,186	Cu <sup>2+</sup> + 2e ↔ Cu	+ 0,337
Mn <sup>2+</sup> + 2e ↔Mn	-1,180	Co <sup>3+</sup> + 3e ↔ Co	+ 0,418
Cr <sup>2+</sup> + 2e ↔Cr	- 0,913	Cu <sup>+</sup> + e ↔Cu	+ 0,521
Zn <sup>2+</sup> + 2e ↔Zn	- 0,762	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+ 0,799
Cr <sup>3+</sup> + 3e ↔Cr	- 0,740	Hg <sup>2+</sup> + 2e ↔ Hg	+ 0,854
Fe <sup>2+</sup> +2e ↔Fe	- 0,440	Pd <sup>2+</sup> +2e ↔Pd	+ 0,987
Cd <sup>2+</sup> + 2e ↔Cd	- 0,402	Ir <sup>3+</sup> +3e ↔Ir	+ 1,150
In <sup>3+</sup> + 3e ↔In	- 0,342	Pt <sup>2+</sup> + 2e ↔ Pt	+ 1,190
Mn <sup>3+</sup> +3e ↔Mn	- 0,283	<b>Au</b> <sup>3+</sup> + <b>3e</b> ↔ <b>Au</b>	+ 1,500
Co <sup>2+</sup> +2e ↔Co	- 0,277	Au <sup>+</sup> + e ↔Au	+ 1,690

## Приложение Б

### Атомная масса и плотности элементов

Таблица Б.1

Элемент	Символ	Атомная масса	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	2	3	4
Азот	N	14,00	-
Алюминий	Al	26,98	2,70
Барий	Ba	137,33	3,51
Бериллий	Be	9,01	1,82
Бор	В	10,81	2,34
Бром	Br	79,90	3,12
Ванадий	V	50,94	5,90
Висмут	Bi	208,98	9,87
Водород	Н	1,00	-
Вольфрам	W	183,85	19,30
Галлий	Ga	69,72	5,9
Железо	Fe	55,85	7,86
Золото	Au	196,92	19,30
Индий	In	114,82	7,31
Йод	I	126,90	-
Иридий	Ir	192,22	22,42
Кадмий	Cd	112,41	8,64
Калий	K	39,09	0,86
Кальций	Ca	40,08	1,55
Кислород	0	15,99	-
Кобальт	Co	58,93	8,83
Кремний	Si	28,08	2,33
Магний	Mg	24,30	1,74
Марганец	Mn	54,93	7,30
Мышьяк	As	74,92	-
Медь	Cu	63,54	8,93
Молибден	Mo	95,94	10,20
Натрий	Na	22,98	0,97
Никель	Ni	58,70	8,90
Ниобий	Nb	92,91	8,56
Олово	Sn	118,69	7,28
Палладий	Pd	106,40	12,00
Платина	Pt	195,09	21,45

Рений	Re	186,21	20,90
Родий	Rh	102,91	12,44
Рутений	Ru	101,07	12,30
Свинец	Pb	207,20	11,34
Селен	Se	78,96	4,79
Cepa	S	32,06	2,07
Серебро	Ag	107,87	10,50
Стронций	Sr	87,62	2,60
Сурьма	Sb	121,75	6,68
Тантал	Ta	180,98	16,60
Титан	Ti	47,90	4,50
Углерод	С	12,01	-
Уран	U	238,02	18,9
Фосфор	P	30,97	-
Фтор	F	18,99	-
Хлор	Cl	35,45	-
Хром	Cr	51,99	7,90
Цинк	Zn	65,38	7,13
Цирконий	Zr	91,22	6,50

## Герасимова Ольга Валентиновна

## ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

### МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к контрольным работам для студентов специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалобработка (по направлениям)», направления 1-42 01 01 01-01 «Металлургическое производства и материалообработка (металлургия)», специализации 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия черных и цветных металлов» заочной формы обучения

Подписано к размещению в электронную библиотеку ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного учебно-методического документа 2.04.13.

Per. № 56E. E-mail: ic@gstu.by http://www.gstu.by