

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

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

**по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-42 01 01 «Металлургическое
производство и материалобработка (по направлениям)»
специализации 1-42 01 01-01 «Металлургическое
производство и материалобработка (металлургия)»,
направления 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия
черных и цветных металлов»
дневной и заочной форм обучения**

Гомель 2013

УДК 620.197(075.8)
ББК 34.66я73
Г37

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 1 от 22.01.2013 г.)*

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

Герасимова, О. В.

Г37 Защита металлов от коррозии : лаборатор. практикум по одноим. дисциплине для студентов специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалобработка (по направлениям)» специализации 1-42 01 01-01 «Металлургическое производство и материалобработка (металлургия)», направления 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия черных и цветных металлов» днев. и заоч. форм обучения / О. В. Герасимова. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2013. – 27 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://alis.gstu.by/StartEK/>. – Загл. с титул. экрана.

Содержит лабораторные работы по курсу «Защита металлов от коррозии».

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

**УДК 620.197(075.8)
ББК 34.66я73**

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

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ ПО КОЛИЧЕСТВУ ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ ВОДОРОДА	4
Лабораторная работа №2 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	10
Лабораторная работа № 3 КАТОДНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ	16
Лабораторная работа №4 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ	23
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	27

Лабораторная работа № 1
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В
 КИСЛОТАХ ПО КОЛИЧЕСТВУ ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ
 ВОДОРОДА**

Цель работы - исследование влияния природы металла на скорость его коррозии в кислых средах.

Теоретическая часть

Коррозия большинства металлов в кислых электролитах протекает по электрохимическому механизму. На поверхности твердого металла формируются участки, на которых протекает либо анодный (см. рис. 1.1)



либо катодный процесс, которым в кислых средах является, как правило, водородная деполяризация

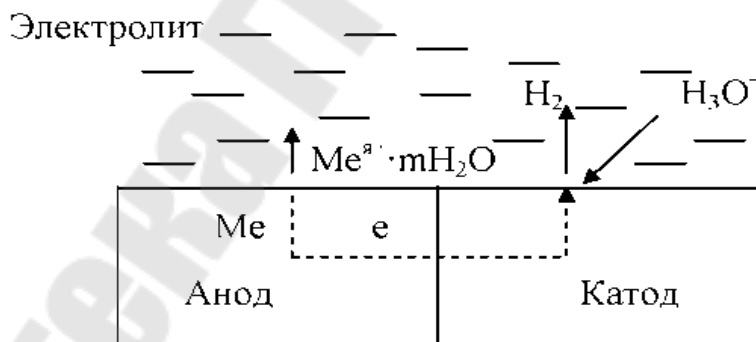


Рисунок 1.1 - Схема электрохимической коррозии металла с водородной деполяризацией

Обмен электронами между катодными и анодными участками происходит легко и не вызывает затруднений. В стационарных условиях скорости анодного и катодного процессов равны и процесс коррозии лимитируется одним из этапов анодного или катодного процессов либо переносом тока через электролит. Равенство скоростей

анодного и катодного процессов означает, что количество растворившегося на аноде, то есть прокорродировавшего металла, согласно электродной полуреакции (1.1), эквивалентно количеству выделившегося на катоде по полуреакции (1.2) водорода, что положено в основу используемого в данной работе метода.

Влияние основных факторов на скорость коррозии металлов в кислотах удобно рассмотреть с помощью коррозионной диаграммы «ток - потенциал», представленной на рис. 1.2.

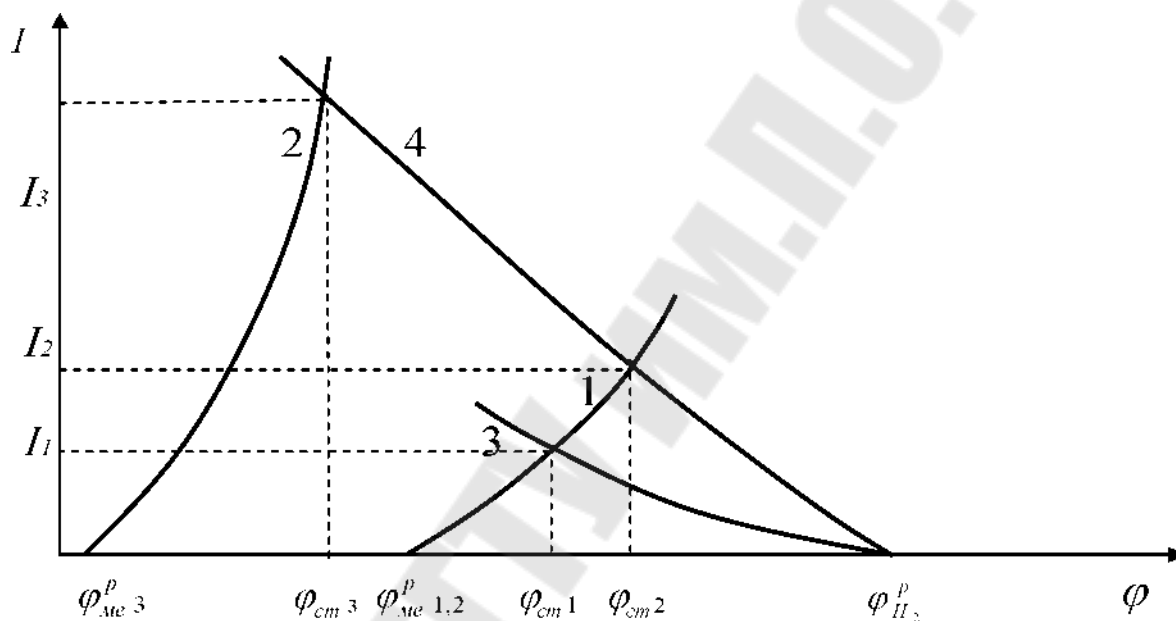


Рисунок 1.2 - Коррозионная диаграмма для процесса растворения металлов в кислоте: 1 - поляризационная кривая для анодного процесса на металлах № 1 и № 2; 2 - поляризационная кривая для анодного процесса на металле № 3; 3 - поляризационная кривая для катодного процесса на металле № 1; 4 - поляризационная кривая для катодного процесса на металлах № 2 и № 3; $\varphi_{Me 1,2}^p$, $\varphi_{Me 3}^p$, $\varphi_{H_2}^p$ - равновесные потенциалы металлов № 1, № 2, № 3 и водорода в данном электролите; $\varphi_{ст 1}$, $\varphi_{ст 2}$, $\varphi_{ст 3}$ - стационарные потенциалы металлов № 1, № 2, № 3; I_1 , I_2 , I_3 - коррозионные токи для металлов № 1, № 2 и № 3

Рассмотрим коррозию металла № 1, например, низкоуглеродистой стали, в электролите с высокой электропроводностью (т.е. когда омическим падением напряжения в электролите можно пренебречь). Поляризационные кривые на тодных и анодных участках металла №1 представлены на рис. 1.2 линиями 1 и 3. Поскольку в стационарных условиях в системе не происходит накопления заряда, общий ток, протекающий через все анодные участки I_a равен общему току, протекающему через все катодные участки I_k :

$$I_a = I_k \text{ или } i_a \cdot S_a = i_k \cdot S_k \quad (1.3)$$

где i_a и i_k - плотности анодного и катодного тока;

S_a и S_k – суммарные площади поверхности всех анодных и катодных участков. Следовательно, условия коррозии металла № 1 на диаграмме (1.2) будут определяться точкой пересечения линий 1 и 3.

При этом установится стационарный электродный потенциал $\varphi_{ст1}$ и коррозионный ток I_1 , характеризующий скорость коррозии. Из условия (1.3) следует также, что крутизна поляризационных кривых $I=f(\varphi)$ зависит не только от кинетических характеристик этапов анодного и катодного процессов, определяющих плотности тока i_a и i_k , но и от площадей S_a и S_k .

Заменим низкоуглеродистую сталь (металл №1) высокоуглеродистой - металл №2, а состав электролита оставим прежним. Увеличение содержания углерода в стали увеличит общее количество обогащенных углеродом участков поверхности - зерен цементита. Эти участки имеют более положительный электродный потенциал, чем низкоуглеродистые (феррит), т.е. являются катодами. Следовательно, при такой замене возрастет общая площадь катодных участков S_k , а значит, катодная поляризационная кривая пойдет круче - линия 4. Для углеродистой стали характерно соотношение $S_k \ll S_a$, поэтому увеличение S_k при переходе от низкоуглеродистой к высокоуглеродистой стали мало изменит S_a . Благодаря этому можно считать, что ход анодной поляризационной кривой (линия 1) не изменится при замене низкоуглеродистой стали на высокоуглеродистую. На металле установится стационарный потенциал $\varphi_{ст2}$, более положительный, чем $\varphi_{ст1}$ и ток коррозии (а значит, и ее скорость) возрастет до I_2 .

Не меняя электролита, возьмем металл №3, имеющий значительно более отрицательный равновесный потенциал φ_{Me3}^p , например, цинк. Для упрощения будем считать, что общая площадь поверхности катодов и ток обмена разряда водорода на цинке такие же, как и на высокоуглеродистой стали. Значит, кривая 4 будет пригодна для описания катодного процесса и на цинке, так как сама электродная полуреакция (1.2) и концентрации входящих в нее компонентов остались неизменными. Точка пересечения анодной поляризационной кривой 2 и катодной кривой 4 даст стационарный потенциал металла $\varphi_{ст3}$ и резко возросший ток коррозии I_3 .

Кроме обсужденных выше причин разной устойчивости различных металлов в растворах кислот:

- 1) различная суммарная площадь катодных участков на по-

верхности металла у металлов разного состава;

2) различная величина равновесного электродного потенциала металлов (чем отрицательнее $\varphi_{M^P_e}$, тем больше ток коррозии, так как φ_{H_2} не изменяется при замене металла (см. рис. 1.2)).

На скорость коррозии влияют:

1) различная поляризуемость металлов (для более поляризуемых линия 1 на рис. 1.2 располагается ближе к оси потенциалов);

2) различная скорость разряда водорода на различных металлах (с уменьшением тока обмена полуреакции (1.2) скорость коррозии может уменьшиться);

3) изменение условий подвода и отвода реагентов катодного процесса (1.2);

4) пассивация металлов, т.е. появление на их поверхности защитных оксидных пленок, резко снижающих скорость коррозии.

Практическая часть

Прибор для определения скорости коррозии по количеству выделившегося водорода показан на рис. 2.3. Он состоит из газовой бюретки 2, расширенной в нижней части, и стакана 1 с раствором кислоты 4. Металлический образец 5 следует поместить так, чтобы все всплывающие пузыри водорода попадали в бюретку. В используемом в работе методе количество выделившегося водорода определяют по количеству кислоты, вытесненной им из бюретки.

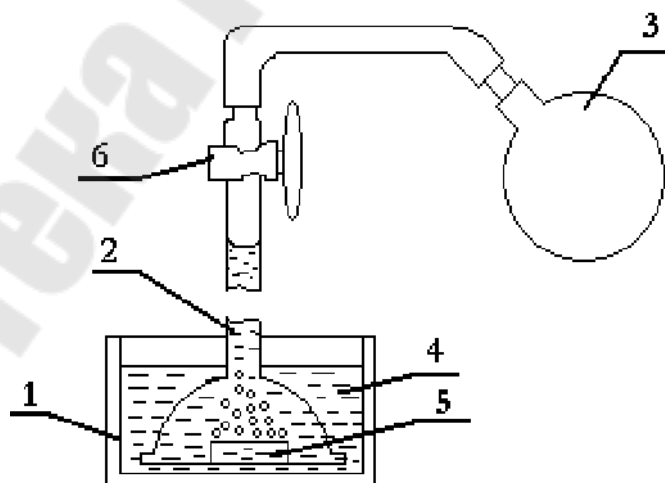


Рисунок 1.3 - Схема водородного коррозиметра: 1 - стакан; 2 - газовая бюретка; 3 - резиновая груша; 4 - раствор кислоты; 5 - металлический образец; 6 - кран

В данной работе следует измерить скорости коррозии низкоуглеродистой и высокоуглеродистой стали в 40 % растворе серной кислоты и цинка в 10 % растворе серной кислоты. Перед началом опыта поверхность образцов зачищают наждачной бумагой и с помощью масштабной линейки определяют размеры образцов. После этого первый образец помещают в раствор и над ним устанавливают расширенную часть бюретки. Затем с помощью резиновой груши бюретку заполняют раствором, и краник б закрывают.

Когда установка готова к опыту, по секундомеру фиксируют время прохождения уровнем кислоты делений, отмеченных на бюретке. Производят 8-10 замеров. Аналогично проводят опыты со вторым и третьим образцами. После окончания опытов образцы следует промыть и насухо вытереть. Затем следует пересчитать полученные данные так, чтобы первому замеру соответствовали объем водорода и момент времени, равные нулю. Результаты расчетов заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Результаты расчетов

Объем выделившегося водорода, см ³	Время от начала опыта, сек		
	Цинк	Низкоуглеродистая сталь	Высокоуглеродистая сталь

Полученные данные наносят на график «объем выделившегося водорода - время» («V-τ»). На данном графике отмечают участок установившейся скорости выделения водорода (начальный участок может быть более пологим, т.к. выделяющийся водород сначала задерживается на поверхности металлического образца и на стенках расширенной части бюретки; кроме того, площадь катодных участков может со временем несколько увеличиться). По наклону этого участка определяют количество выделяющегося водорода за определенный промежуток времени τ. Переводя данный объем водорода в эквивалентную массу металла m_{Me} , рассчитывают среднюю скорость коррозии v_{cp} по формуле

$$(1.4)$$

где S - площадь поверхности образца.

Величину m_{Me} находят по количеству выделившегося водорода, исходя из того, что при растворении одного моля двухвалентного металла выделяется при нормальных условиях 22,4 л водорода. Допускается принять, что при коррозии сталей растворяется только железо.

1. Рассчитывают глубинный показатель коррозии, который характеризует среднюю глубину ее проникновения и выражается в мм/год. Его можно вычислить по формуле:

$$\text{мм/год,}$$

где v_{cp} - средняя скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$;
 ρ - плотность металла, г/см^3 ($\rho_{Fe} = 7,8 \text{ г/см}^3$; $\rho_{Zn} = 7,1 \text{ г/см}^3$).

В выводах следует в краткой форме изложить основные качественные и количественные результаты и объяснить причины разной коррозионной стойкости металлов.

Контрольные вопросы:

1. Какие основные процессы протекают на границе металл-электролит при коррозии металлов в растворах кислот?
2. Почему скорость коррозии металла можно измерять по количеству выделившегося водорода?
3. Чем объяснить повышение скорости коррозии стали при увеличении концентрации в ней углерода?
4. Почему повышается скорость коррозии металла при смещении его равновесного электродного потенциала в сторону более отрицательных значений?

Содержание отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть.
4. Практическая часть.
5. Краткие выводы.

Лабораторная работа №2
**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА
СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

Цель работы - получение количественных данных о влиянии концентрации кислоты на скорость коррозии углеродистого сплава в условиях, когда металл способен пассивироваться; определение границ применимости эмпирического уравнения $V = K \cdot C^n$ и нахождение постоянных K и n (V - скорость растворения металла; C - концентрация кислоты; K и n - константы).

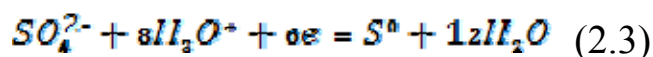
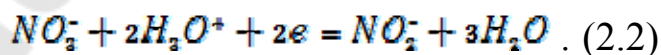
Теоретическая часть

Изучение поведения углеродистых сталей в кислых средах помимо выяснения механизма процессов коррозии имеет непосредственное практическое значение. Такая коррозия имеет место при травлении сталей в кислотах, при транспортировке кислот в стальных емкостях, при ведении процессов в химических аппаратах и в ряде других случаев. При этом, в зависимости от целей, желательны как высокие, так и низкие скорости коррозии.

Коррозия металлов в неокислительных кислотах протекает, как правило, с водородной деполяризацией. Основным катодным процессом - восстановление ионов водорода:



При коррозии в окислительных кислотах (например, HNO_3 , концентрированная H_2SO_4) в катодном процессе может участвовать ион водорода и анионы кислоты.



На рис. 2.1 представлена зависимость скоростей коррозии сталей с различным содержанием углерода от концентрации соляной кислоты, не являвшейся окислителем по отношению к железу. Скорость коррозии стали (V) возрастает с увеличением концентрации кислоты (C) приблизительно в соответствии с зависимостью:

$$V = K \cdot C^n \quad (2.4)$$

где K и n - эмпирические константы.

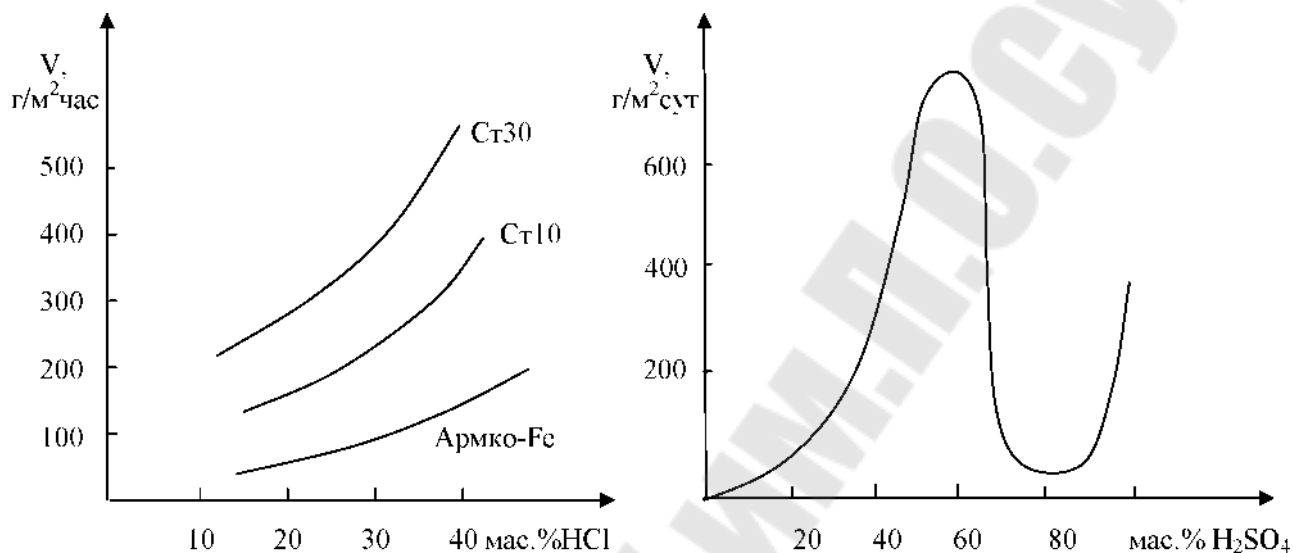


Рисунок 2.1, 2.2 - Влияние концентрации соляной и серной кислот на скорость коррозии сталей

С увеличением содержания углерода в стали наблюдается ускорение ее коррозии. Это объясняется тем, что процесс коррозии в кислых средах обычно контролируется процессом водородной деполяризации (2.1), скорость которого растет с увеличением площади катодных участков на поверхности металла. Такими катодными участками для углеродистых сплавов являются зерна цементита, количество которого в стали увеличивается с ростом концентрации углерода.

В кислотах-окислителях, например, в серной кислоте, скорость коррозии сталей сначала возрастает с концентрацией примерно по такому же закону, как и в соляной (см. рис. 2.2), а затем, достигнув максимума при 50-60 % H₂SO₄, снижается. При дальнейшем увеличении концентрации скорость уменьшается (80-90 % H₂SO₄ разрешается перевозить в железных цистернах).

Явление резкого снижения скорости коррозии металла называется пассивацией. Она обусловлена образованием на поверхности металлов тончайшей (порядка нескольких десятков или сотен ангстрем) защитной пленки продуктов взаимодействия металлов с окислителями либо слоя адсорбированного кислорода. Защитные пленки и ад-

сорбционные слои резко снижают активность металла. Именно этим явлением объясняется снижение скорости коррозии стали в серной кислоте в интервале концентраций от 70 до 90 %. Последующее повышение скорости коррозии в серной кислоте (см. рис. 2.2) можно объяснить разрушением защитных оксидных пленок.

Ход зависимости скорости коррозии от концентрации серной кислоты хорошо объясняет коррозионная диаграмма, изображенная на рис. 2.3. Кривая 1 представляет собой типичную анодную поляризационную кривую для случая, когда металл может пассивироваться. Участок ABC кривой мало отличается от поляризационной кривой в неокислительных средах, т.е. когда металл не может пассивироваться. В точке C начинается образование защитной пленки или адсорбция кислорода, анодное перенапряжение возрастает резко, чем в неокислительных средах. В точке D начинается видимая пассивация, на поверхности металла формируется защитная пленка, что приводит к аномальному уменьшению анодного тока при смещении потенциала в положительную сторону. Процесс образования защитной пленки завершается в точке E при потенциале полной пассивации - потенциале Фладе (φ_F).

Начиная с точки E, скорость анодного процесса на электроде не зависит от потенциала, а определяется, согласно пленочной теории пассивации, в основном скоростью химического растворения защитной пленки в электролите, не зависящей от потенциала. При максимально положительных потенциалах на анодах начинается выделение кислорода - участок FG.

Линия 2 на рис. 2.3 представляет собой поляризационную кривую катодного процесса (2.1) на малоуглеродистой стали при небольших концентрациях кислоты. В этих условиях на металле установится стационарный потенциал φ_{c1} , и ток коррозии будет равен I_1 . При повышении концентрации кислоты, т.е. активности ионов H_3O^+ ($a_{H_3O^+}$), равновесный потенциал водорода увеличится в соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi_{H_2}^P = \varphi_{H_2}^P + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_H^2}{p_{H_2}}, \quad (2.5)$$

где $\varphi_{H_2}^P$ - стандартный электродный потенциал процесса выделения водорода;

R- универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура;
 F - постоянная Фарадея;
 p_{H_2} - парциальное давление водорода.

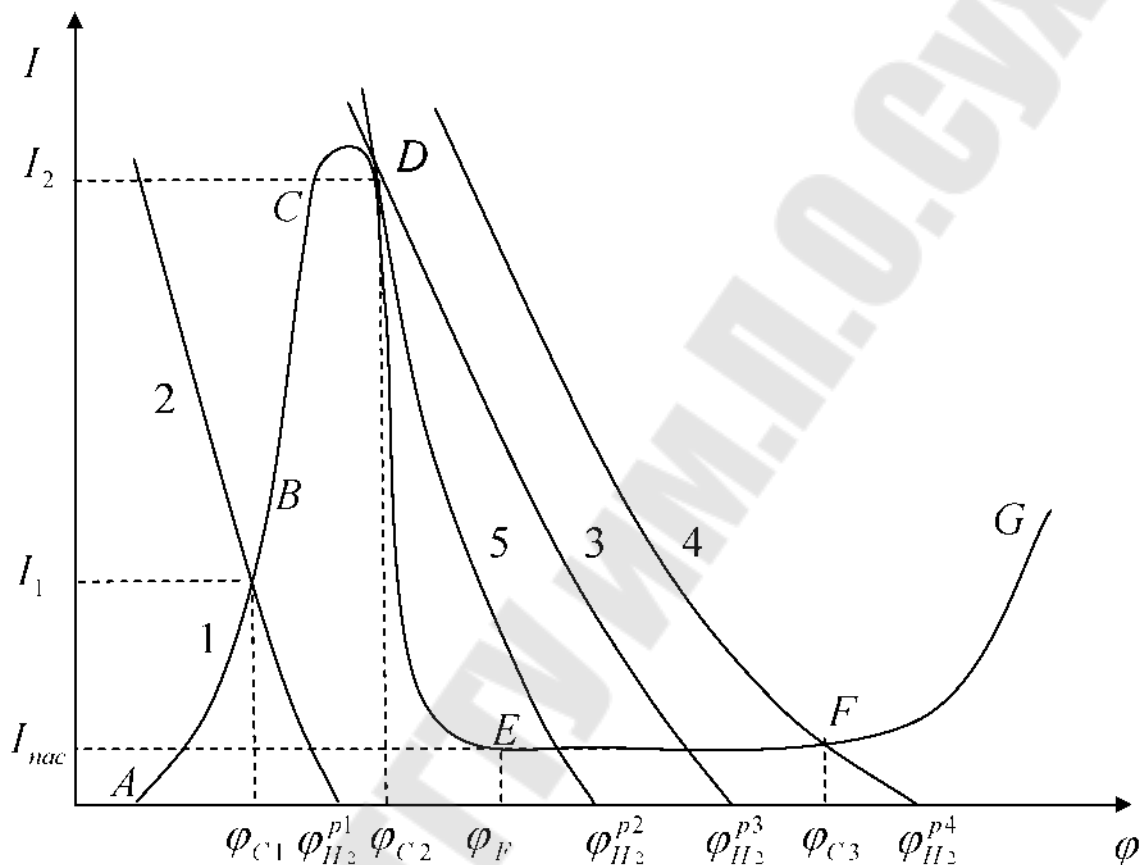


Рисунок 2.3 - Коррозионная диаграмма «ток-потенциал» для металла, способного пассивироваться: 1 - анодная поляризационная кривая для процесса $Me + mH_2O = Me^{Z+} + mH_2O + ze$; 2, 3 и 4 - катодные поляризационные кривые для процесса (3.1) на малоуглеродистой стали при разных концентрациях кислоты; 5 - катодная поляризационная кривая для процесса (2.1) на высокоуглеродистой стали; $I_1, I_2, I_{нас}$ - скорости коррозии при активном и пассивном состояниях металла; $\varphi_{H_2}^{p1}, \varphi_{H_2}^{p2}, \varphi_{H_2}^{p3}, \varphi_{H_2}^{p4}$ - равновесные потенциалы водорода при разных концентрациях кислоты, $\varphi_{C1}, \varphi_{C2}, \varphi_{C3}$ - стационарные потенциалы металла

Одновременно будут расти и значения стационарного потенциала и тока коррозии до I_2 . Однако при достижении определенной концентрации H_2SO_4 , которой отвечает равновесный потенциал $\varphi_{H_2}^P$ при стационарном потенциале φ_{C2} коррозионный ток резко падает до значения $I_{нас}$ и наступает пассивное состояние. Так, для железа в 1 н H_2SO_4 ток уменьшается с $0,2 \text{ A/cm}^2$ до 7 мкА/cm^2 , т.е. примерно в $3 \cdot 10^4$ раз.

Скорость процесса (2.1) в сильной степени зависит от числа микрокатодов, т.е. суммарной площади их поверхности. Линия 5 на рис. 2.3 отвечает катодному процессу на высокоуглеродистой стали, имеющей большую площадь катодных участков, которыми обычно являются зерна богатых углеродом фаз. Как видно из рис. 2.3, в этом случае скачкообразное снижение скорости коррозии произойдет при меньшей концентрации кислоты, отвечающей равновесному потенциалу $\varphi_{H_2}^{P_2}$.

Явление пассивации металлов положено в основу одного из методов защиты металлов от коррозии - анодной защиты. Для ее осуществления через защищаемое изделие пропускают постоянный электрический ток, поляризуя металл анодно. После того, как электродный потенциал металла становится положительнее потенциала Фладе, скорость анодного процесса резко падает.

Практическая часть

В работе определяют среднюю скорость коррозии V_{cp} за время проведения опыта τ по формуле:

$$(2.6)$$

где Δm - изменение массы образца за время опыта, г;
 S - площадь поверхности образца, m^2 .

Опыты проводят с образцами углеродистой стали в семи стаканах, содержащих растворы серной кислоты с концентрациями 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 80 % и 96 % по массе.

Перед началом опытов образцы следует зачистить наждачной бумагой, промыть в воде и вытереть насухо. Затем с помощью масштабной линейки определяют размеры образцов. Перед погружением в раствор образцы взвешивают на аналитических весах.

После указанных операций образцы осторожно погружают в стаканы с растворами H_2SO_4 и замечают время начала каждого опыта. Растворение образцов следует вести в вытяжном шкафу. По истечении заданного преподавателем времени выдержки образцы извлекают из кислоты, промывают, сушат и взвешивают во второй раз. Результаты опытов заносят в табл. 2.1.

Таблица 2.1 - Результаты опытов

Конц. кислоты, макс. %	Масса образца до опыта, г	Масса образца после опыта, г.	Площадь образца, м ²	V _{ср} , г/м ² ·час
20				
30				
40				
50				
60				
80				
96				

По данным таблицы строят графики зависимостей; $V_{ср} = f(C)$ и $\ln(V_{ср}) = f(\ln(C))$. По начальному прямолинейному участку графика $\ln(V_{ср}) - \ln(C)$ находят постоянные K и n в уравнении (2.4). В выводах кратко излагают результаты работы и объясняют ход зависимости.

Контрольные вопросы:

1. Какие анодные и катодные процессы протекают при коррозии стали в соляной и в серной кислоте?
2. Как влияет количество углерода в стали на скорость ее коррозии в кислых средах?
3. Какие явления на границе металл-электролит вызывают пассивацию металлов?
4. Объясните ход зависимости скорости коррозии стали от концентрации серной кислоты.
5. Какими путями можно привести сталь в пассивное состояние?
6. В чем сущность метода анодной защиты сталей от коррозии?

Содержание отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть.
4. Практическая часть.
5. Краткие выводы.

Лабораторная работа № 3
**КАТОДНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ**

Цель работы - исследование влияния плотности катодного тока от внешнего источника питания на скорость анодного растворения металлов в электролитах, оценка эффективности электрохимической защиты.

Теоретическая часть

Скорость коррозии металлов, контактирующих с растворами электролитов, существенно зависит от величины электродного потенциала. Смещение потенциала в отрицательном направлении внешним током приводит к уменьшению скорости растворения металла. При увеличении плотности катодного тока и достижении равновесного потенциала металла процесс коррозии может полностью прекратиться.

В качестве вспомогательных электродов (анодов) обычно используют стальные изделия (обрезки балок, рельсов и т.п.) или графит. Необходимый электродный потенциал защищаемой конструкции можно поддерживать с помощью стабильного электрода сравнения и подключенного к нему потенциостата, регулирующего величину выпрямленного тока.

Метод удобно использовать для электрохимической защиты подземных трубопроводов, телефонных кабелей, стальных свай в грунте, внешних поверхностей подземных нефтяных или бензиновых цистерн, внутренних поверхностей стальных цистерн для воды и химических реактивов.

Рассмотрим сущность метода катодной защиты на примере коррозии железа (стали) в растворе серной кислоты. Электрохимический процесс коррозии складывается из анодного (3.1) и катодного (3.2) этапов:



Для упрощения рассуждений примем, что система не слишком

удалена от равновесия и на коррозионной диаграмме наблюдается линейная связь плотности тока и перенапряжения (см. рис. 3.1). В отсутствие защитного тока от внешнего источника питания, на металле установится стационарный потенциал (φ_c , мВ), при котором скорости анодного (I_a , мА/см²) и катодного (I_k , мА/см²) этапов одинаковы:

$$I_a = I_k = I_c. \quad (3.3)$$

Максимальная скорость коррозии (V_{max} , моль/м²с) в этом случае будет определяться величиной анодного тока I_a :

$$V_{max} = \frac{I_a}{2FS}. \quad (3.4)$$

где F - постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;
 S - площадь поверхности образца, м².

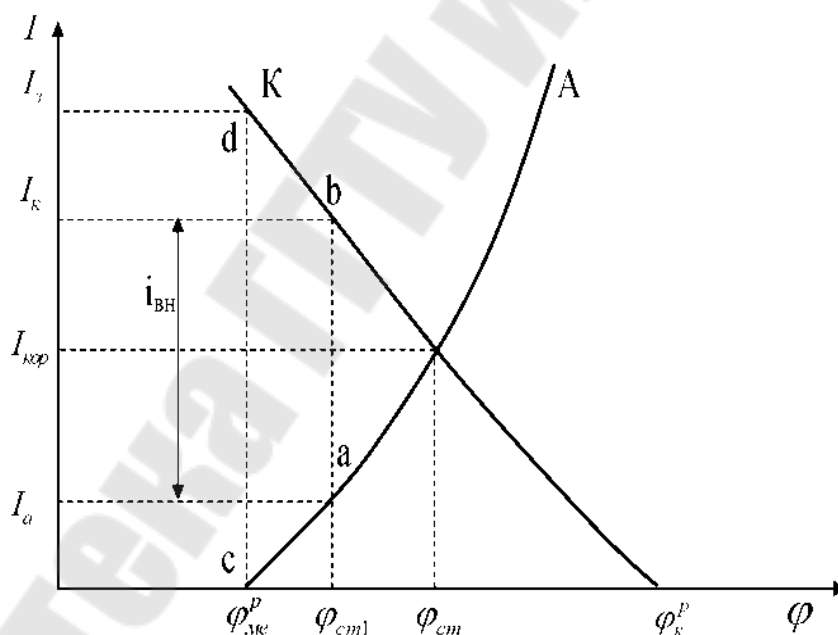


Рисунок 3.1 - Коррозионная диаграмма «плотность тока-потенциал» в условиях катодной защиты: А - анодная поляризационная зависимость; К - катодная поляризационная зависимость

При подключении защищаемого образца к отрицательному полюсу источника тока и смещении его потенциала в отрицательном направлении скорость анодной полуреакции (3.1) будет уменьшаться, а катодной (3.2) - увеличиваться. При этом соотношение (3.3) нарушается. Например, при потенциале $\varphi_{ср1}$ (см. рис. 3.1):

$$I_k > I_a. \quad (3.5)$$

Уменьшение скорости анодной стадии при пропускании катодного тока эквивалентно уменьшению скорости коррозии стального образца. Внешний ток $I_{вн}$, необходимый для смещения потенциала до значения $\varphi_{ст1}$, представляет разность между катодным и анодным токами.

$$I_{вн} = I_k - I_a. \quad (3.6)$$

Его величина на рис. 3.1 равна отрезку ab . Когда потенциал корродирующего металла сравняется с равновесным для анодной стадии φ_p^a , скорость электрохимической коррозии уменьшится до нуля. Ток, обеспечивающий полную катодную защиту, называется током полной защиты I_3 . Его величине на рис. 3.1 соответствует отрезок cd .

Таким образом, при полной защите образца скорость анодной стадии равна нулю, а скорость катодной стадии определяется величиной внешнего тока, полностью расходуется на восстановление окислителя. Выделяющийся при этом водород может привести к ряду нежелательных последствий: вспучиванию и отслаиванию органических покрытий, водородному охрупчиванию и растрескиванию металла. Поэтому чрезмерная перезащита стальных конструкций токами, превышающими I_3 , недопустима.

Сместить стационарный потенциал металла в отрицательном направлении можно также обеспечив электрический контакт с другим металлом (протектором), имеющим в данной среде более отрицательный равновесный потенциал $\varphi_{пр}^a$ (см. рис. 3.2). Так как равновесные потенциалы могут сильно изменяться в зависимости от активностей потенциалопределяющих ионов, то в первом приближении можно ориентироваться на стандартные потенциалы металлов. Например, для стального образца ($\varphi_{Fe}^0 = -0,44$ В) можно в качестве протектора выбрать цинк ($\varphi_{Zn}^0 = -0,76$ В). В этом случае стационарный потенциал электрохимической системы устанавливается таким, чтобы суммарный анодный ток был равен (по модулю) суммарному катодному току. Предположим, что весь катодный процесс будет сосредоточен на катодных участках защищаемого металла (т.е. катодная вольтамперная характеристика K останется прежней). Как видно из рис. 3.2, величина анодного тока, протекающего через защищаемую деталь, снизится от $I_{кор}$ до $I_{ме}^a$. Такая защита будет тем эффективнее, чем больше

будет площадь металла-протектора, чем более отрицательным будет равновесный потенциал анодного процесса на протекторе и чем больше будет плотность тока обмена этого процесса (т.е. чем круче будет его анодная вольтамперная характеристика).

Эффективность защиты обычно выражают через коэффициент торможения γ или степень защиты Z . Коэффициент торможения показывает, во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате применения катодной защиты:

$$(3.7)$$

где $V_{нз}$ и $V_з$ - скорость коррозии незащищенного и защищенного образцов соответственно.

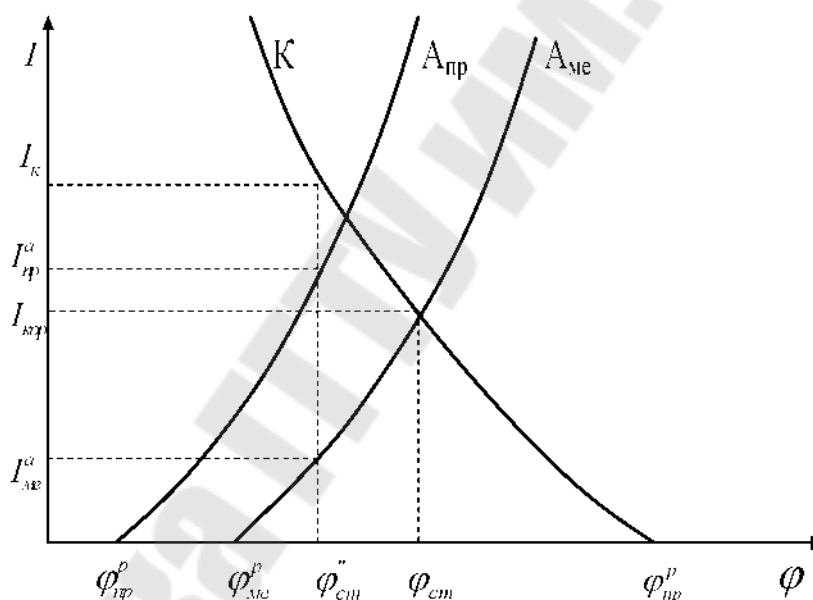


Рисунок 3.2 - Коррозионная диаграмма при защите металла протектором

Степень защиты указывает на то, насколько полно удалось подавить коррозию благодаря применению этого метода:

$$(3.8)$$

При полной защите образца скорость коррозии становится равной нулю, коэффициент торможения - бесконечности, а степень защиты - единице.

Практическая часть

В работе исследуют катодную защиту стальных образцов в растворе серной кислоты. Пять стальных образцов зачищают наждачной бумагой, тщательно протирают и взвешивают на аналитических весах. Затем каждый из них погружают в отдельный стакан с кислотой. Образцы в первых трех стаканах и вспомогательные электроды из свинца соединяют последовательно, как показано на рис. 3.3 и подключают к внешнему источнику постоянного тока. К крайнему стальному образцу подключается отрицательный полюс источника тока, к крайнему свинцовому - положительный. Уровень кислоты в стаканах выбирается таким, чтобы площадь соприкосновения с кислотой (S , см^2) у каждого последующего образца увеличивалась приблизительно в два раза по сравнению с предыдущим. Это необходимо для того, чтобы при пропускании одинакового по величине электрического тока (I , мА) плотность тока (i , $\text{мА}/\text{см}^2$) на межфазной границе заметно изменялась.

$$i = \frac{I}{S}, \quad (3.9)$$

Величина пропускаемого тока (50-80 мА) контролируется амперметром. В четвертый стакан вспомогательный электрод не погружается, так как через стальной образец, находящийся в нем, ток не пропускается и образец корродирует без защиты. Пятый образец соединяют проводником электрического тока с цинковым протектором и помещают их в пятый стакан с кислотой.

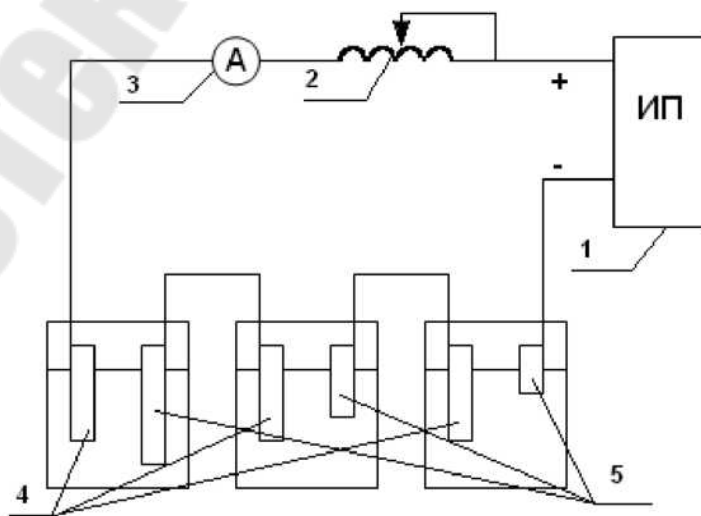


Рисунок 3.3 - Схема установки для исследования катодной защиты метал-

лов от коррозии:

1 - источник питания постоянного тока; 2 - реостат; 3 - амперметр; 4 - вспомогательные свинцовые электроды; 5 - исследуемые стальные электроды

Длительность эксперимента составляет 10 минут. Во время опыта необходимо произвести замеры электродного потенциала каждого из стальных образцов. Для этого в каждый из пяти стаканов последовательно помещают медный электрод сравнения и относительно него вольтметром измеряют потенциал стального электрода. Для уменьшения омического падения напряжения в электролите и повышения точности измерения разности потенциалов медный электрод необходимо размещать вблизи стального. После отключения тока стальные электроды вынимают из электролита, промывают водой и сушат. Затем их взвешивают и производят замер величины поверхности, контактирующей с кислотой.

Результаты измерений записывают в табл. 3.1. На основании табличных данных рассчитывают скорость коррозии (V , моль/см²):

$$V = \frac{m_0 - m_k}{MS\tau}, \quad (3.10)$$

где m_0 и m_k , - начальная и конечная масса стального электрода, г;
 M - молярная масса железа, г/моль;
 S – площадь рабочей поверхности электрода, см²;
 τ – время опыта, с.

По уравнениям (3.7)-(3.9) рассчитывают коэффициент торможения, степень защиты и плотность катодного тока. Оформляя отчет к данной лабораторной работе, строят графические зависимости электродного потенциала, коэффициента торможения и степени защиты от плотности тока.

Таблица 3.1 - Результаты испытаний

Результаты измерений	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Рабочая поверхность S , см					
Начальная масса m_0 , г					
Конечная масса m_k , г					
Убыль ($m_0 - m_k$), г					
Электродный потенциал, В					
Скорость коррозии V , моль/см ² ·с					

Коэффициент торможения γ					
Степень защиты Z					
Плотность тока, мА/см					

В выводах кратко резюмируют полученные результаты, обсуждают влияние плотности катодного тока на эффективность защиты, дают практические рекомендации о выборе оптимальных условий защиты.

Контрольные вопросы:

1. В чем заключается сущность метода катодной защиты?
2. Как выражается эффективность защиты?
3. Каков порядок проведения работы?
4. Что характеризует ток полной защиты?
5. В чем заключаются недостатки метода катодной защиты?

Содержание отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть.
4. Практическая часть.
5. Краткие выводы.

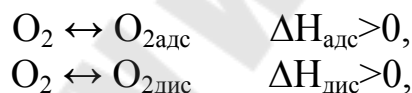
Лабораторная работа №4
**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
КОРРОЗИИ**

Цель работы - Установить закономерности окисления различных сталей при повышенных температурах.

Теоретическая часть

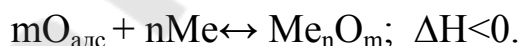
Окисление является сложным гетерогенным процессом, включающим ряд стадий: подвод кислорода к поверхности металла, адсорбцию молекул на поверхности, диссоциацию молекул на атомы, поглощение атомов кислорода металлом с образованием твердого раствора или химического соединения, диффузия кислорода в поверхностном слое (рост окалины).

Реакция адсорбции и диссоциация кислорода



где ΔH – изменение энтальпии.

Реакция взаимодействия адсорбированного атомарного кислорода с атомами металла



Как следует из записанных реакций, энергия адсорбции кислорода на поверхности металлов и энергия ее диссоциации имеют различные знаки.

Вероятность самопроизвольного протекания реакции окисления определяется изменением термодинамических потенциалов.

Для любого изобарно-изотермического процесса газовой коррозии вероятность определяется изменением изобарно-изотермического потенциала ΔG ; если $\Delta G < 0$, протекание окисления возможно, если $\Delta G > 0$, окисление невозможно, при $\Delta G = 0$ система находится в термодинамическом равновесии. Анализ термодинамической возможности окисления может быть и на основании сравнения парциального давления кислорода P_{O_2} и давления диссоциации образующегося окисла P_{MeO} . Если $P_{\text{O}_2} < P_{\text{MeO}}$, окисление возможно; при $P_{\text{O}_2} > P_{\text{MeO}}$ – окисление

невозможно (окисел разлагается Me и O_2). Равенство $P_{O_2} = P_{MeO}$ свидетельствует о термодинамическом равновесии между Me , MeO и O_2 .

Константа равновесия окисления

$$K_p = P_{O_2}$$

Кинетика окисления определяется скоростью диффузии атомов кислорода и металла через образующуюся окисную пленку, что зависит от температуры и строения пленки. Зависимость скорости окисления от температуры

$$K_m = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

где K_m – константа скорости окисления,

A – константа, характеризующая металл и среду,

Q – энергия активации процесса окисления,

R – универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура.

При окислении железа возможно образование трех окислов Fe_2O_3 (гематит), Fe_3O_4 (магнетит) и FeO . Последний образуется при температурах выше $570^\circ C$ и отличается более простой кристаллической решеткой и повышенной рыхлостью, что ускоряет процесс окисления.

Легирование стали способствует повышению ее окалиностойкости. При этом в качестве легирующих, используются элементы, образующие более прочные окислы.

Защищающими от окисления при данной температуре являются пленки, удовлетворяющие условию сплошности

$$\frac{V_{OK}}{V_{Me}} > 1,$$

где V_{OK} и V_{Me} – молекулярные объемы окисла и металла.

Скорость роста пленки в этом случае определяется диффузией компонентов реакции и уменьшается с увеличением толщины пленки δ . Толщина пленки зависит от времени реакции

$$\delta^2 = K_1 \cdot \tau,$$

где K_1 – постоянная.

При $\frac{V_{OK}}{V_{Me}} < 1$ пленка не является сплошной и плотной. Толщина ее определяется химическим взаимодействием металла с кислородом

$$\delta = K_2 \cdot \tau.$$

В случае если скорость пленки контролируется и химическим взаимодействием металла с кислородом, и диффузией ее компонентов, ее толщина описывается уравнением Эванса

$$K_1 \delta^2 + K_2 \delta = K_1 K_2 \tau$$

или уравнениями:

$$\delta^n = K_n \tau,$$

$$\delta = K_3 \lg \tau + K_4,$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – постоянные, n – показатель степенного закона ($1 < n < 2$).

Практическая часть

Задание: Исследовать процесс окисления образцов стали разного состава при температуре 800 °С.

Зачистить образцы наждачной бумагой.

Замерить образцы штангенциркулем (с точностью до 0,1 мм) и подсчитать площадь поверхности.

Обезжирить и просушить образцы.

Произвести взвешивание образцов (с точностью до 0,001 г).

Периодически нагревать образцы в течение 600 с при 800 °С с последующим взвешиванием.

Результаты опытов для исследуемой стали записать в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты измерений

Материал	Размер образца		Общая поверхность $S, \text{ м}^2$	Начальная масса образца $P, \text{ кг}$	Время нагрева $\tau, \text{ с}$	Масса после нагрева $m, \text{ кг}$	Удельный прирост массы $\frac{\Delta m}{S}, \text{ кг/м}^2$
	$d, \text{ м}$	$h, \text{ м}$					
					600		
					1200		
					1800		

По результатам опытов построить график $\frac{\Delta m}{S} = f(\tau)$ для всех сталей.

Рассчитать скорость $K = f\left(\frac{\Delta m}{S}, \tau\right)$ окисления исследуемой стали по одной из приведенных зависимостей :

$$K_m = \frac{\frac{\Delta m}{S}}{\tau} \quad \text{— для окисления по линейному закону;}$$

$$K_m = \frac{\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2}{\tau} \quad \text{— для окисления по параболическому закону;}$$

$$K_m = \frac{\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2}{\lg \tau} \quad \text{— для логарифмического закона окисления.}$$

Контрольные вопросы:

1. Какие стадии включает окисление?
2. Чем определяется вероятность протекания реакции окисления?
3. Чем отличается вероятность газовой коррозии?
4. Какие окислы железа образуются при окислении железа?
5. Условие сплошности защитных пленок.

Содержание отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть.
4. Практическая часть.
5. Краткие выводы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук, Н.П. Курс теории коррозии металлов / Н.П. Жук. - М.: Металлургия, 1976. - 472 с.
2. Исаев, Н.И. Теория коррозионных процессов. Учебник для вузов / Н.И. Исаев. - М.: Металлургия, 1997. - 368 с.
3. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин.; пер. с англ., под ред. А.М. Сухотина. - Л.: Химия, 1989. - 455 с.
4. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. - М.: Металлургия, 1981. - 216 с.

Герасимова Ольга Валентиновна

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

**Лабораторный практикум
по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-42 01 01 «Металлургическое
производство и материалобработка (по направлениям)»
специализации 1-42 01 01-01 «Металлургическое
производство и материалобработка (металлургия)»,
направления 1-42 01 01-01 02 «Электрометаллургия
черных и цветных металлов»
дневной и заочной форм обучения**

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 24.04.13.

Пер. № 8Е.

E-mail: ic@gstu.by
<http://www.gstu.by>

