

**Кейбал Н.А., Хлобжева И.Н.,
Крекалева Т.В., Соколова Н.А.**

Лабораторный практикум
по дисциплине
«Защита от коррозии»

Учебное пособие

Волжский

2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н.А. Кейбал, И.Н. Хлобжева,
Т.В. Крекалева, Н.А. Соколова

Лабораторный практикум
по дисциплине
«Защита от коррозии»

Электронное учебное пособие



2018

УДК 620.193(07)
ББК 34.66я73
Л 125

Рецензенты:

зав. кафедрой «Экология и природопользование» ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет» канд. пед. наук, доцент

Ерошенко В.И.,

технолог ООО «Комед», канд. тех. наук

Провоторова Д.А.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Кейбал, Н.А

Лабораторный практикум по дисциплине «Защита от коррозии» [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.А. Кейбал, И.Н. Хлобжева, Т.В. Крекалева, Н.А. Соколова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Электрон. текстовые дан. (1 файл: 675 КБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2815-1

В учебном пособии приведены теория, методика выполнения и обработка экспериментальных результатов четырех лабораторных работ по курсу «Защита от коррозии». Дано краткое описание нескольких направлений борьбы с коррозией металлов. Приведены основные методики коррозионных измерений, указаны причины различной коррозионной стойкости металлических сплавов, описаны способы определения лимитирующих этапов коррозионных процессов и методы защиты металлических материалов от коррозии.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению по направлению-18.03.02. – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Ил. 15, табл 5, библиограф.: 11 назв.

ISBN 978-5-9948-2815-1

© Волгоградский государственный
технический университет, 2018

© Волжский политехнический
институт, 2018

Содержание

	Введение	4
1.	Техника безопасности при выполнении лабораторных работ	5
2.	Лабораторная работа №1 Определение скорости коррозии железных сплавов по количеству выделившегося водорода	6
3.	Лабораторная работа №2 Влияние ингибиторов на процесс коррозии сплавов железа	27
3.	Лабораторная работа № 3 Протекторная защита металлов от коррозии	34
4.	Лабораторная работа №4 Электролитическое лужение стали	43
5.	Приложение	55
6.	Список литературы	57

Введение

Лабораторный практикум написан в соответствии с программой курса «Защита от коррозии», предусмотренной учебным планом ряда специальностей. Каждая лабораторная работа начинается с теоретической части. Рассмотрены механизм, термодинамика и кинетика коррозии при катодном восстановлении ионов водорода, кислородной деполяризации, равновесные и неравновесные процессы на границе раздела металл-электролит, теория электродных потенциалов.

При изложении теоретических вопросов использованы современные электрохимические представления о механизме и кинетике коррозионных процессов.

Выполнение лабораторных работ позволяет студентам глубже усвоить основы учения о коррозии и защите металлов, а также прививает навыки проведения элементарных лабораторных коррозионно-электрохимических исследований.

Ведение лабораторного журнала

При выполнении лабораторных работ рекомендуется параллельно с экспериментом вести журнал, используя для этого время между наблюдениями. Журнал содержит:

- 1) название и цель работы;
- 2) схему установки;
- 3) таблицу с результатами опытов и их обработки (расчеты, графики);
- 4) выводы.

Необходимо привести условия опыта: испытываемые материалы, площадь поверхности образцов, состав и концентрация электролитов, температура и др.

Результаты испытаний следует записывать в заранее составленные таблицы, формы которых приведены в описании работ.

При записи различных величин необходимо указывать их размерность. Результаты измерений, как правило, подлежат дополнительной обработке - аналитической и графической (вычисление массового, объемного и глубинного показателей коррозии, потенциалов и др.). В этих случаях необходимо привести расчетную формулу и один расчет полностью, т.е. с подстановкой в формулу опытных величин, а для остальных аналогичных расчетов - только конечные результаты.

На основании полученных и соответствующим образом обработанных результатов следует сделать краткие выводы о проделанной работе.

Техника безопасности при выполнении лабораторных работ

При выполнении лабораторных работ используют растворы кислот, щелочей и окислителей, которые могут вызвать поражение кожного покрова и порчу одежды.

В лаборатории следует соблюдать следующие правила:

1) не работать без халата, не класть личные вещи на лабораторный стол, а убирать их в специально отведенные места;

2) не принимать пищу во время работы, не пробовать на вкус сухие реактивы и их растворы;

3) легко воспламеняющиеся жидкости, органические растворители (ацетон) следует беречь от открытого огня; при обезжиривании образцов пользоваться небольшими дозами этих веществ и немедленно закрывать склянку пробкой;

4) при переливании рабочих растворов из сосуда в сосуд следует использовать воронки, мензурки, мерные цилиндры; следует после проведения опыта споласкивать водой;

5) при попадании на руки растворов кислот или щелочей нужно тщательно промыть руки водой с мылом, а при необходимости эти участки кожи обработать слабым раствором соды, если попала кислота, или слабым раствором уксусной кислоты, если попала щелочь;

6) во избежание поражений кожи нельзя брать руками непромытые образцы; для извлечения из растворов образцов необходимо пользоваться специальными щипцами;

7) запрещается включать электрические рубильники (220 В) мокрыми руками;

8) обо всех несчастных случаях следует немедленно сообщать преподавателю;

9) после окончания лабораторной работы рабочее место должно быть приведено в порядок.

10) приступать к работе можно только после получения инструктажа по технике безопасности и росписи в журнале.

Лабораторная работа №1

Определение скорости коррозии железных сплавов по количеству выделившегося водорода

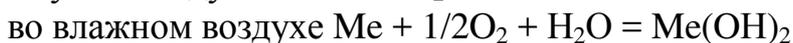
ЦЕЛЬ РАБОТЫ: исследование скорости коррозии железных сплавов по количеству выделившегося водорода.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

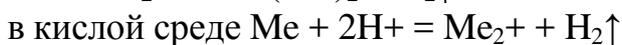
Коррозия – от *corossio*, в переводе с латыни разрушение материала. Это гетерогенный процесс разрушения (окисления) металла за счет взаимодействия с окружающей средой. Этот процесс приводит к снижению срока эксплуатации металлических конструкций.

Первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах.

Металл в виде изделий в природных условиях или в химической промышленности реагирует с компонентами окружающей среды и переходит в стабильное состояние:



в деаэрированной воде для активных металлов (Al, Mg, Ca, K)



Продукты коррозии – окислы, сульфиды, гидроксиды и другие продукты обладают иными свойствами, чем основной металл. Продукты коррозии не обладают свойствами металла (твердость, упругость, пластичность и т.д.) и они делают металл непригодным к эксплуатации. В конечном счете металлическое изделие разрушается.

Среда, в которой металл самопроизвольно разрушается называется коррозионной или агрессивной средой.

Проблема коррозии металлов. Коррозия наносит большой материальный ущерб и часто служит созданию аварийной обстановки с большими человеческими жертвами. Кроме этого ухудшается качество выпускаемой продукции, сокращается срок эксплуатации оборудования, загрязняется окружающая среда.

Потери от коррозии принято делить на прямые и косвенные.

К ПРЯМЫМ ПОТЕРЯМ относят:

– стоимость металла, который превращается в продукты коррозии, а также стоимость прокорродировавшего оборудования, вышедшего из строя до истечения предусмотренного техническими условиями амортизационного срока. При этом, как правило, стоимость изготовления оборудования намного превышает стоимость металла, из которого оно изготовлено;

– увеличение припусков на коррозию, что приводит не только к увеличению расхода металла, но и к ухудшению конструкции. Например, для трубопровода при одном и том же внешнем диаметре повышенный припуск ме-

талла влечет уменьшение полезного сечения, и, следовательно, понижение пропускной способности трубы;

- затраты на защитные мероприятия в виде металлических и неметаллических покрытий, коррозионностойких материалов, ингибиторов и др.

КОСВЕННЫЕ ПОТЕРИ от коррозии вызваны следующими причинами:

- дополнительными расходами на внеплановый ремонт оборудования, вышедшего из строя;

- недопроизводством продукции в результате остановок на ремонт разрушенного коррозией оборудования;

- возможностью аварий, взрывов и пожаров;

- утечкой продукции при образовании в результате коррозии сквозных отверстий в стенках оборудования;

- уменьшением сечения трубопроводов в результате отложения продуктов коррозии, что требует дополнительной затраты энергии для поддержания необходимого потока жидкости;

- снижением качества продукции в результате загрязнения продуктами коррозии.

Внедрение различных методов защиты от коррозии позволяет уменьшить ущерб на 30-40 %.

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

1. По типу разрушений коррозия бывает сплошной и местной. При равномерном распределении коррозионных разрушений она не представляет собой опасности для конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Местная коррозия гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Опасность состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надёжность конструкций, сооружений, аппаратов.

2. По условиям протекания различают: атмосферную, газовую, жидкостную, подземную, морскую, почвенную коррозию, коррозию блуждающими токами, коррозию под напряжением и др.

3. По механизму коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

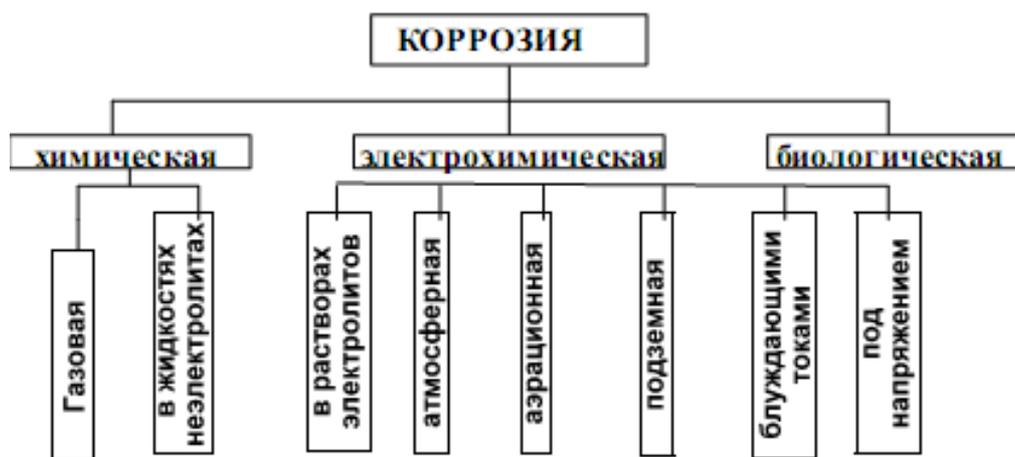


Рисунок 1 – Классификация коррозионных процессов

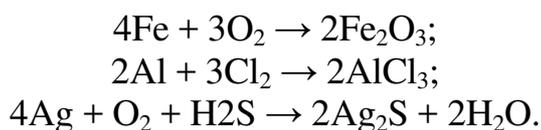
Химическая и электрохимическая коррозия металлов

Химический механизм коррозии характеризуется отсутствием электрического тока. При этом продукты коррозии образуются в месте контакта металла с агрессивной средой.

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

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

Газовая коррозия – это разрушение металла при контакте с сухими газами при высоких температурах. С газами большинство металлов взаимодействует при повышенных температурах. При этом на поверхности протекают два процесса: окисление металла и накопление продуктов окисления, которые иногда предотвращают дальнейшую коррозию. Способы защиты от газовой коррозии: легирование металлов, создание защитных покрытий на поверхности и изменение свойств газовой среды. Она имеет место при работе двигателей внутреннего сгорания, при химической обработке металлов, горячей прокатке, ковке, в энергетических установках и др. При газовой коррозии происходит химическое взаимодействие металла с активными средами (CO_2 ; H_2S ; O_2 ; SO_2 ; галогенами). Продуктами коррозии могут быть оксиды, хлориды, сульфиды, например:



В результате реакций на металле появляются продукты коррозии в виде пленки оксидов (другие окислители приводят к образованию солевых пленок). Скорость коррозии, а следовательно, и опасность ее для практики, зависит от свойств продуктов коррозии

Механизм газовой коррозии сводится к адсорбции (поглощению) молекул газа, например, кислорода, поверхностью металла и их химическому вза-

имеющему воздействию с образованием солевых или оксидных пленок. В свою очередь, свойства образующихся при коррозии оксидов и солевых пленок определяются тремя основными факторами: природой корродирующего металла, температурой коррозии, составом коррозионной среды.

Скорость коррозии, а следовательно, и опасность ее для практики зависят от свойств продуктов коррозии. В свою очередь, свойства образующихся при коррозии оксидов и солевых пленок определяются тремя основными факторами: природой корродирующего металла, температурой коррозии, составом коррозионной среды.

Торможение газовой коррозии во времени, прежде всего, определяется так называемым условием сплошности пленки продуктов коррозии:

$$1 < V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 2,5 \div 3,5 ,$$

где $V_{\text{ок}}$ – объем продуктов коррозии;

V_{Me} – объем корродирующего металла.

При невыполнении условия сплошности, например: $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 1$, образующаяся пленка не может защитить металл и не оказывает тормозящего влияния на скорость коррозии. Подобная ситуация характерна при коррозии щелочных и щелочноземельных металлов (K, Na, Ca), в связи с чем они не могут храниться на воздухе при любых температурах.

Сплошная защитная пленка не образуется и в том случае, если

$$V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} > 2,5 \div 3,5.$$

В этом случае в пленке возникают высокие внутренние напряжения, она постоянно разрушается и отслаивается от поверхности корродирующего металла. Это характерно, например, для коррозии вольфрама при температурах выше 600 °С.

При этом образуются разные по своему составу, толщине и свойствам пленки. Такие металлы как, например, алюминий, цинк, хром, никель при окислении покрываются плотной и прочной оксидной пленкой (Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 , NiO), которая защищает их от дальнейшего разрушения (рисунок 2а). На других металлах (например, железо, медь) образуются пленки с пористой структурой, не препятствующие дальнейшему развитию процесса коррозии: FeO , Fe_2O_3 , CuO (рисунок 2б).

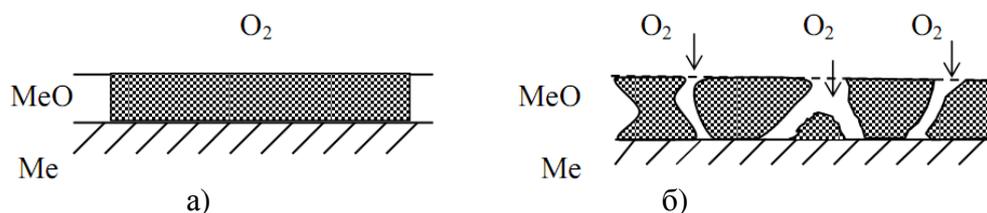


Рисунок 2 – Оксидная пленка на металле: а) плотная пленка, б) пористая пленка

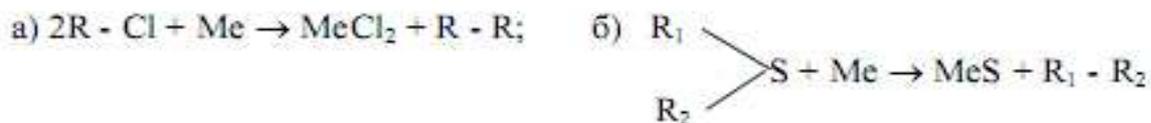
Коррозионная пленка, образующаяся на поверхности металла, будет обладать защитными свойствами, в том случае, если она является сплошной, беспористой, имеет хорошее сцепление с металлом, имеет с ним близкий коэффициент термического расширения, обладает хорошей прочностью, твердостью и износостойкостью.

Скорость процесса газовой коррозии зависит от природы металла (сплава), характера газовой среды и температуры. В этой связи различают жаростойкость и жаропрочность металлов. Жаростойкость – это устойчивость металлических материалов к коррозии при высоких температурах в окислительной атмосфере, а жаропрочность – это способность сохранять прочность при высоких температурах в инертной атмосфере.

Примером жаропрочного, но не жаростойкого металла является вольфрам, имеющий самую высокую среди металлов температуру плавления (3390 °С) и используемый в обычных электрических лампах в качестве нити накаливания. В лампах создаётся инертная атмосфера, но стоит внутри колбы попасть воздух, как она тут же перегорает. Связано это с тем, что оксид вольфрама WO_3 , который образуется при взаимодействии с кислородом воздуха, имеет значительно более низкую температуру плавления (1930 °С). Его образование при температуре белого свечения нити приводит к её плавлению. Ещё ниже температура плавления хлорида вольфрама WCl_6 (347 °С). Другим примером является так называемый спечённый алюминиевый порошок (САП). Он представляет собой композиционный материал, в котором относительно тонкодисперсные частицы алюминия спечены между собой посредством слоя оксида алюминия, всегда покрывающего его поверхность. При относительно низкой температуре плавления алюминия 660 °С изделия из САП способны эксплуатироваться при температурах выше 1000 °С. Это обусловлено высокой жаростойкостью матрицы из оксида алюминия, имеющего температуру плавления около 2050 °С.

Коррозия в жидкостях - неэлектролитах. К неэлектролитам (непроводящим электрический ток) относятся жидкости органического происхождения – спирт, бензол, хлороформ, керосин, нефть, бензин и др., а также ряд жидкостей неорганического происхождения – расплавленная сера, жидкий бром и др. В чистом виде органические жидкости практически не реагируют с металлами, но в присутствии даже незначительного количества примесей процессы взаимодействия резко усиливаются. Ускоряет коррозионные процессы наличие серосодержащих веществ, повышение температуры. Если вдобавок увеличится температура, в жидкости окажется растворенный кислород – химическая коррозия усилится.

Присутствие в жидкостях неэлектролитах влаги обеспечивает интенсивное протекание коррозии уже по электрохимическому механизму. Несмотря на сложность развития коррозионных процессов, в принципе они представляют собой обычные гетерогенные химические реакции:



где R - органический радикал.

Химическая коррозия в жидкостях неэлектролитах подразделяется на несколько стадий:

- подход окислителя к поверхности металла;
- хемосорбция реагента на поверхности;
- реакция окислителя с металлом (образование оксидной пленки);
- десорбция оксидов с поверхности металла (может отсутствовать);
- диффузия оксидов в неэлектролите (может отсутствовать).

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

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

На аноде происходит окисление и растворение металла по схеме:



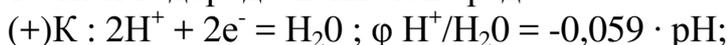
Электроны, оставшиеся в металле, перемещаются с анода на катод (более положительно поляризованный участок) и участвуют в процессе восстановления.

Окислители, принимающие электроны у катода, называются катодными деполяризаторами. Катодными деполяризаторами служат: ионы водорода (водородная деполяризации), молекулы кислорода (кислородная деполяризации). На катодных участках поверхности происходит восстановление окислителей (таблица 1).

Таблица 1 – Катодные процессы при коррозии

№	Электрохимический процесс	$E, В$	pH
1.	$2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2$	$E_{H_2/2H^+} = -0,413$	≈ 7
2.	$2H^+ + 2e^- = H_2$	$E_{H_2/2H^+} = 0$	0
3.	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	$E_{4OH^-/O_2+2H_2O} = 0,816$	≈ 7
4.	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	$E_{2H_2O/O_2 + 4H^+} = 1,229$	0

Водородная деполяризация сопровождается восстановлением на катодных участках водорода. В кислой среде:



в нейтральной или щелочной среде:

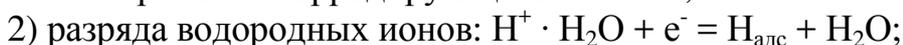


Водородная деполяризация протекает в тех случаях, когда доступ кислорода, как более сильного окислителя, к поверхности металла ограничен. Это может иметь место под толстым слоем воды или в кислых растворах, в которых растворимость кислорода очень низка.

С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот (например, стальные железнодорожные цистерны, в которых перевозят кислоты, металлическое оборудование травильных отделений)

Катодный процесс с водородной деполяризацией в кислых средах состоит из следующих шести стадий:

1) диффузии гидратированных ионов водорода $H^+ \cdot H_2O$ к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

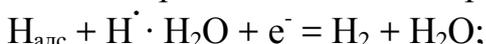


3) растворения и диффузии части H-атомов в металле;

4) рекомбинации водородных атомов:



или электрохимической десорбции



5) диффузии и переноса конвекцией водорода от катодных участков в глубь раствора, а затем его диффузии в воздух;

6) образования и отрыва пузырька водорода от поверхности металла

В щелочных растворах, в которых концентрация ионов $H^+ \cdot H_2O$ крайне мала, коррозия металлов с выделением водорода идет за счет восстановления водорода из молекулы воды: $H_2O + e^- = H_{\text{адс}} + OH^-$

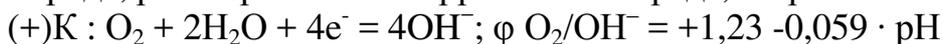
В большинстве случаев коррозия металлов с водородной деполяризацией при высокой концентрации ионов $H^+ \cdot H_2O$ в растворе, вследствие замедленности диффузии водородных ионов к катодным участкам незначительна. Это обусловлено большой подвижностью водородных ионов и наличием дополнительного перемешивания раствора у катода выделяющимся газообразным водородом.

В нейтральных растворах или при очень больших скоростях коррозии концентрационная поляризация становится заметной. Главными причинами катодной поляризации является:

а) замедленность катодной реакции, которая приводит к возникновению перенапряжения водорода;

б) концентрационная поляризация по молекулярному водороду вследствие замедленности процесса отвода образующегося молекулярного водорода с поверхности металла.

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



Скорость коррозии с кислородной деполяризацией растет с увеличением коэффициента диффузии, растворимости кислорода и при перемешивании раствора (уменьшается толщина диффузного слоя). Кривая зависимости скорости коррозии от температуры в системе, сообщаемой с атмосферой, проходит через максимум при 70-80 °С. Это обусловлено увеличением коэффициента диффузии кислорода и уменьшением растворимости кислорода в воде при повышении температуры.

Катодный процесс с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

1) растворение кислорода воздуха в электролите (прохождение кислорода через поверхность раздела воздух-электролит);

2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита, обусловленного конвекцией или дополнительным перемешиванием;

3) перенос кислорода в слой электролита у поверхности корродирующего металла с непрерывно меняющейся скоростью;

4) перенос кислорода в диффузионном слое электролита (часть толщины слоя, в котором перенос осуществляется молекулярной диффузией) к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

5) ионизацию кислорода:

а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



б) диффузию и конвективный перенос ионов OH^- от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубь раствора.

Для борьбы с коррозией металла, контролируемой скоростью восстановления кислорода, следует снижать концентрацию кислорода, например, введением восстановителя в раствор или снижением давления кислорода над раствором. Скорость коррозии можно также снизить, изолируя металл от кислорода тем или иным способом. Изменение состава катодных участков мало влияет на коррозию с поглощением кислорода. Поэтому степень чистоты ме-

талла обычно не играет существенной роли при коррозии с поглощением кислорода.

В соответствии с этими процессами по термодинамической неустойчивости металлы делят на пять групп:

1. Металлы повышенной термодинамической нестабильности ($< -0,413$ В) Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы корродируют даже в нейтральных средах в отсутствие кислорода.

2. Металлы термодинамически нестабильные ($-0,413$ В $< < 0$ В) Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, W. Водой не окисляются, но корродируют в кислой среде, а также в нейтральной и кислой средах, содержащих кислород.

3. Металлы промежуточной термодинамической стабильности (0 В $< < 0,816$ В) Bi, Sb, Re, Tc, Cu, Ag, Rh. Устойчивые в кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода.

4. Металлы высокой термодинамической стабильности ($0,816$ В $< < 1,229$ В) Hg, Pd, Ir, Pt. Могут быть окислены в кислых средах при наличии кислорода.

5. Металлы полной стабильности ($> 1,229$ В) Au. Такие металлы не подвергаются коррозии.

Так как катодный и анодный процессы проходят на разных участках поверхности, т.е. разделены пространственно и не мешают друг другу, то электрохимическая коррозия протекает значительно быстрее, чем химическая.

Кислотность среды (рН среды) и коррозия. Окислительные свойства основных деполяризаторов (H^+ , H_2O , O_2) зависят не только от их химической природы, но и от кислотности среды рН.

При этом величина электродного потенциала в случае водородной деполяризации определяется уравнением: $2H^+/H_2O = -0,059 \cdot pH$, а в случае кислородной деполяризации: $\varphi_{O_2/OH^-} = +1,23 - 0,059 \cdot pH$.

Из этого следует, что с уменьшением рН (т.е. увеличением кислотности среды) окислительные свойства указанных деполяризаторов возрастают. Причем, при водородной деполяризации электрохимической коррозии могут подвергаться металлы с электродным потенциалом более отрицательным, чем у водородного электрода в соответствующей среде (или активные металлы, расположенные в ряду напряжений слева от водорода). При кислородной деполяризации коррозии могут подвергаться и неактивные металлы вплоть до серебра ($\varphi_0 Ag^+/Ag = 0,8$ В).

Иногда в коррозионной среде могут быть и дополнительные окислители (Fe^{3+} , NO_3^- , S^{2-} и т.д.). Чтобы узнать, какие из этих окислителей участвуют в процессе коррозии, необходимо сравнить стационарный потенциал коррозии ($E_{кор}$) с равновесными потенциалами этих окислителей ($E_{равн}^{ox}$). Данный окислитель участвует в процессе коррозии, если выполняется соотношение:

$$E_{кор} < E_{равн}^{ox} .$$

Это соотношение проверяется для всех окислителей, которые присутствуют в данной коррозионной среде. При этом значения $E_{равн}^{ox}$ находятся в справочной литературе или рассчитываются, например:

$$E_{\text{равн}}^{\text{H}_2} = -0,06 \cdot \text{pH} \quad E_{\text{равн}}^{\text{O}_2} = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

В дальнейшем, также с учетом состава коррозионной среды, ее pH и величины стационарного потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$), определяется возможный путь анодной реакции коррозионного процесса и, следовательно, получающиеся продукты коррозии. Если в коррозионной среде присутствует комплексообразователь, способный образовывать с корродирующим металлом растворимые комплексы, то продуктами коррозии будут именно эти комплексы, в результате чего опасность коррозии резко возрастает.

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

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

Как особый случай рассматривается коррозия под действием блуждающих токов.

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

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

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

В четвертом случае энергетическая неоднородность на поверхности металла, приводящая к образованию гальванических элементов, возникает при неравномерном распределении механических напряжений, например, при статическом изгибе. Связано это с тем, что величина электродного потенциала на границе металл – электролит зависит при прочих равных условиях также от того, в каком состоянии находится металл, например, сжатом или растянутом.

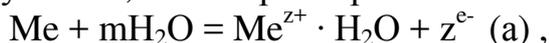
Этот механизм приводит к возникновению транскристаллитной коррозии металлов.

При этом возможны 2 разновидности механизма коррозии: гомогенно-электрохимический и гетерогенно-электрохимический. При гомогенно-электрохимическом растворении нет резкого деления на катодные и анодные участки; на одном и том же участке происходят чередующиеся во времени катодные и анодные реакции.

При гетерогенно-электрохимическом механизме катодные и анодные реакции протекают на различных участках поверхности. При коррозии эти два механизма накладываются; однако в большинстве практически важных случаев основной коррозионный эффект связан с протеканием гетерогенно-электрохимического процесса, так как на одних участках поверхности металла облегчено протекание анодной реакции, а на другой – катодной. Причин для этого много. Это и наличие примесей в металле (Cu, Fe в цинке являются катодами, а основной металл – анодом), а графит в чугуне (катод), и обедненные хромом пограничные участки зерен в нержавеющей стали (аноды), следствием чего является межкристаллитная коррозия. Соприкосновение двух разнородных металлов в конструкции вызывает контактную коррозию.

Различие величин механических напряжений вызывает появление коррозионной пары, причем разрушающимися участками (анодами) являются более напряженные. Есть и ряд других причин возникновения коррозионных пар, например, различие температур (более горячие участки-аноды), различие в концентрации раствора (участки находящиеся в растворе с более низкой концентрацией ионов растворяемого металла – аноды).

Коррозия большинства металлов в кислых электролитах протекает по электрохимическому механизму. На поверхности твердого металла формируются участки, на которых протекает либо анодный (рисунок 3):



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

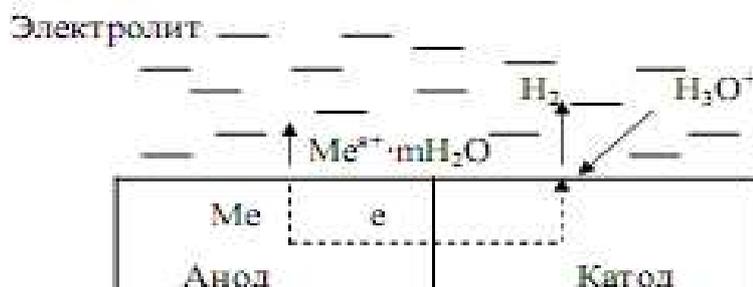
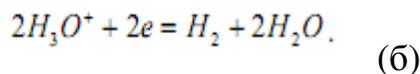
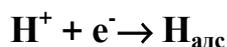


Рисунок 3 – Схема электрохимической коррозии металла с водородной деполяризацией

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 (а), эквивалентно количеству выделившегося на катоде по полуреакции (б) водорода, что положено в основу используемого в данной работе метода.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то процесс коррозии протекает как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. Если кислород в системе отсутствует или быстро расходуется в результате коррозии, например, в закрытой системе, то коррозия протекает лишь с выделением водорода. Однако и при наличии кислорода в системе скорость его восстановления в некоторых случаях мала, по сравнению со скоростью выделения водорода, например, в растворе кислоты на цинке, железе, марганце. При этом в первом приближении можно пренебречь скоростью коррозии за счет поглощения кислорода и говорить лишь о скорости коррозии с выделением водорода. Ввиду большой подвижности ионов H^+ обычно стадия подвода не лимитирует реакцию катодного выделения водорода. Скорость процесса определяется скоростью собственной реакции восстановления ионов H^+ :



или соединением атомов водорода в молекулу:



Влияние основных факторов на скорость коррозии металлов в кислотах удобно рассмотреть с помощью коррозионной диаграммы «ток – потенциал», представленной на рисунке 4.

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 катодных и анодных участках металла №1 представлены на рисунке 4 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 :

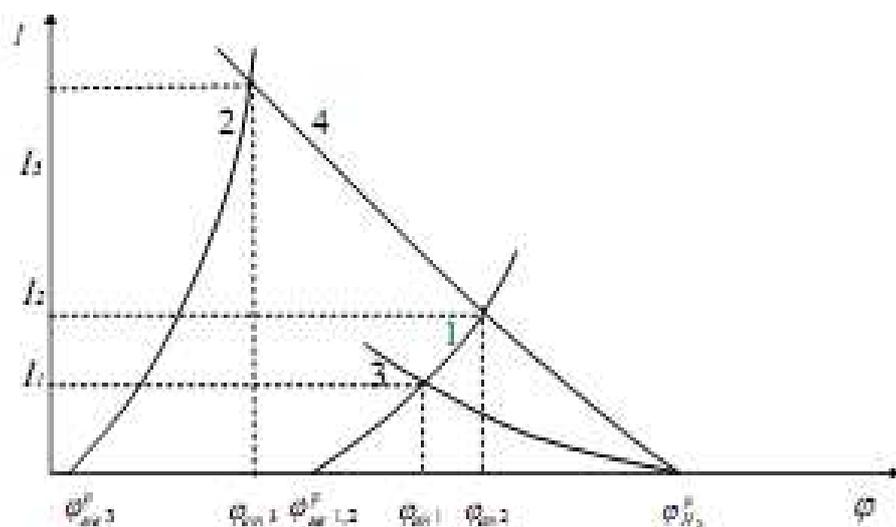


Рисунок 4 – Коррозионная диаграмма для процесса растворения металлов в кислоте:

где 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;

$\varphi_{\text{ме}}^{\text{p}} 1,2$, $\varphi_{\text{ме}}^{\text{p}} 3$, $\varphi_{\text{H}_2}^{\text{p}}$ – равновесные потенциалы металлов №1, №2, №3 и водорода в данном электролите; $\varphi_{\text{ст}} 1$, $\varphi_{\text{ст}} 2$, $\varphi_{\text{ст}} 3$ – стационарные потенциалы металлов №1, №2, №3; I_1 , I_2 , I_3 – коррозионные токи для металлов №1, №2 и №3.

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

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 будут определяться точкой пересечения линий 1 и 3. При этом установится стационарный электродный потенциал $\varphi_{\text{ст}}1$ и коррозионный ток I_1 , характеризующий скорость коррозии. Из условия следует также, что крутизна поляризационных кривых $I = f(\varphi)$ зависит не только от кинетических характеристик этапов анодного и катодного процессов, определяющих плотности тока, но и от площадей анодных и катодных участков.

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 $\varphi_{\text{ст}}2$,

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 $\varphi_{ме3}^p$, 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 с водородной деполяризацией 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 рассмотренных выше причин разной устойчивости различных металлов в растворах кислот:

1) различная суммарная площадь катодных участков на поверхности металла у металлов разного состава;

2) различная величина равновесного электродного потенциала металлов (чем отрицательнее $\varphi_{ме}^p$, тем больше ток коррозии, так как $\varphi_{ме2}^p$ не изменяется при замене металла.

На скорость коррозии влияют:

1) различная поляризуемость металлов (для более поляризуемых линия 1 на рисунке 4 располагается ближе к оси потенциалов);

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

3) изменение условий подвода и отвода реагентов катодного процесса;

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

Однако разрушение металла по механизму работы короткозамкнутых элементов – не единственный путь электрохимической коррозии. Иногда энергетическая неоднородность металлов невелика и отсутствуют участки, катализирующие катодные реакции. Тогда как катодные, так и анодные процессы идут по всей поверхности металла. Коррозионный процесс в отсутствие участков, катализирующих катодные реакции, протекает медленнее, чем при наличии катодных катализаторов. Так, например, цинк высокой степени чистоты растворяется в растворе серной кислоты значительно медленнее, чем технический цинк, содержащий примеси, катализирующие реакцию выделения водорода.

Кинетика коррозионных процессов. Количество растворенного металла в граммах (g) можно определить по формуле:

$$g = \frac{Q * A}{n * F} = \frac{J * \tau * A}{n * F}$$

где Q – количество электричества, К; J – сила коррозионного тока, а;

τ – продолжительность процесса, сек; A – атомная масса металла, г;
 F – число Фарадея; n – валентность металла.

Силу тока в начальный момент определяют по закону Ома:

$$J_{\text{нач}} = \frac{E_k^0 - E_A^0}{R}$$

где E_k^0 и E_A^0 – соответственно начальные потенциалы катода и анода;

R – сопротивление коррозионного элемента (омическое).

Так как R обычно мало, то следовало бы ожидать весьма интенсивной коррозии уже при малой разности потенциалов. Однако, это имеет место лишь в первый момент работы элемента; очень быстро ток уменьшается во много раз и приобретает некоторое устойчивое значение. Это связано с уменьшением разности потенциалов коррозионного элемента вследствие смещения потенциалов катода в отрицательную сторону и анода – в положительную сторону.

Уменьшение начальной разности потенциалов называется поляризацией.

Причины поляризации:

- замедленность стадий присоединения электронов депольризатором на катоде и переходе ионов металла в раствор (электрохимическая поляризация);
- замедленность стадий подвода реагентов к поверхности металла и отвода продуктов реакции, создающая перепад концентраций (концентрационная поляризация).

Установившийся коррозионный ток равен:

$$J_{\text{корр}} = \frac{E_k - E_A}{R}$$

где E_k и E_A – потенциалы работающего катода и анода.

$$\text{Тогда } J_{\text{корр}} = \frac{E_k - E_A}{R} - \frac{J(r_k + r_A)}{R} = \frac{E_k - E_A}{R + P_k + P_A}$$

Уравнение справедливо при зависимости потенциала от тока близкой к линейной. Часто R мало, им можно пренебречь, тогда

$$J_{\text{max}} = \frac{E_k^0 - E_A^0}{P_k + P_A}$$

Для исследования зависимости потенциалов катода и анода от силы тока строят поляризационные кривые: $E = f(i)$

Электроды характеризуют средней поляризуемостью:

$$\frac{\Delta E_k}{\Delta i_k} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta E_A}{\Delta i_A}$$

и истинной поляризуемостью:

$$\frac{dE_k}{di_k} \quad \text{и} \quad \frac{dE_A}{di_A}$$

На основании поляризационных кривых строят поляризационные диаграммы. Так как в общем случае площади катода и анода различны, диаграммы строят в координатах J - E (рисунк 5).

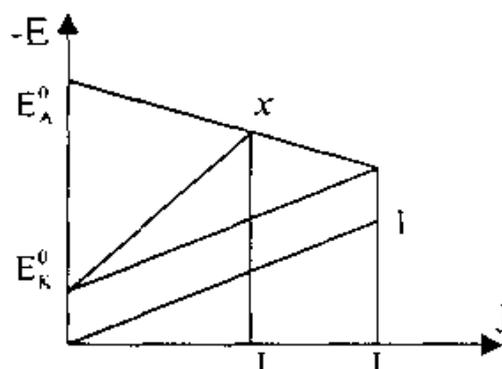


Рисунок 5 – Поляризационная диаграмма коррозии

Если омическое сопротивление необходимо учитывать, то производят графическое суммирование прямой, выражающей омическое падение потенциала ($\Delta E_{\text{ОМ}} = J \cdot R_{\text{ОМ}}$, прямая 1) с кривой катодной поляризации. Пересечение суммарной кривой 2 с кривой анодной поляризации даст величину коррозионного тока. Можно производить графическое суммирование и с кривой анодной поляризации. В зависимости от степени замедленности анодной и катодной стадии коррозии и омического сопротивления возможны различные виды поляризационных диаграмм (рисунок 6).

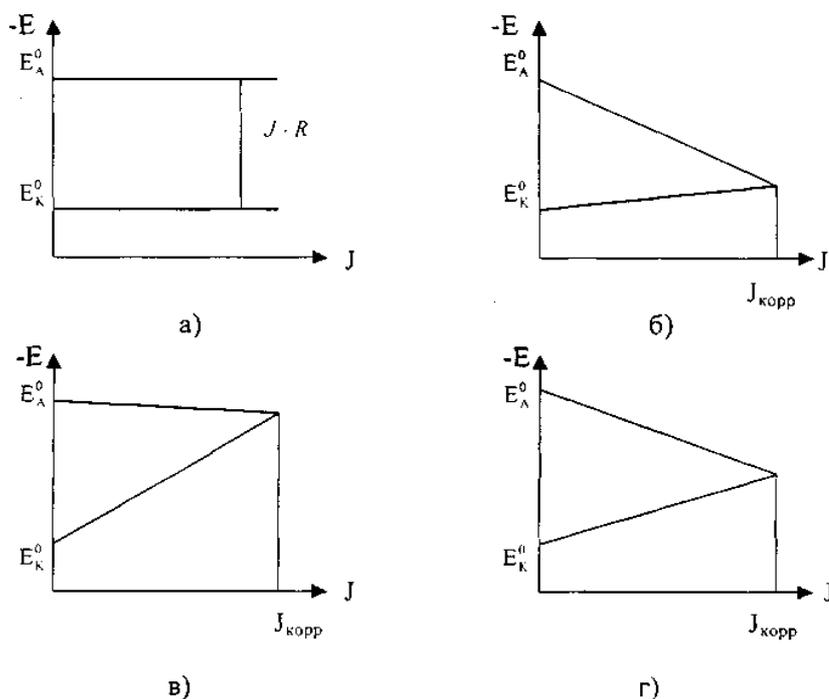


Рисунок 6 – Основные типы поляризационных диаграмм

Здесь возможна зависимость трех основных типов:

1) интенсивность коррозии уменьшается со временем. Обычно это связано с образованием в ходе коррозионного процесса защитных пленок или с истощением раствора, например, недостатком кислорода (по этому типу идет коррозия железа, цинка, алюминия в нейтральных растворах);

2) коррозия со временем идет более интенсивно, так как обнажающиеся примеси (вкрапления) увеличивают число микрокатодов (по этому типу идет коррозия многих металлов в кислотах, например, технического цинка в серной кислоте);

3) скорость коррозии остается приблизительно постоянной во времени, это связано с образованием защитных пленок или с истощением раствора электролита.

Скорость коррозии не останется постоянной долго ввиду постепенных изменений, происходящих с металлом и с раствором.

Случай (а) имеет место, когда R омическое велико, а P_k и P_A малы.

В случае (б) R мало, P_k мало, P_A велико. Наиболее медленной стадией процесса – контролирующим фактором процесса – будет анодная стадия.

В случае (в), напротив, мало P_A – это катодный контроль.

В случае (г) P_k и P_A сравнимы. Это смешанный катодно-анодный контроль процесса.

Зная контролирующий фактор коррозии, можно воздействовать на коррозионный процесс, замедлить его.

При рассмотрении кинетики коррозионных процессов в растворах электролитов до сих пор принималось, что процесс в основном протекает по электрохимическому механизму, так как скорость коррозии по химическому механизму (т. е. прямому взаимодействию окислителя с металлом) мала. Однако, советским ученым Колотыркиным Я.М. было установлено, что некоторые металлы (железо и хром) в растворах некоторых кислот (например, HCl) могут корродировать по химическому механизму с более высокими скоростями, чем по электрохимическому механизму.

Особенности коррозии с водородной и кислородной деполяризацией

Это наиболее часто встречающиеся виды коррозии. *Коррозия с водородной деполяризацией* имеет место преимущественно в кислых растворах; в нейтральных растворах ей подвержены активные металлы и сплавы, например, магниевые. Алюминий вытесняет водород из щелочных растворов. Так как равновесный потенциал кислорода примерно на 1,2 В положительнее, чем у водорода, поэтому коррозия с кислородной деполяризацией возможна для большинства технически важных металлов, как в кислой, в нейтральной и щелочной средах. Для коррозии с водородной деполяризацией, так и для коррозии с кислородной деполяризацией характерна катодная поляризация, т.е. смещение потенциала в отрицательную сторону при протекании коррозионного тока.

Основные причины ее не всегда одинаковы. Для коррозии с водородной деполяризацией характерно перенапряжение, т.е. смещение потенциала в результате замедленности стадии разряда водородных ионов или стадии образования молекул водорода из атомов. Концентрационная поляризация (и другие факторы) обычно имеют меньшее значение.

Так как водородное перенапряжение зависит от материала катода, состояния его поверхности, температуры, состава раствора и других факторов, то в конечном итоге от них зависит и скорость коррозии с водородной деполяризацией. Так примеси Cu и Fe в цинке, являясь эффективными микроатодами, ускоряют растворение цинка в кислотах. В этом случае, водородное перенапряжение, а следовательно и потенциал катода, зависят от плотности тока, при одном и том же потенциале (т.е. при одной и той же плотности тока) сила коррозионного тока будет возрастать при увеличении площади катодов. Поэтому скорость коррозии чугуна в неокислительных кислотах выше, чем у стали. При добавке в растворы кислот солей мышьяка и висмута эти металлы восстанавливаются на микроатодах стальной конструкции и повышают водородное перенапряжение. Поэтому соли мышьяка и висмута являются замедлителями (ингибиторами) коррозии сталей в растворах неокислительных кислот.

При полном погружении металла в неподвижный или слабо перемешиваемый электролит основное влияние на скорость коррозии оказывает концентрационная поляризация (следует иметь в виду, что доставка реагентов к поверхности реакции происходит тем интенсивнее, чем энергичнее осуществляют перемешивание).

При *коррозии с кислородной деполяризацией* влияние концентрационной поляризации более существенно. Причины:

- разряжается нейтральная молекула, поэтому миграция исключена; концентрация кислорода в растворе обычно мала;
 - отсутствует дополнительное перемешивание пузырьками газа.
- Обычно при наличии тонкой пленки жидкости или при усиленном перемешивании и аэрации раствора основное значение имеет электрохимическая поляризация (перенапряжение ионизации).

Окислители играют двойную роль в коррозионных процессах. С одной стороны, они могут восстанавливаться и – этим ускорять коррозию металлов, а с другой (для металла, способного к пассивации) – вызвать пассивацию металла и резкое торможение коррозии.

В результате анодной реакции коррозионного процесса образуется нерастворимые продукты коррозии (оксиды, гидроксиды, труднорастворимые соли), и чем выше степень их плотности, тем в большей степени они снижают скорость коррозии во времени. В том случае, когда нерастворимые продукты коррозии имеют очень высокую степень упорядоченности, коррозия резко тормозится во времени, продукты коррозии защищают металл, и он становится пассивным (явление пассивности). Некоторые ионы, например ионы Cl^- , наоборот, активируют металлы, препятствуя их пассивации. Причиной активирующей способности ионов Cl^- является его высокая адсорбируемость на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворению пассивирующих пленок, и облегчают переход ионов металла в раствор. Поэтому в присутствии в растворе ионов Cl^- и других активаторов у многих металлов способность к пассивации уменьшается или вообще исчезает. Особенно большое влияние ионы Cl^- оказывают на растворение железа, хрома, никеля, алюминия

и др. Таким образом, чтобы проанализировать коррозионную ситуацию и оценить опасность коррозии, необходимо выяснить:

1) какие катодные реакции идут на поверхности металла при коррозии, т.е. какие окислители ее вызывают;

2) по какому пути идет анодная реакция коррозионного процесса, такие продукты коррозии получаются: растворимые, нерастворимые, упорядоченные, неупорядоченные.

Чтобы ответить на поставленные вопросы, необходимо знать состав коррозионной среды, ее рН и измерить значение стационарного потенциала коррозии (E).

Методы коррозионных испытаний

А. Качественные методы.

Сюда относят визуальный и микроскопический осмотр образца или раствора. Наблюдают изменение окраски раствора, появление мути, хлопьев, выделение газа и т.д. при микроскопическом изучении образца можно выявить анодное и катодное участие. Для этой цели служат специальные индикаторы (реактивы), которые образуют на анодных и катодных участках разноцветное окрашивание.

Б. Количественные методы и показатели коррозии.

Весовой метод. Образец металла подвергают воздействию коррозионной среды в течение определенного времени и определяют либо прибавку массы, собрав все продукты коррозии, либо убыль массы после удаления с образца всех продуктов коррозии.

Показатель коррозионной стойкости $K_{\text{масс}}$ определяется по формуле:

$$K_{\text{масс}} = \frac{g_0 - g_1}{S \cdot \tau} = \frac{g}{M^2 \cdot \text{час}}$$

где g_0, g_1 – масса образца соответственно до и после испытания, г;

S – площадь образца, м²;

τ – продолжительность испытаний, час.

При этом учитывают фактор неравномерности коррозии:

$$n = \frac{S_k}{S_0} \cdot 100\%$$

где S_k – прокорродированная поверхность;

S_0 – общая поверхность; n – фактор неравномерности, %.

От массового показателя можно перейти к глубинному показателю:

$$П = 8,76 \frac{K_{\text{масс}}}{\rho}$$

где $П$ – глубинный показатель коррозии, мм/год; ρ – плотность металла, г/см³ (для железа равно 7,86 г/см³).

Оценку коррозионной стойкости металлов дают по десятибальной шкале (приложение таблица 1).

Объемный метод. Этот метод определения скорости коррозии очень прост, точен, дает возможность измерить очень небольшие количества выде-

лившегося газа и позволяет непрерывно следить за измерением скорости коррозии по времени. Он основан на том, что количество растворенного металла эквивалентно количеству выделившегося водорода при коррозии с водородной деполяризацией.

Сущность метода определения скорости коррозии металла по количеству выделившегося водорода заключается в том, что образец помещают в раствор и собирают выделившийся водород в заполненную тем же раствором бюретку.

Основные недостатки метода: образец соприкасается с малым объемом жидкости (поэтому ее состав со временем сильно меняется) и пузырьки водорода прилипают к стенкам бюретки (что снижает точность измерения объема газа, особенно при малых количествах выделившегося водорода).

К количественным методам следует отнести и электрохимические измерения, рассмотренные выше. Существуют и специальные методы коррозионных испытаний – определение склонности к межкристаллитной коррозии, устойчивости к коррозионному растрескиванию, коррозионной усталости и т.д.

При качественной и количественной оценке коррозионной стойкости металлов рекомендуется пользоваться десятибалльной шкалой. Следует отметить, что, хотя эта шкала оценки коррозионной стойкости металлов и получила большее распространение, особенно в химической промышленности, она не является универсальной, так как для оборудования различного назначения допустимые скорости коррозии могут отличаться на порядок и более.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцами для испытаний служат серый чугун, углеродистая сталь, хромоникелевая сталь.

Перед началом эксперимента образцы тщательно зачищают наждачной бумагой, обезжиривают содой, промывают проточной водой, вытирают фильтрованной бумагой; после этого измеряют их поверхность штангенциркулем или масштабной линейкой.

Подготовленные таким образом образцы помещают в стакан с раствором серной кислоты, опускают бюретку до дна стакана и засасывают грушей или с помощью насоса раствор до верхней метки. После этого записывают уровень в бюретках (этот момент является началом опыта). В дальнейшем в течение 100 минут такую запись повторяют через каждые 20 минут.

После окончания опыта осторожно открывают краны или зажимы на бюретках и спускают оставшийся раствор кислоты. Образцы из стакана вынимают, тщательно споласкивают проточной водой и вытирают фильтрованной бумагой. Раствор из стакана сливают в склянку с надписью «слив».

Обработка результатов измерений

1. Полученные данные наносят на график «объем выделившегося водорода – время» ($V - t$). На данном графике отмечают участок установившейся скорости выделения водорода (начальный участок может быть более пологим, т.к. выделяющийся водород сначала задерживается на поверхности металли-

ческого 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:

$$v_{cp} = \frac{m_{Me}}{S \cdot \tau}; \quad \text{г/м}^2 \cdot \text{год}$$

где S – площадь поверхности образца.

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

2. Рассчитывают глубинный показатель коррозии, который характеризует среднюю глубину ее проникновения и выражается в мм/год. Его можно вы-

$$K_{г} = \frac{v_{cp}}{\rho} \cdot 8,76 \text{ мм/год,}$$

числить по формуле:

где v_{cp} – средняя скорость коррозии, г/м²·час;

ρ – плотность металла, г/см³ ($\rho_{Fe} = 7,8$ г/см³; $\rho_{Zn} = 7,1$ г/см³).

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

Таблица 1 – Результаты опыта и расчетные данные показателя коррозии

Сплав	Поверхность образца, см ²	Показания бюретки через τ мин								Количество выделившегося H ₂ , см ³ через τ мин								Потери Δm , г через 1 час	Глубина коррозии, мм/год
		0	10	20	30	40	50	60	0	10	20	30	40	50	60				

Контрольные вопросы

1. Химический и электрохимический механизмы коррозии металлов, их особенности.
2. Процессы, в результате которых происходит деполяризация.
3. Кинетика коррозионного процесса, виды поляризационных диаграмм.
4. Особенности коррозии с водородной и кислородной деполяризацией.

5. Методы коррозионных испытаний. Оценка коррозионной устойчивости металла.
6. Какие основные процессы протекают на границе металл – электролит при коррозии металлов в растворах кислот?
7. Почему скорость коррозии металла можно измерять по количеству выделившегося водорода?
8. Чем объяснить повышение скорости коррозии стали при увеличении концентрации в ней углерода?
9. Почему повышается скорость коррозии металла при смещении его равновесного электродного потенциала в сторону более отрицательных значений?

Лабораторная работа №2

Влияние ингибиторов на процесс коррозии сплавов железа

Цель работы: Изучить влияние типа ингибитора на процесс коррозии сплавов железа и определить скорость коррозии и степень защиты.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. При разработке методов защиты от коррозии используют указанные способы снижения скорости коррозии, которые меняются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью.

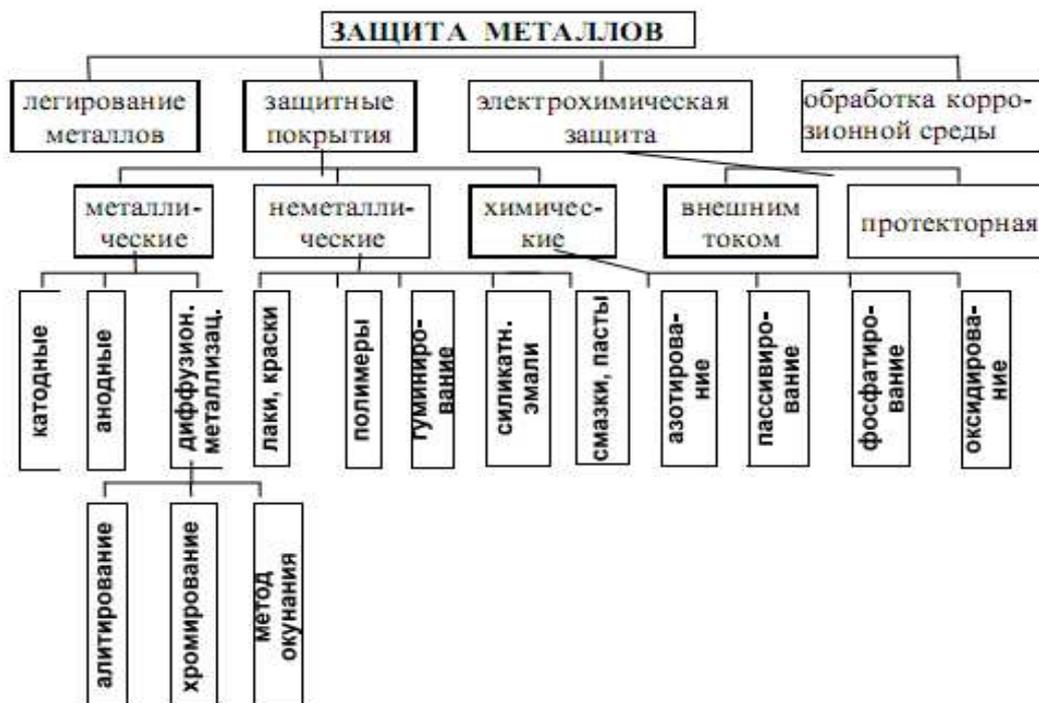


Рисунок 7 – Способы защиты металлов от коррозии

Защита от коррозии осуществляется путем воздействия на металл (объемное и поверхностное легирование), на среду (снижение концентрации окислителей и других агрессивных агентов или введение ингибиторов, в том числе пассиваторов), и на границу раздела металл-среда (нанесение покрытий и электрохимическая защита). Наиболее предпочтительно использование комбинированных методов, например, сочетание электрохимической защиты с покрытиями или ингибиторами, покрытий с ингибиторами и др.

Все способы защиты металлов от коррозии подразделяются на три класса.

Первый класс – электрохимическая защита заключается в поддержании теплоэнергетического состояния металла, при котором его окисление термодинамически невозможно или происходит очень медленно.

В основе электрохимической защиты лежит катодная или анодная поляризации.

Второй класс – защита металлов от коррозии покрытиями. Она осуществляется следующими методами:

- Нанесением на поверхность металла химически инертного относительно металла и агрессивной среды неметаллического соединения, обладающего достаточно высокой адгезией к металлу и малой пористостью. Обычно это лаки и краски. Такое покрытие требует постоянного обновления. Также широко распространено эмалирование поверхности (футеровка) и покрытия пластмассой (плакирование).
- Образование на поверхности металла слоя малорастворимых продуктов коррозии под действием сильных окислителей. Недостатком такого покрытия является его пористость, однако такие слои являются хорошим грунтом под краски или лаки.
- Нанесение на изделия из малостойкого металла тонкого слоя другого металла, корродирующего с меньшей скоростью. Например, нанесение на сталь слой никеля или хрома.
- Получение коррозионностойких сплавов легированием металла мало склонного к пассивации металлом, легко пассивируемым в данной среде. Получающийся сплав пассивируется как легирующий металл. Примером такого сплава является нержавеющая сталь, легированная хромом или хромом с никелем. Например, сталь 30ХГС содержит 0,25 % – С, 1,0 % – Cr, 1,2 % – Si и др.

Третий класс защиты металлов от коррозии путем обработки коррозионной среды, снижающей её агрессивность. Обработка коррозионной среды осуществляется двумя путями:

- Удаление из неё агрессивных составляющих, например кислорода и углекислого газа из воды путем нагрева, продуванием инертного газа и пропусканием через металлические стружки.
- Введением ингибиторов коррозии.

При введении ингибиторов в агрессивную среду процесс коррозии может замедляться за счет катодного, анодного процессов или за счет адсорбции ингибитора на границе металл – раствор электролита.

Ингибитором называется вещество, при добавлении которого в небольших количествах в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Ингибиторы применяют главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора, например в некоторых химических аппаратах, системах охлаждения, парогенераторах и т. п. Они применяются при транспортировке газа и нефти, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в органических средах, морской воде и т.д. Широкое применение находят замедлители в процессах травления металлов для удаления с поверхности окалина или ржавчины.

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы целесообразно разделить на адсорбционные и пассивационные. Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов.

Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие N, P, S, O, Si, например диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$, формальдегид CH_2O , пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и его производные.

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним относятся неорганические окислители, например NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , и вещества, образующие с ионами корродирующего металла малорастворимые соединения (полифосфаты, силикаты и карбонаты натрия, соединения кальция, магния и др.). Некоторые органические соединения, например бензоат натрия, облегчают адсорбцию кислорода и этим вызывают пассивацию металла.

Анодные ингибиторами являются кислород и перекись водорода при больших концентрациях, нитриты, нитраты, силикаты щелочных металлов, хроматы и бихроматы. При ингибировании анодного процесса стационарный потенциал смещается в положительную сторону.

При введении катодного ингибитора замедляется катодный процесс (рисунок 9).

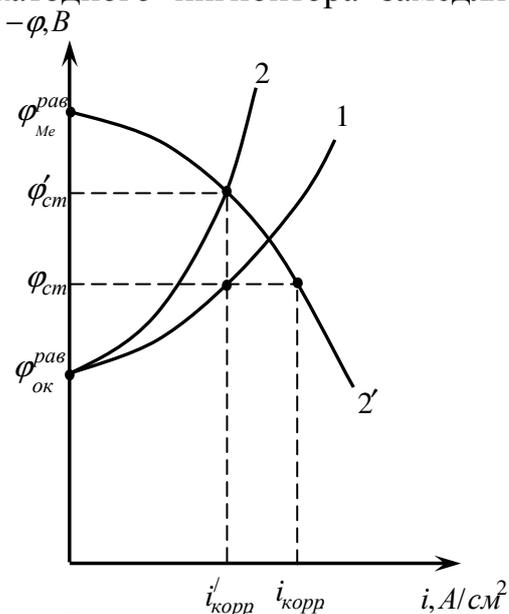


Рисунок 9 – Торможение ингибиторами катодного процесса

В этом случае стационарный потенциал ($\phi_{ст}$) смещается в отрицательную сторону до $\phi'_{ст}$ и ток коррозии уменьшается до $i'_{корр}$. Катодные ингибиторы тормозят отдельные стадии катодного процесса или сокращают площадь катодных участков. Катодными ингибиторами являются ионы тяжёлых металлов, например – Bi^{3+} , As^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} . На практике часто используют смесь катодного и анодного ингибитора, которая даёт лучшую защиту металла от коррозии.

Большое значение в борьбе с коррозией имеет применение органических ингибиторов. Органические жидкофазные ингибиторы, добавленные в раствор электролита, снижают скорость коррозии исключительно за счёт их адсорбции на поверхности металла. При этом блокируются активные центры растворения на поверхности, закрытые адсорбатом, реакция протекает крайне медленно и общая скорость реакции может быть записана в виде уравнения.

$$i = K_0 \cdot (1 - \Theta) + K_1 \cdot \Theta$$

где K_0 – константа скорости реакции на свободной поверхности;

K_1 – то же на занятой поверхности;

Θ – степень заполнения поверхности адсорбатом.

Если $K_0 \gg K_1$; то $i = K_0 \cdot (1 - \Theta)$. (i – ток коррозии)

Стационарный потенциал металла при добавлении органических ингибиторов практически не изменяется.

В качестве органических ингибиторов применяют уротропин – дающий степень защиты 94,0 %, желатин – дающий степень защиты 93,9 %, тиомочевина – степень защиты 73,0 %.

Эффективность защиты металла ингибитором рассчитывается через коэффициент торможения (γ) или через степень защиты (Z).

$$\gamma = \frac{i_{ок}^{\prime}}{i_{ок}} \quad \text{или} \quad Z = \frac{i_{ок} - i_{ок}^{\prime}}{i_{ок}} \cdot 100\%$$

где $i_{ок}$ и $i_{ок}^{\prime}$ – скорость коррозии металла в отсутствии и присутствии ингибитора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость коррозии при введении в среду ингибиторов определяется по количеству выделившегося водорода.

Четыре стальных образца замеряют штангенциркулем для определения площади их поверхности. Затем тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают раствором соды для удаления жировых наслоений, после чего промывают проточной водой и высушивают фильтрованной бумагой, а затем обезжиривают ацетоном. Руками образцы не трогать, только пинцетом.

Для эксперимента используют три типа ингибиторов, один опыт без добавки ингибитора (так называемый сравнительный).

В качестве исследуемых ингибиторов были выбраны:

- Катодный ингибитор;
- Анодный ингибитор;
- Органический ингибитор – уротропин.

Рабочие растворы готовят в количестве 100 мл путём разбавления 10 % серной кислоты.

В первую колбу не добавляют ингибитор (сравнительный опыт), во вторую катодный ингибитор, в третью анодный ингибитор, в четвёртую колбу органический ингибитор – уротропин.

На рисунке 10 представлена установка для определения скорости коррозии по количеству выделившегося водорода.

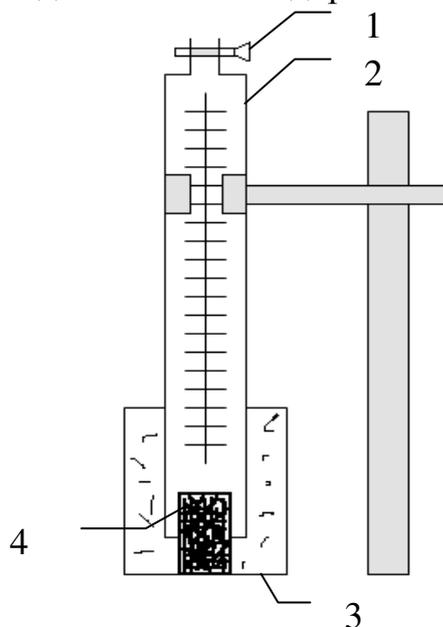


Рисунок 10– Установка для определения скорости коррозии по количеству выделившегося водорода. 1 – кран; 2 – бюретка; 3 – стакан; 4 – образец

Приготовленные растворы с добавленным ингибитором выливают в стаканы, предварительно в бюретку с помощью щипцов помещают стальные образцы. Затем с помощью резиновой груши при открытом кране бюретки заполняют её раствором до метки 50 мл. В дальнейшем метка 50 мл применяется в качестве нулевой. Через каждые 5 минут проводят замер объема выделившегося водорода в течение 50 минут.

После окончания эксперимента открывают краны бюреток извлекают образцы, промывают их водой и сушат.

Обработка результатов измерений

1. Расчет потери массы образцом:

$$\Delta m = \frac{2 \cdot V \cdot A}{V_{\text{моль}} \cdot n}$$

где Δm – потеря массы образцом в г;
 V – объем выделившегося H_2 , cm^3 ;
 $V_{\text{моль}}$ – молекулярный объем газа, мл (24000 cm^3);
 A – атомный вес металла (железо – 55,8 г);
 n – валентность металла равна 2.

2. Расчет скорости коррозии (для каждого опыта)

$$v = \frac{\Delta m}{S_0 \cdot \tau} \cdot 10000$$

где v – скорость коррозии в $г/м^2 \cdot ч$;
 Δm – потеря массы образца, г;
 τ – длительность испытания, час;
 S_0 – измеренная поверхность, $см^2$;
 10000 – коэффициент перевода $см^2$ в $м^2$.

3. Расчет степени защиты по скорости коррозии для каждого ингибитора

$$Z = \frac{v_0 - v_{\text{инг}}}{v_0} \cdot 100\%$$

где Z – степень защиты в %;
 v_0 – скорость коррозии образца без ингибитора, $г/м^2 \cdot ч$;
 $v_{\text{инг}}$ – скорость коррозии образца в присутствии ингибитора, $г/м^2 \cdot ч$.

4. Расчет глубины коррозии образцов в отсутствии и присутствии ингибиторов

$$l = \frac{\Delta m \cdot 8760 \cdot 10^4}{S_0 \cdot \tau \cdot \rho}, \text{ мм/год}$$

где ρ – плотность металла, для железа равна $7,86 \text{ г/см}^3$;
 l – глубины коррозии, мм/год.

5. Для каждого ингибитора построить график зависимости коррозии от времени, $v = f(\tau)$. Объяснить характер изменения скорости от времени.
6. Оценить стойкость металла в зависимости от типа ингибитора по десятибалльной шкале (ГОСТ 5272–50). Приложение 1.
 Все полученные и расчетные результаты сводятся в таблицу.

Таблица 1 – Экспериментальные результаты процесса коррозии

№ образца	Ингибитор	Концентрация Ингибитора%	Количество выделившегося водорода мл к моменту времени τ (мин)						Всего водорода, мл
			5	10	15	50	
1	Без ингибитора								
2	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$								
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$								
4	Уротропин								

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозионные диаграммы?
2. Какие существуют типы ингибиторов?
3. Механизм защиты катодными ингибиторами?
4. Механизм защиты анодными ингибиторами (на примере коррозионных диаграмм)?
5. Как устанавливается стационарный потенциал?
6. Какова роль адсорбции в работе ингибиторов?
7. Органические ингибиторы, механизм их действия?
8. Какие типы ингибиторов применялись в работе?
9. Как рассчитывается скорость коррозии?
10. Как рассчитывается глубина коррозии и в каких единицах она измеряется?
11. Как определяется группа стойкости металла в зависимости от типа ингибитора?

Лабораторная работа № 3

Протекторная защита металлов от коррозии

Цель работы: Исследование вида металла и электропроводности раствора на эффективность работы (радиус действия) металла-протектора.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Контактная коррозия является довольно распространенным видом коррозии. О ней нужно помнить всегда, когда корродирующий объект имеет в своем составе по крайней мере два различных по природе металла. Контакт двух металлов всегда вызывает ускорение растворения более отрицательного и замедление процесса окисления – более положительного металла. Следовательно, контакт таких металлов в конструкциях нежелателен, кроме специальных случаев – протекторной защиты. В последнем случае более отрицатель-

ный металл защищает более положительный, но сам при этом начинает окисляться значительно быстрее, таким образом, берет на себя функцию протектора (защитника).

Эффективность работы протектора определяется, во-первых, значениями равновесных потенциалов металла и протектора, во-вторых, формой всех катодных и анодных кривых (особенно поляризационным сопротивлением R_n окислительных и восстановительных реакций) и, в-третьих, сопротивлением раствора. Если в месте контакта омическое сопротивление мало и раствор обладает высокой электропроводностью, то у обоих металлов устанавливается единый, стационарный потенциал.

Механизм катодной защиты металлов от коррозии с помощью анодного протектора состоит в том, что при протекании электрического тока через границу защищаемого металла с коррозионной средой поверхность защищаемого металла поляризуется катодно, ее потенциал уменьшается, что может приводить к почти полному прекращению коррозионного разрушения. При этом не важно, что является источником поляризующего тока на этой границе – катодная станция или протектор. Во втором случае на поверхности протектора протекает анодный процесс, который постепенно приводит к его растворению. Потому протектор необходимо периодически возобновлять.

Для защиты стальных конструкций от коррозии в морской воде или грунте в качестве материала анодных протекторов чаще всего применяют чистый цинк или сплавы $Al + Zn$, а также сплавы на основе магния. Значительное влияние на сферу действия протектора оказывает электропроводимость электролита.

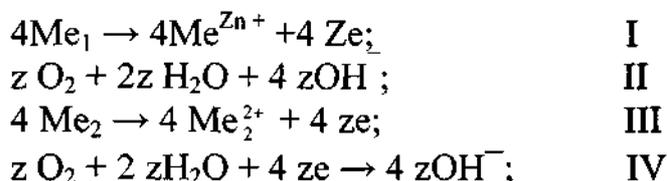
При правильном применении этого способа защиты коррозия металлической конструкции в электролите либо полностью прекращается, либо значительно уменьшается. Полная защита возможна, если при присоединении анодного протектора к металлу потенциал металла достигает значения его обратимого потенциала.

Обычно омическое сопротивление в месте контакта достаточно мало вследствие высокой электропроводности металла.

Растворы, в которых работает изделие, далеко не всегда обладают малым сопротивлением. Поэтому потенциалы обоих металлов почти одинаковы только вблизи контакта. По мере удаления от него они сдвигаются в сторону своих стационарных значений, которые устанавливаются при работе изолированных друг от друга металлов в данной среде. На достаточно большом удалении от места контакта, зависящем от электропроводности среды, потенциалы металлов будут такими же, как в отсутствие контакта. Окисление обоих металлов за счет воздействия окислителя происходит как в отсутствии их контакта, так и при контакте. Контактное взаимодействие металлов приводит к существенному изменению скорости коррозии как первого, так и второго металла. Известно, что в данной среде растворение металла будет происходить тем скорее, чем более отрицателен потенциал металла, установившейся в данных условиях. Допустим, что имеется система, в которой находится один окисли-

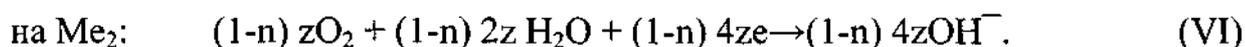
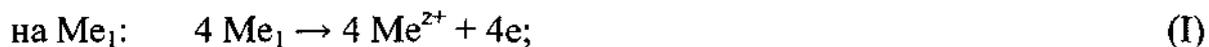
тель (например, кислород в водном растворе) и два металла: Me_1 и Me_2 (например, Zn и Fe).

Потенциал первого металла Me_1 отрицательнее потенциала второго металла Me_2 ($< p_{Zn} = -0,763$ в, $< p_{Fe} = -0,437$ в). Если эти металлы: изолировать друг от друга и погрузить в агрессивную среду (р-р NaCl + O_2), то они будут окисляться. При этом будут протекать реакции:



В роли окислителей здесь выступает кислород, растворённый в электролите, и воде. Каждая из приведенных реакции подчиняется собственным кинетическим закономерностям, то есть скорость реакций I - IV по разному зависит температуры, и концентрации участников реакции и от потенциала электрода. Поляризационные кривые i - ϕ , отражающие зависимость скорости реакции, выраженной в электрических единицах, от потенциала для каждой из этих реакций имеют различную форму.

Реакции (I), (II), (III), (IV) являются сопряженными и должны протекать стационарно, т.е. скорость реакции окисления (I) должна быть равна скорости реакции восстановления (II). Это справедливо и для реакций (III) и (IV). Но если два металла привести в контакт, то практически всё окисление будет сосредоточено на более отрицательном металле, т.е. на Me , а восстановление будет протекать и на Me_2 , и на Me_1 . При этом вновь должен соблюдаться принцип стационарности в системе, т.е. равенство скоростей всех анодных и всех катодных реакций. В этом случае имеет место только одна реакция окисления на Me_2 а реакция восстановления будет разделена пространственно на Me_1 и Me_2 . В соответствии с условием стационарности, будут протекать следующие реакции:



Здесь скорость реакции окисления (1) равна сумме скоростей реакций восстановления (V) и (VI): $4nze + (1-n) 4ze = 4ze$.

Из выражений (I), (V) и (VI) следует, что у поверхности Me_1 имеется тенденция к накоплению катионов Me^{1+} , а у поверхности Me_2 отрицательных ионов OH^- .

При электродные слои раствора приобретают избыточно разноименные заряды и потенциалы обоих металлов сдвигаются – отрицательный электрод становится более положительным, а положительный более отрицательным.

Накоплению избыточных зарядов в растворе препятствует электрический перенос катионов Me^{2+} и анионов OH^- навстречу друг другу, скорость которого зависит от электропроводности раствора.

Электроны в количестве $(1-n)4zn$, необходимом для восстановления окислителя на поверхности металла (2), протекают от металла (1), где они освобождаются по реакции (I), к металлу (2), на котором идет реакция (VI) (рисунок 11).

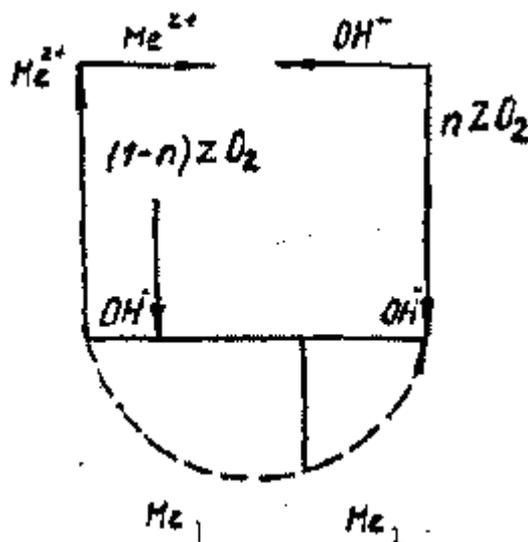


Рисунок 11 – Схема движения электролитических зарядов при коррозии двух металлов в контакте.

Движение ионов в растворе зависит от электропроводности раствора и создает в нём эффект электрического тока. Чем более удалены друг от друга точки на поверхности металлов, тем выше сопротивление среды и тем больше оно сказывается на величинах потенциалов в каждой данной точке поверхности металла. Таким образом, удельная электропроводность среды, как и общая электропроводность раствора между концом протектора и данной точкой на поверхности металла, определяют плотность силовых линий электрического поля, а, следовательно, и распределение потенциалов вдоль корродирующей детали. Возьмем два куса из различных металлов Me_1 и Me_2 , причем Me_1 относится к более отрицательным и, следовательно, более активным в коррозионном отношении металлом, а Me_2 – к более положительным металлам. При коррозии Me_1 без контакта с Me_2 на всей поверхности Me_1 устанавливается стационарный потенциал коррозии $E_{1ст}$ (рис. 12). При этом на Me_1 наблюдается общая коррозия с определенной скоростью V_1 . На Me_2 , работающем без контакта с Me_1 , устанавливается стационарный потенциал E_2 , и он также подвергается общей коррозии со скоростью V_2 . Если эти два куса металлов привести в контакт в коррозионной среде с высокой электропроводностью ($R \rightarrow 0$), то на поверхности Me_1 и Me_2 установится единый стационарный потенциал коррозии $E_{ст}$, лежащий между потенциалами $E_{1ст}$ и $E_{2ст}$. Таким образом, при контакте двух металлов потенциал коррозии более отрицательного металла сдвигается в положительную сторону и скорость его коррозии увеличивается.

Потенциал более положительного металла смещается в отрицательном направлении, при этом скорость его коррозии уменьшается либо он совсем перестает корродировать, т.е. положительный металл как бы защищается отрицательным. В условиях ограниченной электропроводности коррозионной среды, обычно характерно для реальных условий, распределение потенциала по поверхности металла подчиняется более сложной зависимости (на рис. 12 кривая 1 приведена для коррозионной среды с большей электропроводностью, кривая 2 – с меньшей электропроводностью). Согласно рис 12, при распределении потенциала на поверхности Me_1 и Me_2 по кривой 1 контактная коррозия проявится на участках, прилегающих к точкам контакта. Причем коррозия отрицательного металла Me_1 на участке L_2 будет усиливаться и достигнет максимума вблизи точки контакта. Me_2 на участке L_3 будет полностью защищен от коррозии, в связи с чем расстояние L_3 называют *радиусом полной протекторной защиты*. На участке L_4 металл Me_2 защищается металлом Me_1 , но не полностью, а на участке L_5 корродирует так же, как он корродировал бы без контакта. Таким образом, при коррозии двух металлов (или нескольких) в контакте коррозионный процесс полностью или частично локализуется на более отрицательном металле.

Локализация коррозии на отдельных участках корродирующего объекта приводит к быстрому выходу его из строя. В связи с этим необходимо знать, какие контакты допустимы и как уменьшить опасность контактной коррозии при необходимости использования металлов с очень разными потенциалами. Эти аспекты освещены в ГОСТ 9.005-72 ЕСЗКС «Допустимые и недопустимые контакты металлов». Согласно ГОСТ, все конструкционные металлы делятся на 16 групп при атмосферной коррозии и на 11 групп при подводной коррозии. ГОСТ 9.005-72 отмечает, контакт между какими группами металлов является недопустимым, ограниченно допустимым и допустимым в этих коррозионных средах. При необходимости использовать в конструкциях недопустимый контакт нужно предусмотреть методы защиты от контактной коррозии, также регламентируемые ГОСТ 9.005-72. ГОСТ дополнительно приводит примеры рационального конструирования и схемы изоляционной защиты.

Как уже отмечалось выше, контакт двух металлов благоприятно сказывается на коррозии более положительного металла. Скорость коррозии такого металла уменьшается или металл полностью прекращает корродировать в зависимости от того, насколько контакт металлов смещает потенциал положительного металла в отрицательную сторону. Коррозия полностью прекращается, если потенциал защищаемого металла становится более отрицательным, чем его равновесный потенциал. Это положительное свойство контактной коррозии используется в практике протекторной защиты. Сущность протекторной защиты заключается в том, что к корродирующей конструкции, выполненной, например, из углеродистой стали, присоединяется жертвенный более отрицательный металл – защитник (протектор). Вся коррозия при этом локализуется на протекторе и, при его периодической смене, обеспечивается эффективная защита стальной конструкции в качестве протектора применяют обычно Zn и сплавы Al и Mg с Zn. Протекторная защита обычно используется

при подземной и подводной коррозии. Для увеличения радиуса действия протектора и уменьшения его расхода протекторная защита всегда используется в комбинации с «пассивной» защитой с помощью различных покрытий: лакокрасочных, битумных, полимерных и т.д.

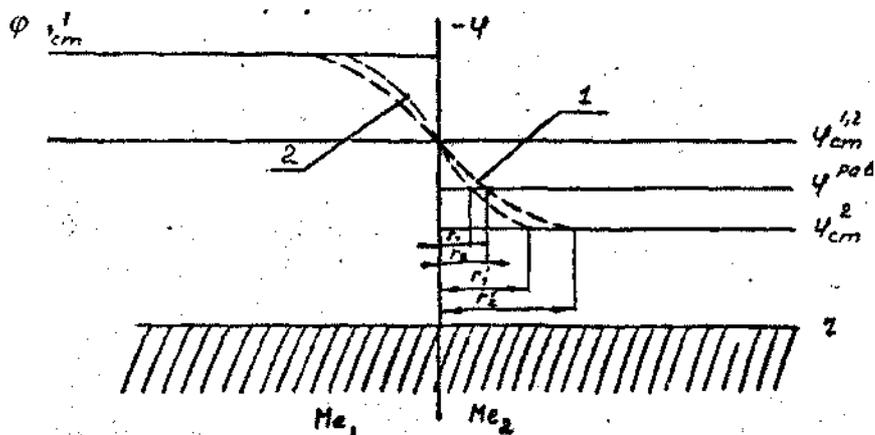


Рисунок 12 – Схема распределения потенциалов металла (1) и (2) в зависимости от расстояния от места контакта.

Материалы протекторов. (По Люблинскому Е.Я.) Применяемые для изготовления протекторов материалы должны иметь следующие свойства:

- оптимальное сочетание максимального и стабильного значений потенциала в условиях анодной поляризации при относительно небольшой разнице между без токовым и установившимся потенциалом пары протектор – защищаемый металл;
- невысокую анодную поляризуемость при изменении внешних факторов, например, физико-химических свойств среды, существенно влияющих на режим (плотность тока) поляризации протектора;
- высокую токоотдачу или минимальный расход металла на количество электричества, необходимого для достижения оптимального режима защиты.

Этими свойствами обладают широко применяющиеся в настоящее время для защиты конструкционных металлов в природных средах протекторные материалы на основе магния, алюминия и цинка. Высокие и стабильные электрохимические характеристики протекторных материалов достигаются только при строгом соблюдении требований, предъявляемых к составу материалов и технологии их изготовления. Так, незначительное превышение содержания примесей приводит к уменьшению токоотдачи магниевых и алюминиевых сплавов в 2 и 1,5 раза и вызывает пассивацию цинковых сплавов. Большая номенклатура протекторных материалов обусловлена в основном необходимостью достижения требуемых параметров и обеспечения оптимальной эффективности защиты конструкций, отличающихся многообразием исполнения и условий эксплуатации. В практике катодной защиты с применением протекторов строго соблюдаются принципы их выбора, которые основаны на многолетнем положительном опыте их применения. Так, если отсутствуют какие-либо ограничения при выборе средств защиты конструкций, то лучшими про-

текторными материалами считаются сплавы на основе алюминия. Такие металлоконструкции составляют свыше 60 % и поэтому алюминиевые протекторные сплавы получили наибольшее распространение. Магниевого сплавы благодаря своему высокому отрицательному потенциалу и невысокой поляризуемости рекомендуются для создания протекторов, защищающих металлоконструкции в средах с низкой электропроводимостью, или протекторов с большой зоной защитного действия. Цинковые сплавы, имеющие потенциал, близкий к потенциалу алюминиевых сплавов, но меньшую токоотдачу, чем у магниевых и алюминиевых сплавов, рекомендуются только в тех случаях, когда необходимо обеспечить взрывопожаробезопасность, исключить выделение и накопление водорода. Кроме того, они используются, если необходимо ограничить объем (размеры) протектора и исключить изменение pH среды. Таким образом, благодаря разнообразию свойств протекторных сплавов их можно применять для защиты подавляющего большинства металлоконструкций.

Метод защиты с помощью анодных протекторов – эффективный и экономически выгодный метод защиты металлических конструкций от коррозии в морской воде, грунте и других нейтральных коррозионных средах. В кислых средах вследствие малой катодной поляризуемости в них металлов и большого саморастворения металла анодных протекторов применение катодной протекторной защиты ограничено. Катодную протекторную защиту широко применяют как дополнительное (к изолирующему покрытию), а также как самостоятельное средство защиты металлических конструкций от коррозии. При практической реализации системы протекторной защиты пользуются разработанной проектной и эксплуатационной нормативно-технической документацией.

Порядок выполнения работы

Приборы и реактивы:

1. Ячейка для измерения радиуса защиты – 1 шт
2. Высокоомный вольтметр – 1 шт
3. Протекторы – цинк, алюминий – 1 шт
4. Цилиндры на 500 мл – 1 шт
5. Цилиндры на 10 мл – 1 шт
6. Раствор NaCl 3 % – 1 л
7. Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ 3 % – 100 мл
8. Дистиллированная вода – 3 л
9. Раствор $Hg(NO_3)_2$ 1 % – 10 мл

Приготавливают 1 л раствора NaCl с концентрацией 3%. Из полученного раствора путем разбавления готовят (1%, 2%, 3%) растворы. В полученные растворы, перед применением, добавляют 10 мл 3 % раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Красная кровяная соль является индикатором на ионы Fe^{2+} , появляющиеся при коррозии стального образца.

При этом происходит реакция с образованием берлинской лазури синего цвета.



Перед началом эксперимента образец в виде стальной пластины подготавливают к эксперименту следующим образом. Металлический образец, как правило, покрыт слоем окислов, поэтому его зачищают тонкой наждачной бумагой до блеска и промывают холодной водой.

Следующей операцией является обезжиривание. Процесс обезжиривания образца необходим для удаления с поверхности жировых пятен. Обезжиривание проводят в двух чашках содержащих ацетон, перенося образцы из одной в другую, и окончательно промывают в третьей чашке со спиртом.

Внимание. Образцы руками не трогать, только пинцетом и помещать на фильтровальную бумагу.

Испытуемый образец помещают в кювету на подставку. Протекторы из цинка и алюминия подготавливают точно так же. Протектор из алюминия перед тем, как поместить в кювету с образцом, протирают ватным тампоном, пропитанным 1 % раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ для того, чтобы снять с поверхности окисную пленку, слегка проамальгировав поверхность. Собирают схему установки (рис. 13)

Схема экспериментальной установки

Подготовленный протектор крепится винтом к образцу, сюда же подсоединяется клемма проводника, идущего от потенциометра. В кювету заливается столько исследуемого раствора, чтобы обеспечить небольшой толщины слой жидкости над деталью, конец протектора должен быть совмещён с нулем измерительной линейки. Опускают носик каломельного электрода на нулевую отметку. Приступают к измерению потенциала поверхности образца по его длине с интервалом 2 см (3-4 измерения), затем – 5 см.

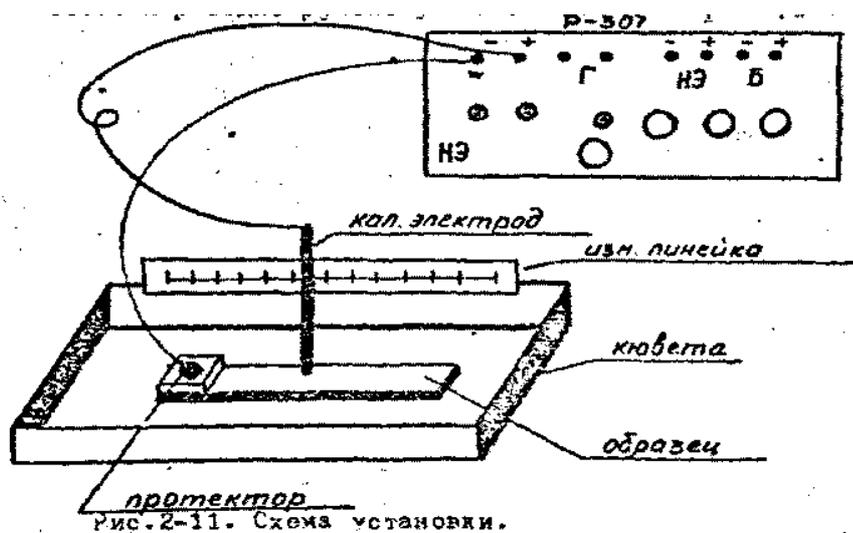
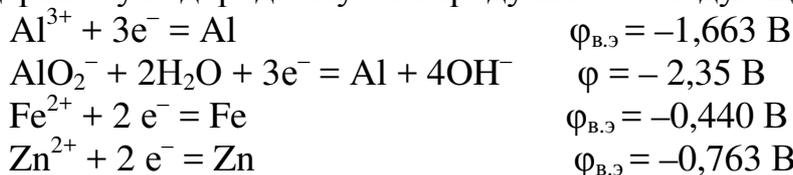


Рисунок 13 – Схема установки по определению радиуса защиты стального образца

Снимают цифровые показания, которые соответствуют величине потенциала электрода относительно каломельного. Величина потенциала электрода пересчитывается на водородную шкалу по уравнению: $\phi = \phi_x + 0,226$

Для справки стандартные электродные потенциалы в водных растворах при температуре 25 °С и нормальном атмосферном давлении по отношению к стандартному водородному электроду имеют следующие значения:



Открепляют протектор и измеряют стационарный потенциал детали в изолированном состоянии (в любой точке изделия). Визуально оценивают радиус действия протектора, равный расстоянию от протектора до ближайших к нему пятен турбуленовой сини.

На основании полученных данных строят графики зависимости потенциала образца от расстояния: протектор - данная точка металла. На эти же графики наносят значения стационарных потенциалов в данном растворе металла и протектора (в пересчете на водородную шкалу) и равновесного потенциала. Точки пересечения кривых с равновесным потенциалом металла дают теоретический радиус действия протектора. На этом отрезке металл полностью защищен. Расстояние от той точки до области с потенциалами равными стационарному потенциалу в изолированном состоянии определяет область частичной защиты.

По указанию преподавателя для одного из протекторов и одного из растворов выполняют измерения потенциалов стали на разных расстояниях от контакта, залив ячейку электролитом объемом 800 мл – большим, чем выбранный ранее. Этим добиваются уменьшения общего сопротивления раствора над деталью, сравнивают работу протектора в разных условиях.

Определив удельную электропроводность изучаемых растворов, заносят её в таблицу. На основании опытных данных строят график зависимости радиуса действия протектора от удельной электропроводности раствора $r = f(\chi)$ для каждого протектора (r определен графически).

Таблица 1 – Экспериментальные данные по протекторной защите стали в растворе NaCl.

Протектор _____				Постоянная сосуда $K=$ _____													
Объем раствора $V=$ _____																	
N % п/ п	Концентрация NaCl, %	χ ($Om^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Ф ст	Потенциалы детали ϕ в (НВЭ) в зависимости от расстояния r , см										Радиус действия r , см			
																Визуально	Графически

Контрольные вопросы

1. Какие условия должны выполняться при коррозии металла с участием одного окислителя?
2. Коррозионная диаграмма для одного металла и одного окислителя.
3. Коррозия двух металлов в контакте с участием одного окислителя (по коррозионной диаграмме).
4. Как возникает стационарный потенциал, чем он отличается от равновесного?
5. Что такое протектор?
6. Сравните работу металла в агрессивной среде при контакте с протектором и при катодной защите.
7. Схема распределения потенциалов при работе пары металл-протектор.
8. Что определяет эффективность работы протектора.
9. Как влияет электропроводность среды на радиус действия протектора?
10. Как экспериментально (грубо и точно) можно определить радиус действия протектора?
11. Влияет ли толщина слоя раствора над корродирующей поверхностью на радиус действия протектора?

Покажите схему движения электрических зарядов при коррозии двух металлов в контакте.

Лабораторная работа №4 Электролитическое лужение стали

Цель работы: получение электролитическим способом оловянного покрытия стали с последующим его горячим оплавлением и определение его толщины и пористости.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для защиты металлов от коррозии используют различные виды покрытий: металлические, лакокрасочные и полимерные покрытия и покрытия, образованные в результате химической или электрохимической обработки поверхности металла. Роль любого покрытия сводится в основном к изоляции металла от внешней среды.

Выбор типа покрытия зависит от условий, в которых следует использовать металл. Для защиты изделий, не подвергающихся механическим воздействиям и применяющимся в сухих жилых помещениях, обычно бывает достаточно однослойного лакокрасочного покрытия или соответствующей химической обработки поверхности металла: оксидирования или фосфатирования. Для защиты металлических конструкций (железнодорожные мосты,

подъемные краны и т.п.), а также железнодорожных вагонов, наружных деталей автомобилей, велосипедов и др., подвергающихся воздействию влажной атмосферы, применяют сложные по составу и способу нанесения лакокрасочные покрытия. Во многих случаях требуется не только защищать изделия от воздействия атмосферы, но и придать их поверхности декоративный внешний вид. Для этой цели используют металлические защитно-декоративные покрытия никелем, хромом, серебром, золотом и т.п. Для работы в условиях высоких температур применяют изделия, изготовленные из специальных жаростойких сплавов. Поскольку специальные сплавы дороги, в промышленности широкое применение нашли диффузионные покрытия простой углеродистой стали хромом, алюминием, кремнием.

Виды металлических покрытий. Различают два вида металлических покрытий – анодные и катодные. *Анодным* называют покрытие металлом с более отрицательным потенциалом, чем потенциал защищаемого металла. При хорошем состоянии покрытия коррозионная стойкость защищаемого изделия определяется только стойкостью покрытия. При нарушении сплошности покрытия возникает гальванический элемент, в котором металл-покрытие выполняет роль анода и растворяется, а защищаемый металл – роль катода и при этом не корродирует. Примером анодных покрытий для стальных изделий могут служить цинковые покрытия.

Катодным называют покрытие металлом с более положительным потенциалом, чем потенциал основного металла. Оно защищает основной металл чисто механически. При нарушении сплошности покрытия в образующемся гальваническом элементе основной металл подвергается разрушению, являясь анодом. Катодные покрытия чаще используют в сухих помещениях, а сверху иногда дополнительно покрывают бесцветными лаками или другими полимерными материалами. Для стальных изделий примерами катодных покрытий могут являться никель и олово.

Методы нанесения защитных покрытий. Защитные покрытия, предохраняющие основной материал от разрушения, должны удовлетворять следующим требованиям: они должны быть сплошными, непроницаемыми, обладать высокой прочностью сцепления с основным материалом, высокой твердостью, износостойкостью и равномерно распределяться по всей защищаемой поверхности.

Большую роль в получении такого покрытия играет подготовка поверхности (механическая очистка, травление, обезжиривание и т. д.).

Существуют следующие основные методы нанесения металлических покрытий:

1) гальванический.

Процесс проводят методом электролиза постоянным током растворов электролитов, содержащих ионы осаждаемого металла. Защищаемое изделие подключают к отрицательному полюсу источника тока в качестве катода, а в качестве анодов используют чаще всего металл, который осаждают на катоде. Достоинство метода состоит в том, что можно получать покрытия любой

толщины, исключив непроизводительный расход осаждаемого металла, что наблюдается в других способах осаждения покрытий. Электролитические покрытия получаются равномерные по толщине, гладкие, иногда блестящие в зависимости от состава электролитов и условий осаждения.

2) распыление (металлизация).

Металлизация распылением может осуществляться путем нанесения чистого металла или металлического соединения с последующим его химическим разложением. Распыление чистого металла производится специальным металлизатором, в котором металл плавится и распыляется. Расплавленные частицы металла выбрасываются на поверхность сжатым воздухом. Несмотря на использование расплавленного металла, связь покрытия с поверхностью получается только механической. Для металлизации можно использовать любой металл, плавящийся в кислородно-ацетиленовом пламени. Проводят в декоративных целях, для исправления пороков поверхности отливок, повышения их износостойкости или коррозионной стойкости.

3) диффузионный.

Диффузионные покрытия на металлических материалах получают путем химико-термической обработки (ХТО). ХТО обеспечивает формирование различных по составу и свойствам металлических, металлоподобных, моно- и многокомпонентных покрытий на сталях, чугунах, спеченных материалах, тугоплавких металлах и сплавах. ХТО основан на диффузионном насыщении (легировании) поверхностных слоев материала, при котором насыщаемые элементы вводятся в кристаллическую решетку основного металла путем диффузии. Такое поверхностное легирование может производиться как за счет неметаллов (углерода, азота, кислорода и др.), так и металлов (хрома, алюминия, титана, никеля и др.).

При осуществлении ХТО применяются металлические и солевые расплавы, газообразные и твердые среды. Для максимального повышения эксплуатационной стойкости деталей машин необходимо правильно выбрать процесс обработки и его технологические параметры с учетом материалов и условий работы деталей с покрытиями.

4) погружение в расплавленный металл.

Так можно наносить цинк, олово, свинец, алюминий. Основным металлом чаще всего является сталь (листы, лента, проволока). Но способ имеет ряд недостатков: сравнительно большой расход металла на покрытие, неравномерность покрытий по толщине, непригодность этого метода для покрытия резьбовых деталей и изделий с узкими отверстиями.

5) плакирование.

Процесс механического нанесения одного металла на другой. Обычно плакирование производят механотермическим способом. Для этого под прессом при нагреве прокатывают основной и плакирующий металлы. В большинстве случаев основным металлом является мягкая сталь, на которую напрессовывают медь, латунь, никель, нержавеющей сталь, алюминий. Вместе с тем, плакирование – один из основных способов защиты от коррозии алюминия и его легких сплавов, в частности, дюралюмина. Для повы-

шения его коррозионной стойкости его покрывают чистым алюминием (не ниже 99,5% Al). Толщина плакирующего слоя составляет обычно с каждой стороны 4-5% от толщины основного металла.

К неорганическим покрытиям могут быть отнесены оксидные, фосфатные пленки на металлах, эмалевые покрытия. Создание на поверхности металлов защитных оксидных пленок называют оксидированием. Оксидированию подвергают чаще всего сталь и алюминий. Оксидные покрытия стали предназначены для их временной защиты и эксплуатации в закрытых помещениях. Существуют термические и химические способы оксидирования стали. Термическое оксидирование проводят при температуре 350-450 °С, после чего изделие охлаждают в минеральном масле. Химическое оксидирование стали осуществляют в растворе щелочи, нитратов и нитритов щелочных металлов при температуре 135-140 °С. Иногда используют бесщелочные растворы. Оксидные покрытия стали имеют черный цвет, поэтому иногда процесс оксидирования называют воронением.

Алюминий и его сплавы оксидируют химическим и электрохимическим способами. Второй способ называют также анодированием алюминия. Он позволяет получить оксидные пленки достаточно большой толщины с высокими защитными свойствами. Оксидные пленки на алюминии являются бесцветными и пористыми, что позволяет окрашивать их в разные цвета погружением в раствор красителей для получения красивого декоративного вида.

Осаждение эмалевых покрытий широко применяется в промышленности, так как позволяет сочетать механическую прочность защищаемого металла с химической стойкостью и декоративными качествами эмали. Эмалевые покрытия применяют для изготовления аппаратов химической, пищевой, оборонной, медицинской промышленности, а также для изготовления бытовых изделий и в ювелирном производстве. Эмаль наносят на черные металлы (сталь, чугун, железо), цветные (медь, латунь, бронза) и благородные (платина, золото, серебро). Эмаль имеет в своем составе много различных компонентов, выполняющих определенные функции, но основную ее часть обычно составляет кварцевый песок. Эмалирование проводят в расплаве при температуре более 700 °С. На черные металлы наносят два слоя эмали, первый из которых выполняет функцию грунта. На цветные и благородные металлы грунт не наносят.

К покрытиям органического происхождения относят лакокрасочные покрытия, покрытия полимерными материалами и резиной. Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и во многих случаях незаменимы для длительной защиты от коррозии металлических сооружений, подвергающихся воздействию атмосферы.

Они также часто применяются для декоративной отделки изделий, ряда специальных целей. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, химически стойким, обладать высокой адгезией, определенной механической прочностью и твердостью. Покрытие наносят различными способами: кистью, погружением изделия в лакокрасочную массу, распыле-

нием. Широко используется также окрашивание в электрическом поле. Достоинство защиты лакокрасочными покрытиями заключается в доступности материалов, простоте нанесения, возможности получения покрытий любого цвета и оттенка, поврежденные участки покрытия легко можно восстановить.

К недостаткам лакокрасочных покрытий относятся малая термостойкость, невысокая механическая прочность, малая стойкость в водной среде.

В качестве защитных покрытий хорошо зарекомендовали себя покрытия различными полимерными материалами, например, винипласт, полиэтилен, полистирол, эпоксидные смолы, политетрафторэтилен (тефлон), полиметилметакрилат (органическое стекло) и др.

Достоинствами покрытий являются высокая устойчивость к действию атмосферы и химическим средам, хорошие электроизоляционные свойства и внешний вид.

Нанесение защитных резиновых покрытий называют гуммированием. Резина имеет высокую эластичность, способность гасить колебания, сопротивление истиранию. Резиновые покрытия химически стойки во многих агрессивных средах и имеют высокие диэлектрические свойства. Основой резины является каучук, в который добавляется при нагреве порошкообразная сера (процесс вулканизации). При добавлении серы в количестве 3-4% получается мягкая резина, а при высоком содержании серы (более 15%) получается твердая резина – эбонит. Мягкая резина более эластична, лучше переносит колебания температуры, имеет более высокую стойкость к истиранию. Однако эбонит превосходит мягкую резину по химической стойкости.

Гуммирование дороже других видов защитных покрытий на стали. Однако этот способ защиты широко распространен. Гуммированию подвергают электролизные и травильные ванны, емкости для транспортировки и хранения жидкостей, трубы, насосы, вентиляторы, мешалки и т.п.

Гальванические методы защиты металла. Процесс катодного гальванического покрытия заключается в осаждение металлов из водных растворов его солей под действием постоянного тока. При этом покрываемое изделие является катодом. Анодом служат пластины из осаждаемого металла (растворимые аноды) или пластины из графита, свинца, платины и других инертных (анодно-нерастворимых) материалов.

Положительно заряженные ионы защищающего металла разряжаются на поверхности защищаемого изделия с образованием центров кристаллизации. В зависимости от соотношения между скоростью образования центров кристаллизации и скоростью роста кристаллов на поверхности могут образовываться плотные пленки или выделяться порошки металлов.

При электролизе, согласно законам Фарадея, количество выделенного металла на электроде прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества.

Масса металла, выделяющегося на катоде при постоянной силе тока 1 А в течение 1 часа, называется электрохимическим эквивалентом. Продолжительность электролиза вычисляется по формуле:

$$T = \frac{I \cdot \rho \cdot 1000 \cdot 60}{i_k \cdot M_{\text{эк}}(B) \cdot \eta} \quad (1)$$

откуда толщина покрытия металлом составляет:

$$l = \frac{I \cdot M(B)_{\text{эк}} \cdot \eta \cdot T}{S \cdot 60 \cdot 1000 \cdot \rho} = \frac{i_k \cdot M_{\text{эк}}(B) \cdot \eta \cdot T}{60 \cdot 1000 \cdot \rho} \quad (2)$$

а выход по току:

$$\eta = \frac{m \cdot 26.8 \cdot 100}{I \cdot T \cdot M_{\text{эк}}(B) \cdot 60} \% \quad (3)$$

где I – сила тока, А;

$M_{\text{эк}}(B)$ – электрохимический эквивалент вещества, г/А · час;

η – выход по току, %;

l – средняя толщина покрытия, мм;

T – время электролиза, час;

ρ – плотность осаждаемого металла, г/см³;

i_k – катодная плотность тока, А/см²;

$M_{\text{эк}}(B)$ – эквивалент вещества, г/моль;

m – масса выделенного вещества, г.

Гальванические покрытия имеют преимущества перед другими покрытиями, а именно, легко регулируется толщина покрытия, их высокая частота и большая равномерность поверхности. Однако недостатком таких покрытий является их значительная пористость.

В химическом машиностроении чаще применяется анодное покрытие (цинкование или кадмирование). Из катодных покрытий представляет интерес никелирование, хромирование и свинцевание. Никелевые покрытия стойки к щелочам. Хромовые покрытия жаростойки и имеют низкий коэффициент трения, высокую твердость и высокую износостойкость.

Свинцевание применяют при защите металлов от серной или сернистой кислот, сернистых соединений и растворов солей хрома.

Лужение. Ежегодно в мире выпускается свыше 10 миллионов тонн луженой жести, большая часть которой используется для изготовления консервных банок. Лужение можно производить электролитически или методом погружения в расплав олова.

Метод горячего лужения позволяет получать толстые, малопористые покрытия; но неравномерные по толщине. Кроме того, происходит большой угар олова и его потери, связанные с образованием интерметаллидов FeSn₂. Электроосажденные оловянные покрытия равномернее полученных из расплава, толщину их можно легко регулировать, поэтому большую часть жести покрывают оловом электролитически.

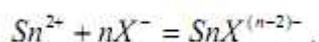
Одним из распространенных способов защиты металлов от коррозии является лужение. Толщина слоя олова, нанесенного из расплава, составляет 0,0015–0,0038 мм (11–28 г/м²). Средняя толщина электролитических покрытий на консервных банках – 0,00045 мм (3,3 г/м²). Столь тонкие оловянные покры-

тия экономически выгодны, но более пористы, чем получаемые при горячем лужении. Для снижения пористости покрытия его часто оплавливают в печах.

Олово обладает значительной химической стойкостью: медленно окисляется в атмосфере влажного воздуха, длительное время не тускнеет даже при наличии в атмосфере сернистых соединений, весьма устойчиво в разбавленных растворах серной и соляной кислот, а также щелочей. Нетоксичность продуктов коррозии олова делает луженую жечь идеальной для изготовления тары для жидких и твердых пищевых продуктов. Оловом и его сплавами также покрывают детали под пайку при изготовлении печатных плат, электрических контактов и других монтажных элементов. Лужение используется и для защиты медного кабеля от воздействия серы, содержащейся в резиновой изоляции. Недостатком оловянных покрытий на меди и ее сплавах является самопроизвольное образование нитевидных кристаллов. Этот процесс можно значительно замедлять нанесением слоя никеля перед лужением.

При пониженной температуре (ниже минус 13 °С) олово подвергается аллотропическому переходу из устойчивой при обычных условиях β – модификации «белое олово» в α – форму «серое олово». В результате компактное олово превращается в серый порошок, так называемая «оловянная чума». Этот процесс можно предотвратить оплавлением олова или добавлением к нему других металлов, например, сурьмы.

Однако для того, чтобы тонкое пористое оловянное покрытие хорошо выполняло свою защитную функцию, оно должно служить протектором по отношению к железу. Лужение стали является катодным покрытием, так как электродный потенциал олова имеет более положительное значение по отношению к потенциалу железа. Стандартный потенциал олова равен $-0,135$ В, железа $-0,440$ В. В соответствии с этим в неорганических электролитах олово является катодным покрытием по отношению к железу и защищает его только механически. Этот случай реализуется, например, на внешней поверхности луженой тары. В среде слабых органических кислот, содержащихся в большинстве пищевых продуктов, олово может образовывать комплексные соединения с ними, и потенциал его становится более электроотрицательным. Поэтому даже тонкие покрытия олова толщиной $0,5 - 1,5$ мкм достаточно надежно защищает жечь от коррозии в пищевых средах. На внутренней поверхности олово почти всегда анодно по отношению к железу, поэтому здесь возникают условия для протекторной защиты стальной основы. Столь благоприятная перемена полярности происходит в результате следующих причин. В органических кислотах (щавелевая, лимонная, яблочная и т.п.), входящих в состав пищевых продуктов, катионы олова способны взаимодействовать с присутствующими в них комплексообразующими ионами (X^-):

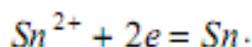


Если равновесие реакции сильно смещено в сторону образования комплексных соединений $SnX^{(n-2)-}$, то активность катионов олова в электролите уменьшается и равновесный потенциал олова

$$\varphi_{Sn}^p = \varphi_{Sn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn}}$$

сдвигается в отрицательном направлении. При этом равновесный потенциал олова может стать отрицательнее равновесного потенциала железа. Таким образом, в органических электролитах при наличии несплошного покрытия олово в паре с железом становится анодом и защищает его электрохимически.

Электролитическое осаждение олова проводят в гальванической ванне постоянного тока. Покрывааемый оловом стальной образец подключают к отрицательной клемме источника постоянного тока, т.е. делают катодом. В качестве анодов используют пластины из осаждаемого металла (растворимые аноды). Обязательный компонент электролита – ион металла, осаждающийся на аноде. Кроме того, в состав электролита могут входить вещества, повышающие его электропроводность, регулирующие протекание анодного процесса, обеспечивающие постоянство основности, а также поверхностно-активные добавки, повышающие поляризацию катодного процесса, блескообразующие и выравнивающие компоненты, обеспечивающие получение блестящих и гладких покрытий без последующей механической полировки. Гальваническое осаждение металла происходит в результате электрохимической реакции разряда гидратированных ионов олова на катоде до атомов и построения ими кристаллической решетки покрытия:



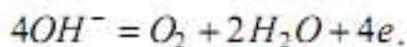
Одновременно с разрядом ионов металла может протекать электродная реакция выделения водорода:



На аноде протекают процессы электрохимического растворения оловянного



и выделения кислорода:



Электроосаждение олова протекает по стадиям, важнейшими из которых являются следующие:

- 1) доставка разряжающихся ионов металла из объема электролита к поверхности катода путем конвекции и диффузии;
- 2) разряд гидратированных ионов металла, включающий частичную или полную дегидратацию ионов и адсорбцию разряжающихся частиц на электроде;
- 3) диффузия атомов олова по поверхности электрода к местам кристаллизации;
- 4) образование и рост кристаллических зародышей.

Согласно современным представлениям электрокристаллизация происходит одновременно не на всей поверхности электрода, а сначала лишь на ак-

тивных участках, получивших название мест роста. К ним относятся вершины углов и ребер кристалла, дефекты поверхности катода.

Сначала возникают кристаллические зародыши, которые затем растут вследствие присоединения разрядившихся атомов металла. Структура покрытия определяется соотношением скоростей образования кристаллических зародышей и их роста. Чем выше относительная скорость образования зародышей, тем более мелкозерниста структура покрытия. Возникновение кристаллических зародышей сопряжено с большей затратой энергии по сравнению с их ростом. Поэтому повышение катодного перенапряжения, то есть замедление стадии разряда, способствует образованию мелкозернистых покрытий, которые обладают лучшими защитными свойствами.

Возможен, но нежелателен, процесс кристаллизации и без образования кристаллических зародышей равномерно на всей поверхности. Он происходит при малых катодных перенапряжениях на участках поверхности электрода, имеющих дефектные участки.

Скорость электроосаждения металла и величина перенапряжения определяются наиболее медленной стадией процесса. В зависимости от природы и состава раствора, качества обработки поверхности стального образца, режима электролиза ею может быть любая из рассмотренных выше стадий.

В зависимости от того, в каком виде ион разряжающегося металла находится в растворе, электролиты делятся на комплексные и простые. Разряд комплексных ионов на катоде происходит при более высоком перенапряжении, чем разряд простых ионов. Поэтому покрытия, полученные из комплексных электролитов, более мелкозернисты и равномерны по толщине. Однако в этих электролитах ниже выход металла по току и меньше производительность.

Повышение плотности тока увеличивает катодное перенапряжение, скорость осаждения металла и производительность электролизера. Однако верхний предел ее ограничен эффектом дендритообразования, наступающим при достижении критической плотности тока, при которой скорость разряда ионов начинает превышать скорость поверхностной диффузии атомов. Осаждающийся на активных участках поверхности металл не успевает диффундировать на другие участки поверхности и начинает выделяться не ровным слоем, а в виде дендритных игл (например, на острых краях металлического электрода).

Электролиты для лужения. Электролиты, применяемые для лужения, подразделяются на кислые и щелочные. К кислым электролитам относятся сернокислые, хлордифторидные и бордифторидные, а к щелочным – станнатные и пирофосфатные.

Из кислых электролитов лужения наиболее часто применяют сернокислый электролит, основными компонентами которого являются сульфат олова, серная кислота и поверхностно – активные вещества (ПАВ). В отсутствие ПАВ невозможно получить доброкачественные покрытия олова, т. к. в этом случае на катоде образуются игольчатые, дендритообразные рыхлые осадки. Это объясняется тем, что олово из кислых растворов выделяется на катоде из простых гидротированных ионов Sn^{2+} почти без поляризации. ПАВ адсорбируясь на катоде, образуют сплошную пленку, которая затрудняет проникнове-

ние через нее ионов олова, а следовательно, и их разряд. В результате происходит резкое торможение процесса; при этом катодные электродные потенциалы значительно смещаются в сторону электроотрицательных значений, покрытия в этом случае получают мелкозернистыми, плотными и гладкими.

Для предупреждения гидролиза солей олова (II), окисления олова (II) до четырехвалентного состояния, а также для повышения электропроводности раствора вводят значительное количество серной кислоты (50 – 100 г/л). Большая концентрация кислоты не отражается на выходе металла по току – он остается близким к 100%, так как перенапряжение водорода на олове очень высоко. Скорость осаждения олова из кислых растворов выше, чем из щелочных, так как электрохимический эквивалент олова (II) в два раза больше, чем олова (IV). Преимуществом кислых электролитов является также их более высокая допустимая плотность тока и выход по току. Кислые электролиты работают при комнатной температуре, они просты по составу и достаточно устойчивы. Однако рассеивающая способность их ниже, чем щелочных, и поэтому они используются для покрытия деталей простой по сложности конфигурации.

Для лужения обычно применяют электролит следующего состава в (г/л): SnSO_4 (25 - 50), H_2SO_4 (50 - 100), препарат О – 20 (92 - 5). Электролиз ведут при температуре 15 – 30 °С и плотности тока 100 – 200 А/м². Стандартные электролиты для лужения относят к щелочным электролитам. Обычно они содержат гидроксостаннат натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ или калия $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и свободную щелочь NaOH или KOH для предупреждения гидролиза комплексных солей олова и повышения электропроводности раствора.

Электроосаждение олова из комплексных анионов происходит при высокой катодной поляризации (400–600 мВ), что способствует образованию плотных мелкокристаллических покрытий олова.

Для лужения деталей сложной конфигурации из станнатного щелочного электролита обычно применяют электролит следующего состава (г/л): $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ (45 - 90), NaOH_{своб} (7 ... 17), CH_3COOH (15). Электролиз ведут при температуре 60 – 80 °С и плотности тока 50 – 200 а/см².

Порядок проведения работы

Необходимые приборы и реактивы

1. Электролизер с анодами и подвесками для образцов.
2. Стальной образец – 3 шт.
3. Анод из олова – 3 шт.
4. Реостат.
5. Миллиамперметр.
6. Вольтметр.
7. Блок питания постоянного тока.
8. Электрическая плитка.
9. Сушильный шкаф.
10. Аналитические весы.

11. Штангенциркуль.
12. Секундомер.
13. Стакан емкостью 250 мл – 2 шт.
14. Щипцы.
15. Фильтровальная бумага, вата.
16. Реактивы: Фенол (20 г/л), столярный клей (1 г/л), H_2SO_4 (100 г/л), $SnSO_4$ (50 г/л), $K_3[Fe(CN)_6]$ (10 г/л), $NaCl$ (15 г/л), $FeCl_3$ (90 г/л), $CuSO_4$ (14 г/л), CH_3COOH (80 %), HNO_3 (10 %).
17. Ацетон.

Нанесение оловянного покрытия на сталь. Наждачным полотном зачищают анодные и катодные штанги ванны, слегка протравливают в 10 % HNO_3 подвесные медные крючки. Оловянные аноды промывают под краном в проточной холодной воде.

Штангенциркулем с точностью до 0.1 мм измеряют размеры трех стальных образцов. Затем образцы зачищают наждачной бумагой и протирают ватой, смоченной ацетоном.

Окончательно образцы обезжиривают, протирая их суспензией из гидроксида кальция, тщательно смывают ее холодной проточной водой, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают один из образцов на аналитических весах, после чего закрепляют на катодных подвесках.

Лужение стальных образцов проводят в электролизере, который заполняется кислым электролитом, содержащем в 1 литре: 50 г $SnCl_2$, 100 г H_2SO_4 , 20 г фенола и 1 г столярного клея. 250 мл вышеуказанного электролита наливают в электролизер и помещают в него собранный пакет из трех анодов и трех катодов. Процесс лужения ведут при комнатной температуре и плотности катодного тока 0.015 А/см² в течение 10 мин.

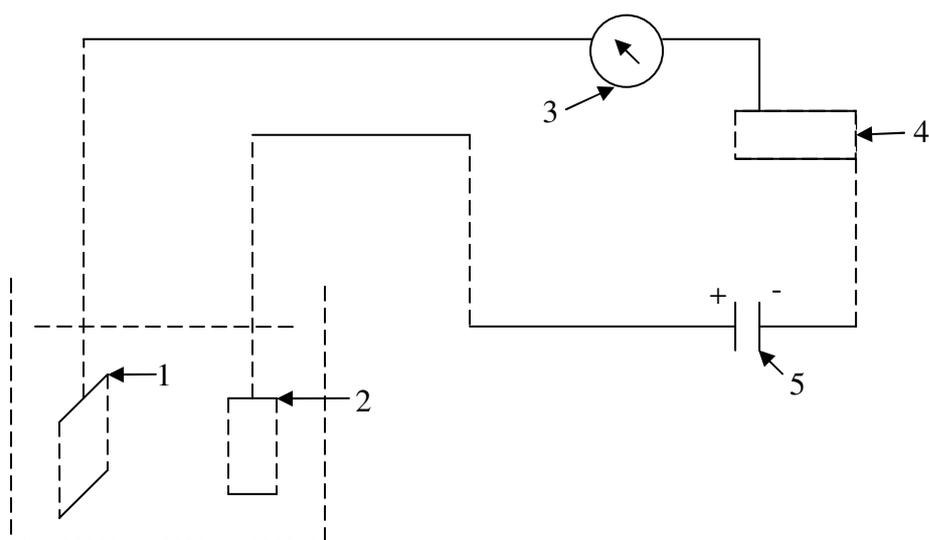


Рис.15. Схема установки по нанесению покрытия:

1 – Образец стали (изображен один из трех); 2 – оловянный анод (изображен один из трех); 3 – амперметр; 4 – реостат; 5 – источник питания.

По заданному режиму рассчитывают с точностью до 0.01 А силу катодного тока, необходимую для покрытия трех образцов по формуле:

$$I = ik * S,$$

где I – величина катодного тока, А; ik – плотность катодного тока, А/см²; S – полная поверхность всех трех образцов, см².

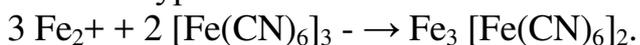
Включают ток в цепи (рис. 15) и с помощью реостата (4) по амперметру (3) устанавливают расчетную силу катодного тока. По истечении заданного времени образцы вынимают из электролизера, промывают их холодной водой и сушат в сушильном шкафу при 100 °С в течение 10 мин. Образец, который взвешивали перед электролизом, взвесить после сушки повторно.

Оплавление оловянного покрытия. Уплотнение полученного покрытия после электролиза проводят путем оплавления двух образцов, которые не взвешивались перед опытом. Щипцами берут образец и помещают его на электрическую плитку, предварительно нагретую до температуры 300 – 325 °С. При появлении на поверхности образца первых цветов побежалости (они появляются через 10 – 15 мин) образец удаляют с плитки щипцами и охлаждают при комнатной температуре. Аналогичную операцию проводят и со вторым образцом.

Определение толщины покрытия. Толщину оловянного покрытия определяют капельным методом на оплавленном и не оплавленном образцах. Для этого используют раствор, содержащий в 1 литре 90 г FeCl₃, 14 г CuSO₄ и 384 мл 80 % уксусной кислоты. Одна капля этого раствора растворяет при 10 оС олово толщиной 1,39 мк, при 15 °С – 1,54 мк, при 20 °С – 1,75 мк и при 25 °С – 1,90 мк. Время растворения 30 с.

Из капельницы наносят на образец с оловянным покрытием одну каплю раствора и по секундомеру следят за временем. По истечении 30 с каплю убирают фильтровальной бумагой и на то же место наносят другую каплю раствора. Эту операцию проводят до тех пор, пока на образце не появится розовое пятно контактно выделившейся меди, равное площади, занимаемой каплей. По количеству капель определяют толщину оловянного покрытия.

Определение пористости покрытия. Пористость оловянного покрытия определяется на оборотной стороне образца. На поверхность луженого образца накладывают фильтровальную бумагу, смоченную раствором, содержащем в 1 литре 10 г K₃[Fe(CN)₆] и 15 г NaCl. В результате взаимодействия гексацианоферрата в порах покрытия образуются точки, состоящие из турбуленовой сини, согласно уравнения:



Через 5 мин снимают фильтровальную бумагу с образца, высушивают и подсчитывают число отпечатанных на ней точек, приходящихся на 1 см² поверхности. Результаты заносят в таблицу.

Обработка результатов опыта. Помеченный образец (который взвешивали перед опытом) после сушки в сушильном шкафу вновь взвешивают и определяют массу выделившегося олова по формуле:

$$\Delta m = m_{\text{кон.}} - m_{\text{нач.}}$$

где Δm – масса осажденного олова, г; $m_{\text{нач.}}$ – начальная масса образца, г;
 $m_{\text{кон.}}$ – масса образца после опыта, г.

Исходя из этих данных, рассчитывают средний выход по току по формуле (3). Вычислите величину толщины покрытия по формуле (2) и сравните ее с величиной толщины покрытия, полученной капельным методом.

Объясните причину расхождения. Результаты опыта занесите в таблицу.

Таблица 1– Результаты испытаний

Показатели испытаний	Результаты определенных и расчетных данных
Материал образца	
Общая поверхность образцов	
Масса трех образцов, г а) до покрытия б) после покрытия	
Масса выделенного металла, г	
Режим покрытия: а) сила тока, А; б) плотность тока, А/см ² ; в) температура электролита, °С; г) продолжительность процесса, ч.	
Средний выход по току, %	
Толщина защитного слоя, мкм: а) по расчету (уравнение 3); б) по капельному методу	
Пористость, %: а) исходного покрытия, %; б) после термообработки, %	

Контрольные вопросы

1. Какова цель защиты металла от коррозии?
2. Охарактеризуйте метод защиты стали оловом.
3. Как определить толщину и пористость защитного покрытия?
4. Перечислите составы кислых и щелочных ванн, применяемых при лужении стали.
5. Дайте определение выхода по току.
6. Как рассчитывается плотность потока?

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1. ГОСТ 5272–50 коррозионная стойкость металла

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости	Потери веса в г/ м ² ·час, для железа и его сплавов
Совершенно стойкие	0,001	1	0,0009
Весьма стойкие	0,001–0,005	2	0,0009–0,0045
	0,005–0,010	3	0,0045–0,0090
Стойкие	0,01–0,05	4	0,009–0,045
	0,05–0,10	5	0,045–0,090
Пониженной стойкости	0,1–0,5	6	0,09–0,45
	0,5–1,0	7	0,45–0,90
Малостойкие	1,0–5,0	8	0,9–4,5
	5,0–10,0	9	4,5–9,1
Нестойкие	больше 10	10	больше 9,2

Таблица 2.

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Электрод		E ⁰ , В
Окисленная форма	Восстановленная форма	
Li ⁺	Li	-3,04
K ⁺	K	-2,92
Ca ²⁺	Ca	-2,87
Na ⁺	Na	-2,71
Mg ²⁺	Mg	-2,37
Al ³⁺	Al	-1,66
Mn ²⁺	Mn	-1,18
Zn ²⁺	Zn	-0,76
Cr ³⁺	Cr	-0,74
Fe ²⁺	Fe	-0,44
Ni ²⁺	Ni	-0,25
Sn ²⁺	Sn	-0,14
Pb ²⁺	Pb	-0,13
H ⁺	1/2H ₂	0,00
Cu ²⁺	Cu	+0,34
Ag ⁺	Ag	+0,80
Pt ²⁺	Pt	+1,20
Au ³⁺	Au	+1,50

Список литературы

1. Васильев В.Ю., Пустов Ю.А. Коррозионная стойкость и защита от
2. коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов: учеб. пособие. М.: МИСиС, 2005. 130 с.
3. Ефимов А.П. Химическое сопротивление материалов. – М.: Нефть и газ, 2004.- 254 с.
4. Беккерев И. В. Металлы и сплавы – Марки, химический состав,
5. Ульяновск: УлГТУ, 2007.Ч.2–630 с. <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-73/index.htm>.
6. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии.-М.: Физматлит, 2002.- 335 с.
7. В.В. Скорчеллетти. Теоретические основы коррозии металлов. – Л. : Химия, 1973. – 264 с., с 164-175
8. Г.Г. Улиг. Коррозия металлов, Metallurgiya M., 1966, с 212-230.
9. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ./Под ред. А. М. Сухотина.—Л.: Химия, 1989.— Пер. изд., США, 1985. — 456 с.: ил.
- 10.Н.П. Жук. Курс теории коррозии и защиты металлов : учебное пособие для металлургических специальностей вузов – М. : Metallurgiya, 1976 . – 472 с.
- 11.И.Я.Климов. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. М. : Машиностроение, 1967. – 468 с.

Электронное учебное издание

Наталья Александровна **Кейбал**
Инна Николаевна **Хлобжева**
Тамара Викторовна **Крекалева**
Наталья Александровна **Соколова**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ»**

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 3В.

Подписано к использованию 28.03.2018. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,56.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.