

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Фізико-технічний факультет
Кафедра ракетно-космічних та інноваційних технологій

**Методичні настанови для проведення
лабораторних робіт
з дисципліни
«Корозія і захист матеріалів»**

ДНІПРО
2024

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Кафедра ракетно-космічних та інноваційних
технологій імені Олеся Гончара

Т.В. Носова, С.І. Мамчур

Методичні настанови для проведення
лабораторних робіт з ДИСЦИПЛІНИ
«КОРОЗІЯ І ЗАХИСТ МАТЕРІАЛІВ»
ДЛЯ БАКАЛАВРІВ, МАГІСТРІВ, АСПІРАНТІВ
PhD СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
З ГАЛУЗІ ЗНАНЬ 13 МЕХАНІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ

Схвалено вченою радою фізико-технічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара
як методичні настанови протокол № від .04.24 р.

Дніпро
2024

УДК 669.018

Рецензенти: д-р техн. наук, проф., зав. кафедри технології металів і матеріалознавства ХНАДУ, м. Харків
Д.Б. Глушкова;
д-р техн. наук, зав. кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів ПДАБА, м. Дніпро
В.М. Волчук.

«Корозія і захист матеріалів» для бакалаврів, магістрів, аспірантів PhD спеціальностей з галузі знань 13 Механічна інженерія: Методичні настанови Т.В. Носова, С.І. Мамчур – Д.: ДНУ ім. О. Гончара, 2024.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ ЗА КОЛЬОРАМИ ПОБІЖНОСТІ

1.1 Мета проведення лабораторної роботи

Встановити вплив температури на швидкість окиснення вуглецевої сталі та розрахувати ефективну енергію активації процесу.

Завдання проведення лабораторної роботи полягають у тому, щоб

знати: метод визначення швидкості корозії металу за кольорами побіжності;

вміти: самостійно проводити дослідження впливу температури на швидкість окиснення, розраховувати енергію активації процесу.

1.2 Основні теоретичні положення

Більшість металів за високих температур в атмосфері термодинамічно нестійкі по відношенню до кисню. На їх поверхні утворюються оксидні плівки, захисні властивості яких значною мірою визначають жаростійкість металів та сплавів. Товщина оксидних плівок може змінюватись у дуже широких межах.

Прийнято розрізняти тонкі, середні та товсті плівки. Товщина тонких плівок – від мономолекулярної до 0,04 мкм. Такі плівки на металі невидимі та їх наявність може бути встановлена оптичними методами із застосуванням поляризованого світла або за допомогою радіоактивних індикаторів. Товщина середніх плівок (0,04 - 0,5 мкм) можна порівняти з довжиною хвилі видимих світлових променів ($0,04 < \lambda < 0,75$ мкм). Ці плівки є видимими завдяки інтерференційному фарбуванню, тобто виникненню так званих кольорів побіжності. Товсті плівки мають товщину понад 0,5 мкм і їх можливо побачити неозброєним оком.

Інтерференційні кольори побіжності дозволяють визначити товщину одержуваних на металі плівок. Механізм появи кольорів побіжності можна пояснити так. Погашення світла внаслідок інтерференції двох променів світла, які накладаються один на одного, з довжиною хвилі λ відбувається, якщо ці два промені зміщені один щодо одного на половину фази, тобто на непарне число

напівхвиль: $\frac{\lambda}{2}, \frac{3}{2}\lambda, \frac{5}{2}\lambda$.

Нехай два промені проходять крізь прозору плівку на поверхні металу, відбиваючись один від зовнішньої поверхні плівки (рис. 1.1, лінії 1, 2), інший - безпосередньо від поверхні металу, пройшовши через неї (рис. 1.1, лінії 3, 4).

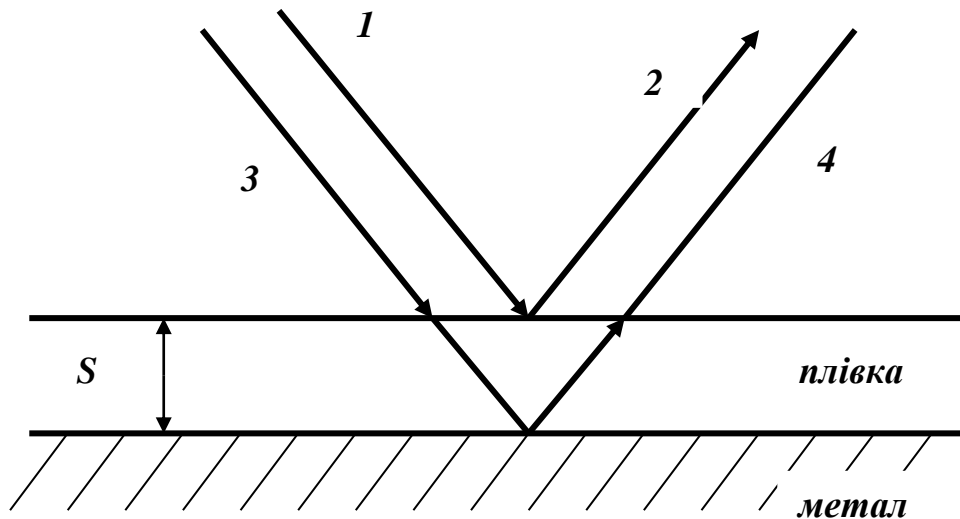


Рисунок 1.1 – Схема інтерференції променів світла

Як це видно з рисунка, відмінність у ході цих двох променів визначається подвійною товщиною плівки S (при падінні променя під кутом близьким до прямого). Якщо врахувати, що довжина світлової хвилі в прозорому середовищі скорочується в обумовлене коефіцієнтом заломлення число разів, умови погашення даного променя з довжиною хвилі λ для плівки з показником заломлення n будуть задовольнятися, якщо товщина плівки S буде відповідати наступним значенням:

$$S = \frac{\lambda}{4n}; \quad S = \frac{3\lambda}{4n} \text{ і т.д.} \quad (1.1)$$

За цими формулами можна визначити S , якщо встановити інтерференційне погашення променя при висвітленні зразка монохроматичним світлом. Такі вимірювання було проведено (таблиця 1.1). Дані, які наведені в таблиці 1.1, являють собою товщини оксидних плівок на залізі, на якому отримані кольори побіжності при нагріванні зразка на повітрі.

Таблиця 1.1 - Товщина оксидних плівок на залізі

Колір плівки	S , мкм
Жовтий	0,046
Помаранчевий	0,052
Червоний	0,058
Фіолетовий	0,068
Синій	0,072

Якщо відомі товщина плівки та тривалість процесу окиснення, можна розрахувати швидкість газової корозії.

Відповідно до рівняння Арреніуса швидкість газової корозії V є функцією

температури:
$$V = K_V \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.2)$$

де - K_V - константа швидкості, E_a - ефективна енергія активації процесу.

Оксидні плівки можуть бути суцільними або несучільними. Піллінг та Бедвортс сформулювали умови, за яких утворюються суцільні плівки, здатні перешкоджати подальшому окисненню металу.

Якщо молекулярний об'єм оксиду позначити $V_{ок}$, а обсяг металу $V_{ме}$,

можна записати умови суцільності:
$$1 < \frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 2,5 \quad (1.3)$$

Співвідношення $\frac{V_{ок}}{V_{ме}}$ можна розрахувати за формулою:

$$\frac{V_{ок}}{V_{ме}} = \frac{M_{ок} \cdot \rho_{ме}}{m \cdot \rho_{ок} \cdot A_{ме}}, \quad (1.4)$$

де $M_{ок}$ – молекулярна маса оксиду, $\rho_{ме}$ – густина металу, $\rho_{ок}$ – густина оксиду, $A_{ме}$ – атомна маса металу, m – кількість атомів металу в оксиді.

Якщо $\frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 1$ - то плівка не може бути суцільною.

Зростання пористої (незахисної) плівки (співвідношення $\frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 1$) контролюється швидкістю хімічної реакції окиснення металу (кінетичний контроль процесу) та протікає у часі за лінійним законом:

$$h = k \cdot \tau. \quad (1.5)$$

Якщо плівка суцільна (співвідношення $1 < \frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 2,5$) і чинить опір проникненню кисню до металу, то зростання оксидної плівки описується параболічним законом:

$$h^2 = k'' \cdot \tau. \quad (1.6)$$

Часто зростання тонких оксидних плівок (співвідношення $1 < \frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 1,7$)

на металах при низьких температурах і перших стадіях окиснення металів при високих температурах супроводжується великим самогальмуванням у часі, тоді виконується логарифмічний закон:

$$h = k \cdot \ln \tau. \quad (1.7)$$

Окиснення металів у різних температурних інтервалах відбувається по різному. Лінійний закон окиснення характерний для натрію, кальцію, магнію; параболічний – для міді, заліза, нікелю; логарифмічний – для алюмінію, цинку, хрому. Наприклад, зростання плівки на залізі при температурах до 400 °С відбувається за логарифмічним законом, а в інтервалі 500–1100 °С – за параболічним.

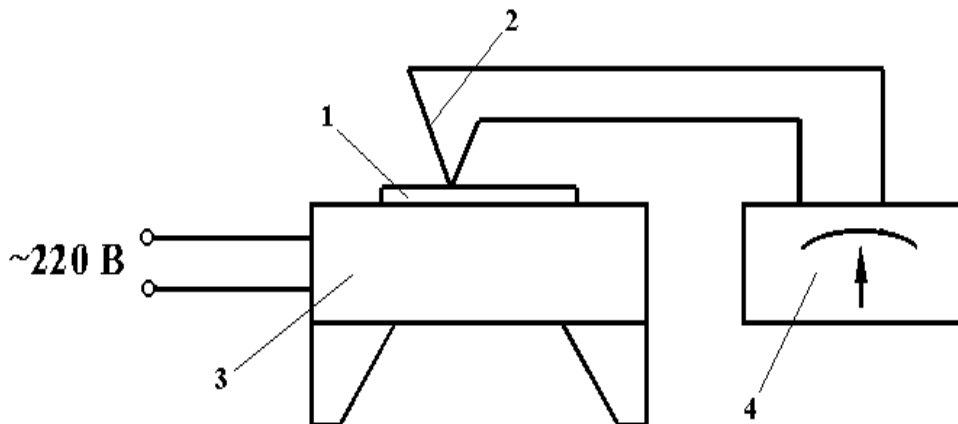
1.3 Прилади та приладдя

Прилади: термопара типу ХА, вольтметр-амперметр типу М2020, секундомір, електрична плита.

Приладдя: зразки сталі 200x20x1,5 мм, наждачний папір для зачистки зразків, еталонний зразок, штатив для затискання зразка.

1.4 Порядок проведення роботи

1.4.1 Зібрати експериментальну установку відповідно до схеми, яка наведена на рис. 1.2.



1 – зразок, 2 – термопара, 3 – електрична плита,
4 – вольтметр-амперметр

Рисунок 1.2 – Схема експериментальної установки

1.4.2 Зачистити зразок до блиску та протерти фільтрувальним папером.

1.4.3 Включити електроплитку та витримати 10-16 хв., щоб поверхня плити нагрілася, покласти зразок на плиту так, щоб він щільно прилягав до поверхні, одночасно увімкнувши секундомір.

1.4.4 Встановити на поверхню зразка термопару (термопара має торкати-ся поверхні зразка).

1.4.5 З появою синього кольору побіжності на поверхні зразка (порівняти з еталоном) вимкнути секундомір. Дані (τ – час до появи синього кольору та t – температура на поверхні зразка в момент появи синього кольору) занести до таблиці 1.2. Повторити експеримент з іншими зразками при двох інших значеннях температури.

Таблиця 1.2 - Експериментальні дані

№ п/п	Температура		Час до появи синього кольору		Швидкість утворення плівки, мм/година	1/T	lgV	E _a , кДж/моль
	t, °C	T, °C	с	час.				
1								
2								
3								

1.5 Обробка експериментальних даних

Після вимірів та розрахунків заповнити таблицю 1.2.

За отриманими даними побудувати графік у координатах lgV - 1/T та визначити ефективну енергію активації за формулою:

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot A, \text{ кДж/моль}, \quad (1.8)$$

де

$$A = \frac{\lg V_2 - \lg V_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad V_2 > V_1 \text{ и } T_1 > T_2 \quad . \quad (1.9)$$

Зробити висновки щодо впливу температури на швидкість газової корозії.

1.6 Завдання на самостійну роботу

За матеріалами лекцій та навчальної літератури вивчити питання щодо впливу температури на швидкість газової корозії.

1.7 Контрольні питання

1. Що називається хімічною корозією?
2. Що називається газовою корозією?
3. Що є критерієм можливості перебігу газової корозії?
4. Як класифікують плівки на металах за товщиною?
5. За яким рівнянням визначають енергію активації?
6. Як впливає температура на швидкість окиснення вуглецевої сталі?
7. Для яких металів виконується лінійний закон зростання плівок?
8. Для яких металів виконується параболічний закон зростання плівок?
9. Для яких плівок характерна поява кольорів побіжності?
10. Яким чином готують зразки для виконання лабораторної роботи?
11. Які прилади використовують під час виконання лабораторної роботи?
12. Яка товщина оксидних плівок на залізі?
13. Як розраховують швидкість газової корозії?
14. Що показує рівняння Арреніуса?
15. Які механізми зростання плівок ви знаєте?
16. У яких випадках виконується логарифмічний закон зростання плівок?
17. У яких випадках виконується ступеневий закон зростання плівок?
18. Поясніть суть рівняння Еванса.
19. Які плівки не є видимими?
20. Які плівки є видимими?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ЖАРОСТІЙКІСТЬ МЕТАЛІВ И СПЛАВІВ

2.1 Мета проведення лабораторної роботи

Провести оцінку жаростійкості металів та сплавів на повітрі при заданій температурі з використанням показників корозії.

Завдання проведення лабораторної роботи полягають у тому, щоб

знати: сутність понять «жароміцність» та «жаростійкість», основні види жаростійких матеріалів;

вміти: експериментально оцінювати жаростійкість різних матеріалів.

2.2 Основні теоретичні положення

Хімічна корозія – це взаємодія металу з корозійним середовищем, коли окиснення металу і відновлення окислювального компонента корозійного середовища протікають одночасно. Її першопричиною є термодинамічна нестійкість металів у різних агресивних середовищах.

Найбільш поширеним та практично важливим видом хімічної корозії металів є газова корозія. Вона протікає при численних високотемпературних технологічних процесах отримання та обробки металів (виплавці та розливанні металу, нагріванні перед прокатуванням, куванням, штампуванням, термообробкою тощо), роботі обладнання в умовах впливу високих температур (арматура нагрівальних печей, деталі двигунів внутрішнього згорання та інше).

Поведінка металів і сплавів в умовах оцінюється двома характеристиками: жаростійкістю і жароміцністю.

Жаростійкість – це здатність металу чинити опір корозійному впливу газів за високих температур.

Жароміцність – здатність металу зберігати за високих температур необхідні механічні властивості: тривалу міцність і опір повзучості. Під впливом корозії в кисневмісних газах поверхня металу покривається плівкою оксидів інших сполук, від захисних властивостей якої значною мірою залежить жаростійкість металів та сплавів.

Помітні захисні властивості можуть мати лише суцільні плівки. Можливість їх утворення визначається умовою:

$$1 < \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} < 2,5, \quad (2.1)$$

де $V_{\text{ок}}$ – молекулярний об'єм оксиду чи іншої сполуки; $V_{\text{Ме}}$ - атомний об'єм металу, з якого утворюється оксид або інша сполука.

Жаростійкість металів і сплавів можна значною мірою підвищити легуванням – додаванням до їх складу компонентів, які покращують захисні властивості плівок, що утворюються. Внаслідок цього на поверхні сплаву утворюється шар оксидів легуючого компонента або високозахисних подвійних оксидів легуючого компонента з основним металом типу шпинелі (FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 та ін.).

У установленому режимі швидкість хімічної корозії визначається кінетичними можливостями протікання окремих стадій процесу: кристалохімічним перетворенням (кінетичний контроль процесу); дифузією реагентів в плівці продуктів корозії (дифузійний контроль процесу); обома цими стадіями одночасно під час співвимірюваного опору їх протіканню (дифузійно-кінетичний контроль процесу).

При кінетичному контролі процесу (утворення несучільних пористих плівок) жаростійкість визначається природою металу, а при дифузному контролі (утворення суцільних оксидних плівок) – захисними властивостями плівки, що утворюється на металі.

2.3 Прилади та приладдя

Прилади: аналітичні ваги, електрична муфельна піч з автоматичним регулятором температури.

Приладдя: п'ять тиглів з вогнетривкого матеріалу, п'ять промаркованих плоских зразків металів та сплавів, штангенциркуль, наждачний та фільтрувальний папір, содовий розчин.

2.4 Порядок проведення роботи

2.4.1 Увімкнути електричну піч. Терморегулятор встановити у положення, що відповідає температурі проведення досліджень ($700-900\text{ }^\circ\text{C}$). Температуру та положення регулятора вказує викладач.

2.4.2 Випробувані плоскі зразки зачистити наждачним папером. Штангенциркулем виміряти геометричні розміри зразків та розрахувати величину їхньої поверхні. Знежирити содовим розчином, промити проточною водою, осушити фільтрувальним папером, потім електрорушником. Зважити на аналітичних терезах з точністю $\pm 0,001\text{ г}$ (m_0) і помістити у відкриті тиглі з вогнетривкого матеріалу.

2.4.3 Після досягнення в печі заданої температури (контрольна лампочка починає періодично вмикатися та вимикатися), за допомогою щипців встановити тиглі із зразками у найгарячішу зону муфеля та витримати при цій температурі протягом 30-60 хв. (за завданням викладача). Вийняти тиглі з печі та встановити на вогнетривку підставку для охолодження. Щоб уникнути втрати частини окалини при охолодженні тиглі накрити вогнетривкою пластиною.

2.4.4 Після охолодження зважити кожен тигель зі зразком, а потім кожен порожній тигель на аналітичних терезах з тією ж точністю.

Масу зразка після експерименту (m) розрахувати за такою формулою:

$$m = m_2 - m_T \quad (2.2)$$

где m_2 – маса тигля зі зразком та окалиною, г; m_T – маса тигля, г.

Результати експериментів для кожного досліджуваного металу та сплаву занести до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати експериментальних вимірювань

Результати визначень	Матеріал зразка				Примітки
Розміри зразка, мм					
Поверхня зразка S , m^2					
Початкова маса зразка m_0 , г					
Температура, $^{\circ}C$					
Тривалість окиснення τ , годин					
Маса тигля із зразком та окалиною m_2 , г					
Маса тигля m_T , г					
Збільшення маси m , г					
Показник K_m^+ , $г/м^2 \cdot год$					
Показник K_m^- , $г/м^2 \cdot год$					

2.5 Обробка експериментальних даних

2.5.1. Для кожного з досліджуваних матеріалів розрахувати позитивний масовий показник корозії K_m^+ за формулою:

$$K_m^+ = \frac{\Delta m^+}{\tau \cdot S}, \quad г/м^2 \cdot год, \quad (2.3)$$

де $\Delta m^+ = m - m_0$ – збільшення маси зразка металу, г; τ – тривалість випробування, годин; S – поверхня зразка, m^2 .

2.5.2 Виконати перерахунок позитивного показника зміни маси у негативний за формулою:

$$K_m^- = K_m^+ \cdot \frac{\Pi_{ок} \cdot A_{Me}}{\Pi_{Me} \cdot A_{ок}}, \quad (2.4)$$

де A_{Me} – атомна маса металу; $A_{ок}$ – атомна маса окислювача (кисню); Π_{Me} – валентність металу; $\Pi_{ок}$ – валентність окислювача.

Зазвичай утворюються оксиди Cu_2O , TiO_2 , на сталі X18H10 – $FeCr_2O_7$ а на сталі Ст 3-80% FeO и 20% Fe_3O_4 .

2.5.3 Розрахувати глибинний показник корозії за формулою:

$$K_n = 8,76 \cdot \frac{K_m^-}{\rho_{Me}}, \quad (2.5)$$

де ρ_{Me} – густина металу (таблиця 2.2), $кг/м^3$.

Таблиця 2.2 - Густина деяких металів

Метал	густина, кг/м ³	Метал	густина, кг/м ³
Al	2700	Mo	10230
Cr	7160	Ni	8900
Cu	8930	Ti	4500
Fe	7890	W	19300

2.5.4 На підставі отриманих величин показників корозії зробити висновки про порівняльну жаростійкість досліджених матеріалів.

2.6 Завдання на самостійну роботу

Ознайомитись з основними видами жаростійких матеріалів, що використовуються у техніці.

Ознайомитись із десятибальною шкалою корозійної стійкості металів.

Визначити групу стійкості всіх досліджених матеріалів за десятибальною шкалою.

2.7 Контрольні питання

1. У яких середовищах спостерігається хімічна корозія?
2. Чи є газова корозія локальною?
3. Якою є основна причина хімічної корозії металів?
4. Дайте визначення жаростійкості металів та сплавів.
5. Дайте визначення жароміцності металів та сплавів.
6. Які фактори впливають на жаростійкість сталі?
7. Наведіть умову суцільності плівок?
8. Для яких металів виконується умова суцільності?
9. Як можна підвищити жаростійкість металів та сплавів?
10. Чим визначається швидкість хімічної корозії в установленому режимі?
11. Чим визначається швидкість хімічної корозії під час кінетичного контролю процесу?
12. Які метали підвищують жаростійкість сталей?
13. Як впливає вуглець на жаростійкість сталей?
14. Як впливає структура сталей на їх жаростійкість?
15. Поясніть суть трьох теорій жаростійкого легування.
16. Яким чином готують зразки для виконання лабораторної роботи?
17. Які прилади використовують під час виконання лабораторної роботи?
18. Які показники використовують для оцінки газової корозії?
19. Як розраховуються масові показники корозії?
20. Як перейти від масових показників корозії до глибинного?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ ПОВЕРХНІ АНОДУ І КАТОДУ НА СИЛУ СТРУМУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА, ЩО ПРАЦЮЄ З КИСНЕВОЮ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ

3.1 Мета проведення лабораторної роботи

Визначити вплив величини поверхні анода та катода на силу струму гальванічного елемента Zn-Cu, що працює з кисневою деполяризацією.

Завдання проведення лабораторної роботи полягають у тому, щоб

знати: принцип роботи гальванічного елемента, особливості протікання електрохімічного корозійного процесу та безпосередньо катодного процесу з кисневою деполяризацією, вплив величини поверхні катода та анода на силу струму гальванічного елемента, що працює з кисневою деполяризацією;

вміти: зібрати електричну схему, визначити силу струму електричного елемента.

3.2 Основні теоретичні положення

3.2.1 Електрохімічний механізм розчинення металу в електролітах

Першопричиною корозії металів, у тому числі електрохімічної корозії є їх термодинамічна нестійкість. При взаємодії з електролітами метали розчиняються, переходячи у стабільніший окислений (іонний) стан. Електрохімічний механізм корозії описаний електрохімічною реакцією, яка протікає за участю вільних електронів. Іонізація атомів металу та відновлення окислювального компонента корозійного середовища протікає не в одному акті, а швидкості цих процесів залежать від величини електродного потенціалу металів у електролітах. Електрохімічне розчинення металу - складний процес, що складається з трьох основних процесів, які одночасно протікають (рис. 3.1):

1) анодного - утворення гідратованих іонів металу в електроліті та некомпенсованих електронів на анодних участках за реакцією:



2) перетікання електронів у металі від анодних участків до катодних та відповідні переміщення катіонів та аніонів у розчині;

3) катодного - асиміляція електронів іонами або молекулами розчину (деполяризаторами Д), здатними до відновлення на катодних участках реакції:



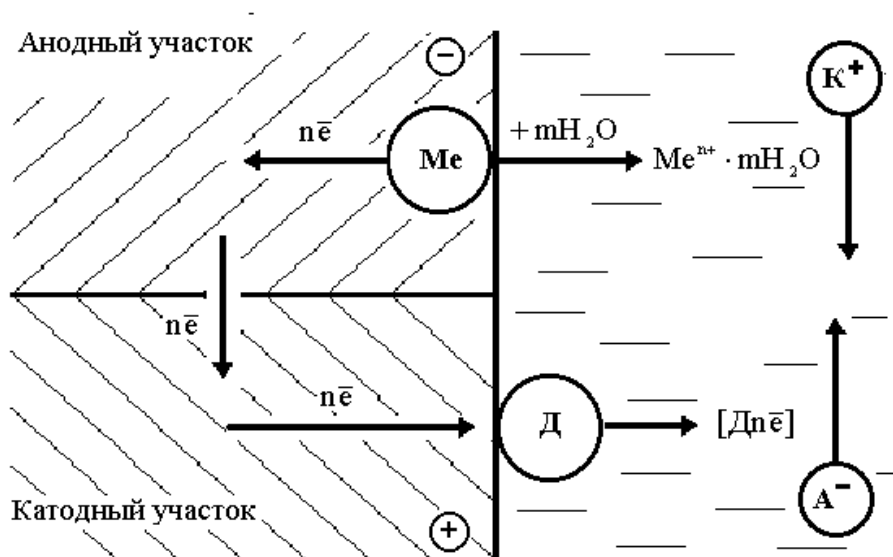


Рисунок 3.1 – Загальна схема електрохімічної корозії

Таким чином, електрохімічна корозія на неоднорідній (гетерогенній) поверхні металу аналогічна роботі короткозамкнутого гальванічного елемента. Під час замикання в електроліті двох оборотних електродів з різними потенціалами відбувається перетікання електронів від негативнішого електрода (анода) до менш негативного (більш позитивного) електрода (катода). Перетікання електронів вирівнює значення потенціалів замкнених електродів. Якщо при цьому електродні процеси (анодний на аноді і катодний на катоді) не відбувалися, потенціали електродів зрівнялися б і настала б повна поляризація. Насправді анодні та катодні електродні процеси продовжуються, перешкоджаючи настанню повної поляризації внаслідок перетікання електронів від анода до катода.

Іони та молекули розчину, які забезпечують протікання катодного процесу, називають деполіаризаторами.

3.2.2 Електрохімічна корозія металу з кисневою деполіаризацією

Процеси корозії металів, при протіканні яких катодна деполіаризація здійснюється розчиненим в електроліті киснем, називають корозією з кисневою деполіаризацією. Мимовільний перебіг процесу корозії металу з кисневою деполіаризацією можливий, якщо $(\varphi_{Me})_{об.} < (\varphi_{O_2})_{об.}$:

$$(\varphi_{O_2})_{об.} = \varphi^{\circ}_{O_2} + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot 2,303 \lg \frac{P(O_2)}{a'_{OH^-}} \quad (3.3)$$

де $(\varphi_{O_2})_{об.}$ - оборотний потенціал кисневого електрода в даних умовах; $\varphi^{\circ}_{O_2}$ - стандартний потенціал кисневого електрода В; $(\varphi_{Me})_{об.}$ - оборотний електродний потенціал металу, В; $P(O_2)$ - парціальний тиск кисню, атм; a_{OH^-} - активність гідроксильних іонів; F - число Фарадея (96500 г·екв); $R = 8,31$ Дж/(К·моль) - газова постійна; T - абсолютна температура, К.

Корозія металів з кисневою деполяризацією в більшості випадків відбувається в електролітах, що контактують з атмосферою, парціальний тиск кисню в якій $P = 0,21$ атм. Таким чином, при визначенні термодинамічної можливості протікання корозійних процесів з кисневою деполяризацією розрахунок оборотного потенціалу кисневого електрода в цих електролітах слід робити з огляду на реальний парціальний тиск кисню у повітрі.

З кисневою деполяризацією кородують метали в атмосфері (наприклад, іржавіння обладнання металургійних заводів), у воді та нейтральних водних розчинах солей (наприклад, охолоджувальні системи домінних та мартенівських печей, конверторів, металева обшивка річкових та морських суден), та у ґрунті (наприклад, різні трубопроводи).

Для захисту металевих конструкцій від корозії з кисневою деполяризацією в нейтральних електролітах (прісній та морській воді, водних розчинах солей, ґрунтах) існують такі методи:

1) застосування досить стійких металів і сплавів: термодинамічно стійких у даних умовах (нікель, мідь та мідні сплави (бронзи) – у морській воді; схильних до пасивації (алюміній, хромисті та хромонікелеві сталі) – у воді; тих, що покриваються захисними плівками важкорозчинних продуктів корозії (цинк, свинець) – у розчинах сульфатів;

2) видалення з електроліту деполяризатора – кисню. Наприклад, деаерація або знекиснення живильної води парових котлів або води охолоджуючих систем;

3) введення у воду або розведені розчини солей різних добавок, які уповільнюють корозію за рахунок сильного гальмування анодного процесу - пасиваторів або плівкоутворювачів (наприклад, фосфатів, поліфосфатів, амінів);

4) нанесення на метали різних захисних покриттів: металевих (наприклад, на сталь - цинку, кадмію, нікелю, олова, свинцю та ін.), неметалічних неорганічних (оксидних, фосфатних для захисту від атмосферної корозії) та органічних (наприклад, лакофарбових, асфальто-бітумних, полімерних та ін);

5) електрохімічний захист металевих конструкцій катодною поляризацією від зовнішнього джерела постійного струму або за допомогою протекторів, або анодною поляризацією за можливості пасивації металу.

3.2.3 Особливості катодного процесу кисневої деполяризації

Катодний процес кисневої деполяризації містить наступні стадії:

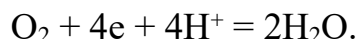
- Розчинення кисню повітря у електроліті.

- Перенесення розчиненого кисню в об'ємі електроліту та частини шару Прандтля внаслідок руху електроліту, зумовленого конвекцією або додатковим перемішуванням.
- Дифузійне перенесення кисню у шарі електроліту товщиною δ (у дифузійному шарі) або плівці продуктів корозії на металі до катодних ділянок поверхні кородуючого металу.
- Іонізація кисню за реакціями:

- у нейтральних розчинах



- у кислих розчинах



- Дифузія та конвективне перенесення іонів OH^- від катодних участків кородуючого металу вглиб розчину.

Під час корозії металів з кисневою деполяризацією найбільш утрудненими стадіями катодного процесу є: при дуже великих швидкостях підведення кисню до кородуючого металу - іонізація кисню, а в спокійних електролітах - дифузія кисню. В останньому випадку спостерігається безпосередня залежність між кількістю кисню, який надходить в одиницю часу до поверхні катода, та струмом, виробленим елементом (що більший доступ кисню, тим більший струм).

Величина доступу кисню до поверхні анода, якщо це не викликає пасивації анода, істотно не впливає на силу струму, оскільки найбільш повільним процесом є процес дифузії кисню до поверхні катода.

Сила струму гальванічного елемента, що працює з кисневою деполяризацією залежить від величини поверхні катода. Збільшення поверхні катода (за інших рівних умов) викличе збільшення кількості кисню, що притікає до його поверхні в одиницю часу, і підвищення сили струму елемента, якщо умови доступу кисню до поверхні катода залишаються незмінними. Збільшення поверхні анода у цих випадках не впливає на силу струму елемента, оскільки не прискорює процесів деполяризації.

Для процесів корозії металів з кисневою деполяризацією характерна сповільненість перенесення кисню до катодних ділянок поверхні металу, що кородує. Це зумовлено малою концентрацією кисню в електролітах (внаслідок поганої його розчинності у воді та у водних розчинах); повільною дифузією кисню через шар електроліту, що прилягає до поверхні металу; додатковою складністю дифузії кисню через плівку вторинних важкорозчинних продуктів корозії, що часто утворюються на поверхні металу, що кородує.

Уповільненість катодного процесу помітно впливає на швидкість корозії металів з кисневою деполяризацією, а часто цей вплив є переважним. Найбільш утрудненими стадіями катодного процесу кисневої деполяризації, а часто і всього корозійного процесу, залежно від умов перебігу, є:

- 1) іонізація кисню (кінетичний контроль);
- 2) дифузія кисню (дифузійний контроль);

3) іонізація та дифузія кисню одночасно (змішаний дифузійно-кінетичний контроль).

Кінетичний контроль протікання катодного процесу (контроль перенапругою іонізації кисню) спостерігається при порівняно невеликій катодній густині струму та дуже високих швидкостях підведення кисню до металу:

а) при сильному перемішуванні електроліту;

б) при дуже тонкій плівці електроліту на поверхні металу (при вологій атмосферній корозії металів).

Якщо електролітом є вода, то швидке підведення кисню до металу може уповільнити протікання анодного процесу внаслідок настання пасивності металу, що призведе до значної анодної поляризації та підвищення корозійної стійкості металу при впливі анодного процесу.

Швидкість корозії металів не схильних до пасивації за умов сильної аерації визначається переважно перенапругою іонізації кисню. У цьому випадку швидкість корозії залежить від природи металів і вмісту катодних домішок або структурних складових: чим нижче перенапруга іонізації кисню на мікрокатадах, і чим більша кількість цих мікрокатодів, тим вища швидкість катодної реакції, а отже, і корозійного процесу.

Дифузійний контроль протікання катодного процесу (утруднений доступ кисню до катодних ділянок) спостерігається при катодних густинах струму, близьких до граничної дифузійної густини струму і дуже малих швидкостях підведення кисню до металу, обумовлених повільністю протікання дифузного процесу:

а) у спокійних електролітах, що не перемішуються;

б) за наявності на поверхні металу плівки важкорозчинних продуктів корозії;

в) під час підземної корозії металів.

У багатьох випадках корозії металів із кисневою деполяризацією дифузія кисню визначає швидкість всього процесу. В умовах корозійний струм (швидкість корозії металу) визначається лише площею катода.

Змішаний дифузійно-кінетичний контроль протікання катодного процесу (порівняльний вплив на швидкість катодного процесу перенапруги іонізації та повільної дифузії кисню), очевидно, найпоширеніший випадок корозії металів із кисневою деполяризацією. Досить часто швидкість корозії металів визначається швидкістю протікання обох стадій катодного процесу. Як і у попередньому випадку, процес чутливий до зміни умов дифузії кисню. Водночас швидкість корозії залежить від природи та кількості катодних домішок, але меншою мірою, ніж при суто кінетичному контролі процесу.

3.3 Прилади та приладдя

Прилади: міліамперметр, ванна для електроліту.

Приладдя: цинкові та мідні зразки – 8 штук, електроліт – 3%-ний розчин NaCl, наждачний папір.

3.4 Порядок проведення роботи

3.4.1 Зачистити чотири пласкі цинкові та бронзові електроди з неізолюваної сторони, заміряти їх розміри та обчислити площу.

3.4.2 Закріпити в клеми найменші цинковий і бронзовий електроди і опустити до ванни з 3% розчином NaCl так, щоб розчин повністю покривав виділені прямокутні частини електродів. Відзначити час початку експеримента.

3.4.3 Заміряти силу струму, додаючи показання міліамперметра до таблиці 3.1 через кожні дві хвилини протягом 6-10 хвилин (до отримання двох однакових значень).

Примітка. Велика початкова сила струму в елементах, які працюють з кисневою деполяризацією, викликана тим, що в момент занурення катода в розчин, на поверхні катода знаходиться багато кисню як розчиненого в електроліті, так і захопленого електродом з повітря. Поступово цей кисень витрачається і сила струму зменшується. Встановлення постійної сили струму вказує на те, що настала рівновага між кількістю кисню, що споживається на катоді, і який продифундував через поверхню розділу електроліту з повітрям.

3.4.4 Після того, як була встановлена сила струму, що протікає між електродами найменших розмірів, обережно, намагаючись не перемішувати електроліт, замінити найменший катод на наступний за розміром, завантажити електроди до електроліту і занести показання міліамперметра до таблиці. Коли сила струму встановиться, замінити катод на більший за розміром і таке інше.

3.4.5 Аналогічно виміряти силу струму елементів з найменшим катодом та анодами різних розмірів та визначити вплив зміни площі поверхні анода на силу струму гальванічного елемента. Результати вимірювань занести до таблиці (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 - Результати експериментальних вимірювань

№ п/п	Поверхня S, см ²		Сила струму, А					
	катод	анод	Час від початку вимірювання, хвилин					
			2	4	6	8	10	
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								

3.5 Обробка експериментальних даних

На підставі отриманих даних побудувати залежності сили струму (останні значення) від величини поверхні катода при $S_{\text{анода}} = \text{const}$ і від величини поверхні анода при $S_{\text{катода}} = \text{const}$. Зробити висновки щодо впливу величини поверхні анода і катода на силу струму гальванічного елемента, що працює з кисневою деполяризацією.

3.6 Завдання на самостійну роботу

За матеріалами лекцій та рекомендованої літератури вивчити механізм та особливості корозії металів з кисневою деполяризацією.

3.7 Контрольні питання

1. Що називається електрохімічною корозією?
2. Що є першопричиною електрохімічної корозії?
3. Яка реакція протікає на катоді у кислому середовищі?
4. Яка реакція протікає на катоді в лужному та нейтральному середовищах?
5. Яка реакція протікає на аноді?
6. У чому полягає принцип роботи гальванічного елемента?
7. Як впливає величина поверхні катода на силу струму гальванічного елемента?
8. Як впливає величина поверхні анода на силу струму гальванічного елемента?
9. Які є види деполяризації?
10. У чому особливість перебігу електрохімічного корозійного процесу з кисневою деполяризацією?
11. За якої умови можливий перебіг корозії з кисневою деполяризацією?
12. У яких середовищах метали кородують із кисневою деполяризацією?
13. За яким критерієм поверхню металу поділяють на катодний та анодний участки?
14. Як зменшити швидкість корозії гальванічного елемента, який працює із кисневою деполяризацією?
15. Які прилади використовують під час виконання лабораторної роботи?
16. Які розчини застосовують для лабораторної роботи?
17. Яким чином готують зразки для виконання лабораторної роботи?
18. Якими є необхідні умови роботи гальванічного елемента?
19. Назвіть внутрішні фактори електрохімічної корозії?
20. Назвіть зовнішні фактори електрохімічної корозії?