

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

**Методичні вказівки для проведення
лабораторних робіт
з дисципліни
«Корозія і захист матеріалів»
ЧАСТИНА 2**

ДНІПРО
2025

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, І.І. Карпович

Методичні вказівки 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 вказівки протокол № 8 від 25.02.25 р.

Дніпро
2025

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 вказівки,
Т.В. Носова, С.І. Мамчур, І.І. Карпович – Д.: ДНУ ім. О. Гончара, 2025.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....	6
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3	
ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ ПОВЕРХНІ АНОДУ І КАТОДУ НА СИЛУ СТРУМУ	
ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА, ЩО ПРАЦЮЄ З КИСНЕВОЮ	
ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ	
	24
3.1 Мета проведення лабораторної роботи	24
3.2 Основні теоретичні положення.....	24
3.3 Прилади та приладдя.....	31
3.4 Порядок проведення роботи.....	31
3.5 Обробка експериментальних даних.....	33
3.6 Завдання до самостійної роботи.....	33
3.7 Контрольні питання.....	33
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4	
ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЛУДІННЯ ТА ЦИНКУВАННЯ СТАЛІ	
	35
4.1 Мета проведення лабораторної роботи	35
4.2 Основні теоретичні положення	35
4.3 Прилади, розчини та приладдя.....	37
4.4 Порядок проведення роботи.....	37
4.5 Обробка експериментальних даних.....	39
4.6 Завдання до самостійної роботи.....	41
4.7 Контрольні питання.....	41
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ ОПИС.....	42
ДОДАТОК А.....	44

ВСТУП

Метою методичних вказівок є навчання студентів з'ясовувати причини виникнення корозії та збитки від неї; ознайомлення з корозією металів як окисно-відновним процесом на прикладі корозії заліза; набуття знань із способів захисту металів від корозії та їх значення; вміння аналізувати матеріал отриманий з різних джерел інформації: підручника, додаткової літератури, презентації, складати опорний конспект з теми. Стандарт Міжнародної організації стандартизації «Корозія металів і сплавів. Термінологія» визначає корозію як фізико-хімічну взаємодію металів з навколишнім середовищем у результаті якого змінюються їх властивості. Ця взаємодія веде до часткового або повного руйнування металів.

У наш час метали та їхні сплави є найважливішими конструкційними матеріалами, які застосовуються у сучасному матеріалознавстві. Повсюдно, експлуатація металевих виробів супроводжується присутністю речовин, які взаємодіють з металами. Цей процес призводить до поступового руйнування таких виробів, а саме: іржавіння металевих елементів конструкції в атмосфері (залізних покрівель будівельних споруд, сталевих мостів, устаткування цехів і верстатів); зовнішніх металевих обшивок суден у річковій та морській воді; металевих баків і гідроагрегатів розчинами кислот, солей і лугів на підприємствах: сталевих трубопроводів у ґрунті: будь-яких конструкцій під час нагрівання тощо.

Від корозії потерпають всі галузі господарства і ці втрати визначаються не лише вартістю матеріалу, який руйнується від корозії, а більша частина витрат йде саме на методи боротьби з корозією і ремонтними роботами. Тимчасове припинення роботи обладнання, яке виведено з ладу дією корозії, також завдає збитків.

Актуальність захисту від корозії не зменшується, а навпаки зростає. Це пов'язано з тим, що обладнання після амортизаційного терміну (близько 30 років) продовжує експлуатуватися за фактом його роботоздатності. Потрібно приділяти увагу дослідженням з оцінювання небезпеки корозії та захисту від неї; підвищувати якість і надійність захисних покриттів.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Під час експлуатації більшість металів переходить до хімічно стійкішого окисленого (іонного) стану внаслідок корозії.

Корозією називають руйнування металевих матеріалів, тобто металевих конструкцій і виробів із простих металів та їхніх сплавів, внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Середовищами, в яких виникає корозія, зазвичай є різноманітні рідини й гази. Корозія має місце різною мірою усюди, де обробляються метали або експлуатуються металеві споруди й агрегати.

На відміну від процесів навмисного руйнування металів шляхом розчинення у кислотах для одержання їхніх солей, у гальванічних елементах для одержання постійного електричного струму або анодному розчиненні в електродізерах для подальшого катодного осадження металу з розчину тощо, корозія є самодовільним процесом руйнування. Корозія, яка спричинена хімічною або електрохімічною взаємодією металів із навколишнім середовищем, зазвичай відмежовують від процесів, які відбуваються під час радіоактивного розпаду металів, а також від ерозії - механічного руйнування матеріалів, наприклад під час механічної обробки або природного зношування деталей машин внаслідок тертя при експлуатації.

Корозійний процес завжди протікає на межі двох фаз «метал – навколишнє середовище», тобто він є гетерогенним процесом взаємодії металу з рідиною або газоподібними середовищами або їхніми окислювальними компонентами.

Корозія металів завдає великих економічних збитків. Тому щорічно витрати на захист від неї оцінюються значними сумами. Збитки від корозії металів складаються: з вартості виготовлення металевих конструкцій, що стали непрацездатними внаслідок корозії; безповоротних втрат металів у вигляді проду-

ктів корозії; непрямих збитків. Тобто через корозію повністю втрачається вартість виготовлення конструкцій, яка зазвичай значно перевершує вартість металу, застосованого для їхнього виготовлення. За цих умов частина виробничої потужності металургійної промисловості має постійно компенсувати безповоротні втрати металу. При постійному збільшенні обсягів застосування металевих конструкцій, ускладненні умов їх експлуатації, а також упровадженні в техніку сплавів зі зниженою корозійною стійкістю загальні втрати від корозії металів матимуть тенденцію до зростання. Непрямі збитки зумовлюються: витратами при відмовах і простоях устаткування внаслідок корозії та вартістю його ремонту чи заміни; псуванням продукції заводів харчової та хімічної промисловості внаслідок її забруднення продуктами корозії; збільшенням витрат металу при завищених допусках на корозію і т. ін. Усе це вказує на велику важливість вивчення корозійних процесів та планомірної й ефективної боротьби з корозією металів. Тільки на початку 20-го сторіччя наукова дисципліна про корозію й захист від неї металів перетворилася у самостійну.

Наука про корозію й захист металів досліджує взаємодію металів із корозійним середовищем, встановлює механізм цієї взаємодії та його загальні закономірності. Кінцевою практичною метою таких досліджень є захист металів від корозійного руйнування при обробці та експлуатації металевих конструкцій в атмосфері, річковій і морській воді, водних розчинах кислот, солей і лугів, ґрунтів, продуктів згоряння палива тощо.

Корозія завдає надзвичайно великої шкоди світовому господарству. Це виявляється:

по-перше, у безпосередній втраті самих металів при корозійному руйнуванні, яка щорічно досягає близько 15 % від кількості усього виплавленого металу та оцінюється у декілька мільярдів доларів. Спеціалісти підраховали, що в розвинених країнах збитки від корозії складають 3-4 % валового національного доходу;

по-друге, корозія є причиною непрямих збитків, зумовлених необхідністю дострокового ремонту чи навіть заміни зруйнованого обладнання, а також вартістю втрачених продуктів, наприклад, масла, газу, води із системи з проколюваними трубами або антифризу через зіпсований радіатор. Вихід природного газу та інших шкідливих чи агресивних речовин через отвори, утворені у результаті корозії, може призвести до пожеж, потужних вибухів з величезними матеріальними втратами і навіть до людських жертв.

Сучасний захист металів від корозії базується на наступних методах:

- підвищення хімічного опору конструкційних матеріалів;
- ізоляція поверхні металу від агресивного середовища;
- зниження агресивності виробничого середовища;
- зниження корозії накладенням зовнішнього струму (електрохімічний захист).

Ці методи можна розділити на дві групи. Перші два методи зазвичай реалізуються до початку виробничої експлуатації металовиробу (вибір конструкційних матеріалів і їх поєднань ще на стадії проектування і виготовлення виробу, нанесення на нього захисних покриттів). Останні два методи, навпаки, можуть бути здійснені тільки в ході експлуатації металовиробу (пропускання струму для досягнення захисного потенціалу, введення в технологічне середовище спеціальних добавок-інгібіторів) і не пов'язані з якою-небудь попередньою обробкою до початку використання.

При застосуванні перших двох методів не можуть бути змінені склад сталей і природа захисних покриттів даного металовиробу за умов його безперервної роботи у змінному агресивному середовищі. Друга група методів дозволяє за необхідності створювати нові режими захисту, що забезпечують найменшу корозію виробу при зміні умов їх експлуатації. Проте, в кожному випадку доводиться вирішувати яким із засобів, або в якому їх поєднанні можна отримати найбільший економічний ефект.

Широко застосовуються наступні основні вирішення захисту металевих конструкцій від корозії.

Захисні покриття.

Металеві покриття.

За принципом захисної дії розрізняють анодні і катодні покриття. Анодні покриття мають у водному розчині електролітів більш негативний електрохімічний потенціал, ніж захищений метал, а катодні – більш позитивний. Унаслідок зсуву потенціалу анодні покриття зменшують або повністю усувають корозію основного металу в порах покриття, тобто надають електрохімічний захист, тоді як катодні покриття можуть підсилювати корозію основного металу в порах, проте ними користуються, оскільки вони підвищують фізико-механічні властивості металу, наприклад зносостійкість, твердість. Але при цьому потрібна значно велика товщина покриттів, а у ряді випадків додатковий захист.

Металеві покриття розділяються також за способом їх отримання (електролітичне осадження, хімічне осадження, гаряче і холодне нанесення, термодифузійна обробка, металізація напиленням, плакування).

Неметалеві покриття.

Дані покриття отримують нанесенням на поверхню різних неметалічних матеріалів – лакофарбних, каучукових, пластмасових, керамічних і ін.

Найбільш поширенні лакофарбові покриття, які можна розділити за призначенням (атмосферостійкі, обмежено атмосферостійкі, водостійкі, спеціальні, маслобензостійкі, хімічно стійкі, термостійкі, електроізоляційні, консервації) і за складом плівкоутворювача (бітумні, епоксидні, кремнійорганічні, поліуретанові, пентафталеві і ін.).

Покриття, що одержуються хімічною і електрохімічною обробкою поверхні.

Цими покриттями є плівки нерозчинних продуктів, що утворилися в результаті хімічної взаємодії металів із зовнішнім середовищем. Оскільки багато з них є пористими, вони застосовуються переважно як підшари під мастила і лакофарбові покриття, збільшуючи захисну здатність покриття на металі і забезпечуючи надійне зчеплення. Методи нанесення – оксидування, фосфатування, пасивування, анодування.

Обробка корозійного середовища з метою зниження корозійної активності. Прикладами такої обробки можуть бути: нейтралізація або знекиснення корозійних середовищ, а також застосування різного роду інгібіторів корозії, які в невеликих кількостях вводяться в агресивне середовище і створюють на поверхні металу адсорбційну плівку, яка гальмує електродні процеси і що змінює електрохімічні параметри металів.

Електрохімічний захист металів.

Шляхом катодної або анодної поляризації від стороннього джерела струму або приєднанням до конструкції, що захищається, протекторів, потенціал металу зміщується до значень, при яких сильно сповільнюється або повністю припиняється корозія.

Розробка і виробництво нових металевих конструкційних матеріалів.

Розробка і виробництво нових металевих конструкційних матеріалів підвищеної корозійної стійкості шляхом усунення з металу або сплаву домішок, які прискорюють корозійний процес (усунення заліза з магнієвих або алюмінієвих сплавів, сірки із залізних сплавів і так далі), або введення в сплав нових компонентів, які значно підвищують корозійну стійкість (наприклад, хрому в залізо, марганцю в магнієві сплави, нікелю в залізні сплави, міді в нікелеві сплави і так далі). Перехід у ряді конструкцій від металевих до хімічно стійких матеріалів (пластичні високополімерні матеріали, скло, кераміка і ін.).

Раціональне конструювання і експлуатація металевих споруд і деталей.

Раціональне конструювання і експлуатація металевих споруд і деталей, передбачає:

- виключення несприятливих металевих контактів або їх ізоляція;
- усунення щілин і зазорів в конструкції;
- усунення зон застою вологи, ударної дії струменів і різких змін швидкостей потоку в конструкції.

Під час занурення металу у розчин електроліту на межі метал-електроліт виникає різниця потенціалів. Це пов'язано з утворенням подвійного електричного шару.

Розглянемо процеси, які перебігають на межі розділу фаз метал-електроліт, якщо метал занурений у розчин своєї солі (див. додаток А, рис.1). Перехід іонів металу у розчин та навпаки залежить від співвідношення енергії зв'язку кристалічної решітки та енергії сольватації (в водних розчинах - енергії гідратації).

Якщо енергія гідратації іонів більша за енергію зв'язку кристалічної решітки, то зв'язок між іонами металу та електронами розривається, гідратовані іони переходять у розчин, а на поверхні металу залишається еквівалентна кількість електронів, які надають поверхні металу негативного заряду. Цей заряд притягує катіони металу з розчину, що призводить до утворення подвійного електричного шару на межі метал – електроліт (див. рис. 1, а).

Якщо енергія гідратації іонів менше енергії зв'язку кристалічної решітки, то спочатку іде розряд іонів металу на його поверхні, за рахунок цього поверхня металу набуває позитивного заряду, який утворює з аніонами розчину подвійний електричний шар (див. рис.1, б). Подвійний електричний шар обумовлює появу на межі метал-електроліт стрибка потенціалів, який називають електродним потенціалом. Величина електродних потенціалів суттєво впливає на характер корозійного процесу. Абсолютні значення електродних потенціалів складно визначити експериментально і розраховувати теоретично. Його вимі-

ряють по відношенню до електроду порівняння вимірюючи електрорушійну силу гальванічного елементу, який складено з електроду, що досліджується і електроду порівняння. За нульовий потенціал умовно приймають потенціал стандартного (нормального) водневого електроду, який виникає при окислювально-відновній реакції

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ за активністю іонів водню у розчині і тиску водню 1 атм. Умовно приймають, що цей потенціал при всіх температурах залишається сталим і дорівнює нулю.

Величини стандартних електродних потенціалів дозволяють приблизно оцінювати термодинамічну нестабільність металів: чим більш негативним є потенціал, тим активніше метал, тим його корозійна стійкість менша.

Під час занурення металу в електроліт можлива поява на межі метал-електроліт потенціалів двох типів: рівноважних (оборотних) і не рівноважних (необоротних). Рівноважний електродний потенціал встановлюється при зануренні металу у розчин тільки своєї солі. У цьому випадку на межі метал-електроліт перебігають тільки два процеси: **анодний** – перехід гідратованих іонів металу до розчину (окислення металу):

$Me + mH_2O = Me^{n+} \cdot mH_2O + ne$, **катодний** – розряд іонів металу на його поверхні у вигляді нейтральних атомів (процес відновлення):



Через деякий час між цими процесами встановлюється рівновага. Після досягнення рівноваги встановлюється стаке значення електродного потенціалу який є рівноважним (оборотним) електродним потенціалом. В цьому випадку корозії металу не відбувається, маса металу залишається сталою, оскільки кількість атомів металу, що окислюється дорівнює кількості іонів металу, що відновлюється. Якщо у розчині, в який занурено метал, крім власних іонів металу знаходиться і інша речовина(молекула, іон, атом), яка здатна приймати участь у окисно-відновній реакції на поверхні металу – так званий деполяризатор D , то

на межі розділу фаз метал-електроліт, крім процесів окислення і відновлення металу, будуть мати місце і аналогічні процеси перетворення деполяризатора: **анодний** - процес окислення деполяризатора: $D + mH_2O = D^{n+} \cdot mH_2O + ne$, **катодний** – процес відновлення деполяризатора: $D^{n+} \cdot mH_2O + ne = D + mH_2O$.

На практиці випадки електрохімічної корозії - це процеси у розчинах неокислювальних кислот з виділенням водню – воднева деполяризація, або у нейтральних розчинах солей з поглинанням кисню – киснева деполяризація. Іноді ці процеси можуть перебігати паралельно. У обох випадках під час корозії анодним процесом буде процес іонізації металу: $Me^0 - ne = Me^{n+}$.

Можливість протікання електрохімічної корозії в даних умовах визначається природою деполяризатора і потенціал металу порівнюється з потенціалом деполяризатора.

В більшості практичних випадків перебігання електрохімічної корозії зазвичай характеризується локалізацією анодного і катодного процесів на різних, відносно постійних частинах поверхні, що кородує. Це обумовлює нерівномірний або місцевий характер корозійного руйнування. Ці частини поверхні металу, що кородує, і на яких відбуваються анодний і катодний процеси, відрізняються за своїм фізичними і хімічними властивостями і є короткозамкненими мікрогальванічними елементами. Неоднорідність виникає не тільки при наявності двох металів, які мають різні окисно-відновні потенціали, але і при наявності на поверхні одного і того ж металу зон, які відрізняються за хімічними і фізичними властивостями. Неоднорідність поверхні, домішки інших металів або неметалів сприяють перебіганню електрохімічної корозії. Різноманітні включення по відношенню до металу є більш позитивними, тому вони виконують роль катоду - на їх поверхні відновлюється деполяризатор. Метал є анодом і він переходить у іонний стан - метал окислюється. Під час корозії працює велика кількість корозійних елементів.

Таким чином, електрохімічна корозія у більшості нагадує роботу гальванічного елементу, анодний процес у якому перебігає на більш активному металі. Основна відмінність процесу електрохімічної корозії від процесу у гальванічному елементі це відсутність зовнішнього кола. Електрони не виходять у процесі корозії з металу, що кородує, а рухаються у металі. Хімічна енергія реакції окислення металу передається не у вигляді роботи, а лише у вигляді теплоти.

На схемі (див. додаток А, рис.2) наведена електрохімічна корозія сталі у контакті з вуглецем. При кисневій деполяризації (рис. 2) анодом є та частка металу, що розташована під шаром води (до якого загальмовано доступ кисню) внаслідок різної аерації. В цьому випадку електроліт - вода, розчини солей.

Електрохімічне розчинення металу (корозія) - складний процес, який складається з трьох основних процесів: 1. анодного процесу - утворення гідратованих іонів металу в електроліті та некомпенсованих електронів на анодних ділянках за реакцією: $Me^0 + mH_2O = Me^{n+} \cdot mH_2O + ne$; 2. процесу переходу електронів по металу від анодних ділянок до катодних і відповідного переміщення катіонів та аніонів у розчині; 3. катодного процесу - асиміляції електронів якими-небудь іонами або молекулами розчину (деполяризаторами), здатними до відновлення на катодних ділянках. Таким чином, протікання електрохімічного корозійного процесу аналогічно роботі короткозамкненого гальванічного елементу.

Характерними особливостями електрохімічного корозійного процесу є: 1) розподіл його на два незалежних електродних процеси, які відбуваються одночасно - анодний і катодний; 2) залежність кінетики цих процесів і швидкості корозії від величини електродного потенціалу металу; 3) можливість локалізації анодного і катодного процесів на різних ділянках поверхні металу, де їх протікання полегшено; 4) реалізація матеріального ефекту корозії (зменшення маси металу) на анодних ділянках поверхні.

Протікання корозійного струму викликає зсув потенціалів катоду і аноду від рівноважних значень. Це явище називається електродною поляризацією. Поляризація виникає внаслідок відставання електродних процесів від процесу переходу електронів від аноду до катоду. При цьому біля аноду виникає нестача електронів, і його потенціал зміщується у позитивну сторону. А біля катоду накопичується надлишок електронів, і його потенціал зміщується в негативну сторону. На швидкість електрохімічної корозії впливають температура, рН середовища, концентрація окислювача, різниця потенціалів катодної і анодної зон, концентрація домішок і інші фактори.

Методи дослідження корозійної стійкості металів. Показники корозії металів.

Величину, за якою можливо оцінити швидкість корозійного руйнування металу, прийнято називати показником корозії. Показники корозії можуть бути якісними і кількісними. Якісні показники корозії: оцінювання зовнішнього вигляду зразків з фотографуванням, зарисовкою або коротким описом, і спостереження за змінами в корозійному розчині; мікродослідження для встановлення характеру корозії, наявності або відсутності міжкристалітної корозії і т. і. ; вживання кольорових індикаторів для виявлення анодних і катодних ділянок поверхні металу, що кородує.

До кількісних показників корозії крім показника схильності до корозії K_v , осередкового показника корозії K_n , глибинного показника корозії K_{Π} , показника зміни маси K_m , об'ємного показника корозії $K_{об'ємного}$, струмового показника корозії (щільність корозійного струму) , механічного показника корозії K_{σ} показника зміни електричного опору K_R відноситься також відбивний (або оптичний) показник корозії - виражена у відсотках зміна відбивної здатності поверхні металу за певний час корозійного процесу.

Для встановлення рівномірної корозії металу й кількісного виразу її швидкості вибір показника корозії не має принципового значення та ґрунтується на

підставі обраного методу дослідження, наявної вимірювальної апаратури, необхідної точності вимірювань і т. ін.

У разі нерівномірної, місцевої корозії металу вибір показника корозії має істотне значення. Так, точкова корозія може бути кількісно виражена тільки за допомогою показника схильності до корозії, осередкового і глибинного показників корозії. Наявність міжкристалітної корозії металу може бути встановлена і кількісно виражена за допомогою глибинного показника під час мікродослідження, міцнісного показника і зміни електричного опору зразків.

Швидкість корозії металу, яка виражена кількісно за допомогою одного з наведених вище кількісних показників, є середньою швидкістю за час τ . Істинна швидкість корозії металу у момент часу τ може бути визначена графічним диференціюванням за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої корозія-час.

Дані корозійних досліджень повинні супроводжуватися достатньо повною характеристикою металу, корозійного середовища і умов випробування.

Характеристика металу, який вивчається, містить відомості про його хімічний склад (основні складові і домішки), структуру (характер структури, величину зерна, величину структурних складових, характер і кількість неметалевих включень), спосіб виготовлення (литий, гарячекатаний, холоднокатаний метал, його термообробка, характер і ступінь де формації), стан поверхні (наявність природної оксидної плівки, окалини, ливарної корки, метод обробки і ступінь чистоти поверхні), походження (метал заводської плавки, дослідні плавки, технологія плавки). Характеристика корозійного середовища містить дані про склад, концентрацію й pH розчину, класифікацію вживаних реактивів, а також умови дослідження, дані про температуру, газову атмосферу, швидкість перемішування розчину та ін.

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів. Для якісної і кількісної оцінки корозійної стійкості металів і засобів захисту в певних умовах призначений ряд шкал корозійної стійкості. Найпоширенішою є десятибальна шка-

ла корозійної стійкості металів (див. додаток А, табл. 1). Під час оцінки корозійної стійкості металів потрібно керуватися групами стійкості, а при більш точній оцінці - балами. Глибинний показник корозії, яким виражається за десятибальною шкалою швидкість корозії металів, вимірюється безпосередньо або у разі рівномірної корозії визначається перерахуванням показника зменшення маси K_m .

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів не є універсальною, оскільки багато галузей техніки (котлобудування, приладобудування, хімічна промисловість) мають допуски на корозію, якими і належить керуватися у відповідних випадках. Допуски, у свою чергу, в значній мірі залежать від характеру металевого обладнання. Так, в хімічній промисловості для часто змінюваних металевих деталей (барботери, сифони та ін.) допустиме значення швидкості корозії складає 6 мм/рік, тоді як для металевих повітроводів ця швидкість не повинна перевищувати 0,05 мм/рік.

Порівнювати різні метали по значенню швидкості корозії в даному середовищі можна лише в тому випадку, якщо криві кінетики корозії, тобто криві корозія - час або швидкість корозії - час, мають близький характер. При порівнянні середніх швидкостей корозії трьох металів з різним характером кінетичних кривих (див. додаток А, рис. 3) протягом тривалості випробувань τ_i найстійкішим є метал 3, а якнайменш стійким метал 1, а при більшій тривалості випробувань навпаки, найстійкішим виявиться метал 1, а найменш стійким метал 3. Тому для надійної оцінки корозійної стійкості металу бажано мати не окремі значення швидкості корозії, а криву кінетики процесу, тобто криву корозія - час. У зв'язку з цим особливо корисні методи, що дозволяють отримати цю криву від одного зразка: метод періодичного або безперервного зважування зразка металу, що кородує, об'ємні методи та ін.

Методи вивчення плівок на металах.

Виміряти товщину плівки, що утворилася на металі, можна:

- 1) за допомогою механічного мікрометра (для товстих плівок);
- 2) під мікроскопом за допомогою окуляр - мікрометра на поперечному шліфі плівки;
- 3) за допомогою мікрометричного гвинта мікроскопа з по черговим фокусуванням оптичної системи на зовнішній поверхні плівки й на поверхні металу під плівкою (для прозорих плівок);
- 4) інтерференційним методом, коли порівнюють кольори мінливості, що даються плівкою, з кольорами, повітряними проміжками відомої товщини між двома скляними пластинками (кільцями Ньютона), що даються;
- 5) поляриметричним (еліпсометричним) методом для тонких невидимих плівок за зміною параметрів поляризованого світла при його віддзеркаленні від чистої металевої поверхні і поверхні, покритою плівкою (див. додаток А, рис. 4). Цей метод застосовують і для вивчення фізико - хімічних процесів на поверхні;
- 6) гравіметричними методами, заснованими на визначенні збільшення маси зразка металу після виникнення на ньому плівки або спаду маси після видалення виниклої плівки. Якщо відома або може бути визначена густина речовини плівки, то гравіметричні вимірювання дозволяють розрахувати товщину плівки. Періодичне або безперервне визначення зміни маси зразка металу, що окислюється, підвішеного на дроті, що не окислюється, до чашки аналітичних терезів або до коромисла мікротерези (див. додаток А, рис. 5), дозволяє прослідкувати процес зростання плівки в часі;
- 7) об'ємними методами, заснованими на вимірюванні кількості поглиненого металом газу, що дозволяє безперервно спостерігати кінетику процесу зростання плівки на металі;
- 8) електрометричним методом, що полягає у визначенні кількості електрики, необхідної для електрохімічного відновлення плівки за допомогою катодної обробки до металу або низького оксиду, що дає можливість розрахувати

товщину плівки.

В таблиці 2 (див. додаток А) наведено товщину оксидних плівок на залізі, яка визначена різними методами.

Металографічний метод, тобто мікроскопічне дослідження шліфів за перетином плівки, дозволяє знаходити шарувату будову плівки, визначати типи сполук, які утворюють плівку і окремі її шари, розміри і форму зерен, їх розподіл і розташування в плівці і т. ін. Спеціальна мікропіч конструкції Н.І. Тугарінова (див. додаток А, рис. 6) дає можливість спостерігати під мікроскопом і фотографувати кінетику зміни мікроструктури окалини в процесі окислення металів. Іноді для дослідження плівок, що утворилися на металах, застосовують електронний мікроскоп, що дозволяє визначити величину і типову форму частинок плівки, рівномірність товщини плівки, гостроту ребр кристалів, наявність перекриваючих один одного кристалів і сторонніх включень.

Відокремлення тонких і середніх плівок від металу для подальшого їх вивчення звичайно досягається обробкою реагентами, які розчинюють метал через подряпини в плівці, але не діють на плівку, або анодним розчиненням металу у відповідному для цих цілей електроліті. Так, насичений розчин йоду в 10 % розчині KI швидко розчиняє залізо, але зовсім не діє на оксиди заліза. Для відокремлення окисних плівок з легованих сталей і інших сплавів часто застосовують 3 % розчин йоду або броду в метиловому спирті. Окисну плівку можна відділити від заліза анодним розчиненням заліза в насиченому розчині KCl.

Для визначення структури і типів сполук, що утворюють плівку, використовують електронографічний метод: на масивних зразках - метод дифракції електронів на відбивання, а для дослідження тонких плівок, попередньо відокремлених від металу - метод на проходження.

Рентгенографічний метод, зокрема, мікроаналіз за допомогою електронного зонду, придатний для дослідження продуктів, утворюючих плівку на металах: визначення розмірів і орієнтації кристалів, а також вимірювання параме-

трів кристалічних решіток.

Для дослідження швидкості і механізму дифузії в плівках (з'ясування природи іонів, що дифундують швидкість дифузії та ін.) застосовують метод інертних індикаторів і метод радіоактивних ізотопів (мічених атомів).

Методи випробувань металів на газову корозію. Найпростіший метод випробування металів на газову корозію в повітрі полягає в розміщенні зразків на певний час в електричну муфельну піч при заданій температурі. Зразки окислюються, а потім за збільшенням маси або за зменшенням маси після видалення продуктів корозії (окаліни) визначають середню швидкість газової корозії за час окислення. Зразки поміщають у відкриті порцелянові або кварцові тиглі, які знаходяться в гнізді підставки з жаростійкої сталі або ніхрому, що дозволяє одночасно встановлювати усі тиглі в піч і витягувати їх звідти (див. додаток А, рис. 7). Перед витяганням тиглей з печі їх закривають кришками, щоб уникнути втрати частини окаліни, шматочки якої при охолодженні зразків часто від них відскочують.

Періодичне визначення зміни маси зразка металу, підвішеного на платиновому або ніхромовому дроті до чашки аналітичних терезів, що знаходиться в атмосфері електричної печі, нагрітої до заданої температури, дозволяє прослідкувати кінетику газової корозії металу на одному зразку і встановити закон зростання плівки в часі (метод не придатний при утворенні на металі плівки продуктів корозії, що легко обсипається або сублімується). На рис. 8 (див. додаток А) приведена схема установки для дослідження газової корозії металів, за допомогою якої можливе одночасне випробування шести зразків. Повертаючи кришку печі, можна захопити гачком будь-який зразок для зважування. Щоб можна було завантажувати зразки, в криниці зроблені щілиноподібні отвори. Більш чутливими є мікротерези різних конструкцій.

Жаростійкість металів, тобто їх опір газовій корозії при високій температурі, визначають за зміною маси стандартних зразків або безпосереднім вимі-

рюванням глибини корозії після їх витримки в печі з відповідним газовим середовищем при температурі випробування, яку встановлюють залежно від умов експлуатації досліджуваного матеріалу. При більш детальному дослідженні жаростійкості сталі необхідно проводити випробування не менше, ніж при трьох температурах: робочої, нижче і вище робочої на 50° С.

Загальна тривалість випробувань встановлюється стандартом залежно від терміну служби матеріалу з періодичним відбором зразків через інтервали 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 і 10000 годин не менше п'яти разів.

При утворенні щільної плівки продуктів корозії, що добре пристає до поверхні металу і зберігається на ній при охолодженні, жаростійкість оцінюють по збільшенню маси зразків, а при утворенні продуктів корозії, що обсипаються або сублімуються, - по зменшенню маси зразків після повного видалення з їх поверхні окалини. Окалину з вуглецевих і низьколегованих сталей рекомендується знімати електрохімічним методом з присадкою катодною обробкою в 10% H_2SO_4 з присадкою 1 г/л інгібітору кислотної корозії (уротропіну, уніколу, катапіну та ін.) при щільності струму 10-15 А/дм² з свинцевим анодом і при кімнатній температурі. Для тих же і високолегованих сталей рекомендується видаляти окалину електрохімічним методом в розплавленій суміші кальцинованої соди (40-60%) і їдкого натрію (60-40%) протягом 1-5 хв. при 450-500° С і катодної щільності струму 25-50 А/дм³.

Для всіх сталей і сплавів, крім вказаних вище способів, рекомендується також спосіб, заснований на відновленні оксидів атомарним воднем. В цьому випадку зразки після випробування занурюють у ванну з розплавленим металевим натрієм, через який безперервно продувають сухий аміак. Температура розплаву 350-420° С, тривалість процесу 1-2 год. Вибраний режим обробки необхідно перевіряти на неокисленому зразку. Контрольний неокислений зразок не повинен змінювати свою масу протягом часу, відповідного вибраному режиму видалення продуктів окислення.

Оцінку жаростійкості роблять по глибині проникнення корозії, вираженої в міліметрах за даний період часу, але допускається оцінка і по показнику зміни маси.

Повністю видалити продукти газової корозії з поверхні металів без пошкодження самих металів, особливо високолегованих жаростійких сплавів, дуже важко. Критерієм придатності для цих цілей тих або інших травильників є незначність втрат маси при травленні в них контрольних зразків з чистою поверхнею в порівнянні з масою продуктів корозії, що видаляються. Для видалення окалини з ряду високолегованих сплавів застосовують 40-55% холодні або нагріті до 35-40° С розчини HNO_3 , що містять 1,5-2% NaF .

Для масових випробувань сталей і інших сплавів на жаростійкість є зручною установка, яка складається з двох основних частин (див. додаток А, рис. 9); печі для випробування зразків і приводу, за допомогою якого вал з комплектом випробовуваних зразків приводиться в обертання. Піч пристосована для випробувань зразків в різних газоподібних середовищах, наприклад, в повітрі, продуктах згоряння газу і в інших газах, що подаються в піч. У зв'язку з обертанням зразків під час дослідів прийнята особлива форма зразків і конструкція їх кріплення в пазах диска, що обертається. Диск із зразками обертають водяною турбіною або електродвигуном через редуктор, що забезпечує рівномірний розподіл газів у випробувальному просторі печі і подібність умов корозії всіх випробовуваних зразків.

Глибина знеуглецьованого шару сталевих напівфабрикатів і деталей визначається металографічними методами М, М1 (метод карбідної сітки), М2 (метод Садовського), методом заміру термоелектрорушійної сили, методом заміру твердості (Т) і хімічним методом (Х). За методом М проглядають деталь під мікроскопом при збільшенні 63-150 по всьому краю протравленого (до чіткого виявлення всіх структурних складових сталі) шліфа, площа якого повинна бути перпендикулярна до досліджуваної поверхні напівфабрикату або деталі.

Загальна глибина знеуглецювання включає зону повного знеуглецювання і зону часткового знеуглецювання і вимірюється від краю шліфа до основної структури металу в місці найбільшої для даного зразка глибини знеуглецювання. Зона повного знеуглецювання характеризується структурою чистого фериту. Зона часткового знеуглецювання характеризується структурою, відмінною від структури основного металу. За відсутності зони повного знеуглецювання зону часткового знеуглецювання вимірюють від краю шліфа до основної структури металу (див. додаток А, рис. 10). Метод М2 полягає у визначенні глибини знеуглецьованого шару за структурою під мікроскопом на поперечних труєних шліфах, виготовлених на зразках, підданих спеціальній термообробці. Для дослідження по методу М1 зразки піддають спеціальний термообробці і офарблюють травленню.

Різниця в показниках приладу при вимірюванні термоелектрорушійної сили на лист і на поверхні зразка не повинна перевищувати встановленої за еталонами величини. Мікротвердість вимірюють на приладі Роквелла безпосередньо на поверхні зразка. Хімічний метод полягає у визначенні вмісту вуглецю в стружці, яка знята пошарово зі зразка.

Глибина шару знеуглецювання, в дослідженнях може бути визначена вимірюванням мікротвердості на поперечних шліфах зразків від краю до центру зразка через певні відстані.

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:

$ne \leftarrow neMe^{n+} \rightarrow Me^{n+} \cdot mH_2O$; 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), здатними до відновлення на катодних участках реакції:

$D + ne \rightarrow [D^{ne}]$. 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 деполяризаторами.

3.2.2 Електрохімічна корозія металу з кисневою деполяризацією

Процеси корозії металів, при протіканні яких катодна деполяризація здійснюється розчиненим в електроліті киснем, називають корозією з кисневою деполяризацією.

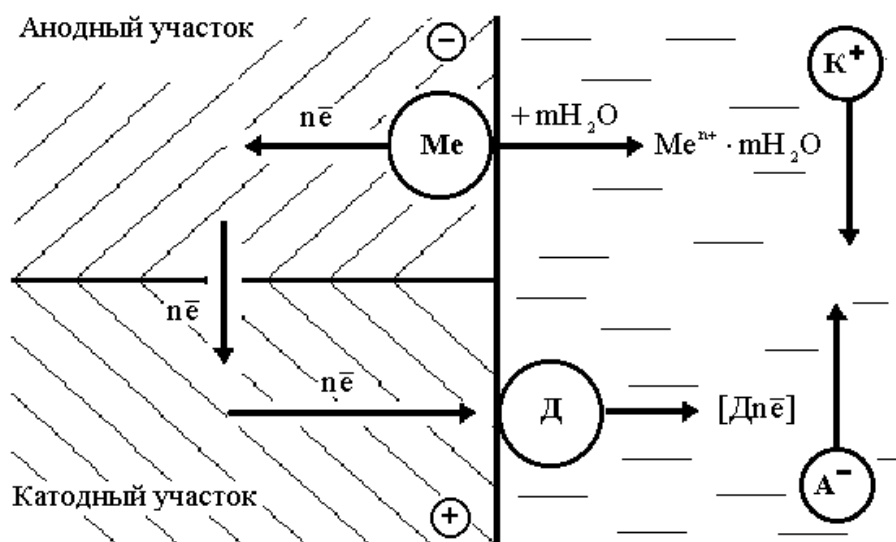


Рисунок 3.1 – Загальна схема електрохімічної корозії

Мимовільний перебіг процесу корозії металу з кисневою деполяризацією можливий, якщо $(\varphi_{\text{Me}})_{\text{об.}} < (\varphi_{\text{O}_2})_{\text{обр.}}$:

$$(\varphi_{\text{O}_2})_{\text{об.}} = \varphi^{\circ}_{\text{O}_2} + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot 2,303 \lg \frac{P(\text{O}_2)}{a'_{\text{OH}^-}} \quad (3.1), \text{ де}$$

$(\varphi_{\text{O}_2})_{\text{об.}}$ - оборотний потенціал кисневого електрода в даних умовах;

$\varphi^{\circ}_{\text{O}_2}$ - стандартний потенціал кисневого електрода В;

$(\varphi_{\text{Me}})_{\text{об.}}$ - оборотний електродний потенціал металу, В;

$P(\text{O}_2)$ - парціальний тиск кисню, атм;

a'_{OH^-} - активність гідроксильних іонів;

F - число Фарадея (96500 Г·экв);

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ - 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 домічних 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 охолоджувальних 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 перенапряга 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 неізольованої сторони, заміряти їх розміри та обчислити площу.

3.4.2 Закріпити в клемах 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 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?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЛУДІННЯ ТА ЦИНКУВАННЯ СТАЛІ

4.1 Мета проведення лабораторної роботи

Отримати електролітичним методом металеве покриття на сталі, визначити вихід за струмом та товщину покриття. Завдання проведення лабораторної роботи полягають у тому, щоб: знати: принципи електролітичного осадження металів; переваги та недоліки методу; апаратуру для електролізу; характеристики анодних і катодних покриттів; уміти: зібрати електричну схему; обчислити силу струму, виходячи з його оптимальної густини; розрахувати вихід за струмом і товщину покриття, виходячи із законів Фарадея.

4.2 Основні теоретичні положення

Нанесення металевого покриття електролітичним (гальванічним) методом здійснюється електролізом із розчину, який містить сіль осаджуваного металу. Анодом є метал покриття, а катодом – виріб (зразок). Гальванічним способом можуть бути отримані покриття практично на всіх металах та сплавах. Метод має цілу низку переваг:

- покриття міцно зчіплюються з основним металом;
- можна регулювати товщину покриття;
- можна отримати покриття високої чистоти з хорошими захисними та механічними властивостями;
- покриття не утворює сплавів з основним металом, а зчеплення обумовлене поверхневими силами та умовами електрокристалізації осадів.

Однак метод має і недоліки:

- відносно повільне нарощування покриття;
- пористість покриття;
- потрібні хімічно чисті реактиви, інакше вихід металу за струмом буде великим.
- Електролітичне лудіння проводять у кислих і лужних електролітах. Олово щодо сталі є катодом, тому воно захищає сталь лише механічно (ізолює залізо) і не забезпечує електрохімічного захисту. Тому до суцільності покриття лудженої сталі або бляхи висуваються особливо високі вимоги.
- Олово широко застосовують для захисту харчових котлів, молочних бідонів, консервної тари, столових приборів, кухонного посуду та багатьох інших сталевих і мідних виробів, що використовуються в харчовій промисловості, оскільки олово в концентрації до 200 мг на 1 кг харчового продукту є нетоксичним металом.
- Лудіння також застосовують для захисту сталі від дифузії азоту під час азотування окремих ділянок поверхні деталей, гумування мідних кабелів для захисту від руйнівної дії сірки, що входить до складу гуми.
- Цинкування проводять у кислих електролітах (на основі сірчаноокислого цинку, алюмокалієвих галунів і сірчаноокислого натрію), у лужних ціаністих і неціаністих (цинкатних) електролітах. Лужні ціаністі електроліти є отруйними, тому їх слід застосовувати лише у виняткових випадках, тоді як цинкатні — не є отруйними.
- Цинк у будь-яких електролітах є анодом щодо заліза, тому цинкові покриття захищають сталь не лише механічно, але й електрохімічно.
- Найширше цинкові покриття застосовують для виготовлення оцинкованого заліза для покрівлі. Оцинкована покрівля може витримувати в силь-

но забрудненій промисловій атмосфері до 30 років, а на значній відстані від промислових будівель — до 50–100 років.

Цинкові покриття застосовують для захисту водопровідних труб і живильних резервуарів. Захист заліза цинком у м'якій воді гірший, ніж у жорсткій. Цинкові покриття добре захищають від корозійно-втомних руйнувань у морській воді, при цьому межа витривалості сталі збільшується у 1,5–2,5 рази.

4.3 Прилади, розчини та приладдя

Прилади: ванна для електролізу, амперметр, випрямляч струму.

Розчини: содовий розчин для знежирення зразків і електроліти для проведення електролізу (г/л):

Цинкування:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 200
- $\text{KI}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - 50
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 50

Лудіння:

- SnCl_2 - 50
- HCl – 3
- NaF – 3
- Фенол – 5
- Желатин – 1

Приладдя: сталеві зразки – 3 шт.; аноди (Sn або Zn) – 6 шт.; штангенциркуль; наждачний і фільтрувальний папір.

4.4 Порядок проведення роботи

4.4.1 Отримати у викладача завдання на отримання цинкового або олов'яного покриття.

- 4.4.2 Визначити загальну площу поверхні трьох сталевих зразків.
- 4.4.3 Обробити зразки наждачним папером, промити содовим розчином, а потім проточною водою, висушити фільтрувальним папером і електричним рушником.
- 4.4.4 Зважити одночасно всі три зразки на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г. Зразки тримати та переносити за допомогою фільтрувального паперу, не торкаючись їхньої поверхні руками.
- 4.4.5 Підготувати гальванічну ванну:
- обробити наждачним папером тримачі для зразків, розташовані на штангах;
 - промити аноди у воді та розмістити їх у ванні по 3 шт. на кожну анодну штангу;
 - закріпити сталеві зразки та зібрати електричну схему (рисунок 4.1).
- 4.4.6 Обчислити силу струму, необхідну для нанесення покриття на поверхню трьох зразків ($I = i_k \cdot S$), враховуючи, що оптимальна катодна густина струму (i_k) становить:
- для лудіння — $2 \div 5$ А/дм²,
 - для цинкування — $1 \div 3$ А/дм².
- 4.4.7 Заповнити ванну електролітом так, щоб тримачі зразків були на 2–3 мм вище рівня розчину.
- 4.4.8 У присутності викладача увімкнути випрямляч і встановити розраховану силу струму. Електроліз проводити протягом 10 хвилин при лудінні та 30 хвилин при цинкуванні.
- 4.4.9 Після проведення електролізу вимкнути установку, вийняти зразки з ванни, промити їх проточною водою, ретельно висушити фільтрувальним папером і електричним рушником, а потім зважити на аналітичних вагах з тією ж точністю.
- Результати занести до таблиці (таблиця 4.1).

4.5 Обробка експериментальних даних

4.5.1 Розрахувати масу металу, що виділився під час електролізу на всіх трьох зразках (m_2) :

$$m_2 = m_1 - m_0, \text{ г}, \quad (4.1), \text{ де}$$

m_1, m_0 – маса зразків до та після експерименту відповідно, г.

4.5.2 Розрахувати середній вихід за струмом, %:

$$\eta = \frac{m_2}{I \cdot \tau \cdot c} \cdot 100\%, \quad (4.2), \text{ де}$$

I – сила струму під час електролізу, А; τ – тривалість електролізу, годин;
 c – електрохімічний еквівалент осаджуваного металу: для олова $c = 2,214$ г/А·год; для цинка $c = 1,22$ г/А·год.

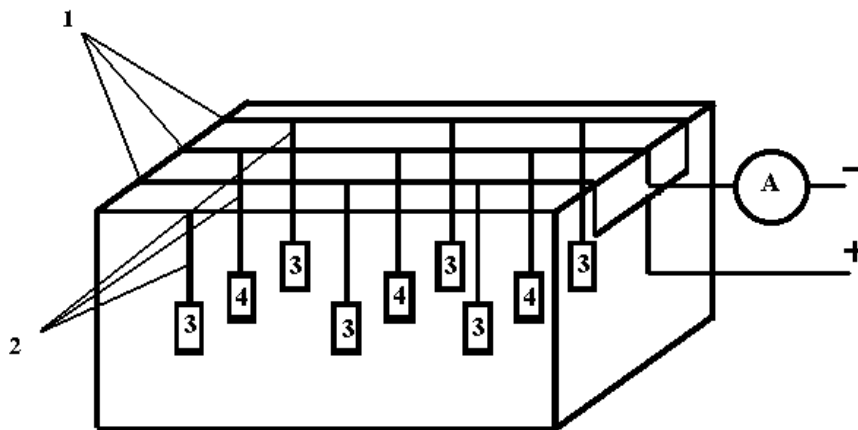


Рисунок 4.1 – Схема установки для отримання електролітичного покриття:

- 1 – штанга;
- 2 – тримачі зразків;
- 3 – аноди (олов'яні або цинкові);
- 4 – сталеві зразки

Таблиця 4.1 – Результати експериментальних вимірювань

Показники	Результати вимірювань
Матеріал зразка	
Загальна поверхня (S) трьох зразків, дм ²	
Маса (m) трьох зразків, г	
- до покриття m ₀	
- після покриття m ₁	
Маса металу, що виділився m ₂ , г	
Режим нанесення покриття:	
- сила струму, А	
- густина струму, А/дм ²	
- температура електроліту, °С	
- тривалість, год	
Середній вихід за струмом, %	
Товщина покриття, мкм	

4.5.3 Обчислити товщину покриття за формулою:

$$h = \frac{i_k \cdot \tau \cdot c \cdot \eta \cdot 100}{\rho}, \text{ мкм}, \quad (4.3), \text{ де}$$

i_k - катодна густина струму, А/дм² (розрахувати за показаннями амперметра для поверхні зразків, покритих металом);

ρ – густина металу покриття:

для олова $\rho = 7330 \text{ кг/м}^3$, для цинка $\rho = 7140 \text{ кг/м}^3$.

4.5.4 Візуально дослідити якість покриття (гладке, шорстке, з блиском, матове тощо). Зробити висновки про механізм захисту сталі цим металевим покриттям.

4.6 Завдання для самостійної роботи

За матеріалами лекцій і літературних джерел вивчити основи гальванотехніки, ознайомитися з основними параметрами електролітичних процесів, електричною схемою установки для нанесення покриттів та критеріями оцінки якості електролітичних покриттів.

4.7 Контрольні питання

1. У чому переваги гальванічного методу нанесення покриттів?
2. У чому недоліки гальванічного методу нанесення покриттів?
3. Для яких цілей застосовують олов'яні та цинкові покриття?
4. Які фактори впливають на товщину покриття?
5. Які прилади використовують під час лабораторної роботи?
6. Які розчини застосовують для проведення лабораторної роботи?
7. Яким чином готують зразки до виконання лабораторної роботи?
8. Які покриття називають анодними?
9. У яких електролітах проводять електролітичне лудіння?
10. Як розраховують силу струму, необхідну для нанесення покриття?
11. Що характеризує електрохімічний еквівалент і яке його значення для олова та цинку?
12. Що показує середній вихід металу за струмом і як його розрахувати?
13. Які фактори впливають на величину виходу за струмом?
14. Як можна регулювати товщину покриття?
15. Яке оптимальне значення катодної густини струму під час цинкування?
16. Для яких цілей застосовують цинкові покриття?
17. У чому полягає закон Фарадея?
18. Яка реакція відбувається на аноді?
19. Яка реакція відбувається на катоді?
20. Що характеризує величина виходу за струмом?

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ ОПИС

1. Корозія і захист металів / Лічконенко Н.В. – Запоріжжя: ІННІ ім. Ю.М. Потебні ЗНУ, 2021. – 64 с.
2. Хімічна корозія та захист металів / Стоєв П.І., Литовченко С.В., Гірка І.О., Грицина В.Т. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2019. – 216 с.
3. Матеріалознавство та технологія металів / Власенко А.М. – Київ: ІМЗО, 2019. – 292 с.
4. Кириченко О. Г., Лічконенко Н. В. // Корозія і захист металів: конспект лекцій для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія». Запоріжжя, 2020. - 114 с.
5. В.І. Алімов, З.А. Дурягіна // Корозія та захист металів від корозії. Донецьк-Львів: ТОВ «Східний видавничий дім», 2012. - 328 с.
6. Автухов А.К., Мартиненко О.Д. Корозія і захист металів від корозії в машинобудуванні: методичні вказівки до практичних занять для здобувачів вищої освіти спеціальності 133 «Галузеве машинобудування». Харків: ДБТУ, 2023. – 64 с.
7. Яцишин М.М., Герцик О.М. Корозія металів. Лабораторний практикум для студентів хімічного факультету // Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. - 2006. - 134 с.

Інформаційні ресурси

Інтернет-джерела

1. Talbot D. Corrosion science and technology; Second ed. / D. Talbot, J. Talbot. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 552 p.
2. Робоча програма навчальної дисципліни «Корозія та захист металів» для студентів денної форми навчання. / О.В. Степова. – Полтава, 2021. – 12 с. (Електронна версія в електронній бібліотеці НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»).

ДОДАТОК А

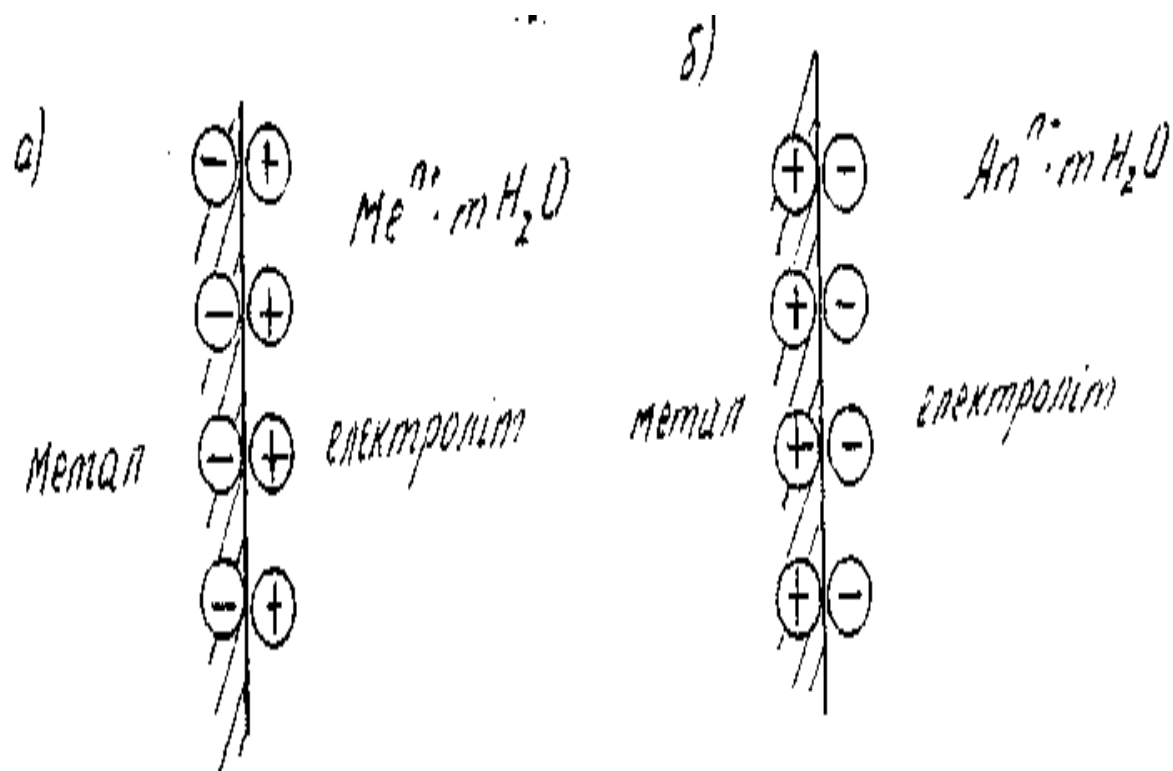


Рисунок 1 – Схема подвійного електричного шару на межі метал-електроліт:

- а – утворення подвійного електричного шару з аніонами розчину;
- б - утворення подвійного електричного шару з катіонами розчину

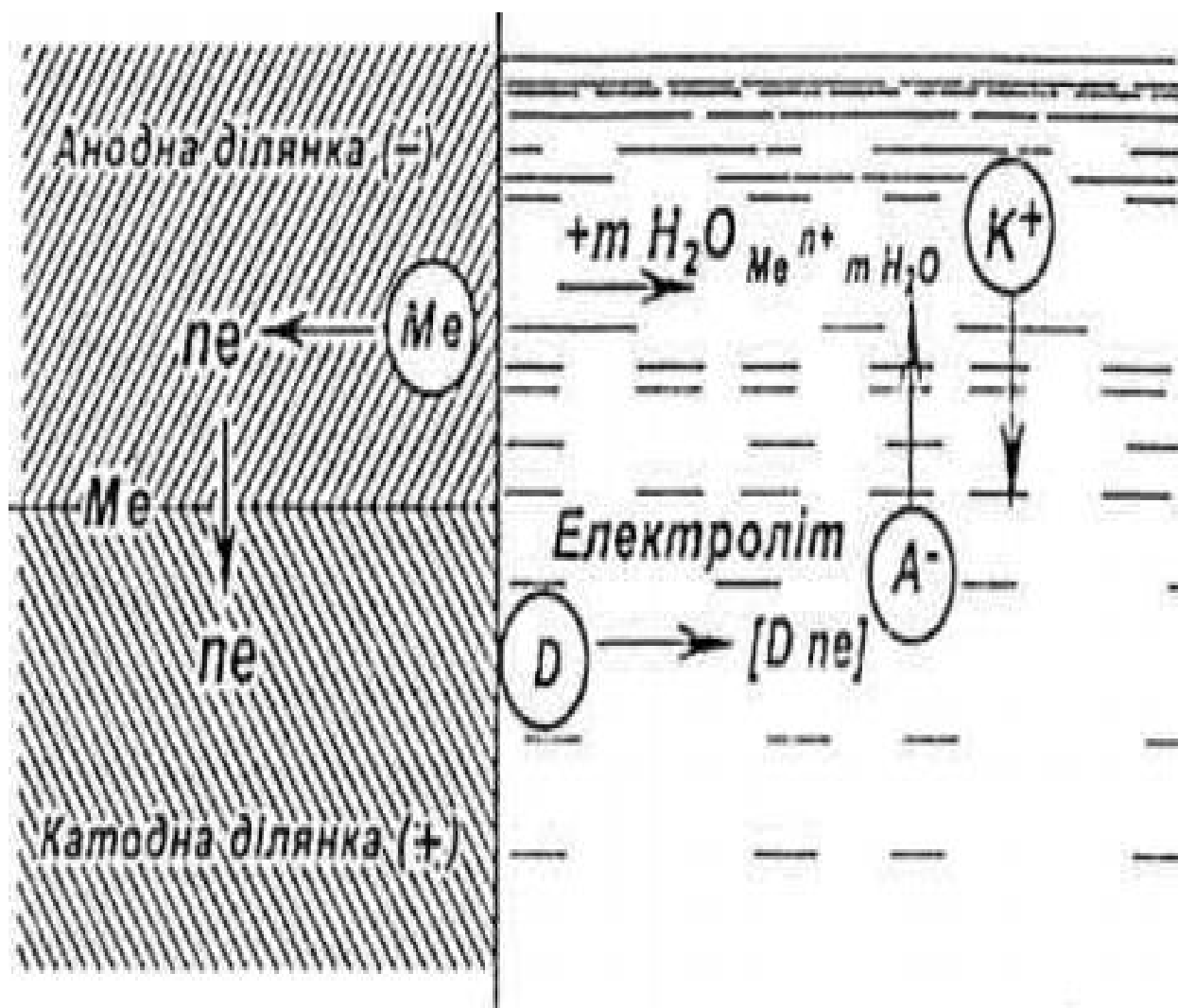


Рисунок 2 - Схема електрохімічного корозійного процесу

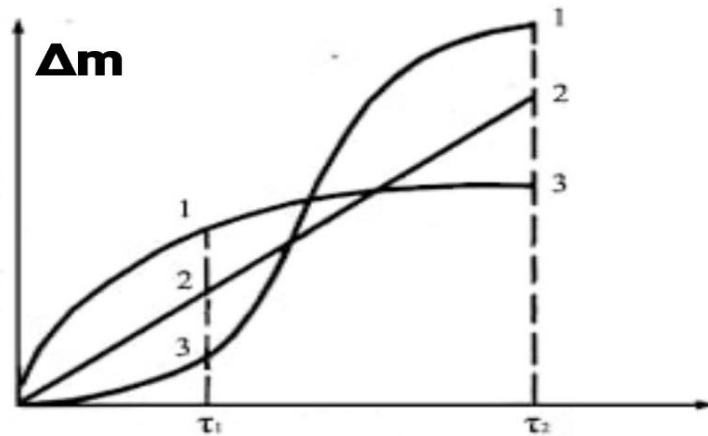


Рисунок 3 - Кінетика корозії трьох металів:

- 1 - зменшення швидкості в часі;
- 2 - постійна швидкість в часі;
- 3 - тривале збільшення швидкості в часі

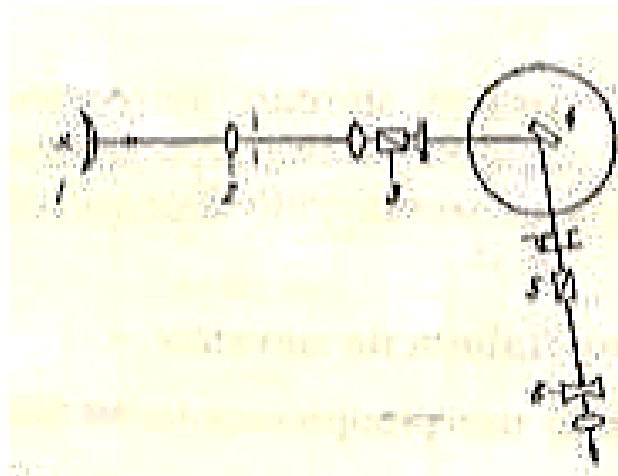


Рисунок 4 - Схема приладу Тронстенда для визначення товщини невидимих плівок на металах методом поляризованого світла:

- 1 - джерело світла і конденсатор;
- 2 – монохроматор;
- 3 - поляризатор, шкала і слюдяна пластинка;
- 4 - зразок на центральному столику;
- 5 - аналізатор і шкала;
- 6 - телескоп для нагляду

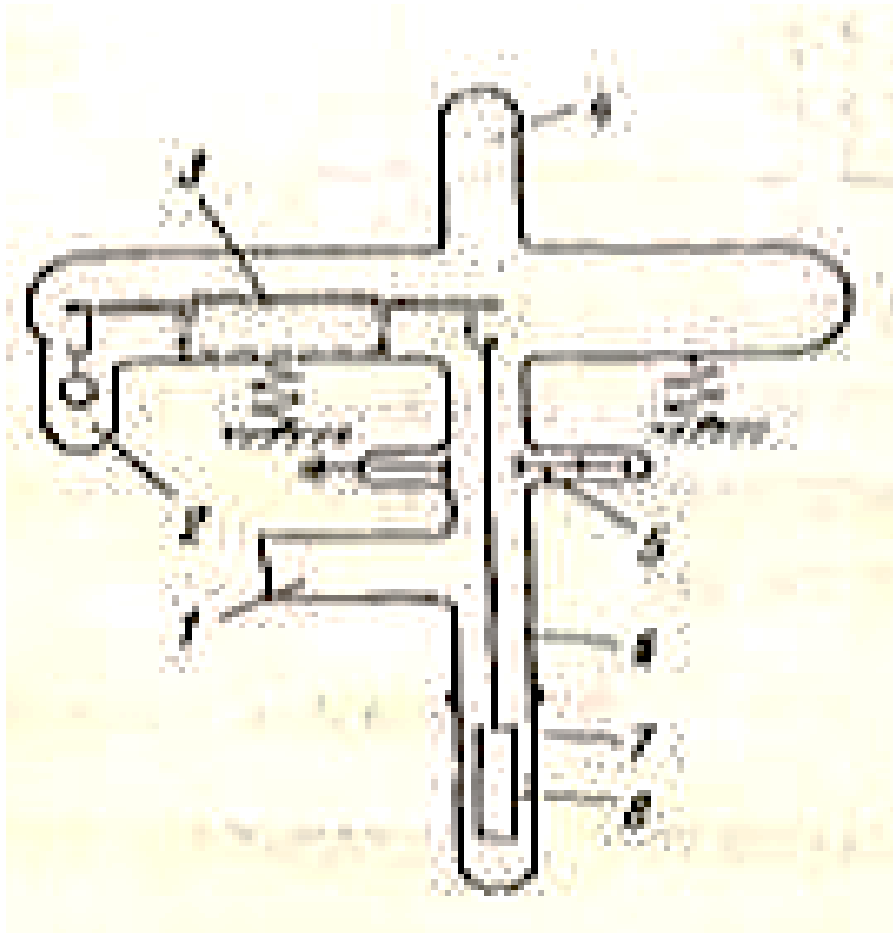


Рисунок 5 - Мікротерези:

- 1 - підведення газів;
- 2 - противага;
- 3 - кварцове коромисло терезів з вольфрамовим опорним дротом;
- 4 - труба діаметром 2,5 см;
- 5 – інвар (сплав 60% Ni і 40% Fe);
- 6 - пірекс;
- 7 - кварцова грубка;
- 8 - зразок.

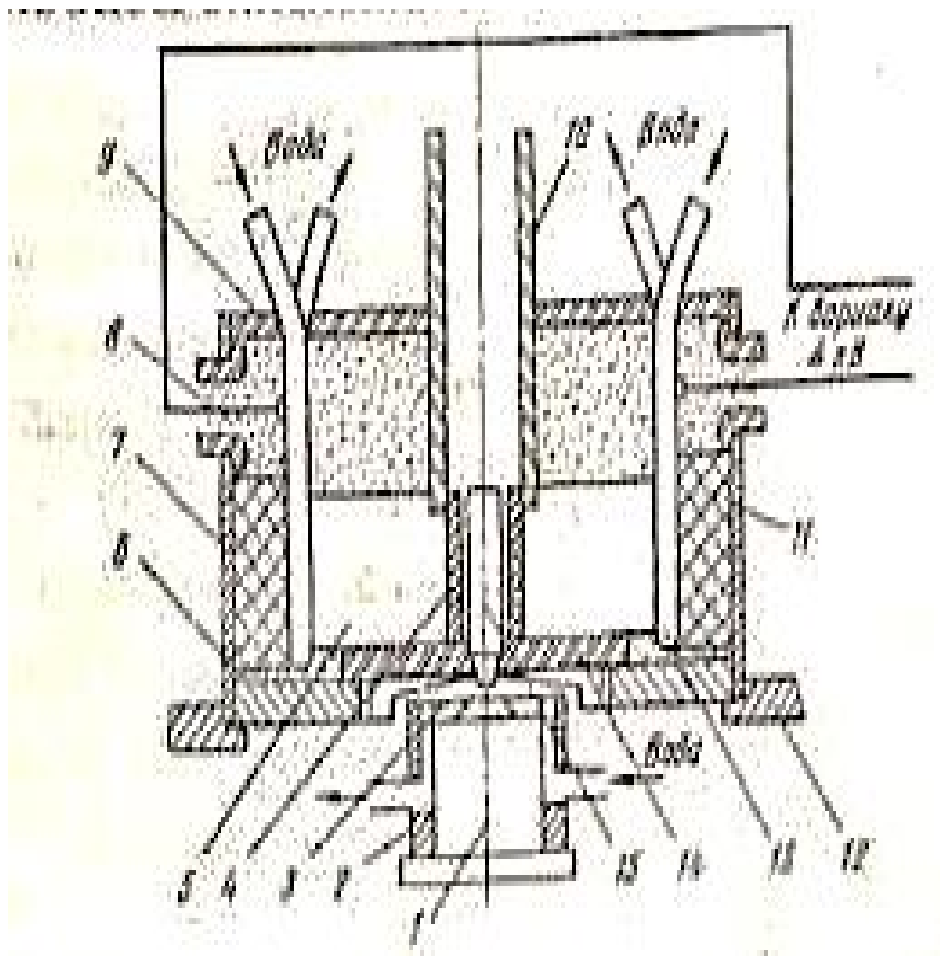


Рисунок 6 - Схема мікропечі для нагріву зразків для спостереження окислення під мікроскопом:

- 1 - об'єктив мікроскопа;
- 2 - втулка охолодження;
- 3 - кришка втулки охолодження (фольга);
- 4 - нагрівач (вугільна трубка);
- 5 - вугільні башмаки-контакти;
- 6 - керамічне дно печі;
- 7 - корпус печі;
- 8 - теплоізоляційна засипка;
- 9 - кришка печі;
- 10 - центруюча трубка;
- 11 - гумові подушки;
- 12 - предметний столик мікроскопа;
- 13 - охолоджувальні приводи;
- 14 - піношамотна шайба;
- 15 - зразок

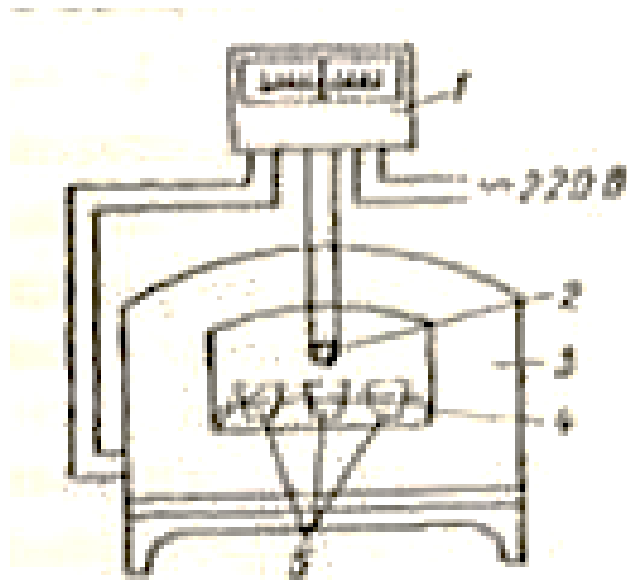


Рисунок 7 - Схема установки для випробування металів на газову корозію у повітрі:

- 1 - терморегулятор;
- 2 - термопара;
- 3 - муфельна піч;
- 4 - підставка для тиглів;
- 5 - тиглі зі зразками

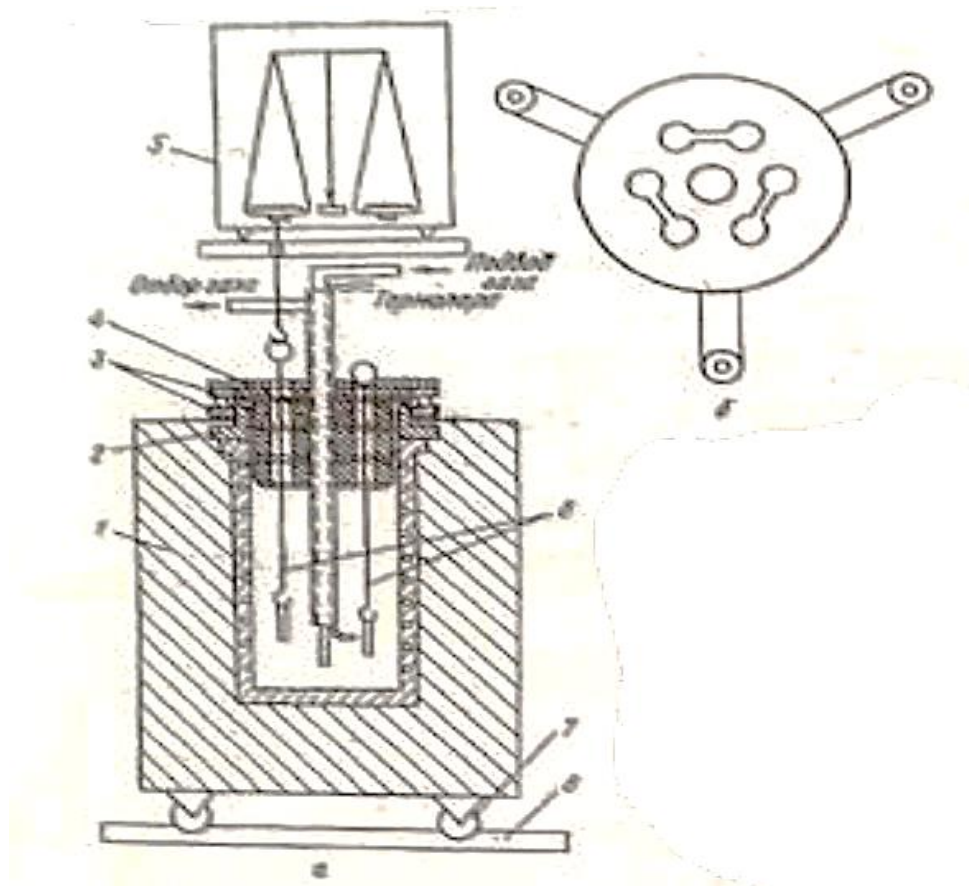


Рисунок 8 - Високопродуктивна установка для вивчення газової корозії:

а - загальна схема установки:

- 1 - шахтна піч;
- 2 - керамічна втулка;
- 3 - шарикопідшипник;
- 4 - кришка печі;
- 5 - терези;
- 6 - платинові підвіски ;
- 7 - ролики;
- 8 – рейки;
- б - план кришки

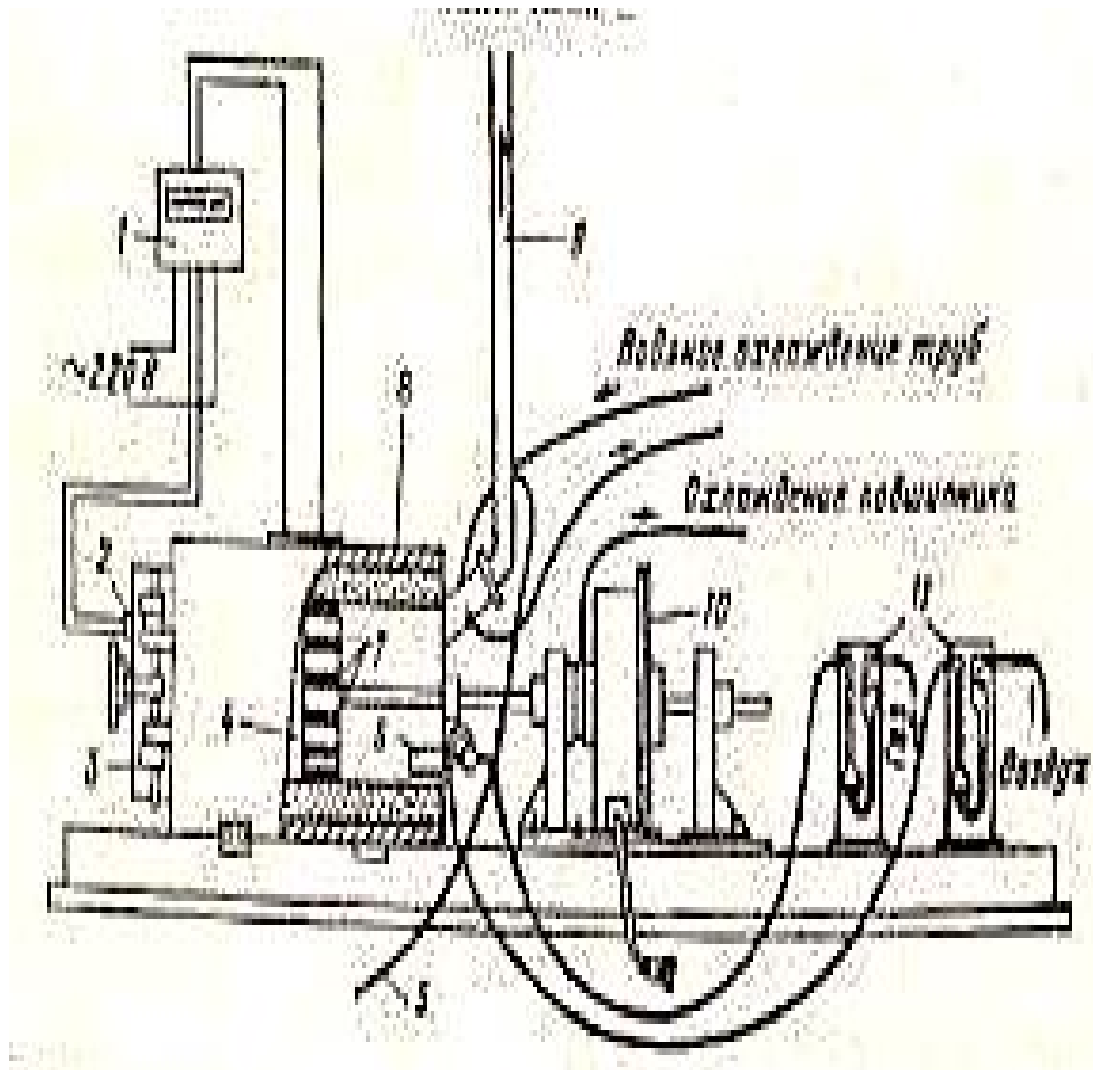


Рисунок 9 - Схема установки для випробування металів на жаростійкість:

- 1 - терморегулятор;
- 2 - термопара;
- 3 - дверцята печі;
- 4 - диск з валиком;
- 5 - відвідна трубка для відбору газів на аналіз;
- 6 - газовий пальник;
- 7 - випробувальні зразки;
- 8 - циліндрова муфельна піч з електрообігрівом;
- 9 - вихідна труба;
- 10 - привід;
- 11 - реометри

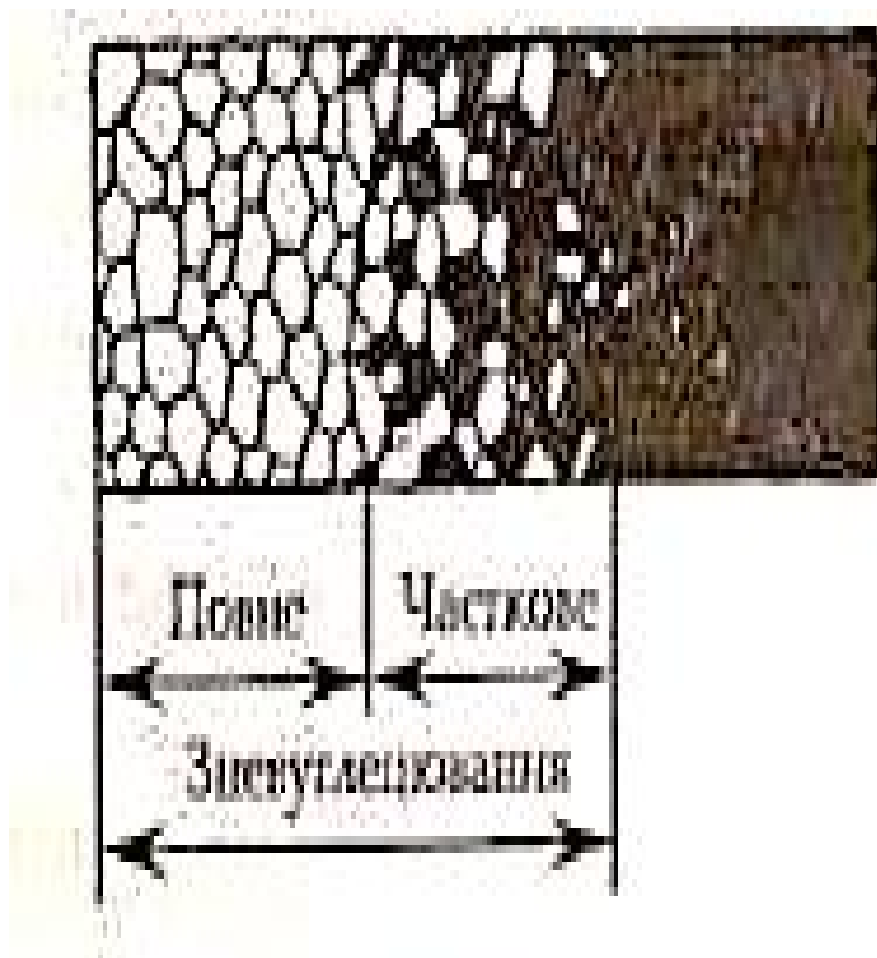


Рисунок 10 – Зона знеуглецювання сталі

Таблиця 1 - Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал
Абсолютно стійкі	Менш 0,001	1
Дуже стійкі	Більш 0,001 до 0,005	2
	Більш 0,005 до 0,01	3
Стійкі	Більш 0,01 до 0,05	4
	Більш 0,05 до 0,1	5
Зниженостійкі	Більш 0,1 до 0,5	6
	Більш 0,5 до 1,0	7
Малостійкі	Більш 1,0 до 5,0	8
	Більш 5,0 до 10,0	9
Нестійкі	Більш 10,0	10

Таблиця 2 – Товщина оксидних плівок на залізі (за Евансом)

Колір	Товщина оксидної плівки, А, Визначення методом		
	інтерференційним	гравіметричним	електрометричним
Солом'яний	460	390	440
Червонувато-жовтий	520	470	530
Червоно-коричневий	580	500	560
Пурпурний	630	560	625
Фіолетовий	680	625	695
Синій	720	650	725