

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению практических работ
по дисциплине «Химическое сопротивление материалов и защита от
коррозии»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
15.03.02 Технологические машины и оборудование

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

Л.В. Москаленко, канд. техн. наук, доцент.

Е.В. Вернигорова, ассистент

Отв. редактор

А.И. Свидченко, канд. техн. наук, доцент.

Содержание

Введение	4
Основные понятия и определения.	5
Практическое занятие №1. Классификация коррозионных процессов.	5
Практическое занятие № 2. Влияние различных факторов на скорость газовой коррозии.	14
Практическое занятие № 3. Атмосферная сухая коррозия металлов	19
Практическое занятие № 4. Определение толщины плёнок продуктов атмосферной сухой коррозии металла.	25
Электрохимическая коррозия.	31
Практическое занятие № 5. Изучение механизма процесса электрохимической металлов.	31
Практическое занятие № 6. Электродный потенциал.	37
Практическое занятие № 7. Расчет электродного потенциала по уравнению Нернста.	44
Практическое занятие № 8. Гальванический элемент	48
Практическое занятие № 9. Электродвижущая сила гальванического элемента	54
Термодинамика процесса электрохимической коррозии.	61
Практическое занятие № 10. Расчет термодинамической возможности процесса электрохимической коррозии	
Практическое занятие № 11. Кинетика электрохимической коррозии	70
Анодное растворение и пассивность металлов.	78
Практическое занятие № 12. Пассивное состояние металлов и сплавов.	78
Практическое занятие № 13. Расчет анодного оксидирования металлов	83
Практическое занятие № 14. Поляризация электродов	89
Влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений машин и аппаратов.	97
Практическое занятие № 15. Методы электрохимической защиты	97
Практическое занятие № 16. Расчет электрохимической защиты металлов и сплавов	103
Практическое занятие № 17. Расчет защитных покрытий металлов	110
Практическое занятие №18 Ингибиторная защита	116

Введение

Дисциплина «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» относится к дисциплинам вариативной части, дисциплины по выбору, индекс дисциплины Б1.В.ДВ.03.01. Она направлена на формирование профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Последовательность тем соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при подготовке к практическим занятиям.

Для подготовки к практическим занятиям студент должен изучить материал по соответствующей теме, используя основную и дополнительную литературу, а так же используя периодические издания СМИ.

«Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» преподается с целью:

- изучения самопроизвольного разрушения металлов в результате их химического взаимодействия с окружающей средой;
- изучения научно-технического, экономического, социального и экологического аспектов проблемы коррозии и защиты металлов;
- изучения основных видов коррозии металлов;
- изучения коррозионной стойкости различных металлов и сплавов при их использовании в производстве неорганических веществ;
- овладения навыками термодинамических и кинетических расчетов процесса электрохимической коррозии в различных коррозионных средах.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Практическое занятие 1. Классификация коррозионных процессов

Цель занятия: Освоить научно-технический, социальный, экономический и экологический аспекты проблемы коррозии и защиты металлов. Изучить классификацию коррозионных процессов.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что коррозия металлов самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой (агрессивной атмосферой, морской водой, растворами кислот, щелочей, солей, различными газами и т.п.). Коррозия металлов наносит государству большой экономический ущерб и может приводить к аварийным ситуациям, угрожающим жизни и здоровью людей. Машины и аппараты, изготовленные из металлов и сплавов, при эксплуатации в природных или технологических средах, подвержены коррозии. Коррозия приводит к уменьшению надёжности работы оборудования, к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции, загрязнению продукции, и к снижению её качества.

Теоретическая часть

Промышленность Российской Федерации имеет более 20000 предприятий с разнообразными технологиями производства.

Оборудование для них изготавливают на основе сплавов черных и цветных металлов, а также из природных или искусственных химически стойких материалов. Со временем оно стареет или разрушается вследствие

коррозии. Это приносит не только большие экономические потери, но и приводит к глобальным экологическим катастрофам.

Экономический и экологический ущерб, наносимый нашей планете коррозией металлических изделий, оборудования и конструкций, неисчислимы.

В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют до 12% общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30% ежегодно производимого металла.

Кроме столь огромных, связанных с коррозией *прямых потерь*, существуют еще большие *косвенные потери*, к которым относятся расходы, обусловленные потерей мощности металлического оборудования, его вынужденными простоями из-за аварий, а также расходы на ликвидацию последствий аварий, часто носящих характер экологических катастроф.

По статистическим данным *безвозвратные потери* составляют 8–12% от первоначальной массы металла. Стоимость изготовления металлических конструкций зачастую превосходит стоимость самого металла. К косвенным потерям относят расходы, связанные с отказом в работе металлического оборудования, с его простоями и ремонтом.

Степень удовлетворенности страны основными средствами защиты металлоконструкций существенно ниже необходимой. В частности, потребность в лакокрасочных покрытиях и ингибиторах удовлетворяется на половину, а в защите готового металлопроката, например, в трубах с покрытиями – менее чем на 30%.

Наибольшие потери от коррозии несут: топливно-энергетический комплекс (ТЭК), сельское хозяйство, химия и нефтехимия. Так, потери металла от коррозии составляют: в ТЭК – 30%, химии и нефтехимии – 20%, сельском хозяйстве – 15%, металлообработке – 5%. В настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда,

физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью возобновляемости и реновации (реконструкции, ремонта).

Целевым назначением описываемых в электронном курсе лекций указанных направлений является изложение научных основ коррозии металлов и способов практического использования этих основ при выборе и реализации оптимальных путей противокоррозионной защиты металлических изделий и конструкций.

Коррозионные процессы классифицируют по различным критериям:

- механизму взаимодействия металлов с внешней средой;
- по виду коррозионной среды и условиям протекания процесса;
- по характеру коррозионных разрушений;
- по видам дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

металл одновременно с действием коррозионной среды.

В зависимости от *механизма процесса* коррозии различают *химическую и электрохимическую коррозию* металлов.

Химическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента среды протекают одновременно в одном акте. Продукты взаимодействия пространственно не разделены.

Газовая коррозия – это химическая коррозия металлов в газовой среде при минимальном содержании влаги (как правило, не более 0,1%) или при высоких температурах. В химической и нефтехимической промышленности такой вид коррозии встречается часто, например, в производстве серной кислоты на стадии окисления диоксида серы, при синтезе аммиака, получении азотной кислоты и хлористого водорода, в процессах синтеза органических спиртов, крекинга нефти и т.д.

Атмосферная коррозия – это коррозия металлов в атмосфере воздуха или любого влажного газа.

По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (рисунок 1.1).

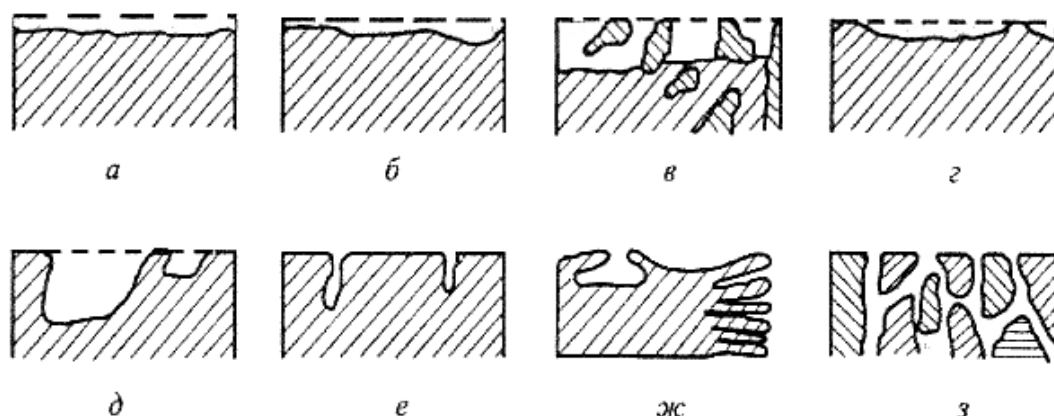


Рисунок 1.1 – Виды коррозионных разрушений

а – сплошная равномерная; *б* – сплошная неравномерная;
в – структурно-избирательная; *г* – пятнами; *д* – язвами, *е* – точками;
ж – подповерхностная, *з* – межкристаллитная

Коррозия называется **сплошной** (рисунок 1.1, а и б), если она охватывает всю поверхность металла, контактирующего с коррозионной средой. Сплошная коррозия может быть **равномерной** (рисунок 1.1, а), если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и **неравномерной** (рисунок 1.1, б), когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии железных труб на воздухе.

При **избирательной коррозии** (рисунок 1.1, в) разрушается одна структурная составляющая или один компонент сплава. В качестве примеров можно привести графитизацию чугуна или обесцинкование латуней.

Местная (локальная) коррозия охватывает отдельные участки поверхности металла (рисунок 1.1, г, д, е). Местная коррозия может быть выражена в виде отдельных пятен, не очень углубленных в толщу металла (рисунок 1.1, г); язв – разрушений, имеющих вид раковины, сильно углубленной в толщу металла (рисунок 1.1, д), или точек (питтингов), глубоко проникающих в металл (рис. 1.1, е).

Первый вид наблюдается, например, при коррозии латуни в морской воде. Язвенная коррозия отмечена у сталей в грунте, а питтинговая – в случае аустенитной хромоникелевой стали в морской воде.

Подповерхностная коррозия (рисунок 1.1, ж) начинается на поверхности, но затем распространяется в глубине металла. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в полостях металла. Этот вид коррозии вызывает вспучивание и расслоение металлических изделий.

Межкристаллитная коррозия (рисунок 1.1, з) характеризуется разрушением металла по границам зерен. Она особенно опасна тем, что внешний вид металла не меняется, но он быстро теряет прочность и пластичность и легко разрушается. Связано это с образованием между зернами рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Этому виду разрушений особенно подвержены хромистые и хромоникелевые стали, никелевые и алюминиевые сплавы.

Щелевая коррозия вызывает разрушение металла под прокладками, в зазорах, резьбовых креплениях и т.д.

Газовая коррозия протекает при контакте металлов с газами в отсутствие электропроводящих растворов на поверхности металла. В природных условиях газовая коррозия встречается редко, а в технологических процессах, особенно в металлургических и химических производствах, – достаточно часто.

Как правило, газовая коррозия протекает по химическому механизму.

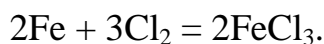
Химическая коррозия металлов – это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, подчиняющийся законам гетерогенных химических реакций, которые осуществляются одновременно в одном акте в точке взаимодействия металла с компонентом агрессивной среды.

В роли окислителей могут быть O_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , CO_2 и т.д.

Металл в процессе химической коррозии **выступает в роли восстановителя**, он отдает электроны и окисляется. **Компонент агрессивной сре-**

ды выступает в роли **окислителя**, акцептора электронов. В процессе реакции он восстанавливается.

Пример. В промышленности синтез хлористого водорода из хлора и водорода осуществляют при 1000–1200°C. Если при этом применяют металлические печи, то внутренняя поверхность печи подвержена газовой коррозии по реакции:



В этом случае железо выступает в качестве восстановителя, хлор – окислителя, а на поверхности металла образуется солевая пленка.

Для большинства процессов **основным условием осуществления химической коррозии является отсутствие на поверхности металла пленки воды**. Это требование может быть достигнуто при соблюдении одного из трех условий:

- реагирующие газы содержат минимальное количество влаги (как правило, не более сотых долей процента);
- контакт металла и газов осуществляется при высоких температурах, превышающих «точку росы», когда конденсация влаги на поверхности металла не происходит;
- металл находится в среде неполярных органических соединений.

Область существования высокотемпературной газовой коррозии определяется температурой конденсации водяного пара на поверхности металла. Это состояние, называемое «точкой росы», непостоянно, а зависит от парциального давления паров воды. Для воздуха при атмосферном давлении оно оценивается температурой, равной 240–250°C, а для отходящих газов теплоэлектростанций в области температур 90–100°C. При температурах, превышающих «точку росы», начинается область химической газовой коррозии.

Вопросы и задания.

Базовый уровень:

1. Что называют коррозией? Каковы потери (в %) ежегодно производимого металла в Российской Федерации наносят процессы коррозии?

2. По каким критериям классифицируют коррозионные процессы? Какой тип коррозии называют химическим?

3. По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (см. рисунок 1). Укажите, используя рисунок 1, какой вид коррозионных разрушений соответствует типу: 1) межкристаллитному; 2) подповерхностному? Приведите их характеристики.

4. По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (рисунок 1). Укажите, используя рисунок 1, какой вид коррозионных разрушений соответствует типу: 1) язвами; 2) точками? Приведите их характеристики.

5. По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (рисунок 1). Укажите, используя рисунок 1, какой вид коррозионных разрушений соответствует типу: 1) сплошная неравномерная; 2) структурно-избирательная? Приведите их характеристики.

6. По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (рисунок 1). Укажите, используя рисунок 1, какой вид коррозионных разрушений соответствует типу: 1) сплошная равномерная; 2) пятнами? Приведите их характеристики.

Вопросы и задания.

Повышенный уровень:

1. Что такое контактная коррозия, радиационная коррозия, коррозия внешним током и коррозия блуждающим током?

2. Каковы разновидности коррозии возникают под воздействием механических напряжений? Что такое коррозионная кавитация и фреттинг-коррозия?

3. Каким основным условием является осуществление химической коррозии и как оно достигается?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 2. Влияние различных факторов на скорость газовой коррозии.

Цель занятия: Изучить влияние различных факторов на скорость газовой коррозии.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы

эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен освоить что, газовая коррозия - наиболее распространенный вид химической коррозии. При высоких температурах поверхность металла под воздействием газов разрушается. Газовой коррозии подвержены детали и узлы машин, работающих при высоких температурах, двигатели поршневого и турбинного типа, ракетные двигатели и т. п. Химическое сродство большинства металлов к кислороду при высоких температурах почти неограниченно, так как оксиды всех технически важных металлов способны растворяться в металлах и уходить из равновесной системы. Скорость газовой коррозии определяется свойствами оксидной пленки, а также природой металла и химическим составом окружающей среды, свойствами ее продуктов и зависит от температуры и давления.

Теоретическая часть

Влияние температуры на скорость газовой коррозии

Температура оказывает значительное влияние на процессы газовой коррозии. Для большинства металлов рост температуры способствует увеличению скорости реакции. Температура оказывает влияние на константу ско-

рости химической реакции и на коэффициент массопередачи в процессе диффузии.

Для обоих случаев имеет место экспоненциальная зависимость в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-E/RT},$$

где K – константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии;

A – постоянная, формально равная k при экстраполяции на $1/T = 0$;

E – энергия активации химической реакции или процесса диффузии;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К.

Из логарифмической формы уравнения Аррениуса следует прямо пропорциональная зависимость константы скорости процесса газовой коррозии от температуры:

$$\lg K = \lg A - \frac{E}{2,3RT}.$$

Колебания температуры при нагреве металла, попеременные нагрев и охлаждение увеличивают скорость окисления металлов. В оксидной пленке возникают термические напряжения, образуются трещины и она начинает отслаиваться от металла.

Влияние давления и состава газа:

Если парциальное давление окислителя ниже давления диссоциации образующего в результате газовой коррозии соединения, то термодинамически возможное окисление металла прекращается.

Если окисление металла лимитируется химической реакцией, то скорость коррозии увеличивается пропорционально корню квадратному от величины давления окислителя-кислорода.

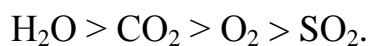
Если скорость реакции определяется процессом диффузии в защитной пленке, то четкой зависимости от давления газа не наблюдается. Существен-

ное увеличение скорости окисления металла с повышением содержания и концентрации кислорода в газовой среде наблюдается только при невысокой концентрации кислорода в какой-либо нейтральной атмосфере.

Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода в газовой смеси не сопровождается пропорциональным увеличением скорости газовой коррозии. Например, скорость окисления железа и меди при 800–1000 °С в чистом кислороде примерно вдвое больше, чем на воздухе, хотя парциальное давление кислорода меняется в пять раз. Скорость окисления металлов кислорода непосредственного влияния не оказывает.

Большое влияние оказывают *примеси* в окислительной коррозионной среде. Например, загрязнение воздуха CO₂, SO₂, парами воды вызывает повышение скорости газовой коррозии низкоуглеродистой стали в 1,3–2,0 раза

В технике аппаратура, изготовленная из стали и чугуна, часто подвергается воздействию температуры и других газов: CO₂, SO₂, паров воды. Проведенные исследования показали, что при 900°С скорость окисления железа изменяется в ряду:



Железо обнаруживает достаточно высокую коррозию во всех исследованных газовых средах, которая значительно увеличивается в интервале 700–900°С.

Хром обладает высокой жаростойкостью во всех четырех атмосферах.

Никель относительно устойчив в среде O₂, H₂O и CO₂, но сильно корродирует в атмосфере SO₂.

Кобальт наибольшую скорость коррозии имеет в среде SO₂, которая значительно возрастает при переходе от температуры 700°С к 900°С.

Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в среде SO₂.

Принято считать, что различия в скорости коррозии металлов в различных газах в значительной степени определяются защитными свойствами образующихся на металле пленок продуктов коррозии.

Влияние состава пленки:

Поверхностная пленка, которая образуется на металле, определяет его коррозионную устойчивость в агрессивной газовой среде. ***Пленки классифицируются в зависимости от их толщины.*** Различают:

- тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- средние пленки (видимые благодаря интерференционному окрашиванию как цвета побежалости), имеющие толщину 40–500 нм;
- толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм. Толщина образующихся пленок во многом определяется условиями окисления.

Состав оксидной пленки при газовой коррозии сталей и сплавов на основе железа определяется составом корродирующей стали.

Приблизительно по возрастанию устойчивости к газовой коррозии в атмосфере воздуха можно расположить металлы в следующий ряд: $W < Fe < Co < Cu < Ni$.

К этой же группе относятся и Mn, Be, Zn, Ti.

В группу металлов, дающих пленки с наиболее высокими защитными свойствами и окисляющихся по логарифмическому закону, входят Si, Al, Cr, обеспечивающие повышения жаростойкости сталей.

При введении указанных элементов в состав стали образуется защитная оксидная пленка легирующего компонента, затрудняющая диффузию реагентов и окисление основного металла. Оксид легирующего компонента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки и не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими оксидами.

Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Оказывает ли температура влияние на процессы газовой коррозии? Какое уравнение отражает эту зависимость?
2. Оказывает ли влияние давление на процессы газовой коррозии? Какие условия обеспечивают зависимость?
3. Как связана скорость реакции коррозии металлических изделий с парциальным давлением кислорода в окружающей среде?

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Каковы условия протекания коррозионных процессов для железа, хрома, никеля и кобальта?
2. Оказывают ли влияние примеси в окислительной коррозионной среде на скорость коррозионных процессов? Приведите примеры такого влияния.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустров / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 3. Атмосферная сухая коррозия металлов

Цель занятия: Изучить механизм процесса атмосферной сухой коррозии металлов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что атмосферная коррозия – наиболее распространенный вид коррозии, ее проявления настолько многочисленны и разнообразны, что совершенствование методов борьбы с ней не утрачивает своей актуальности. Атмосферной коррозии подвержены все металлоконструкции, эксплуатируемые на открытом воздухе (около 50 % от всего имеющегося металлофонда), а именно: трубопроводы и емкостное оборудование надземного расположения, металлические части строений, опор, мостов, транспортные и погрузочно-разгрузочные средства. Поверхности конструкций при эксплуатации неизбежно подвергаются увлажнению и загрязнению, что является первопричиной возникновения и развития коррозионных процессов.

Теоретическая часть

Атмосферная коррозия – это коррозия сооружений и оборудования, эксплуатирующихся в условиях земной атмосферы.

Скорость коррозии и вид коррозионного разрушения зависят от природы металла, влажности, загрязненности атмосферы (ГОСТ 16350-80). В среднем скорость коррозии металлов в атмосфере ниже, чем в почве и морской воде.

В области сухой атмосферной коррозии реализуется химический механизм процесса и скорость разрушения металлов невелика. Рост оксидной пленки происходит в первые секунды и минуты. После двух-трех часов даль-

нейшее утолщение пленки прекращается. Предельная толщина пленок на железе – 30–40 А, на нержавеющей сталях – 10–20 А.

Загрязнение атмосферы газами, пылью резко ускоряет коррозию. Это явление наблюдают в промышленных центрах, особенно в присутствии в воздухе SO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 , HCl .

Основным стимулирующим фактором атмосферной коррозии является содержание воды. При относительной влажности воздуха до 60% следы влаги на поверхности металла отсутствуют. В этом случае коррозия протекает по химическому механизму.

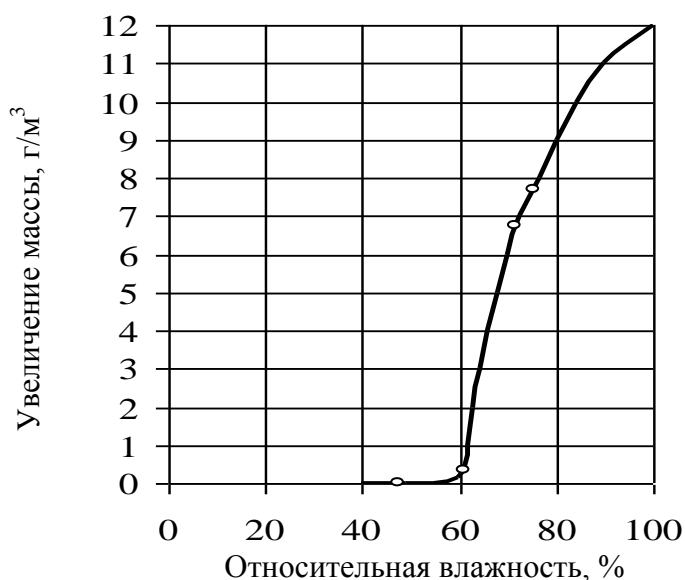


Рисунок 1.2 – Коррозия железа в воздухе, содержащем 0,01 % (об.) SO_2

Образующиеся на поверхности оксидные пленки могут обладать защитными свойствами и тормозить развитие коррозионных разрушений (рисунок 1.2).

Наиболее часто химический механизм реализуется в процессах газовой коррозии и в жидкой среде неэлектролитов.

Коррозия в неэлектролитах – это коррозия в жидкостях, не проводящих электрический ток. К неэлектролитам относятся, например, бром, расплавленная сера, многие органические вещества (бензол, хлороформ, фенол и т.д.), жидкое топливо (нефть, керосин, бензин), смазочные масла.

Коррозия металлов и сплавов в безводных растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, и преимущественно по химическому механизму. Однако все же приводит к значительным разрушениям металлической аппаратуры.

Например, расплавленная сера химически активна и реагирует почти со всеми металлами. В ее присутствии сильно корродирует медь, олово, свинец, в меньшей степени – углеродистая сталь и титан, и незначительно – алюминий.

Влажный хлор вызывает сильную коррозию аппаратуры. В его среде стойек только титан и неметаллические материалы. При снижении концентрации влаги до 0,04% возможно применение стальной аппаратуры. Для увеличения коррозионной стойкости стальных поверхностей при возможных проскоках недостаточно осушенного хлора рекомендуется, например, покрывать стальные детали защитным слоем никеля.

Большинство органических жидкостей, не содержащих воды и других примесей, инертны по отношению к стали. Но присутствие влаги, даже в незначительных количествах, создает агрессивную среду, химическая коррозия переходит в электрохимическую, и процесс окисления металла ускоряется. Так, сталь в тетрахлориде углерода является коррозионнотойкой. При попадании следов влаги происходит гидролиз CCl_4 :



Образуется агрессивная электропроводная среда, которая вызывает сильную коррозию стали.

Коррозионная активность нефти и продуктов ее переработки определяется содержанием в ней соединений серы – сероводорода и меркаптанов (тиоспиртов с общей формулой $(R-SH)$). Эти соединения вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца, олова, меди и других металлов за счет образования на поверхности сульфидов и меркаптидов металла типа $RS-Me-SR$.

Чем больше в жидких продуктах серы, тем сильнее коррозия. Так в мазуте, содержащем 3,7% серы, скорость коррозии стали (0,12%С) в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5% серы.

Сталь может корродировать при соприкосновении с бензинами, так как углеводороды, содержащиеся в бензинах, окисляются под действием кислорода воздуха, образуя органические кислоты.

Металлические изделия, работающие в растворах неэлектролитов, готовят из материалов, устойчивых в данной среде. Высокохромистые стали используют при изготовлении аппаратуры для переработки нефти. Широко применяют нанесение на поверхность стали защитных покрытий.

Продукты коррозии, которые образуются на поверхности металла, могут тормозить дальнейший процесс коррозии.

Вопросы и задания.

Базовый уровень:

1. В чём сущность атмосферной сухой коррозии металлов? Каков её механизм?
2. Что такое атмосферная коррозия, подземная и биокоррозия?
3. Каковы механизмы диффузии в твердом кристаллическом теле при образовании коррозионных плёнок?

Вопросы и задания.

Повышенный уровень

1. Каковы условия протекания коррозионных процессов для железа, хрома, никеля и кобальта?
2. Как протекает химическая коррозия металлов в не электролитах? Как влияет на скорость коррозии наличие влаги в не электролитах?
3. Оказывают ли влияние примеси в окислительной коррозионной среде на скорость коррозионных процессов? Приведите примеры такого влияния.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 4. Определение толщины плёнок продуктов атмосферной сухой коррозии металла.

Цель занятия: научиться рассчитывать толщину плёнок продуктов атмосферной сухой коррозии металла.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что скорость газовой коррозии определяется свойствами оксидной пленки. Она препятствует окислению металла, если полностью, без разрывов покрывает его поверхность. Защитные свойства будут тем лучше, чем меньше коэффициент диффузии через нее реагирующих частиц. При этом пленка должна сохраняться на поверхности металла при механических воздействиях и при циклическом изменении температур. Следовательно, она должна обладать хорошими адгезионными свойствами (сцеплением с поверхностью металла), механической прочностью, иметь близкое с металлом значение величины температурного коэффициента линейного расширения.

Теоретическая часть

Поверхностная пленка, которая образуется на металле, определяет его коррозионную устойчивость в агрессивной газовой среде. *Пленки классифицируются в зависимости от их толщины.* Различают:

- тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- средние пленки (видимые благодаря интерференционному окра-

шиванию как цвета побежалости), имеющие толщину 40–500 нм;

– толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм. Толщина образуемых пленок во многом определяется условиями окисления.

Состав оксидной пленки при газовой коррозии сталей и сплавов на основе железа определяется составом корродирующей стали.

Приближенно по возрастанию устойчивости к газовой коррозии в атмосфере воздуха можно расположить металлы в следующий ряд: $W < Fe < Co < Cu < Ni$.

К этой же группе относятся и Mn, Be, Zn, Ti.

В группу металлов, дающих пленки с наиболее высокими защитными свойствами и окисляющихся по логарифмическому закону, входят Si, Al, Cr, обеспечивающие повышения жаростойкости сталей.

При введении указанных элементов в состав стали образуется защитная оксидная пленка легирующего компонента, затрудняющая диффузию реагентов и окисление основного металла. Оксид легирующего компонента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки и не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими оксидами.

Продукты коррозии, которые образуются на поверхности металла, могут тормозить дальнейший процесс коррозии.

Одним из основных условий, характеризующих защитную способность пленки является *сплошность образующейся пленки*.

Критерий сплошности впервые был сформулирован Пиллингом и Бедворсом. Условие сплошности выполняется тогда, когда молекулярный объем химического поверхностного соединения (например, оксида) больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида.

Соотношение объемов образованного оксида и исходного металла может быть можно определить по формуле:

$$\frac{V_{OK}}{V_{Me}} = \frac{M_{OK} \cdot \rho_{Me}}{n \cdot A_{Me} \cdot \rho_{OK}},$$

где A_{Me} – атомная масса металла, г/моль;

ρ_{Me} – плотность металла, г/см³;

M_{OK} – молекулярная масса оксида, г/моль;

n – число атомов металла в молекуле оксида;

ρ_{OK} – плотность оксида, г/см³.

Очевидно, что при $V_{OK}/V_{Me} > 1$ образуется сплошная пленка, при $V_{OK}/V_{Me} < 1$ пленка не получается сплошной.

Например, металлы K, Na, Li, Ca, Sr, Mg, Ba – представители щелочных и щелочноземельных металлов, – имеют отношение $V_{OK}/V_{Me} < 1$. По условию сплошности Пиллинга и Бедворса они образуют рыхлые пористые пленки.

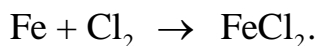
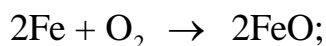
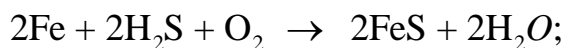
Сплошность пленки является необходимым, но недостаточным условием для проявления защитных свойств. Реально, когда $V_{OK}/V_{Me} \gg 1$, может происходить такое возрастание внутренних напряжений, которое приводит к вспучиванию и отслаиванию пленки, что снижает ее защитные свойства.

Ориентировочно можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают пленки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$2,5 > V_{OK}/V_{Me} > 1.$$

Пример 1. При химической коррозии железа в атмосфере сухого воздуха, содержащего газообразные Cl_2 , H_2S и O_2 , образуются пленки FeS , FeO , $FeCl_2$. Напишите уравнения образования этих соединений. Рассчитайте фактор рыхлости P и сделайте вывод о защитных свойствах плёнок. Плотности $\rho_{Fe} = 7,87$; $\rho_{FeS} = 4,7$; $\rho_{FeO} = 5,7$; $\rho_{FeCl_2} = 2,9$ г/см³.

Решение. Плёнки образуются при взаимодействии с агрессивной средой в результате следующих реакций:



Находим значения фактора рыхлости П :

$$P_{FeS} = \frac{88 \cdot 7,87}{1 \cdot 56 \cdot 4,7} = 2,63; P_{FeO} = \frac{72 \cdot 7,87}{1 \cdot 56 \cdot 5,7} = 1,77; P_{FeCl_2} = \frac{127 \cdot 7,87}{1 \cdot 56 \cdot 2,9} = 6,15.$$

Поскольку для сульфидной и хлоридной пленок $P > 2,5$, то возможно их растрескивание и нарушение сплошности. Критерий П для оксидной пленки лежит в интервале $1 < P_{FeO} < 2,5$. Следовательно, пленка FeO является сплошной и обладает хорошими защитными свойствами.

Вопросы и задания.

Базовый уровень:

При химической коррозии металлов (Me) в атмосфере сухого воздуха, содержащего газообразные O_2 , HCl, H_2S , под воздействием высоких температур образуются пленки продуктов коррозии. Напишите уравнения образования этих соединений. Зная плотности металлов, их оксидов, хлоридов, сульфидов, определите, какие из пленок будут обладать защитным действием.

№ задачи	Металл, Me	ρ_{Me} , г/см ³	Продукты коррозии и их плотности, г/см ³
1.	Fe	7,87	FeO - 5,7; Fe ₂ O ₃ - 5,25; FeCl ₂ - 2,98; FeS ₂ - 5,03; Fe ₃ O ₄ - 5,18
2.	Ni	8,91	NiO - 7,45; Ni ₂ S ₃ - 5,82
3.	Ni	8,91	NiO - 7,45; NiCl ₂ - 3,51
4.	Ni	8,91	NiO - 7,45; NiS - 4,1
5.	Cu	8,94	CuO - 6,46; Cu ₂ O - 3,7
6.	Cu	8,94	CuO - 6,46; CuCl ₂ - 3,05
7.	Cu	8,94	CuO - 6,46; Cu ₂ S - 5,4
8.	Cu	8,94	CuO - 6,46; CuS - 4,68
9.	Cu	8,94	CuO - 6,46; Cu ₂ S - 5,4
10.	Cu	8,94	CuCl ₂ - 3,05; Cu ₂ S - 5,4
11.	Cu	8,94	Cu ₂ S - 5,4; CuS - 4,68
12.	Cu	8,94	Cu ₂ O - 5,4; CuS - 4,68

Вопросы и задания.

Повышенный уровень:

При химической коррозии металлов (Me) в атмосфере сухого воздуха, содержащего газообразные O_2 , HCl , H_2S , под воздействием высоких температур образуются пленки продуктов коррозии. Напишите уравнения образования этих соединений. Зная плотности металлов, их оксидов, хлоридов, сульфидов, определите, какие из плёнок будут обладать защитным действием.

№ задачи	Металл, Me	ρ_{Me} , г/см ³	Продукты коррозии и их плотности, г/см ³
1.	Mn	7,44	MnO - 5,18; Mn ₂ O ₃ - 4,3
2.	Mn	7,44	MnO - 5,18; Mn ₃ O ₄ - 7,42
3.	Mn	7,44	MnO - 5,18; MnCl ₂ - 2,98
4.	Mn	7,44	MnO - 5,18; MnO ₂ - 5,03
5.	Mn	7,44	MnO - 5,18; MnO ₂ - 5,03
6.	Mn	7,44	Mn ₃ O ₄ - 7,42; MnO ₂ - 5,03
7.	Mn	7,44	MnCl ₂ - 2,98; MnO ₂ - 5,03
8.	Mn	7,44	Mn ₂ O ₃ - 4,3; MnO ₂ - 5,03

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.

2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Практическое занятие 5. Изучение механизма процесса электрохимической коррозии металлов.

Цель занятия: Освоить механизм электрохимической коррозии металлов.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплу-

атации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что электрохимическая коррозия – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором ионизация металла и восстановление окислителя протекают отдельно, но являются сопряженными процессами, сопровождающимися протеканием электрического тока. Электрохимическая коррозия следует законам электрохимической кинетики, и её скорость зависит от величины электродного потенциала. Электрохимическая коррозия может иметь место только в электропроводных системах материал – среда, т.е. для металлических материалов – в растворах и расплавах электролитов.

Причиной возникновения электрохимической коррозии является химическая, энергетическая и другие виды неоднородности поверхности любого металла или сплава, т.е. разделение на катодные и анодные участки. Последние, имея очень малые размеры, и чередуясь друг с другом, в токопроводящей среде представляют собой совокупность огромного числа короткозамкнутых микрогальванических элементов, поэтому электрохимическую коррозию часто называют гальванической коррозией.

Теоретические основы.

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлов в результате их химического взаимодействия с окислительными компонентами окружающей среды.

В природных условиях электрохимическая коррозия встречается повсеместно. Это, например, атмосферная, морская, подземная коррозия и др. Такому виду разрушений подвержены магистральные трубопроводы по транспортировке нефти и газа.

В промышленности электрохимический вид коррозии реализуется в тех случаях, когда процессы протекают в водных технологических средах. Например, производство неорганических кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , процессы получения минеральных удобрений, хлора, щелочей и т.д.

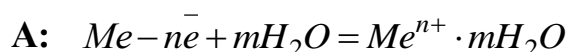
Металлы или сплавы подвергаются электрохимической коррозии при обязательном **наличии двух условий**:

- тесного контакта двух и более металлов различной активности;
- наличия слоя жидкого электролита на поверхности корродирующего металла.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих окислительно-восстановительных реакций на поверхности раздела фаз «металл-электролит».

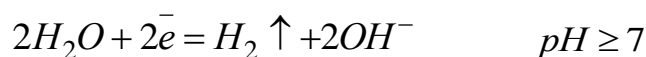
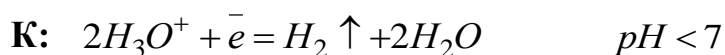
В процессе электрохимической коррозии металл является донором электронов. На его поверхности протекает **анодная реакция** окисления ме-

талла, в результате которой корродирующий металл подвергается анодному растворению или электрохимической коррозии:

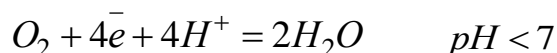
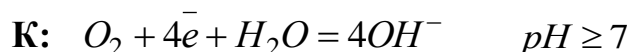


Катодная реакция заключается в ассимиляции (поглощении) окислительным агентом коррозионной среды предоставленных в коррозионную систему анодом электронов. Частица, являющаяся акцептором электронов, восстанавливаемая на катоде, называется **деполяризатором**. По типу деполяризующейся на катоде частицы различают два типа катодной деполяризации:

1 тип: **водородная** деполяризация



2 тип: **кислородная** деполяризация



Электроды: Процессы электрохимической коррозии протекают при соприкосновении металлической поверхности с раствором электролита. В электрохимии систему, состоящую из металлической пластины и раствора или расплава электролита, в который погружается металлическая пластина принято называть – **электрод**.

Простейший пример электрода – активный металл, погруженный в водный раствор соли этого металла, например, никелевая пластина, погруженная в раствор хлорида никеля (II) NiCl_2 (рисунок 2.1):

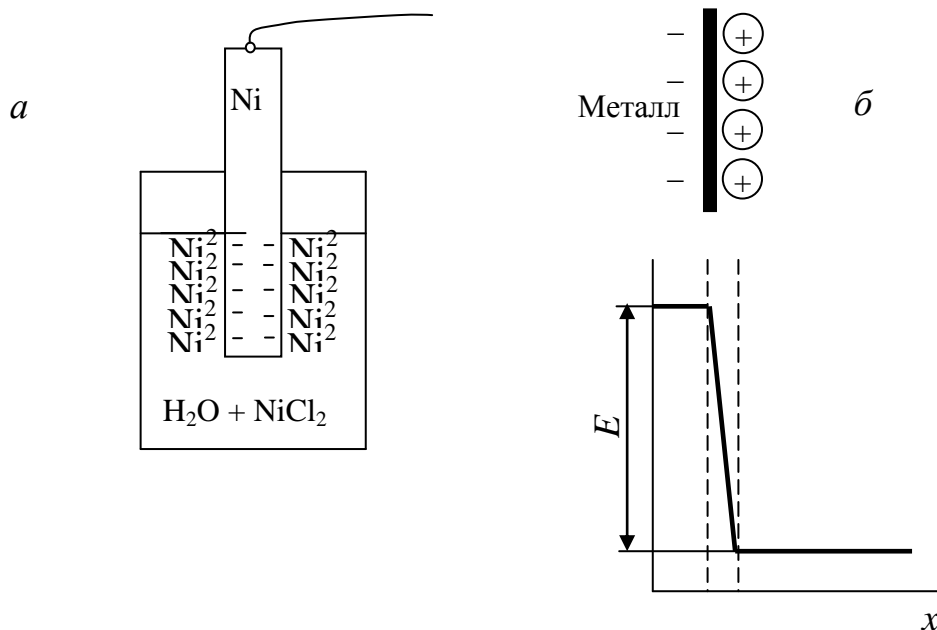
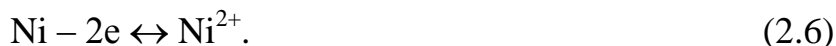


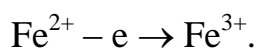
Рисунок 2.1 –Схема электрода (а) и распределение зарядов (б) в двойном электрическом слое

В результате взаимодействия металла с водой и растворенным веществом устанавливается динамическое равновесие между ионами металла в растворе и металлом:

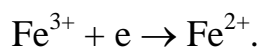


Инертные материалы (неактивные металлы, например, платина, графит и др.), которые не могут посылать свои ионы в раствор, используют для создания **окислительно-восстановительных или редокс-электродов**. Примером такого электрода служит платиновая пластина, погруженная в раствор, содержащий хлорид железа (II) и хлорид железа (III). В этом растворе будут присутствовать ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , а инертный материал электрода (Pt) в равновесной окислительно-восстановительной системе служит проводником электронов.

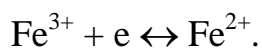
Ионы Fe^{2+} из раствора будут подходить к инертному металлу и отдавать ему электроны:



Ионы Fe^{3+} , подходя к металлу, будут принимать от него электроны:



В результате в электролите редокс-электрода устанавливается равновесие:



В электрохимии электродные системы принято записывать в краткой форме в виде схемы, в которой граница раздела фаз «жидкость – проводник» обозначается вертикальной чертой, а вещества, входящие в состав жидкой фазы электролита, записываются через запятую, например:



Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Электрохимическая коррозия: определение, отличительные особенности?
2. Анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии?
3. Приведите пример редокс-электрода?

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Напишите уравнения катодного и анодного процессов для следующих реакций:

№ задачи	Реакция
1	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$
2	$\text{Sn} + \text{PbCl}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{Pb}$
3	$\text{Zn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$
4	$\text{Zn} + \text{CdSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}$

2. Химическая коррозия металлов в жидких средах-неэлектролитах?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 6. Электродный потенциал.

Цель занятия: Освоить проблемы коррозии и защиты металлов. Изучить электродный потенциал процессов.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что электродные потенциалы возникают вследствие взаимодействия металла с электролитом. При погружении металлического электрода в водный раствор его соли между поверхностью электрода и раствором будет происходить процесс обмена. Кристаллическая решетка металла состоит из положительно заряженных ионов (катионы) и свободных валентных электронов. При погружении металла в водный раствор его соли полярные молекулы воды, взаимодействуя с катионами металлической решетки (гидратация), облегчают переход катионов металла в раствор. Благодаря гидратации переход ионов в раствор (процесс ионизации) становится энергетически выгодным

Теоретическая часть

По представлениям А.Н. Фрумкина и его школы при соприкосновении металла с раствором или расплавом электролита происходит взаимодействие металла с заряженными частицами раствора или расплава за счет протекания двух сопряженных процессов:

– переход ионов из металла в раствор с образованием сольватированных (в водных растворах – гидратированных) ионов (окислительный или анодный процесс):



– переход этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (восстановительный или катодный процесс).

При переходе катионов металла в раствор поверхность металла заряжается отрицательно. К ней притягиваются положительно заряженные гидратированные катионы металла Me^{n+} , которые за счет электростатического взаимодействия удерживаются на расстоянии, равном радиусу гидратированного иона от поверхности металлической пластины (рисунок 2.1, а).

При этом на границе раздела «металлическая пластина–электролит» возникает двойной электрический слой (ДЭС), который подобен структуре плоского конденсатора (рисунок 2.1, б). Обкладки образующегося конденсатора формируются положительно заряженными катионами металла в слое электролита, прилегающем к металлу, и отрицательно заряженными свободными электронами на металлической пластине. Таким образом возникает разность потенциалов на границе раздела. «металлическая пластина–электролит», который в электрохимии принято называть **электродным потенциалом**.

Величина электродного потенциала φ является количественной характеристикой активности металла, а также количественной оценкой склонности металла к электрохимической коррозии в той или иной коррозионной среде.

Ряд напряжений металлов: Если расположить электроды в порядке

возрастания их стандартных электродных потенциалов, то получится ряд стандартных электродных потенциалов (устаревшее название – *ряд напряжений металлов*), представленный в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Ряд стандартных электродных потенциалов

Li	K	Ba	Ca	Na	La	Mg	Al	Mn	Zn	Cr
-3,04	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,52	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74
Li ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	La ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺

Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Au
-0,44	-0,40	-0,28	-0,26	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,52
Fe ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au

При использовании этого ряда следует иметь в виду, что он составлен только для водных растворов и неприменим для электродных систем в неводных растворах и расплавах.

В начале ряда напряжений расположены наиболее активные металлы Li, K, Ba, Ca и Na, которые не подвергаются электрохимической коррозии, поскольку: эти металлы взаимодействуют с водой, растворяясь в ней с образованием щелочей. Они имеют самые большие отрицательные значения электродного потенциала φ^0 . От магния до водорода расположены металлы с отрицательным значением электродного потенциала φ^0 , тогда как за водородом, в конце ряда напряжений располагаются наименее активные металлы, имеющие положительные значения электродного потенциала.

С помощью ряда стандартных электродных потенциалов можно решить многие вопросы по химии металлов, в частности установить, какой из двух контактирующих металлов будет подвергаться электрохимической коррозии в той или иной коррозионной среде.

Металлы, имеющие более отрицательный стандартный электродный потенциал, подвергаются электрохимической коррозии в среде жидкого электролита, а металлы, имеющие менее отрицательный стандартный электродный потенциал выполняют роль катода или проводника электронов при

работе микрогальванического элемента, за счет которого происходит коррозионный процесс.

Значения стандартных потенциалов для некоторых металлов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродная реакция	$\varphi^0, В (25^0С)$
Li^+ / Li^0	$Li^+ + 1e^- \leftrightarrow Li^0$	-3,05
K^+ / K^0	$K^+ + 1e^- \leftrightarrow K^0$	-2,94
Mg^{2+} / Mg^0	$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg^0$	-2,38
Be^{2+} / Be^0	$Be^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Be^0$	-1,85
Hf^{4+} / Hf^0	$Hf^{4+} + 4e^- \leftrightarrow Hf^0$	-1,70
Al^{3+} / Al^0	$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al^0$	-1,66
Ti^{2+} / Ti^0	$Ti^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ti^0$	-1,63
Zr^{4+} / Zr^0	$Zr^{4+} + 4e^- \leftrightarrow Zr^0$	-1,57
V^{2+} / V^0	$V^{2+} + 2e^- \leftrightarrow V^0$	-1,18
Nb^{3+} / Nb^0	$Nb^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Nb^0$	-1,10
Mn^{2+} / Mn^0	$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn^0$	-1,05
Zn^{2+} / Zn^0	$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^0$	-0,76
Cr^{2+} / Cr^0	$Cr^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cr^0$	-0,74
Ga^{3+} / Ga^0	$Ga^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Ga^0$	-0,53
Fe^{2+} / Fe^0	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$	-0,44
Cd^{2+} / Cd^0	$Cd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cd^0$	-0,40
Co^{2+} / Co^0	$Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co^0$	-0,277
Ni^{2+} / Ni^0	$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni^0$	-0,23
Mo^{3+} / Mo^0	$Mo^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Mo^0$	-0,20
Sn^{2+} / Sn^0	$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^0$	-0,14
Pb^{2+} / Pb^0	$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb^0$	-0,126
W^{4+} / W^0	$W^{4+} + 4e^- \leftrightarrow W^0$	-0,12
$2H^+ / 2H^0$	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2^0$	0,000
Sb^{3+} / Sb^0	$Sb^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Sb^0$	+0,20
Bi^{3+} / Bi^0	$Bi^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Bi^0$	+0,23
Cu^{2+} / Cu^0	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$	+0,34
Ag^+ / Ag^0	$Ag^+ + 1e^- \leftrightarrow Ag^0$	+0,80
Pd^{2+} / Pd^0	$Pd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pd^0$	+0,83
Hg^{2+} / Hg^0	$Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg^0$	+0,85
Pt^{2+} / Pt^0	$Pt^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pt^0$	+1,20
Au^{3+} / Au^0	$Au^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Au^0$	+1,70

Пример

Задача 1. Склепаны два металла. Укажите, какой из металлов подвергается коррозии:

а) Mn – Al ; б) Sn – Bi .

Решение.

а) Al в ряду напряжений находится перед марганцем и имеет более отрицательное значение стандартного электродного потенциала, поэтому при контакте этих двух металлов Al будет анодом, а Mn - катодом. О, т.е. подвергаться коррозии, будет алюминий.

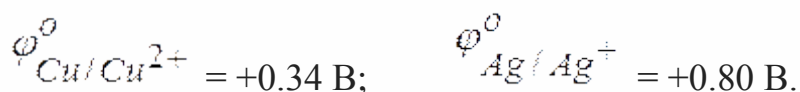
б) В этом случае корродировать будет олово, т.к. в ряду напряжений оно расположено впереди висмута и, следовательно, является электрохимически более активным.

Ответ: Al, Sn.

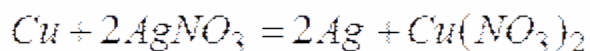
Задача 2. Медная пластинка массой 10 г была погружена в раствор нитрата серебра, затем промыта водой и высушена. Масса ее оказалась равной 11,0 г. Сколько серебра из раствора выделилось на пластинке?

Решение.

Для решения этой задачи необходимо знать стандартные электродные потенциалы металлов, т.е. место их в ряду напряжений (ряду активности металлов Бекетова).

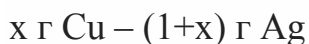
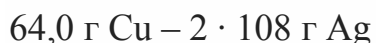


Из этих положительных потенциалов стандартный электродный потенциал меди менее положителен, следовательно, пойдёт реакция вытеснения:



Для того чтобы вычислить количество серебра, выделившегося на медной пластинке, надо помнить, что медная пластинка в этой реакции и сама растворяется, теряя в массе. Обозначим количество растворившейся меди через

х г, тогда масса медной пластинки с учётом её растворения будет $(10-x)$ г, масса выделившегося серебра на основе реакции:



$$216x = 64 + 64x, 152x = 64, x = 0,42 \text{ г.}$$

Таким образом, в течение реакции растворилось $0,42 \text{ г}$ меди и выделилось $1,0 + 0,42 = 1,42 \text{ г}$ серебра.

Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Электродный потенциал, причины его возникновения.
2. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль анодного покрытия: Pt, Al, Cu, Hg ?
3. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль катодного покрытия: Ti, Mn, Ag, Cr ?

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Медная пластинка массой 7 г была погружена в раствор нитрата серебра, затем промыта водой и высушена. Масса ее оказалась равной 8,0 г. Сколько серебра из раствора выделилось на пластинке?
2. Укажите продукт коррозии при контакте Zn – Ni в нейтральной среде.
3. Укажите продукт коррозии при контакте Zn – Ni в кислой среде (HCl).

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа:

<http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие 7. Расчет электродного потенциала по уравнению Нернста.

Цель занятия: Освоить расчет электродного потенциала металлов по уравнению Нернста.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы

эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что Уравнение Нернста – уравнение, связывающее окислительно-восстановительный потенциал системы с активностями веществ, входящих в электрохимическое уравнение, и стандартными электродными потенциалами окислительно-восстановительных пар. Было выведено немецким физико-химиком Вальтером Нернстом, он изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока и открыл закон, устанавливающий зависимость между электродвижущей силой (разностью потенциалов) и ионной концентрацией. Уравнение Нернста позволяет предсказать максимальный рабочий потенциал, который может быть получен в результате электрохимического взаимодействия, когда известны давление и температура. Таким образом, этот закон связывает термодинамику с электрохимической теорией в области решения проблем, касающихся сильно разбавленных растворов.

Теоретическая часть

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией или активностью, равной 1 моль/л, измерен-

ный в сравнении со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25 °С принимается равным нулю ($\varphi^0 = 0$; $G^\circ = 0$). Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (φ^0), получают ряд напряжений металлов.

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность. Чем меньше значение φ^0 , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл и тем меньшие окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот.

Значение равновесного потенциала зависит от температуры и концентрации ионов металла и может быть рассчитана по **уравнению Нернста**:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Me^{n+}}}{c_{Me}},$$

где φ^0 – стандартный потенциал металла, В;

$R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, К;

$c_{Me^{n+}}$ – концентрация катионов металла, моль/дм³;

c_{Me} – концентрация металла, которую принимают равной 1;

n – число электронов, участвующих в реакции.

Если подставить все константы в уравнение при стандартной температуре $T_0 = 298$ К и выразить зависимость в десятичных логарифмах, то получим уравнение Нернста, используемое для расчета электродного потенциала:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{Me^{n+}}.$$

Пример

Вычислите электродный потенциал магния погруженного в раствор $MgSO_4$ с концентрацией ионов Mg^{2+} , равной 0,01 моль/дм³.

Решение:

Вычисление электродного потенциала металла при любой концентрации его ионов (моль/л) в растворе производится по уравнению Нернста. Для магниевго электрода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Mg^{2+}] = -2,363 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -2,422 \text{ В.}$$

Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Вычислите электродный потенциал меди погруженного в раствор $CuSO_4$ с концентрацией ионов Cu^{2+} , равной 0,2 моль/дм³.
2. Вычислите электродный потенциал цинка погруженного в раствор $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией ионов Pb^{2+} , равной 0,05 моль/дм³.
3. Вычислите электродный потенциал цинка погруженного в раствор $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией ионов Zn^{2+} , равной 0,05 моль/дм³.

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Укажите, с какими из указанных растворов ($FeSO_4$, $CuSO_4$ и Na_2SO_4) будет взаимодействовать никель при стандартных условиях? Приведите уравнения возможных реакций.
2. Магниевую пластинку опустили в раствор магния. При этом потенциал металла оказался равным $-2,41\text{В}$. Вычислите концентрацию ионов магния (моль/л).
3. Цинковую пластинку опустили в раствор цинка. При этом потенциал металла оказался равным $-0,78\text{В}$. Вычислите концентрацию ионов цинка (моль/дм³).

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург :

Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.

2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X

2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.

2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».

3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ

4. www.library.stavs.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие 8. Гальванический элемент

Цель занятия: изучить принцип действия коррозионного гальванического элемента.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
--------	---------------

ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что возникновение коррозионных гальванических элементов могут быть вызваны следующими причинами: неоднородностью металла по химическому или фазовому составу (если, например, изделие состоит из деталей, изготовленных из разнородных металлов); наличием на поверхности окисных пленок; различием концентраций растворенных в электролите веществ на отдельных участках контакта металла с электролитом; неодинаковой температурой различных участков металла; механическими напряжениями в металлической детали. Обычно анодные и катодные участки поверхности металла имеют малые размеры. При контакте металла с электролитом возникает большое число коррозионных микроэлементов, работа которых и приводит к электрохимической коррозии.

Теоретическая часть

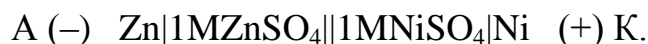
Каждый электрод имеет определенное значение электрического потенциала. Абсолютное значение электрического потенциала электрода в настоящее время технически определить невозможно. Можно лишь сравнивать потенциалы разных электродов друг с другом.

Для сравнения электрических потенциалов составляют гальванический элемент из двух электродов, один из которых – стандартный водородный, другой – электрод, потенциал которого требуется измерить.

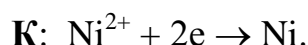
В общем случае ***гальванический элемент*** представляет собой устройство, состоящее из двух электродов, в котором энергия химических реакций

преобразуется в электрическую, т. е. является источником постоянного электрического тока.

Рассмотрим пример гальванического элемента, который состоит из стандартных цинкового и никелевого электродов (цинковая и никелевая пластинки погружены в 1 M растворы $ZnSO_4$ и $NiSO_4$ соответственно). Схему элемента можно записать так:



При замыкании электрохимической цепи начнут протекать следующие процессы: на электроде с более электроотрицательным потенциалом (цинковом) – окисление металла, на электроде с более положительным потенциалом (никелевом) – восстановление катионов металла, т. е.



Суммарную реакцию в этом гальваническом элементе сокращенно можно записать так:



Значения стандартных электродных потенциалов цинка и никеля составляют: $\varphi^0 (Zn^{2+} | Zn) = -0,76V$; $\varphi^0 (Ni^{2+} | Ni) = -0,25V$, т.е. цинк легче никеля отдает электроны, т. е. окисляется. При окислении цинка ионы цинка переходят в раствор, а электроны остаются в металле. По проводнику, соединяющему металлы, эти электроны переходят на никель и расходуются в реакции восстановления ионов никеля. Такие процессы протекают до тех пор, пока весь цинк не растворится или не израсходуются частицы, которые могут восстанавливаться на никеле.

Пример

Задача 1. Определите, какой из электродов является катодом в гальваническом элементе, образованном стандартными электродами:



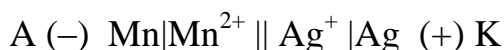
Решение.

Катодом (т.е. электродом, на котором протекает процесс восстановления) в гальваническом элементе будет электрод, имеющий большее значение стандартного электродного потенциала (см. Таблицу 2.1).

$$\varphi^0 \text{Ag}|\text{Ag}^+ = 0,799 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{Mn}|\text{Mn}^{2+} = -1,179 \text{ В}.$$

В данной паре катодом является $\text{Ag}|\text{Ag}^+$.

Схема гальванического элемента:



Задача 2. Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит следующая реакция: $\text{Mg} + \text{ZnSO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{Zn}$

Что является катодом и анодом в этом элементе? Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах..

Решение. В таблице 2.2 находим значения стандартных электродных потенциалов систем Zn/Zn^{2+} и Mg/Mg^{2+} : $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^0 = -2,37 \text{ В}$

Поскольку $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 > \varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^0$, то магниевый электрод является *анодом*, а цинковый *катодом*. Схема гальванического элемента имеет вид:



На аноде идет процесс окисления:



На катоде – восстановление катионов среды:



Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых цинк является анодом, а в другом — катодом.
2. Определите, какой из электродов является катодом в гальваническом элементе, образованном стандартными электродами: $\text{Co}|\text{Co}^{2+}$ или $\text{Na}|\text{Na}^+$.

3. Напишите уравнения катодного и анодного процессов и составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекает следующая реакция (см. номер задачи).

№ задачи	Реакция
1	$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$
2	$Sn + PbCl_2 = SnCl_2 + Pb$
3	$Zn + Pb(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Pb$
4	$Zn + CdSO_4 = ZnSO_4 + Cd$

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из металлов Me_1 и Me_2 , погруженных в растворы их солей при концентрациях $C_{Me^{n+}}^1$ и $C_{Me^{n+}}^2$, указанных в таблице. Напишите электронные уравнения катодных и анодных процессов?

№ задачи	Me_1	Me_2	$C_{Me^{n+}}^1$	$C_{Me^{n+}}^2$	Ответы $\Delta\varphi, B$
1	Zn	Ni	0,01	0,01	0,513
2	Fe	Cu	0,1	0,01	0,750
3	Fe	Ag	0,001	0,01	1,210
4	Mg	Fe	0,01	1	1,99

2. Составьте схему гальванического элемента, уравнения полуреакций анодного и катодного процессов, молекулярное уравнение реакции, проходящей при работе гальванического элемента, анодом которого является никель. Подберите материал для катода.

3. Как изменится (увеличится, уменьшится) или останется постоянной масса пластины из кобальта, погруженной в раствор, содержащий соли Fe (II), Mg, Ag (I). Напишите молекулярные уравнения реакций.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsru.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 9. Электродвижущая сила гальванического элемента

Цель занятия: Освоить расчет электродвижущей силы гальванического элемента.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что основной характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила E , которая представляет собой разность электродных потенциалов в исходный момент работы элемента.

Теоретическая часть

При работе гальванического элемента по металлическому проводнику, соединяющему два электрода, происходит направленное движение электронов, т. е. *протекает электрический ток*.

Основной *характеристикой гальванического элемента* является его *электродвижущая сила E* , которая представляет собой разность электродных потенциалов в исходный момент работы элемента (из более положительного электродного потенциала вычитается более отрицательный потенциал).

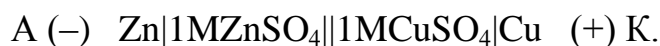
$$E_{\text{э.э.}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$$

В нашем примере получаем

$$E_{\text{э.э.}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{э.э.}} = [-0,25 - (-0,76)] = 0,51 \text{ В.}$$

Распространенным гальваническим **элементом** является элемент Даниэля–Якоби, который состоит из стандартных цинкового и медного электродов:



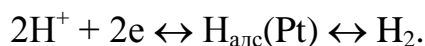
При записи схем гальванических элементов обычно слева записывают электрод с более отрицательным значением потенциала, а справа – с более положительным. Если в состав электрохимической цепи входит водородный электрод, то его записывают вначале.

При *измерении величины электродного потенциала любого металла* в качестве основного электрода сравнения принят стандартный *водородный электрод*, который представляет собой платину в виде пластины либо сетки,

опущенной в раствор серной кислоты со стандартной концентрацией кислоты $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ моль/дм}^3$, через который пропускается газообразный водород H_2 (рисунок 2.1). Молекулярный водород, проходя через раствор серной кислоты, частично растворяется и адсорбируется на поверхности платины. При этом происходит распад молекул H_2 на атомы. Адсорбированные атомы водорода $\text{H}_{\text{адс}}$ ионизируются, а ионы водорода из раствора, находящиеся вблизи электрода, принимают электроны и переходят в адсорбированное состояние:



Таким образом, равновесие в водородном электроде выражается уравнениями:



или в упрощенной форме:



При использовании водородного электрода в качестве электрода сравнения в гальванической цепи с измеряемым электродом металлическую пластину измеряемого электрода соединяют проводником с платиновой сеткой водородного электрода, а растворы электролитов, в которые они погружены, соединяют стеклянной трубкой, заполненной электролитом (обычно насыщенным раствором KCl).

Эта трубка с электролитом, называемая солевым мостиком, или *электролитическим ключом*, обеспечивает ионную проводимость между растворами. Таким образом, получается замкнутая электрохимическая цепь, или гальванический элемент для измерения стандартного электродного потенциала металла (рисунок 2.2):

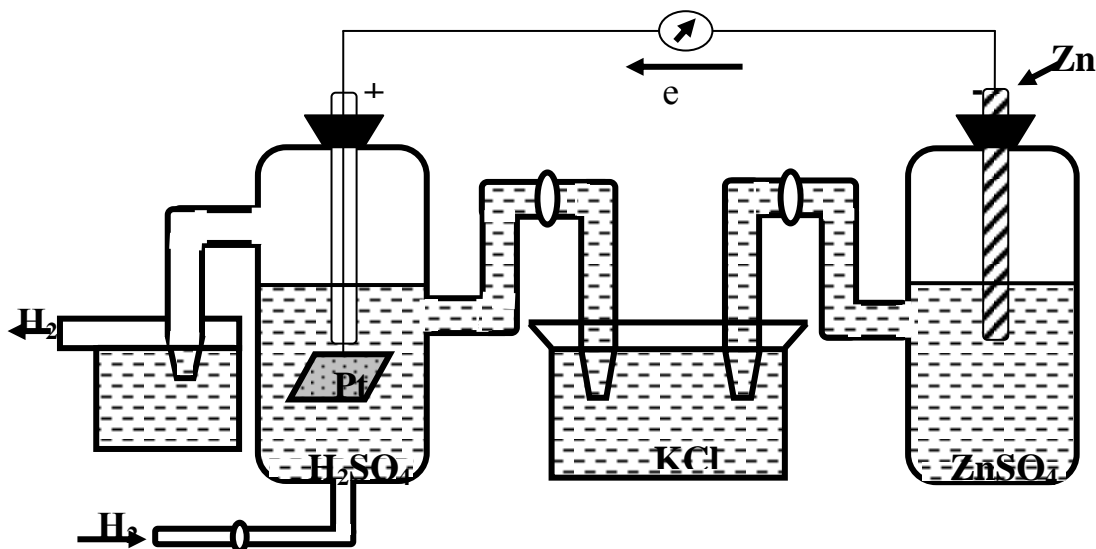


Рисунок 2.1 – Схема гальванического элемента при измерении стандартного электродного потенциала

Такую электрохимическую цепь изображают схемой:



В этой схематической записи гальванического элемента две прерывистые вертикальные черты обозначают соединение электролитов двух электродов с помощью электролитического ключа.

Разность электрических потенциалов двух электродов в такой цепи называется *электродвижущей силой цепи*. Значение электродвижущей силы может быть измерено экспериментально и рассчитано теоретически. Оно дает возможность сравнивать потенциалы электродов.

В электрохимической практике, если работа электродов сравнения протекает при стандартных условиях: температуре 298К (25°C), давлении газообразного водорода $P^0(H_2)=101325\text{Па}$ и концентрации ионов в растворе $C^0(Me^+) = 1\text{моль/дм}^3$, потенциал стандартного водородного электрода, условно *принимают равным нулю*, т.е. $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0 \text{ В}$.

За электродный потенциал металлического электрода принимают электродвижущую силу гальванического элемента E , который составлен из измеряемого электрода и стандартного водородного электрода. Стандартный

электродный потенциал обычно обозначают буквой φ^0 , единицей СИ электродного потенциала является вольт (В).

Электродный потенциал зависит от концентрации ионов, которые участвуют в электродном равновесии. Эти ионы называются потенциалопределяющими. Так, для электрода $\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$ потенциалопределяющими будут ионы Ni^{2+} , для электрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ – ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} ; для водородного электрода – ионы H^+ .

Пример

Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов: $\text{Ti} | \text{Ti}^{2+} (0,01 \text{ моль/дм}^3) || \text{Ni}^{2+} (1 \text{ моль/л}) | \text{Ni} (1 \text{ моль/дм}^3) | \text{Ni}$.

Решение:

Эдс гальванического элемента можно рассчитать как разность потенциалов:

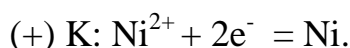
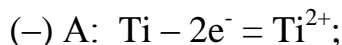
$$E_{23} = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}}$$

В данном гальваническом элементе катод - $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$, а анод - $\text{Ti} | \text{Ti}^{2+}$.

Схема гальванического элемента:



Процессы на электродах:



По уравнению Нернста рассчитываем значение электродного потенциала анода.

$$\varphi_{\text{Ti}|\text{Ti}^{2+}} = \varphi_{\text{Ti}|\text{Ti}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ti}^{2+}] = -1,630 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -1,689 \text{ В};$$

Значение электродного потенциала катода равно величине стандартного электродного потенциала никелевого электрода, так как концентрация ионов Ni^{2+} в растворе составляет 1 моль/дм³.

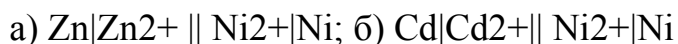
$$\varphi_{\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}} = \varphi_{\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}}^0 = -0,250 \text{ В};$$

$$E_{23} = -0,250 - (-1,689) = 1,439 \text{ В}.$$

Примеры и задания

Базовый уровень

1. На основании стандартных электродных потенциалов (таблица 2.2) определите, какой из следующих гальванических элементов имеет наибольшую ЭДС:



2. Запишите уравнения электродных реакций и составьте схему гальванического элемента, работа которого выражается уравнением, представленным в таблице. Рассчитайте его ЭДС при $T = 298 \text{ K}$ и концентрациях солей $C_{Me^{n+}}^1$ и $C_{Me^{n+}}^2$, в растворы которых опущены электроды. Сделайте вывод о том, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции. Me_1 – анод; Me_2 – катод.

№ задачи	Реакция	$C_{Me^{n+}}^1$, моль/дм ³	$C_{Me^{n+}}^2$, моль/дм ³	Ответы $\Delta\varphi, \text{ В}$
1	$Fe^0 + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2Ag^0 + Fe^{2+}$	0,01	0,1	1,24
2	$Ni^0 + Cu^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + Cu^0$	0,1	0,1	0,59
3	$Mg^0 + Pb^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+} + Pb^0$	1	0,01	2,184
4	$Zn^0 + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^0 + Zn^{2+}$	0,01	0,01	0,530

3. Постройте график зависимости ЭДС гальванического элемента от логарифма концентрации ионов металла одного из электродов в растворе:

а) 10; б) 1; в) 0,1; г) 0,01; д) 0,001 моль/дм³, считая концентрацию ионов другого металла постоянной и равной C_{Me_2} . Напишите уравнение суммарной реакции, протекающей в гальваническом элементе. При каких концентрациях ионов элемент работает за счет протекания реакции в прямом направлении. Me_1 – анод; Me_2 – катод.

№ задачи	Гальванический элемент	C_{Me_2} , моль/дм ³
1	$Sn Sn^{2+} Pb^{2+} Pb$	0,1
2	$Al Al^{3+} Fe^{2+} Fe$	1
3	$Cd Cd^{2+} Ni^{2+} Ni$	0,001
4	$Ni Ni^{2+} Cu^{2+} Cu$	1
5	$Fe Fe^{2+} Sn^{2+} Sn$	0,1

Примеры и задания

Повышенный уровень

1. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите уравнения катодного и анодного процессов, вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 М, второй – в 0,1 М растворы $AgNO_3$.
2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель был бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде, рассчитайте их ЭДС при стандартных условиях. Изменится ли ЭДС, если концентрацию каждого из ионов уменьшить в 10 раз?
3. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на катоде и аноде.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский

федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.

2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X

2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Практическое занятие 10. Расчет термодинамической возможности процесса электрохимической коррозии

Цель занятия: Освоить термодинамические основы электрохимической коррозии

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях. Термодинамика определяет возможность или невозможность самопроизвольного протекания коррозионного процесса при определенных условиях. Независимо от механизма коррозии возможность ее протекания определяется знаком изменения термодинамического потенциала. Процессы коррозии наиболее часто описывают изменением изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса. Любое изменение энергии системы характеризует переход ее в новое состояние и является мерой стабильности системы:

Теоретическая часть

Основной причиной электрохимической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость. Стремление металлов переходить из металлического состояния в ионное (т.е. растворяться или корродировать) для разных металлов неодинаково и наиболее точно может быть охарактеризовано изменением свободной энергии при протекании соответствующей реакции окисления в данной среде.

При протекании в самопроизвольно возникающем при коррозии электрохимическом гальваническом элементе на каждом электроде выделяется или растворяется n моль-эквивалентов вещества и, согласно закону Фарадея, во внешней цепи протекает nF Кл электричества. Если электрохимический элемент работает термодинамически обратимо при постоянных температуре и давлении, то согласно второму началу термодинамики уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе, которая равна электрической энергии, получаемой от элемента:

$$W'_m = nFE_{г.э.}$$

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного

протекания процесса электрохимической коррозии металла определяется изменением изобарно-изотермического потенциала. Коррозионный процесс протекает самопроизвольно, если изобарно-изотермический потенциал убывает или $\Delta G_{z.э.} < 0$, т.е.:

$$-\Delta G_{z.э.} = W'_m = nFE_{z.э.}$$

или:

$$\Delta G_{z.э.} = -nFE_{z.э.}$$

где $\Delta G_{z.э.}$ – изобарно-изотермический потенциал химической реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента при коррозии, Дж/моль;

n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции;

$F=96500$ Кл – постоянная Фарадея;

$E_{z.э.}$ – электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

Электродвижущая сила $E_{z.э.}$ гальванического элемента, возникающего при электрохимической коррозии металла в условиях той или иной коррозионной среды определяется соотношением стандартного потенциала металла (φ_a^0) и стандартного потенциала катодного процесса (φ_k^0), т.е.:

$$E_{z.э.} = \varphi_a^0 - \varphi_k^0$$

Уравнение (3.3) является основным уравнением термодинамики гальванического элемента, поскольку позволяет на основе ЭДС гальванического элемента $E_{z.э.}$ рассчитать основные термодинамические функции состояния коррозионной системы: тепловой эффект $\Delta H_{z.э.}$, изменение энтропии при работе гальванического элемента $\Delta S_{z.э.}$, а также изменение внутренней энергии $\Delta U_{z.э.}$ изохорно-изотермический потенциал $\Delta F_{z.э.}$.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG реакции связано с тепловым эффектом ΔH и изменением энтропии ΔS реакции уравнением Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH – теплота, которая выделяется или поглощается при протекании реакции в электрохимическом элементе;

T – температура, К

ΔS – изменение энтропии при работе гальванического элемента, Дж/моль·К.

Тепловой эффект при работе гальванического элемента можно вычислить, используя уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S.$$

Подставляя выражение для ΔG из уравнения (3.5) в (3.6) получим формулу для расчета изменения энтропии при работе гальванического элемента:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\frac{d(-nFE_{23})}{dT} = nF \frac{dE_{23}}{dT},$$

где dE_{23}/dT – температурный коэффициент ЭДС.

Если температурный коэффициент ЭДС элемента положительный, то энтропия реакции ΔS и теплота обратимого процесса $T\Delta S$ положительны. При этом элемент работает с поглощением теплоты из окружающей среды при изотермических условиях или с охлаждением при адиабатических условиях. И, наоборот, если dE/dT отрицательно, то элемент работает с выделением теплоты в окружающую среду или с нагреванием в адиабатических условиях.

С учетом соотношения изобарно-изотермического и изохорно-изотермического потенциала, известного из термодинамики, а именно:

$$\Delta F_{2.э.} = \Delta G_{2.э.} - P\Delta V_{2.э.}$$

где $\Delta V_{2.э.}$ – изменение объема электролита при работе гальванического элемента, м³;

Поскольку изменением объема электролита при работе гальванического элемента при электрохимической коррозии можно пренебречь, получаем уравнение для расчета изохорно-изотермического потенциала $\Delta F_{2.э.}$:

$$\Delta F_{2.э.} \approx \Delta G_{2.э.} \approx -nFE_{2.э.}$$

Из определения изохорно-изотермического потенциала $\Delta F_{г.э.}$:

$$\Delta F_{г.э.} = \Delta U_{г.э.} - T\Delta S_{г.э.}$$

Откуда получаем уравнение для расчета изменения внутренней энергии $\Delta U_{г.э.}$:

$$\Delta U_{г.э.} = \Delta F_{г.э.} + T\Delta S_{г.э.}$$

Для расчета константы равновесия воспользуемся кратким уравнением изотермы:

$$\Delta G_{г.э.} = -RT \ln K_C,$$

Из которой следует, что

$$K_C = e^{-\frac{\Delta G_{г.э.}}{RT}}.$$

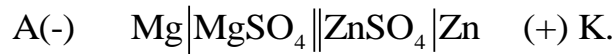
Таким образом, о способности или неспособности металла к коррозии можно судить по величине изменения стандартного потенциала $E_{г.э.} = \varphi_a^0 - \varphi_k^0$. Однако термодинамические данные определяют только возможность протекания коррозионного процесса, но не реальную скорость коррозии. Большие отрицательные значения потенциалов не всегда свидетельствуют о высокой скорости коррозии, например, в случае коррозии алюминия и хрома.

Пример 1. Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит следующая реакция: $Mg + ZnSO_4 \rightleftharpoons MgSO_4 + Zn$. Что является катодом и анодом в этом элементе? Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Рассчитайте ЭДС элемента при стандартных условиях ($T > 298 \text{ K}$) и определите, в каком направлении реакция протекает самопроизвольно. Вычислите константу равновесия для токообразующей реакции.

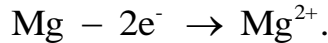
Решение. В таблице находим значения стандартных электродных потенциалов систем Zn/Zn^{2+} и Mg/Mg^{2+} : $\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\varphi_{Mg/Mg^{2+}}^0 = -2,37 \text{ В}$

Поскольку $\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 > \varphi_{Mg/Mg^{2+}}^0$,

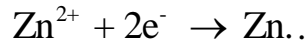
то магниевый электрод является *анодом*, а цинковый *катодом*. Схема гальванического элемента имеет вид:



На аноде идет процесс окисления:



На катоде – восстановление катионов среды:



ЭДС гальванического элемента:

$$\Delta\varphi^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 = -0,76 - (-2,37) = 1,61 \text{ В}.$$

Величина $\Delta\varphi^0 > 0$, следовательно, реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении. Используя (13.7) и (13.8), вычислим константу равновесия токообразующей реакции:

$$\lg K^p = -\frac{\Delta G}{2,3RT} = \frac{nFE}{2,3RT} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 1,61}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 54,55; K^p = 3,5 \cdot 10^{54}.$$

Поскольку $K^p \gg 1$, то суммарная реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении и практически необратима.

Пример 2. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинкового и серебряного электродов, погруженных в растворы их солей с концентрациями ионов: $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1$ моль/дм³, $C_{\text{Ag}^+} = 0,01$ моль/дм³. Укажите катод и анод. Напишите уравнения реакций, протекающих на данных электродах, а также суммарное уравнение реакции в гальваническом элементе. Рассчитайте ЭДС элемента.

Решение. Так как концентрации ионов не равны единице, то вначале рассчитаем потенциалы электродов, используя формулу Нернста. Если в условии задачи отсутствуют значения температуры, то её принимают равной стандартной температуре $T = 298 \text{ К}$:

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,7895 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^{2+}}^0 = 0,80 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,741 \text{ В}.$$

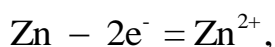
Из расчета видно, что $\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 < \varphi_{Ag/Ag^+}^0$. Поэтому цинковый электрод является *анодом*, а серебряный – *катодом*. Схема гальванического элемента:



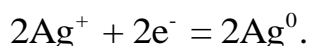
Вычислим ЭДС элемента по формуле (13.6):

$$\Delta\varphi = 0,741 - (-0,789) = 1,530 \text{ В.}$$

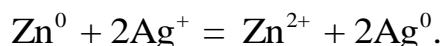
Теперь запишем электродные реакции. На аноде идет процесс окисления:



на катоде – восстановления:



Складывая уравнения электродных процессов (с учетом числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение реакции:



Примеры и задания

Базовый уровень

1. Запишите уравнения электродных реакций и составьте схему гальванического элемента, работа которого выражается уравнением, представленным в таблице. Рассчитайте его ЭДС при $T = 298 \text{ К}$ и концентрациях солей $C_{Me^{n+}}^1$ и $C_{Me^{n+}}^2$, в растворы которых опущены электроды. Сделайте вывод о том, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции. Me_1 – анод; Me_2 – катод.

№ задачи	Реакция	$C_{Me^{n+}}^1$, моль/дм ³	$C_{Me^{n+}}^2$, моль/дм ³	Ответы $\Delta\varphi, \text{ В}$
1	$Fe^0 + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2Ag^0 + Fe^{2+}$	0,01	0,1	1,24

2	$\text{Ni}^0 + \text{Cu}^{2+} \square \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^0$	0,1	0,1	0,59
3	$\text{Mg}^0 + \text{Pb}^{2+} \square \text{Mg}^{2+} + \text{Pb}^0$	1	0,01	2,184
4	$\text{Zn}^0 + \text{Ni}^{2+} \square \text{Ni}^0 + \text{Zn}^{2+}$	0,01	0,01	0,530

Примеры и задания

Повышенный уровень

1. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на катоде и аноде. Рассчитайте для этого гальванического элемента (при стандартных условиях): 1) ЭДС, В; 2) константу равновесия; 3) энергию Гиббса $\Delta G_{T^0}^0$, кДж/моль; 4) энергию Гельмгольца

2. Определите на основании расчетов какой из металлов (Zn, Ni, Cd, Pb, Ag) будут корродировать во влажной атмосфере. Напишите схемы катодного и анодного процессов.

3. Al склепан с Si. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислую среду. Составьте схему коррозионного гальванического элемента, образующегося при этом. Вычислите ЭДС и ΔG^{298} этого элемента в стандартных условиях.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.

2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 11. Кинетика электрохимической коррозии

знии

Цель занятия: Освоить кинетические уравнения электрохимической коррозии.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплу-

атации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что электрохимическая коррозия, представляет собой совокупность двух сопряженно – протекающих гетерогенных процессов: анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя (деполяризатора). Каждый из этих процессов является многостадийным, в котором одна из стадий может быть лимитирующей. Поскольку оба процесса (катодный и анодный) протекают сопряженно, то замедление одного из них тормозит другой. Таким об

разом, общая скорость коррозии будет определяться скоростью лимитирующей стадии либо катодного процесса, либо анодного процесса. Иногда

Теоретическая часть

Важнейшим параметром коррозионного процесса является его скорость. Подходы к определению скорости химической и электрохимической различны. Это различие определяется, прежде всего, отличием механизмов этих процессов. При химической коррозии на поверхности металла формируется твердая пленка продуктов (чаще всего оксидов) взаимодействия металла с компонентами среды.

Скорость электрохимической коррозии количественно характеризуется величиной плотности тока i на соответствующем электроде, которая представляет собой отношение силы тока к площади поверхности раздела фаз «металл-электролит»:

$$i = \frac{I}{S},$$

где i – скорость электрохимической коррозии, А/м².

Основной отличительной особенностью процесса электрохимической коррозии является зависимость скорости электрохимической реакции на аноде и катоде от величины соответствующего электродного потенциала φ_a либо φ_k согласно **основным кинетическим уравнениям** электрохимической коррозии:

$$i_a = K_a \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n_a \cdot F \cdot \varphi_a}{R \cdot T}},$$
$$i_k = K_k \cdot C_{\text{депол}}^{n+} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n_k \cdot F \cdot \varphi_k}{R \cdot T}},$$

где i_a, i_k – скорость электрохимической реакции на аноде и катоде, А/м²;

φ_a, φ_k – электродный потенциал на катоде и аноде, В;

K_a, K_k – константы скорости электрохимической реакции на аноде и катоде;

$C_{депол}^{n+}$ – концентрация деполаризующихся на катоде частиц, моль/м³;

n – число электронов, участвующих в анодном и катодном процессах;

α – коэффициент переноса заряда;

$F = 96500$ Кл – постоянная Фарадея.

Из уравнений (3.13) и (3.14) следует, что любое изменение электродных потенциалов влечет за собой изменение плотности тока на электродах i_a и i_k , а, следовательно, изменение скорости процесса электрохимической коррозии.

Вопросы и задания

Повышенный уровень

Скорость коррозии может быть определена по изучению зависимости изменения какого-либо показателя процесса во времени.

Истинная или мгновенная дифференциальная скорость коррозии в момент времени τ_l равна первой производной от величины показателя (y) от времени, т.е. $dy/d\tau$ при $\tau = \tau_l$. Чаще на практике определяют среднюю интегральную скорость процесса за время τ , т.е. $\Delta y/\Delta \tau$.

Наиболее употребительными показателями процесса коррозии являются: глубинный, изменение массы, объемный, механический и др.

Глубинный показатель (K_{II}) оценивает глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени (например, мм/год). Возможно также измерение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии в единицу времени.

Массовый показатель (K_m^\pm) характеризует изменение массы (m) образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени τ (например, г/(м²·ч)):

$$K_m^\pm = \frac{m}{S \cdot \tau}.$$

Этот показатель может быть отрицательным, если масса металла за

время испытания τ после удаления продуктов коррозии уменьшилась. Он может быть и положительным, если масса образца за время испытаний увеличилась.

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

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

где K_m^- и K_m^+ – соответственно отрицательный и положительный массовый показатель коррозии; A_{Me} – атомная масса металла; $A_{ок}$ – атомная масса окислителя; n_{Me} – валентность металла; $n_{ок}$ – валентность окислителя.

В случае равномерной коррозии металла можно сделать пересчет от отрицательного показателя изменения массы (K_m^- , г/(м²·ч)) к глубинному показателю K_{II} (мм/год):

$$K_{II} = \frac{K_m^- \cdot 8.76}{\rho_{Me}},$$

где ρ_{Me} , г/см³ – плотность металла.

Объемный показатель коррозии (K_V) указывает объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа ΔV , приведенного к нормальным условиям, и отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени (например, см³/(см²·ч)):

$$K_V = \frac{\Delta V}{S\tau}.$$

Используется также *механический показатель коррозии $K_{мех}$* . Он характеризует изменение какого-либо механического свойства металла за время коррозионного процесса, выраженное в процентах.

Например, *прочностной показатель (K_{σ})*:

$$K_{\sigma} = \frac{\Delta\sigma_{\tau}}{\Delta\sigma_{\tau 0}},$$

где σ_{τ} – изменение предела прочности при растяжении за время τ коррозии; $\sigma_{\tau 0}$ – предел прочности при растяжении до коррозии.

Существуют также *показатель изменения электрического сопротивления*, применяемый при исследовании коррозии тонкого листового материала, очаговый показатель (K_N), характеризующий число очагов коррозии, отнесенное к единице поверхности металла и к единице времени, и др.

В случае равномерной коррозии металла можно сделать пересчет от отрицательного показателя изменения массы (K_m^- , г/(м²·ч)) к глубинному показателю Π (мм/год). Для количественной оценки коррозионной стойкости металлов используют массовые (j) и линейные (Π) показатели.

Скорость коррозии i определяется:

$$j = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \text{ (г/м}^2 \cdot \text{час или г/м}^2 \cdot \text{год)}.$$

где Δm – изменение массы образца, г, при коррозии металла в течение времени τ , час (или год) на поверхности S , м².

Глубинный показатель коррозии Π равен:

$$\Pi = \frac{\Delta h}{\tau} \text{ (мм/год)},$$

где Δh – толщина металла, мм, разрушенного в течение времени τ , год.

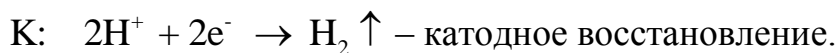
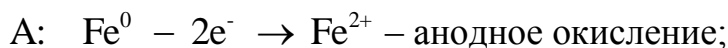
Пример 1 Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов коррозии железа с примесью никеля в а) соляной кислоте и б) влажном воздухе. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. Выпишем стандартные электродные потенциалы металлов:

$$\varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^0 = -0,25 \text{ В}.$$

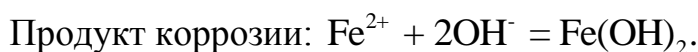
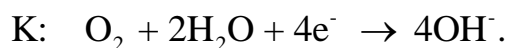
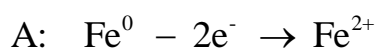
Поскольку $\varphi_{Fe/Fe^{2+}}^0 < \varphi_{Ni/Ni^{2+}}^0$, железо выполняет функцию анода, а никель – катода.

а) В кислой среде электронные уравнения процессов имеют вид:

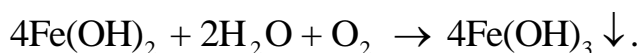


Продуктами коррозии являются хлорид железа FeCl_2 и водород.

б) Во влажном воздухе на катодном и анодном участках происходят следующие реакции:



В присутствии влаги и кислорода происходит дальнейшее окисление железа до трехвалентного состояния:



Для количественной оценки коррозионной стойкости металлов используют массовые (j) и линейные (Π) показатели.

Скорость коррозии i определяется:

$$j = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \text{ (г/м}^2 \cdot \text{час или г/м}^2 \cdot \text{год)}.$$

где Δm – изменение массы образца, г, при коррозии металла в течение времени τ , час (или год) на поверхности S , м².

Глубинный показатель коррозии Π равен:

$$\Pi = \frac{\Delta h}{\tau} \text{ (мм/год)},$$

где Δh – толщина металла, мм, разрушенного в течение времени τ , год. Величины Π и j связаны соотношением:

$$P = \frac{10^{-3} \cdot j}{\rho}, \text{ если } j \text{ измеряется в } \text{г/м}^2 \cdot \text{год}$$

или

$$P = 8,76 \frac{j}{\rho}, \text{ если } j \text{ измеряется в } \text{г/м}^2 \cdot \text{час},$$

где ρ – плотность металла, г/см^3 .

Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Скорость электрохимической коррозии: определение, единица измерения.
2. Охарактеризуйте зависимость скорости коррозии от величины электродного потенциала.
3. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии стального трубопровода, содержащего включение А, во влажной почве (H_2O и O_2). Каков состав продуктов коррозии?

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Рассчитайте необходимую толщину стенок трубопровода (мм), который должен прослужить τ лет, если скорость его коррозии равна j . Остаточная толщина стенок трубопровода должна быть не меньше 25% от первоначального значения. Плотность железа $\rho = 7,87 \text{ г/см}^3$.

№ задачи	Примесь А	j , $\text{кг/м}^2 \cdot \text{год}$	τ , лет	Ответы, мм
1.	Ni	3,305	15	8,40
2.	Sn	6,558	6	6,67
3.	Pb	4,984	6	5,07
4.	Cu	1,695	13	3,73
5.	Sb	6,690	4	4,53
6.	Ni	3,305	12	6,72
7.	Sn	6,558	5	5,55
8.	Pb	4,984	5	4,22
9.	Cu	1,695	15	4,31

10.	Sb	6,690	5	5,67
11.	Ni	3,305	13	7,28
12.	Sn	6,558	7	7,78
13.	Pb	4,984	7	5,91
14.	Cu	1,695	12	3,45
15.	Sb	6,690	6	6,80
16.	Ni	3,305	14	7,84
17.	Sn	6,558	8	8,89
18.	Pb	4,984	8	6,76
19.	Cu	1,695	10	2,87
20.	Sb	6,690	10	11,33

2. Уменьшение толщины меди в условиях атмосферной коррозии составляет 0,0034 мм в месяц. Вычислите массовый показатель коррозии, если $\rho(\text{Cu}) = 8920 \text{ кг/м}^3$.

3. Кинетические уравнения процесса электрохимической коррозии.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ.

Практическое занятие № 12. Пассивное состояние металлов и сплавов.

Цель занятия: Пассивное состояние металлов и сплавов.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

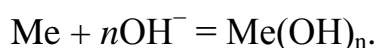
Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что коррозия металлов наносит большой экономический вред. Коррозия приводит к уменьшению надёжности работы оборудования, к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции. Коррозия также приводит к загрязнению продукции, и к снижению её качества.

Процесс анодного растворения металлов при электрохимической коррозии заключается в ионизации металла:



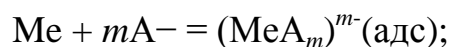
Возможны и другие реакции анодного окисления металла. Например, в щелочной среде:



В кислой среде скорость коррозии зависит от pH и природы аниона кислоты. По данным Я.М.Колотыркина, анодное растворение металлов идет

через образование комплекса металла с ионами в несколько последовательных стадий:

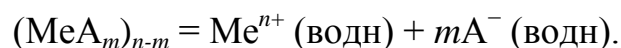
– специфическая адсорбция анионов на поверхности металла:



– электрохимическая стадия – переход комплекса в раствор:



– распад комплекса на простые ионы:



Ускоряющее либо замедляющее коррозию действие аниона имеет место по достижении определенной концентрации, которая зависит от природы металла и аниона.

Для ряда металлов при анодной поляризации становится возможным не растворение металла в виде катионов, а образование на поверхности защитных пленок. При этом металлы, находясь в условиях агрессивной коррозионной среды, становятся пассивными, т.е. не подвергаются дальнейшему коррозионному разрушению.

Под пассивностью понимают состояние высокой коррозионной стойкости металлов и сплавов в условиях термодинамически возможной электрохимической коррозии в данной коррозионной среде.

Способность активного металла переходить в пассивное состояние вследствие резкого торможения анодной реакции растворения при электрохимической коррозии называется пассивацией металла.

При возникновении пассивного состояния анодный процесс растворения металла тормозится образовавшейся защитной пленкой. Потенциал анода при этом смещается в положительную сторону. Образование защитной пленки на поверхности металла резко увеличивает общее сопротивление гальванической цепи, вследствие чего уменьшается коррозионный ток. Явлениями пассивации объясняется малая скорость коррозии нержавеющей ста-

лей, алюминия, титана и других металлов и сплавов в определенных коррозионных средах.

подавляющее большинство конструкционных материалов (металлы: железо, никель, хром, титан, молибден и др., а также сплавы на их основе) обладают более или менее удовлетворительной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах вследствие своей склонности к переходу из активного в пассивное состояние.

Существуют две основные теоретические концепции, объясняющие пассивное состояние металла: 1 – пленочная; 2 – адсорбционная.

Обе теории объясняют переход металла из активного состояния в пассивное в агрессивной коррозионной среде образованием защитных пленок на поверхности корродирующего анода. Теории отличаются различным взглядом на природу защитных пленок, которые при пассивации могут быть двух типов:

- а) труднорастворимые соединения – оксиды, гидроксиды и т.п;
- б) адсорбционные слои газов, окислителей, восстановителей и т.п.

Согласно пленочной теории (Кистяковский В.А., Акимов Г.В., Эванс), пассивность наступает в результате образования на поверхности металла фазовой пленки толщиной в несколько десятков нанометров. Эта пленка может представлять собой слой труднорастворимого соединения – оксида, гидроксида, в некоторых случаях – соли и т.п. Такая защитная пленка увеличивается по толщине с ростом потенциала во всей области вг поляризационной кривой (рисунок 3.1).

Недостаток пленочной теории, основанной на том, что кислород химически связан с поверхностью металла, состоит в том, что она не может объяснить все известные факты пассивации металлов. Во многих случаях на поверхности запассивированного металла отсутствует фазовая пленка.

Согласно адсорбционной теории (Фрумкин А.Н., Колотыркин Я.М., Кабанов В.П.) пассивность наступает в результате адсорбции кислорода на

поверхности металла. При этом установлено, что пассивность может наступить даже тогда, когда поверхность металла не полностью покрыта слоем толщиной в одну молекулу. Адсорбционная теория объясняет этот факт тем, что на поверхности металла имеется ограниченное число активных мест и адсорбция кислорода на этих местах («уступах») резко снижает скорость растворения металла. Адсорбированные молекулы кислорода как бы «запирают» уступы, тем самым блокируя процесс ионизации в этих, наиболее активных местах.

Молекулы кислорода, вызывающие пассивацию металла, образуются из молекул воды или ионов гидроксила, первично адсорбирующихся на поверхности металла.

В некоторых случаях для объяснения пассивации металлов необходимо сочетать две основные теории пассивности – пленочную и адсорбционную, которые дополняют друг друга. Например, при объяснении природы пассивности нержавеющей стали была предложена пленочно-адсорбционная гипотеза, согласно которой на поверхности нержавеющей стали имеется тонкая и плотная защитная оксидная пленка. Но под пленкой и в порах находятся атомы или ионы кислорода или другие окислители, хемосорбированные металлами, поэтому поверхность приобретает потенциал, близкий к окислительно-восстановительному потенциалу коррозионной среды, а активные участки пленки (поры) становятся анодами. В результате самополяризации поверхности нержавеющей стали кислород внедряется в металл на анодных участках и служит переходным слоем от металла к защитной пленке, улучшая их сцепление и переводя металл в пассивное состояние.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург :

Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.

2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X

2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов, 2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.

2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».

3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ

4. www.library.stavs.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 13. Расчет анодного оксидирования металлов

Цель занятия: Расчет защитных покрытий металлов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

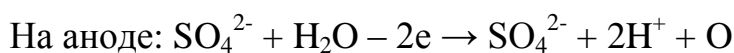
Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что коррозия металлов наносит большой экономический вред. Коррозия приводит к уменьшению надёжности работы оборудования, к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции. Коррозия также приводит к загрязнению продукции, и к снижению её качества.

Анодным оксидированием металлов называют процесс получения на поверхности металла оксидных плёнок различной толщины. Металл, поверхность которого подлежит анодному оксидированию (анодированию), опускается в специальный раствор и подключается к положительному полюсу источника тока в качестве анода.

Оксидирование металлов сводится к созданию на поверхности металла слоя оксида, через который диффузия кислорода была бы ничтожно малой. Методы нанесения оксидных слоёв можно разделить на термические, химические и электрохимические (основной способ).

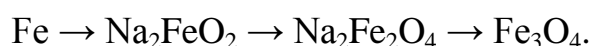
Электрохимическое оксидирование использует окислительные процессы на аноде электролизера: обезжиренные и освобожденные от оксидных плёнок изделия помещают на анод электролизера с окисляющим электролитом (SO_4^{2-} , Cr_2O_7 , CrO_4^{2-}) и через очень короткое время металл изделия покрывается плотной оксидной плёнкой, например:



Описанный процесс фактически является анодированием, и применяется в основном для алюминия и его сплавов.

Для сталей процесс обычно ведут в растворе едкого натра (40%) и при температуре 65-120 °С и анодной поляризации плотностью тока 2,5-10 А/дм². Продолжительность – не более 60 минут.

Качественное покрытие состоит из магнетита, получающегося в результате последовательной реакции:



Толщина окисных пленок в щелочной ванне обычно достигает 0,8 мкм. Пленки бóльшей толщины можно получить при использовании более концентрированных растворов щелочи, но они будут низкого качества из-за образования гидроокиси железа в слое окисла.

При необходимости используют 2-х стадийное оксидирование: сначала в ванне с разбавленным раствором щелочи, а потом в более концентрированном. Толщина пленки в этом случае достигает 1,5 мкм.

Анодное оксидирование металлов проходит при достаточно высоких (положительных) потенциалах анода. По различным причинам потенциал анода может достичь такой величины, при которой возможно выделение на аноде газообразного кислорода. Расход тока на образование газообразного кислорода не является полезным.

Пример 1.

При анодном оксидировании детали из алюминия получен оксидный слой Al₂O₃ толщиной 7 мкм; пористость оксида 12%. Поверхность оксидированной детали составила 1,22 дм², плотность анодного тока 1,4 А/дм². За 25 минут оксидирования выделилось 10,5 мл кислорода (объем приведен к н.у.)
Рассчитать распределение анодного тока: 1 – на образование оксидной пленки на алюминии, 2 – на выделение кислорода, 3 – на переход алюминия в раствор. Удельная масса Al₂O₃ = 3,85 г/см³.

Решение

Определим электрохимические эквиваленты отдельных компонентов процесса:

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{nF} = \frac{101,94}{6 \cdot 26,8} = 0,634 \text{ г/(А·ч)};$$

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2} = \frac{22400}{4 \cdot 26,8} = 209 \text{ мл/(А·ч)}.$$

Общее количество электричества, израсходованное при оксидировании детали:

$$Q = ia \cdot S \cdot \tau = 1,4 \cdot 1,22 \cdot \frac{25}{60} = 0,712 \text{ А·ч}.$$

Масса образовавшегося оксидного покрытия:

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = S \cdot \delta \cdot d_{\text{каж}} = S \cdot \delta \cdot d \text{ Al}_2\text{O}_3 (1 - \Pi)$$

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1,22 \cdot 7 \cdot 10^{-4} \cdot 3,85 \cdot (1 - 0,012) = 0,29 \text{ г},$$

где $d_{\text{каж}} = d \text{ Al}_2\text{O}_3 (1 - \Pi)$ – кажущаяся плотность пленки;

Π – пористость пленки.

Количество электричества, затраченное на образование Al_2O_3 :

$$Q_1 = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{0,29}{0,634} = 0,457 \text{ А·ч}.$$

Количество электричества, затраченное на выделение кислорода:

$$Q_2 = \frac{V_{\text{O}_2}}{\mathcal{E}_{\text{O}_2}} = \frac{10,5}{209} = 0,0503 \text{ А·ч}.$$

Количество электричества, затраченное на выделение кислорода:

Полученные величины позволяют рассчитать распределение анодного тока (выход по току) на отдельные процессы:

а) на образование Al_2O_3 :

$$B_{\tau 1} = \frac{Q_1}{Q} \cdot 100 = \frac{0,457}{0,712} \cdot 100 = 64,2\%;$$

б) на выделение кислорода:

$$B_{\tau 2} = \frac{Q_2}{Q} \cdot 100 = \frac{0,0503}{0,712} \cdot 100 = 7,1\%;$$

в) на анодное растворение алюминия (по разности):

$$W_{T_3} = 100 - (64,2 + 7,1) = 28,7\%.$$

Вопросы и задания

Задача 1.

При анодном оксидировании поверхности детали из алюминия плотность тока была равна $1,2 \text{ А/дм}^2$; время оксидирования 30 минут. При этом режиме получена оксидная пленка Al_2O_3 толщиной 6 мкм с пористостью 14%. Рассчитать выход по току при оксидировании, принимая во внимание, что удельная масса Al_2O_3 (беспористого) составляет $3,85 \text{ г/см}^3$.

Задача 2.

При анодном оксидировании алюминиевого листа током 1,8 А за 28 минут процесса выделилось 12,3 мл кислорода (приведенного к н.у.). Масса листа при этом увеличилась на 61,3 мг. Рассчитать долю тока:

1- на образование оксидной пленки;

2 – на растворение оксида;

3 – на выделение кислорода.

Вопросы и задания

Повышенный уровень

Задача 1.

Медное изделие оксидируется в щелочном электролите при плотности анодного тока 1 А/дм^2 в течение 18 минут. При этом формируется оксидная пленка CuO толщиной 5,5 мкм (удельная масса пленки оксида $6,4 \text{ г/см}^3$).

Рассчитать выход по току полученной оксидной пленки.

Задача 2.

Для осаждения композиционного электролитического покрытия (КЭП) использован электролит никелирования с суспендированными частицами Al_2O_3 (удельная масса $3,65 \text{ г/см}^2$), в котором при плотности тока $3,0 \text{ А/дм}^2$ получают осадки КЭП, содержащие 4,5 масс% Al_2O_3 .

Рассчитать необходимое время нанесения покрытия толщиной 4,0 мкм, если выход по току для никеля составил 97%.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsru.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие № 14. Поляризация электродов.

Цель занятия: Освоить термодинамика электрохимической коррозии

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и тех-

Актуальность темы. Контролирующий фактор электрохимической коррозии, определяющий ее скорость, – поляризация электрода – изменение разности потенциалов коррозионного элемента, приводящее к уменьшению силы тока. Поляризация тормозит скорость протекания электрохимической коррозии металлов. Основная причина поляризации – отставание электродных процессов (катодного и анодного) от перетока электронов в металле. Так, если анодный процесс отстает от перетока электронов от анода к катоду, то происходит уменьшение отрицательного заряда на поверхности электрода. Потенциал анода при этом становится положительнее. Катодный процесс отстает от поступления электронов на катод, происходит увеличение отрицательного заряда на поверхности электрода, что приводит соответственно к сдвигу потенциала катода в отрицательную сторону.

Поляризация электродов

Стандартные электродные потенциалы определяют термодинамическую возможность протекания того или иного коррозионного процесса $\Delta G_{г.э.}$.

В момент замыкания цепи обратимого гальванического элемента начальное значение коррозионного тока определяется по закону Ома:

$$i = \frac{\Delta G_{г.э.}}{R} = \frac{-nFE_{г.э.}}{R} = \frac{-nF(\varphi_k^0 - \varphi_a^0)}{R}$$

где φ_k^0 – потенциал катода в разомкнутом состоянии цепи, В;

φ_a^0 – потенциал анода в разомкнутом состоянии цепи, В;

R – общее сопротивление гальванического элемента, Ом.

Из уравнения следует, что скорость коррозии прямо пропорционально зависит от разности стандартных потенциалов анодной и катодной реакции, и обратно пропорциональна омическому сопротивлению коррозионной системы.

В реальных коррозионных системах ток коррозии не может быть рас-

считан по закону Ома, исходя из величины начальной разности потенциалов и сопротивления, включающего сопротивление металла и электролита, поскольку в процессе работы гальванического элемента начальное значение тока быстро падает, затем устанавливается какое-то постоянное значение, во много раз меньше начального. Так как омическое сопротивление коррозионной системы во времени существенно не изменяется, то, очевидно, снижение коррозионного тока связано с уменьшением начальной разности потенциалов катода и анода ($\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$).

Для расчета скорости коррозии необходимо учитывать кинетические закономерности катодной и анодной реакций. Такой учет можно осуществить, если ввести понятие анодной $P_{\text{а}}$ и катодной $P_{\text{к}}$ поляризуемости или поляризационного сопротивления электродов. Поэтому уравнение для расчета скорости коррозии можно записать следующим образом:

$$i = \frac{\Delta G_{\text{з.э.э.}}}{R + P} = \frac{-nFE_{\text{з.э.э.}}}{R + P} = \frac{-nF(\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0)}{R + P},$$

где $R + P$ – общее сопротивление гальванического элемента, складывающееся из сопротивления металла, коррозионной среды и поляризационного сопротивления электродов, Ом.

В процессе коррозии катодный $\varphi_{\text{к}}$ и анодный $\varphi_{\text{а}}$ электродные потенциалы не постоянны. *Изменение значений потенциалов электродов* при прохождении тока называется *электродной поляризацией*.

Сущность явления поляризации сводится к тому, что переход электронов с анода на катод происходит быстрее, чем электродные реакции.

При *анодном процессе* скорость перехода ионов Me^{n+} в раствор отстает от скорости перетекания электронов. Вследствие этого у поверхности электрода скапливается избыток катионов Me^{n+} и потенциал анода смещается в положительную сторону, т.е.:

А: сдвиг анодного потенциала в сторону более положительных значений или **анодная поляризация**, характеризующаяся величиной анодного пе-

перенапряжения η_a :

$$\eta_a = \varphi_{кор} - \varphi_a^0.$$

Сдвиг потенциала анода в положительную сторону может быть вызван несколькими причинами:

1) замедленностью анодной реакции коррозии металла



скорость которой определяется значением энергии активации. Это приводит к возникновению электрохимической поляризации, называемой перенапряжением ионизации металла $\Delta E_a(\text{эx})$;

2) замедленностью диффузии ионов металла из двойного слоя в объем электролита, что приводит к возникновению концентрационной поляризации анода $\Delta E_a(\text{конц})$;

3) замедленностью анодной реакции ионизации металла при возникновении его анодной пассивности. Это сопровождается резким торможением скорости анодного процесса при самопроизвольном падении плотности тока и значительным смещением потенциала анода в положительную сторону $\Delta E_a(\text{пасс})$.

При **катодном процессе** на катоде накапливается избыток электронов, так как катодные деполяризаторы не успевают соединиться с электронами, и потенциал катода сдвигается в отрицательную сторону. Явление поляризации в процессах электрохимической коррозии является положительным, так как оно в сотни раз уменьшает скорость коррозии.

К: сдвиг катодного потенциала в сторону более отрицательных значений или **катодная поляризация**, характеризующаяся величиной катодного перенапряжения η_k :

$$\eta_k = \varphi_k^0 - \varphi_{кор}.$$

Сдвиг потенциала катода в отрицательную сторону может быть обусловлен следующими причинами:

1) замедленностью катодной реакции связывания электронов, поступающих с анода: $D + ne \rightarrow [Dne]$, которая определяется соответствующим значением энергии активации реакции. Это приводит к возникновению перенапряжения реакции катодной деполяризации $\Delta E_k(\text{эх})$;

2) замедленностью диффузии деполяризатора из объема электролита к катоду или продуктов катодной реакции в обратном направлении. Это приводит к возникновению концентрационной поляризации катода $\Delta E_k(\text{конц})$.

Эти величины иначе называют поляризационными сопротивлениями, так как они отражают сопротивление, оказываемое протеканию анодного R_a и катодного R_k процессов.

В результате поляризации электродов в системе устанавливается коррозионное равновесие при каком-то промежуточном значении коррозионного потенциала:

$$\varphi_a < \varphi_{\text{кор}} < \varphi_k,$$

при котором скорость анодного растворения корродирующего металла i_a становится равной скорости восстановления деполяризующихся частиц i_a , то есть:

$$i_a = i_k = i_{\text{э-хим.кор.}}$$

Таким образом, по степени смещения потенциала электрода при прохождении через него коррозионного тока можно судить о поляризуемости электрода. Если при наложении тока наблюдается незначительное смещение потенциала от его начального значения, то данный электродный процесс протекает практически без торможения. Если же электрод сильно поляризуется, это свидетельствует о затрудненности протекания электродного процесса.

Величина перенапряжения ионизации кислорода подчиняется логарифмической зависимости от плотности тока, т. е. уравнению Тафеля:

$$\eta = a' + b' \cdot \lg i,$$

где b' – константа, связанная с механизмом возникновения перенапряжения

ионизации кислорода, и равная $2.3 \cdot RT/nF$;

a' – константа, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и других факторов, численно определяемая как величина перенапряжения при $i = 1 \text{ A/cm}^2$.

Пример

Задача 1. Рассчитайте концентрационную поляризацию электродов гальванического элемента:



если в ходе его работы активность ионов Al^{3+} возросла с 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, а активность ионов Cr^{3+} уменьшилась с 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Как изменилась при этом ЭДС этого элемента?

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,7\text{В} \quad \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744\text{В}$$

Решение.

По уравнению Нернста рассчитываем исходные и конечные значения электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{исх}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{исх}} = -1,7 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -1,7 - \frac{0,059 \cdot 2}{3} = -1,739\text{В}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{кон}} &= \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{кон}} = -1,7 + \frac{0,059}{3} \lg 5 \cdot 10^{-1} = \\ &= -1,7 - \frac{0,059 \cdot 0,301}{3} = -0,783\text{В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{исх}} &= \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{исх}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = \\ &= -0,744 - \frac{0,059 \cdot 2}{3} = -0,783\text{В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{кон}} &= \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{кон}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 5 \cdot 10^{-4} = \\ &= -0,744 - \frac{0,059 \cdot 3,3}{3} = -0,809\text{В} \end{aligned}$$

Исходные значения ЭДС гальванического элемента

$$E^{\text{исх}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{исх}} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{исх}} = -0,783 - (-1,739) = 0,956\text{В}$$

Конечное значение ЭДС:

$$E^{\text{кон}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{кон}} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{кон}} = -0,809 - (-1,706) = 0,897\text{В}$$

В ходе работы гальванического элемента его ЭДС уменьшилась на

$$\Delta E = E^{\text{исх}} - E^{\text{кон}} = 0,956 - 0,897 = 0,059\text{В}$$

Концентрационная поляризация или диффузионное перенапряжение, алюминиевого электрода (анода) составляет:

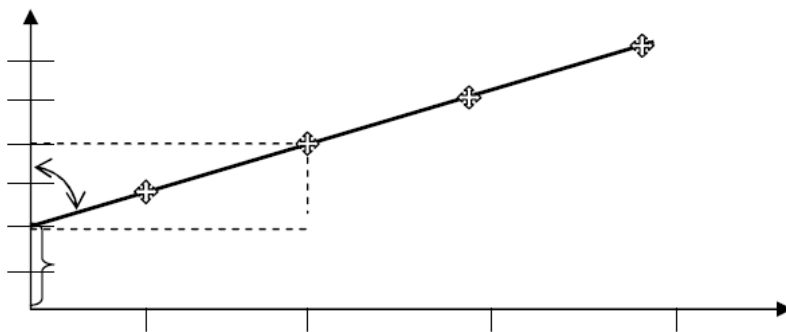
$$\eta_{\text{г.а}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{кон}} - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{исх}} = -1,706 - (-1,739) = 0,033\text{В}$$

Аналогично находим для хромового электрода (катода)

$$\eta_{\text{г.к}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{кон}} - \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{исх}} = -0,809 - (-0,783) = -0,026\text{В}$$

Задача 2. На основании экспериментальных данных определите тафелиевские константы а и в.

$i, \text{А/см}^2$	10^1	10^2	10^3	10^4
$\eta, \text{В}$	0,7	0,8	0,9	1,0



Решение

Используя уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ представим экспериментальные данные графически в координатах $\eta - \lg i$ и из графика найдем а и в: $\text{tg}\alpha = b = 0,1\text{В}$

Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Какова сила тока, идущего на выделение водорода на анодном электроде площадью 1 м^2 из щелочных растворов при поляризации электрода, равной $0,6 \text{ В}$, если тафелевские константы при 298 К и $i=1 \text{ А/см}^2$ равны $a=0,96 \text{ В}$, $b=0,12 \text{ В}$.

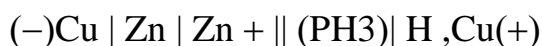
2. Определите при н.у. объем водорода, выделившегося за 2 ч на цинковом электроде площадью 1 м^2 из кислотного раствора, если поляризация электрода составила $0,76 \text{ В}$, а тафелевские константы при 298 К и $i=1 \text{ А/см}^2$ равны $a=1,24 \text{ В}$, $b=0,12 \text{ В}$.

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Рассчитайте потенциалы водородных электродов при 298 К в растворах с $\text{pH}=3$, если они работают в составе гальванических элементов один – в качестве анода, другой в качестве катода, и их поляризации составили $+0,07 \text{ В}$ и $-0,2 \text{ В}$.

2. При работе гальванического элемента



концентрационная поляризация цинкового электрода составила $0,1 \text{ В}$, а перенапряжение водорода на меди – $0,36 \text{ В}$. Какой стала активность ионов цинка в растворе, если их исходная активность составляла $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$? Чему стала равняться эдс этого гальванического элемента при 298 К ?

3. Определите начальную активность Ag^+ – ионов, если к концу работы гальванического элемента $(-)\text{Ag} \mid \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}(+)$ их активности $\varphi^0 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763 \text{ В}$; $\varphi^0 \text{ Ag}^+/\text{Ag} = 0,799 \text{ В}$. Поляризация серебряного электрода составила $0,1 \text{ В}$. Рассчитайте эдс гальванического элемента в начальный момент, если исходная активность Zn^{2+} ионов была равна $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Расчеты провести для $T=298 \text{ К}$.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ФАКТОРОВ НА РАЗВИТИЕ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ МАШИН И АППАРАТОВ.

Практическое занятие 15. Методы электрохимической защиты

Цель занятия: изучить методы электрохимической защиты

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что коррозия металлов наносит большой экономический вред. Коррозия приводит к уменьшению надёжности работы оборудования, к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции. Коррозия также приводит к загрязнению продукции, и к снижению её качества.

Теоретическая часть

В промышленных условиях эксплуатации в ряде случаев уменьшение потерь от коррозии может быть достигнуто при помощи изменения состава агрессивной среды. При этом используют два приема:

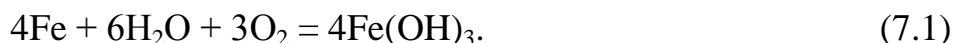
- удаление из агрессивной среды веществ, вызывающих коррозию металлов;
- введение в агрессивную среду специальных веществ, которые вызывают значительное снижение скорости коррозионного процесса. Такие вещества называются замедлителями или ингибиторами коррозии.

Удаление из коррозионной среды коррозионно активных веществ может быть достигнуто различными способами:

- удалением кислорода при помощи деаэрации раствора, насыщения его азотом или добавления в него поглотителей кислорода;
- удалением кислот путем нейтрализации раствора гашеной известью или едким натром;
- удалением солей из воды, идущей на питание паровых котлов, путем пропускания воды через ионообменные смолы;
- вакуумированием.

В случае металлов, пассивирующихся в данной среде, присутствие в ней кислорода или других окислителей способствует процессу пассивации и ведет к торможению коррозии. Во всех остальных случаях окислители сти-

мулируют коррозию металлов. Железо в аэрированных водных растворах корродирует с кислородной деполяризацией:



Для снижения концентрации растворенного кислорода добавляют восстановители: гидразин или сульфит натрия. Между гидразином и растворенным кислородом идет реакция:



Избыток гидразина разлагается на аммиак и азот:



Присутствие в воде аммиака ведет к увеличению щелочности и поэтому имеет положительный эффект.

Применение сульфита натрия менее эффективно чем гидразина, т.к. увеличивает содержание солей в воде:



Обработка водных растворов гашеной известью широко применяется в промышленности. Таким образом, регулируют рН растворов, а также снижают содержание в них солей. При подщелачивании растворов образуются гидроксиды металлов, которые имеют более низкую растворимость, чем соответствующие соли. Часть гидроксидов выпадает в осадок и содержание ионов металлов в растворе снижается.

Для глубокой очистки воды с целью предотвращения образования накипи в паровых котлах проводят ионообменную обработку. Как правило, применяют серию ионообменных аппаратов. Первоначально используют катионнообменные смолы и воду очищают от катионов металла. На последующих стадиях проводят анионнообменную очистку и освобождаются от анионов сильных и слабых кислот.

Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе растворов В (формулы веществ см. в табл.). При электролизе В использовался растворимый анод, а катодом – защищаемое металлическое изделие. Какова масса твердого вещества, выделившегося на катоде при электролизе раствора В при прохождении тока I , А в течение τ часов?

№ задачи	Соединения В	Растворимый анод	I , А	τ , час	Ответы: м, г
1	ZnSO ₄	Zn	8,5	2	20,6
2	MgCl ₂	Mg	10	1,5	6,7
3	MnSO ₄	Mn	12	0,5	6,2
4	FeCl ₂	Fe	6	1	6,3
5	AlCl ₃	Al	9,3	2	2,0

2. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе В (формулы веществ см. в табл.). При электролизе В использовался растворимый анод, а катодом – защищаемое металлическое изделие.

Вычислите время, необходимое для нанесения электролизом 100 г металла на металлическое изделие из раствора В при силе тока I , А, если выход по току η %.

№ задачи	Соединения В	Растворимый анод	I , А	η , %	Ответы, час
1.	NiSO ₄	Ni	12	66,	11,47
2.	Pb(NO ₃) ₂	Pb	9,5	96	2,84
3.	ZnSO ₄	Zn	6,4	82	15,72
4.	CuCl ₂	Cu	14,8	99	5,76
5.	AgNO ₃	Ag	8,7	86	3,32

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде В (формулы веществ см. в табл.). При электролизе В использо-

вался растворимый анод, а катодом – защищаемое металлическое изделие. Как изменится масса изделия (г) после пропускания тока силой I , А, в течение времени τ , час через раствор В.

№ задачи	Соединения В	Растворимый анод	I , А,	τ , час	Ответы, г
1.	$ZnCl_2$	Zn	8,5	2	20,6
2.	$NiSO_4$	Ni	10	3	31,3
3.	$CuSO_4$	Cu	7,5	2,5	22,3
4.	$CoCl_2$	Co	3,7	1	4,1
5.	$Pb(NO_3)_2$	Pb	2,5	4	38,6

2. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе растворов В (формулы веществ см. в табл.). При электролизе В использовался растворимый анод, а катодом – защищаемое металлическое изделие. Вычислите массу (г) анодов после электролиза, если исходная масса анодов во всех случаях составляла 100 г, а электролиз проводили при силе тока 10 А в течение одного часа.

№ задачи	Соединения В	Растворимый анод	Ответы, г
1.	$NiCl_2$	Ni	89,05
2.	$Pb(NO_3)_2$	Pb	61,39
3.	$AgNO_3$	Ag	59,71
4.	$CuSO_4$	Cu	88,15
5.	$ZnCl_2$	Zn	87,80

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа:

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИСиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие 16. Расчет электрохимической защиты металлов и сплавов

Цель занятия: Освоить термодинамика электрохимической коррозии

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплу-

атации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что коррозия металлов наносит большой экономический вред. Коррозия приводит к уменьшению надёжности работы оборудования, к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции. Коррозия также приводит к загрязнению продукции, и к снижению её качества.

Теоретическая часть

К электрохимическим методам борьбы с коррозией относятся такие, в основе которых лежит принцип непосредственного воздействия на скорость протекания сопряженных катодных и анодных электродных реакций.

Эффект электрохимических методов прежде всего выражается в изменении потенциала защищаемого металла.

Изменение потенциала может быть вызвано катодной или анодной поляризацией, а также введением ингибиторов в среду. По этому признаку ингибиторы коррозии, вводимые в агрессивные растворы, можно классифицировать как электрохимический метод защиты.

Однако обычно ингибиторы выделяют в особую группу методов, а к электрохимическим способам борьбы с коррозией относят катодную и анодную защиту. Наиболее широко применяют метод катодной защиты, который основан на замедлении анодной реакции при смещении потенциала в отрицательную сторону. Фактически при катодной поляризации (катодной защите) металл становится более устойчивым благодаря достижению потенциала, соответствующего термодинамически рассчитанному значению потенциала равновесия между металлом и ионами металла в растворе.

Ее используют для борьбы с коррозией таких металлов, как сталь, медь, латунь, алюминий, в условиях несильно агрессивных сред. Она эффективна для предотвращения коррозионного растрескивания, межкристаллитной коррозии, обесцинкования латуней, питтинга сталей в почвах и морской воде. Основная идея метода защиты внешним током основывается на явлении катодной поляризации: защищаемое металлическое изделие (например, подземный продуктопровод) с помощью внешнего источника тока (катодной станции-выпрямителя) заполяризовывается до потенциала анода, т.е. до величины φ_{Me}^0 . В этом случае оба электрода – анод (металл) и катод (O_2 или H^+) достигают одного и того же значения электродного потенциала и коррозия становится термодинамически невероятной. Если металл заполяризовать немного выше потенциала анода, то скорость коррозии также будет равна ну-

лю, но большой ток может вызвать нарушение защитного асфальтобитумного покрытия, поэтому на практике силу тока поддерживают на оптимальном уровне.

Накладываемое для защиты напряжение выбирают из необходимости обеспечения защитной плотности тока определенной величины. Естественно, что в грунте или в жидкой среде с высоким электрическим сопротивлением накладываемое напряжение должно быть больше, чем в среде с малым сопротивлением.

Величину оптимальной защитной плотности тока рассчитывают в зависимости от природы защищаемого металла, типа коррозионной среды, величины переходного сопротивления между металлом и средой. Чем выше скорость коррозии, тем больше защитная плотность тока.

Превышение оптимальной величины защитной плотности тока нежелательно, так как может привести к некоторому снижению катодной защиты (эффект «перезащиты»). Эффективность катодной защиты характеризуется величиной защитного эффекта:

$$Z = \frac{k_1 - k_2}{k_1} \cdot 100,$$

где k_1 - показатель скорости коррозии металла без катодной защиты;

k_2 — то же, при катодной защите,

и величиной коэффициента защитного действия:

$$k_3 = \frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{ik},$$

где Δm_1 - уменьшение массы металла в коррозионной среде без катодной защиты;

Δm_2 - то же, при катодной защите;

ik - катодная плотность тока.

Метод протекторной защиты также основан на явлении катодной поляризации, но без участия внешнего источника электрического тока. В этом случае к защищаемой конструкции присоединяют металл (протектор) с меньшим, чем у защищаемого металла электродным потенциалом. Протектор, растворяясь в коррозионной среде, снабжает конструкцию электронами, катодно заполяризуя ее. Протектор периодически возобновляется.

В качестве протектора чаще всего используют магний, цинк и их сплавы. Алюминий применяют реже, так как он быстро покрывается очень плотной оксидной пленкой, которая пассивирует его и ограничивает токоотдачу. Протектор работает эффективно, если переходное сопротивление между ним и окружающей средой невелико. Для борьбы с этим протектор помещают в наполнитель со смесью солей, которая создает вокруг него определенную среду, облегчающую растворение продуктов коррозии и повышающую эффективность и стабильность работы протектора в грунте.

В настоящее время протекторную защиту применяют для борьбы с коррозией металлических конструкции в морской и речной воде, грунте и других нейтральных средах. Использование протекторной защиты в кислых средах ограничивается высокой скоростью саморастворения протектора.

Работа протектора оценивается выходом тока и коэффициентом полезного действия и определяется соотношением:

$$\frac{1}{C_{\text{практ}}} = \frac{I \cdot \tau}{\Delta m_n},$$

где $C_{\text{практ}}$ – практический электрохимический эквивалент металла протектора, г/А·ч, связанный с током протектора I и изменением массы протектора за время τ – Δm .

Теоретический выход тока равен величине, обратной значению электрохимического эквивалента металла-протектора. Отношение практического выхода к теоретическому представляет собой к.п.д. протектора, выраженный в процентах:

$$\eta = \left(\frac{1}{C_{\text{накт}}} \right) : \left(\frac{1}{C_{\text{теост}}} \right).$$

Принципиально электрические схемы анодной и катодной защиты внешним током различаются лишь полярностью подключения источника постоянного тока к защищаемому металлу и вспомогательному электроду.

Пример 1.

Определить защитный потенциал стали, корродирующей за счет перехода в раствор ионов Fe^{2+} при $\text{pH}=5,5$ и 298 K , учитывая возможность выравнивания pH электролита и что при $\text{pH} \geq 5,5$ образуется труднорастворимый гидрат закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, произведение растворимости которого при этой температуре составляет $L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1,65 \cdot 10^{-15}$.

Решение

Потенциал защиты стальных конструкций представляет собой обратимый потенциал $(\varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}})_{\text{обр}}$, который можно рассчитать по уравнению Нернста, для чего необходимо определить активность ионов $a_{\text{Fe}^{2+}}$ в электролите. Поскольку $a_{\text{Fe}^{2+}}$ связана с произведением растворимости $L_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ и активностью гидроксильных ионов, задаваемой значением ионного произведения воды и pH среды, то, вводя эти величины в формулу для обратимого потенциала железа, получим следующее выражение:

$$(\varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}})_{\text{обр}} = \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,303 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,303 \lg \frac{L_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{a_{\text{OH}^-}^2} = \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,303 \lg \frac{L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{K_b^2} = \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,303 (\lg \frac{L_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{K_b^2} - 2 \text{pH}),$$

в котором $K_b = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,008 \cdot 10^{-14}$ при 298 K .

Подставляя в формулу числовые значения, получим:

$$(\varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}})_{\text{обр}} = -0,44 + \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 2,303}{2 \cdot 96500} \cdot \left[\lg \frac{1,65 \cdot 10^{-15}}{(1,008 \cdot 10^{-14})^2} - 2 \text{pH} \right] = -0,050 + 0,0592$$

$\text{pH} = -0,376 \text{ В}$.

Вопросы и задания

Базовый уровень

Задача 1.

Скорость коррозии углеродистой стали в водном растворе, содержащем аммиак, составляет 10 мм/год. Применение анодной поляризации обеспечило снижение скорости коррозии при анодной защитной плотности тока $i = 0,05 \text{ А/м}^2$ до 0,06 мм/год. Оценить эффективность анодной защиты в данных условиях.

Задача 2.

Определить защитный эффект, достигаемый применением анодной защиты хранилища концентрированной серной кислоты, изготовленного из стали Ст3, если значение скорости коррозии без защиты и с защитой, соответственно составили 0,7 и $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$, а плотность защитного тока $i = 10^{-2} \text{ А/м}^2$.

Вопросы и задания

Повышенный уровень

Задача 3.

До какого значения надо сместить потенциал, чтобы предотвратить коррозию железа за счет водородной деполяризации при 298 К в нейтральной среде (рН=7), соприкасающейся с воздушной средой?

Задача 4.

Определить значения потенциалов, при которых не будет коррозии железа за счет кислородной деполяризации при 298 К в нейтральной среде (рН=7), соприкасающейся с воздушной средой.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург :

Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.

2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X

2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов, 2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.

2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».

3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ

4. www.library.stavs.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие 17. Расчет защитных покрытий металлов

Цель занятия: Освоить термодинамика электрохимической коррозии

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
--------	---------------

ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что коррозия металлов наносит большой экономический вред. Коррозия приводит к уменьшению надёжности работы оборудования, к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции. Коррозия также приводит к загрязнению продукции, и к снижению её качества.

Теоретическая часть

Защитные покрытия представляют собой слой, искусственно создаваемый на поверхности металла с целью предохранения его от коррозии. Могут быть органические, неорганические или металлические.

Металлические покрытия наносят на поверхность изделия тонким слоем металла, обладающего достаточной стойкостью в данной среде. Металлические покрытия придают также поверхностным слоям металлоизделий требуемую твердость, износостойкость.

Различают два типа металлических покрытий - анодное и катодное. Для железоуглеродистых сплавов таким анодным покрытием может служить покрытие из цинка и кадмия. В воде и во влажном воздухе цинк покрывается слоем основной углекислой соли белого цвета, защищающим его от дальнейшего разрушения. Широкое применение получили цинковые

покрытия для защиты арматуры, труб и резервуаров от действия воды и горячих жидкостей. Металлические покрытия наносят различными способами. Наиболее часто применяется горячий метод, гальванизация и металлизация. Для нанесения металлических защитных покрытий надо выбирать ме-

таллы, оксидный слой на поверхности которых делает их пассивными (Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni), или металлы, пассивные по своим химическим свойствам (Au, Ag, Cu). Кроме того, надо учитывать условия эксплуатации изделия.

К горячим (высокотемпературным) методам относят метод окунания - применим для нанесения покрытий из легкоплавких металлов на более тугоплавкие. Так покрывают стальные листы оловом, цинком и свинцом. Сущность метода сводится к тому, что в расплавленный металл, из которого хотят приготовить покрытие, через слой флюса, закрывающий поверхность жидкого металла, погружают стальной лист и вынимают его также через слой флюса или масла для того, чтобы поверхность сразу не окислилась.

Электрохимические методы нанесения металлических покрытий основаны на электролизе. Металлические защитные слои в этом случае осаждаются на поверхности изделия, которое в электролизере представляет собой катод и находится под отрицательным потенциалом. Покрытие должно иметь мелкокристаллическую структуру и быть сплошным - без пор и трещин. Разработаны определенные режимы осаждения, обеспечивающие эти качества покрытий (температура, плотность тока и состав электролита). Для получения мелкозернистой структуры в состав электролита вводят поверхностно-активные вещества и органические добавки, препятствующие росту отдельных кристаллических зерен (декстрин, ализариновое масло и т. д.).

При выборе покрытий следует учитывать относительную активность основного металла и металла покрытия (катодное - более электроположительное или анодное - более электроотрицательное покрытие).

Основным методом является гальванический метод нанесения защитных покрытий. Количественный расчет параметров режима нанесения и толщины покрытия определяется законами электролиза, согласно которым масса осажденного металла пропорциональна току и длительности электро-

лиза, электрохимическому эквиваленту металла покрытия и выходу по току, представляющему собой к.п.д. процесса:

$$\Delta m = I \cdot C \cdot \tau \cdot \eta$$

Электрохимический эквивалент представляет собой атомную массу металла, деленную на валентность его иона и число Фарадея, выраженное в А·час ($F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}/(\text{г-экв})$):

$$C = \frac{A_{Me}}{nF} = c, \text{ г/А} \cdot \text{час}.$$

Толщина покрытия может быть получена из выражения:

$$h = \frac{c \cdot I \cdot \tau \cdot \eta}{S \cdot d} = \frac{c \cdot i_k \cdot \tau \cdot \eta}{d},$$

где d – толщина покрытия металла, мм;

i_k – катодная плотность тока.

Это выражение используется для расчета какого-либо из параметров процесса осаждения при известных остальных параметрах.

Режим нанесения также определяется требованиями получения высокого качества и декоративного вида покрытия.

Пример 1.

Определить состав, т.е. массовый процент хрома всех возможных по правилу n/8 коррозионностойких сплавов Fe-Cr.

Решение

Учитывая, что атомная масса железа 55,85, а хрома – 52,01 г, находим содержание хрома y , отвечающее первой границе устойчивости $n = 1$:

$$X = 100 - y; \frac{100 - y}{55,85} \cdot \frac{y}{52,01} = \frac{8 - 1}{8} : \frac{1}{8} = 7, \text{ откуда } y = 11,7 \text{ масс.} \% \text{ Cr.}$$

Аналогично находим процент хрома для остальных значений:

n	1	2	3	4	5	6	7
Cr, масс%	11,7	23,7	35,9	48,2	60,8	73,6	86,7

Пример 2.

Определить выход по току при цинковании стальной пластины 10x25x0,1 см; $i = 1 \text{ А/дм}^2$, если за 30 минут выделилось 2,87 г цинка.

Решение

Рассчитываем выход по току по формуле, решенной относительно η при

$$S_k = 2 (25 \cdot 10 + 25 \cdot 0,1 + 10 \cdot 0,1) = 507 \text{ см}^2.$$

$$\eta = \frac{\Delta m \cdot 26 \cdot 8 \cdot n}{I \cdot \tau \cdot A} = \frac{2,87 \cdot 26 \cdot 8 \cdot 2}{0,01 \cdot 507 \cdot 65,38 \cdot 0,5} = 0,928 \text{ или } 92,8\%.$$

Вопросы и задания

Базовый уровень

Задача 1.

Определить границы устойчивости сплавов системы Fe-Ni, выражая концентрацию никеля в массовых процентах, для $n = 1, 2, 3, 4$.

Атомные массы компонентов: $A_{\text{Fe}} = 55,85$; $A_{\text{Ni}} = 58,70$ г.

Задача 2.

Рассчитать состав коррозионностойкого сплава Fe-Cr-C для случая образования тригонального карбида $(\text{CrFe}_6)\text{C}_3$. В сплаве содержится 0,45 масс% С. Расчет провести для первых двух границ устойчивости. Воспользоваться данными и результатами примера 1.

Задача 3.

Определить количество титана в стали 1Х18Н9Т, содержащей 0,12 масс% С, необходимое для полного предотвращения склонности стали к МКК. Принять, что весь титан связан углеродом в карбид.

Вопросы и задания

Повышенный уровень

Задача 1.

Определить по правилу n/8 состав коррозионностойкого в растворах серной и соляной кислот сплава Fe-Ni-Mo, в который железо введено по экономическим и технологическим причинам. Использованный при выплавке сплава ферромолибден содержал 50% Mo. Атомные массы железа, никеля и молибдена соответственно равны: 55,85; 58,70; 95,95.

Задача 2.

Определить толщину слоя кадмия на стальной пластине размером 5x25x0,1 см, полученного электролизом при плотности катодного тока $i_k = 0,01 \text{ А/см}^2$ в течение 1 часа. Выход кадмия по току $\eta = 0,9$ (удельная масса кадмия $d = 8,65 \text{ г/см}^3$; $A_{Cd} = 112,4$).

Задача 3.

Рассчитать время электролиза для покрытия цинком стальной пластины с общей поверхностью 14 дм^2 . Толщина цинкового покрытия $h = 40 \text{ мкм}$, катодная плотность тока $i_k = 0,01 \text{ А/см}^2$, выход цинка по току $\eta = 0,98$.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Практическое занятие 18. Ингибиторная защита

Цель занятия: Освоить термодинамика электрохимической коррозии

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

- основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Уметь:

- выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;
- применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий.

Владеть:

- умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы

эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин;

- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-15	умением выбирать основные и вспомогательные материалы, способы реализации технологических процессов, применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении технологических машин
ПК-16	умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий

Актуальность темы. После изучения темы студент должен осознать, что коррозия металлов наносит большой экономический вред. Коррозия приводит к уменьшению надёжности работы оборудования, к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции. Коррозия также приводит к загрязнению продукции, и к снижению её качества.

Теоретическая часть

Защита металлов от коррозии в основном осуществляется путем создания изолирующих плёнок или ингибирующих покрытий, а также электрохимическими методами (включая гальванические покрытия).



Рис. 14.1 – Анодное а) и катодное б) покрытия

Металлические покрытия делятся на катодные и анодные в зависимости от соотношения электродных потенциалов φ защищаемого изделия (Me_1) и покрытия (Me_2).

При нарушении целостности покрытия оба металла соприкасаются с агрессивной средой, возникает гальванический элемент. Если $\varphi_1 > \varphi_2$, то Me_2 будет анодом (анодное покрытие), а Me_1 – катодом. Анодное покрытие очень эффективно, так как разрушаясь само, оно предохраняет защищаемый металл от разрушения.

Если $\varphi_1 < \varphi_2$, то при нарушении целостности покрытия, защищаемый металл будет анодом, а металл покрытия катодом. Катодные покрытия защищают металл до тех пор, пока пленка будет сплошной.

Электрохимическая защита подразделяется на катодную, протекторную и анодную. В коррозионную среду вводят также ингибиторы.

Ингибиторами – называются добавленные в раствор вещества, которые накапливаются на границе металл – электролит и снижают скорость коррозии.

Эффективность действия ингибиторов оценивается величинами коэффициента торможения K и степени защиты Z :

$$K = \frac{j_0}{j}; \quad Z = \frac{j_0 - j}{j_0} \cdot 100\%, \quad 14.4)$$

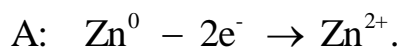
где j_0 – скорость коррозии в растворе без ингибитора, j – с ингибитором.

Величина K показывает, во сколько раз снижается скорость коррозии металла при введении ингибитора; Z характеризует относительное понижение скорости коррозии.

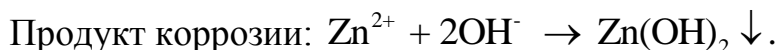
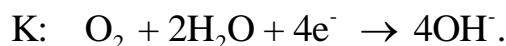
Пример 3. Можно ли использовать цинковое покрытие для защиты стального изделия от коррозии во влажном воздухе? Составьте электронные

уравнения катодного и анодного процессов коррозии, наблюдаемой при нарушении этого покрытия. Каков состав продуктов коррозии? Какой должна быть толщина покрытия, чтобы оно прослужило 5 лет, если величина его глубинного показателя P равна 0,16 мм/год? Покрытие считается недействующим, если его остаточная толщина составляет 18 % от первоначального значения.

Решение. Сопоставляя электродные потенциалы $\varphi_{Zn}^0 = -0,76 В$ и $\varphi_{Fe}^0 = -0,44 В$, мы видим, что $\varphi_{Zn}^0 < \varphi_{Fe}^0$. Следовательно, цинк по отношению к железу будет являться анодом. Цинковое покрытие – анодное. На аноде идет процесс окисления:



На катоде (Fe) процесс восстановления частиц среды (во влажном воздухе – это кислород и вода):



При нарушении покрытия сталь не растворяется, следовательно, цинковое покрытие использовать можно.

Толщину покрытия Δh можно найти из уравнения (14.3):

$$P = \frac{\Delta h}{\tau}, \quad \text{откуда } \Delta h = P \cdot \tau = 0,16 \cdot 5 = 0,8 \text{ (мм)}.$$

Но коррозии подвержено 82 % первоначальной толщины. Тогда вся толщина покрытия должна быть равной $\frac{0,8 \cdot 100}{82} = 0,97 \text{ (мм)}$.

Вопросы и задания

Базовый уровень

1. Можно ли использовать данное покрытие для эффективной защиты стального изделия от коррозии во влажном воздухе?

2. Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов коррозии, возникающей при нарушении целостности покрытия. Каков состав продуктов коррозии?

3. Какой должна быть толщина покрытия, чтобы оно прослужило τ лет, если величина его глубинного показателя коррозии $П$, мм/год. Покрытие считается действующим до тех пор, пока его остаточная толщина не составит 15% от первоначального значения.

№ задачи	Металл покрытия	τ , лет	$П$, мм/год	Ответы, мм
81	Mg	4	0,7	3,30
82	Zn	5	0,30	1,76
83	Al	5	0,60	3,53
84	Ti	12	0,30	4,23
85	Cr	10	0,34	4,00
86	V	8	0,35	3,29
87	Cu	6	0,40	2,82
88	Ag	10	0,20	2,35
89	Cd	5	0,44	2,35
90	Mn	5	0,33	1,94
91	Ni	7	0,39	3,21
92	Co	9	0,47	4,98
93	Mo	10	0,40	4,71
94	Zr	12	0,25	3,53
95	Au	15	0,19	3,35
96	W	10	0,27	3,17
97	Hf	7	0,23	1,89
98	Sn	5	0,59	3,47
99	Pb	5	0,56	3,29
100	Nb	10	0,27	3,18

Вопросы и задания

Повышенный уровень

1. Можно ли использовать предлагаемый материал в качестве протектора для защиты стального изделия от коррозии в природной воде, насыщенной кислородом? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов коррозии. Каков состав продуктов коррозии?

Определите возможный срок службы протектора сечением $a \cdot b$, если скорость его коррозии j , $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$, а масса m , г.

№ задачи	Материал протектора	a , см	b , см	j , $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$	m , г	Ответы год
101	Zn	200	50	5	20	4
102	Al	100	50	2,5	15	12
103	Mg	100	100	10	30	3
104	Cr	150	100	4	30	5
105	Ti	100	50	3	18	12
106	V	200	50	5	25	5
107	Zn	100	100	4	20	5
108	Mn	200	50	4,5	27	6
109	Al	100	100	4,2	21	5
110	Mg	100	75	3	13,5	6
111	Mn	100	100	2,0	20	10
112	Al	50	200	3,5	28	8
113	Mg	200	50	3,7	22,2	6
114	Cr	100	100	2,9	20,3	7
115	Al	100	200	2,4	24	5
116	Zn	150	100	5	37,5	5
117	Al	200	50	2,5	20	8
118	Mg	50	100	10	30	6
119	Cr	100	100	4	30	7,5
120	Ti	100	100	3	18	6

2. Металлическое изделие, содержащее примесные включения А, сильно корродирует в растворе HCl. Скорость коррозии составляет j_0 , $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$. Для замедления процесса в растворах кислот используют ингибиторы. Скорость коррозии изделия в присутствии ингибитора – j . Определите коэффициент торможения коррозии K и степень защиты Z . Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов коррозии изделия в кислоте. Каков состав продуктов коррозии?

№ задачи	Металл изделия	Примесь А	j_0	j	Ответы
121	Fe	Sb	1,25	0,36	3,5; 71,2%
122	Fe	Ni	1,05	0,13	8,0; 87,6%
123	Cd	Sn	0,45	0,14	3,2; 68,9%
124	Zn	Cu	2,50	0,96	2,6; 61,6%

125	Cu	Ag	1,15	0,23	5,0; 80,0%
126	Zn	Sn	4,10	1,11	3,7; 72,9%
127	Fe	Cu	1,25	0,16	7,8; 88,0%
128	Fe	Pb	1,20	0,40	3,0; 66,7%
129	Pb	Sb	0,60	0,15	4,0; 75,0%
130	Fe	W	1,10	0,14	7,9; 87,3%
131	Fe	Cd	1,20	0,18	6,7; 85,0%
132	Fe	Co	1,30	0,21	6,2; 83,8%
133	Cr	Co	1,00	0,17	5,9; 83,0%
134	Fe	Mo	1,09	0,125	8,7; 88,5%
135	Fe	Bi	1,45	0,195	7,4; 86,6%
136	Mn	Zn	1,50	0,20	7,5; 86,7%
137	Mn	Fe	1,70	0,29	5,9; 82,9%
138	Fe	Au	1,90	0,31	6,1; 83,7%
139	Cd	Pb	2,30	1,13	2,0; 50,9%
140	Zn	Cd	1,80	0,28	6,4; 84,4%

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Лазуткина, О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О.Р. Лазуткина ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - 141 с. : ил., табл., схем. - <http://biblioclub.ru/>. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7996-1157-6.
2. Коррозия и защита металлов [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцева. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 92 с. — 978-5-7996-1415-7. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/65937.html>

Перечень дополнительной литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие / И. В. Семенова, Г. М.Флорианович, А. В.Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - Библиогр.: с. 18,65,175,257,308. - Предм. указ.: с. 314. - ISBN 5-9221-0246-X
2. Васильев, В.Ю. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов Электронный ресурс : учебное пособие / Ю.А. Пустов / В.Ю. Васильев. - Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов,2019-09-01. - Москва : Издательский Дом МИ-СиС, 2005. - 130 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

