

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Калмыцкий государственный университет»

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

«ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ»

*Методические указания для студентов направления
020100.62 «Химия» профили «Нефтехимия» и «Химия
окружающей среды, химическая экспертиза
и экологическая безопасность»*

Элиста 2013

Составитель: С. И. Мургаева,

Лабораторный практикум «Защита металлов от коррозии»: методические указания для студентов направления 020100.62 «Химия» профили «Нефтехимия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность»/Калм. ун-т. Сост. С. И. Мургаева, Элиста. 2013. – 39 С.

Методические указания содержат описания лабораторных работ и контрольные вопросы по основным разделам курса «Защита металлов от коррозии». Каждая лабораторная работа начинается с краткого теоретического введения.

В приложении приведен справочный материал, методы обработки результатов эксперимента.

Лабораторный практикум предназначен для студентов для студентов направления 020100.62 «Химия» профили «Нефтехимия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность»

Рецензент: к.х.н., доцент Санджиева Д.А.

Подписано в печать 13.11.13. Формат 60х84/16
Печать офсетная. Бумага тип. №1. Усл. п. л. 2,32
Тираж 100 экз. Заказ 2290

Издательство Калмыцкого университета
358000 Элиста, ул. Пушкина, 11

Работа 1. Изучение жаростойкость металлов и сплавов

Цель проведения лабораторной работы - провести оценку жаростойкости металлов и сплавов на воздухе при заданной температуре с использованием показателей коррозии.

Основные теоретические положения

Химическая коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металлов, в основе которого лежат законы обычных гетерогенных химических реакций. К химической коррозии относятся процессы, протекающие при непосредственном химическом взаимодействии между металлом и агрессивной средой и не сопровождающиеся возникновением электрического тока между отдельными участками поверхности металла. Это разрушения металлов под действием агрессивных газов при высоких температурах, исключающих конденсацию влаги на поверхности металла, а также их растворения в условиях контакта с органическими средами, не проводящими тока.

Наибольшее значение в практических условиях имеет химическая коррозия при высоких температурах, то есть *газовая коррозия* металлов. Она протекает при многочисленных высокотемпературных технологических процессах получения и обработки металлов (выплавке и разливке металла, нагреве перед прокаткой, ковке, штамповке, термообработке и т.д.), работе оборудования в условиях влияния высоких температур (арматура нагревательных печей, детали двигателей внутреннего сгорания и т.д.).

Поведение металлов и сплавов в этих условиях оценивается двумя характеристиками: жаростойкостью и жаропрочностью.

Жаростойкость – это способность металла оказывать сопротивление коррозионному влиянию газов при высоких температурах.

Жаропрочность – способность металла сохранять при высоких температурах необходимые механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести.

Наиболее часто газовая коррозия происходит под действием кислорода. При этом скорость процесса зависит от многих факторов, и в первую очередь от характера образующейся пленки оксида: сплошности, однородности и проницаемости.

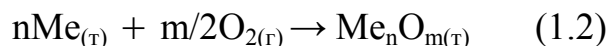
Чтобы оксидная пленка имела защитные свойства, она должна быть сплошной, хорошо сцепляющейся с основным металлом. Если пленка пориста, рыхла и характеризуется плохим сцеплением с металлом, то она не будет иметь защитных свойств.

Возможность образования сплошной пленки определяется условием:

$$1 < \frac{V_{ox}}{V_{Me}} < 2,5, \quad (1.1)$$

где V_{ox} – молекулярный объем оксида или другого соединения; V_{Me} – атомный объем металла, из которого образуется оксид или другое соединение.

Для реакции окисления металла кислородом



объем полученного оксида: $V_{\text{ок}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m}}{\rho_{\text{Me}_n\text{O}_m}}$ (1.3),

где $M_{\text{Me}_n\text{O}_m}$ - молярная масса оксида, $\rho_{\text{Me}_n\text{O}_m}$ - плотность оксида

объем израсходованного металла: $V_{\text{Me}} = \frac{nM_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}}}$ (1.4),

где M_{Me} - молярная масса металла, ρ_{Me} - плотность металла, n - количество электронов, отдаваемых металлом.

Коэффициент сплошности пленки (K) рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m} \rho_{\text{Me}}}{nM_{\text{Me}} \rho_{\text{Me}_n\text{O}_m}} \quad (1.5)$$

Металлы, имеющие соотношение $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} < 1$, образуют рыхлые пленки со слабыми защитными свойствами. Для таких металлов коррозия протекает фактически с постоянной скоростью. Так, например, корродируют в атмосфере кислорода щелочные и щелочноземельные металлы.

Сплошные и устойчивые оксидные пленки образуются при соотношении $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} > 1$. Такие пленки образуются на поверхности кадмия, алюминия, цинка, никеля, кобальта, марганца, хрома, титана, железа и др. Скорость коррозии данных металлов со временем будет уменьшаться.

Однако в ряде случаев могут быть отклонения от этой закономерности. Например, титан при низких температурах пассивируется очень стабильно. При температурах 350 - 650° С он пассивируется оксидными пленками частично, а при более высоких температурах пленка оксидов вообще перестает быть защитной.

Разрушение пленки возможно по ряду причин. Например, при соотношении $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} > 2,5$ возникающие внутренние напряжения разрушают пленку.

Могут быть и другие причины - недостаточная пластичность пленки, изменение кристаллической структуры оксидных слоев, летучесть оксидов. Так, некоторые d-металлы (Mo, W, Nb, Ta, Re) практически не пассивируются при высоких температурах, хотя имеют $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} > 1$. Это связано с летучестью их высших оксидов, которые испаряясь, обнажают поверхность металла для дальнейшего окисления.

Сильными агрессивными свойствами при повышенных температурах обладают помимо кислорода, и другие газы - хлор, фтор, сероводород, оксид серы (IV).

Жаростойкость металлов и сплавов можно в значительной мере повысить легированием – введением в их состав компонентов, которые улучшают защитные свойства образующихся пленок. В результате этого на поверхности сплава образуется слой оксидов легирующего компонента или высокозащит-

ных двойных оксидов легирующего компонента с основным металлом типа шпинели (FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 и др.).

Практическая часть

Приборы и реактивы: аналитические весы, муфельная электрическая печь с автоматическим регулятором температуры, тигли из огнеупорного материала, промаркированные образцы металлов и сплавов, штангенциркуль, наждачная и фильтровальная бумага, этиловый спирт или ацетон.

Порядок проведения работы

1. Включить электрическую печь. Терморегулятор установить в положение, которое соответствует температуре проведения исследований ($600-900^\circ\text{C}$). Температуру указывает преподаватель.

2. Штангенциркулем измерить геометрические размеры образцов и рассчитать величину их поверхности (S , м^2). Испытуемые образцы зачистить наждачной бумагой, промыть водой, обезжирить этиловым спиртом или ацетоном, осушить фильтровальной бумагой. Взвесить на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г (m_1) и поместить в открытые тигли из огнеупорного материала.

3. По достижении в печи заданной температуры, с помощью щипцов установить тигли с образцами в самую горячую зону муфеля и выдержать при этой температуре на протяжении 30-60 мин. (по заданию преподавателя). Вынуть тигли из печи и установить на огнеупорную подставку для охлаждения. Во избежание потери части окалины при охлаждении тигли накрыть огнеупорной пластиной.

4. После охлаждения взвесить каждый тигель с образцом, а потом каждый пустой тигель на аналитических весах с той же точностью.

Массу образца после эксперимента (m_2) рассчитать по формуле:

$$m_2 = m - m_T \quad (1.9)$$

где m – масса тигля с образцом и окалиной, г; m_T – масса тигля, г.

Результаты экспериментов для каждого исследуемого металла и сплава занести в таблицу 1.1.

Таблица 1.1 - Результаты экспериментальных измерений

Материал образца	Площадь образца S , м^2	Начальная масса образца m_1 , г	Конечная масса образца m_2 , г	Увеличение массы Δm , г

Продолжительность окисления τ = ____ часов

Температура t = ____ $^\circ\text{C}$

Обработка экспериментальных данных

1. Для каждого из исследуемых материалов рассчитать положительный массовый показатель коррозии K_m^+ по формуле:

$$K_m^+ = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}, \quad (1.10)$$

где $\Delta m = m_2 - m_1$ – увеличение массы образца металла, г;

τ – продолжительность испытания, часов;

S – поверхность образца, м^2 .

2. Выполнить пересчет положительного показателя изменения массы в отрицательный по формуле:

$$K_m^- = K_m^+ \cdot \frac{\Pi_{\text{ок}} \cdot A_{\text{ме}}}{\Pi_{\text{ме}} \cdot A_{\text{ок}}}, \quad (1.12)$$

где $A_{\text{ме}}$ – атомная масса металла; $A_{\text{ок}}$ – атомная масса окислителя (кислорода); $\Pi_{\text{ме}}$ – валентность металла; $\Pi_{\text{ок}}$ – валентность окислителя.

Обычно образуются оксиды Cu_2O , TiO_2 , на стали $\text{X18H10} - \text{FeCr}_2\text{O}_7$, а на стали Ст 3 - 80% FeO и 20% Fe_3O_4 .

3. Рассчитать глубинный показатель коррозии по формуле:

$$\Pi = 8,76 \cdot \frac{K_m^-}{\rho_{\text{ме}}}, \quad (1.13)$$

где $\rho_{\text{ме}}$ – плотность металла (таблица 2.2), г/см^3 .

Таблица 1.2 – Плотность некоторых металлов

Металл	Плотность, г/см^3	Металл	Плотность, г/см^3
Al	2,70	Mo	10,23
Cr	7,16	Ni	8,90
Cu	8,93	Ti	4,54
Fe	7,86	W	19,30

4. На основании полученных значений показателей коррозии сделать выводы о сравнительной жаростойкости исследованных материалов.

Контрольные вопросы

1. Что называется химической коррозией? Какова ее основная причина?
2. Что называется газовой коррозией?
3. Является ли газовая коррозия локальной?
4. Как рассчитывают скорость газовой коррозии?
5. Дайте определения жаростойкости и жаропрочности металлов и сплавов.
6. Какие факторы влияют на жаростойкость стали?
7. Приведите условие сплошности пленок?
8. Как можно повысить жаростойкость металлов и сплавов?

Работа 2. Влияние величины поверхности анода и катода на силу тока гальванического элемента, работающего с кислородной деполяризацией

Цель работы - определить влияние величины поверхности анода и катода на силу тока гальванического элемента Zn-Cu, работающего с кислородной деполяризацией.

Основные теоретические положения

Электрохимическая коррозия - возникает при контакте металла с раствором электролита. При этом процесс растворения металла сопровождается возникновением внутри системы электрического тока вследствие протекания процесса коррозии, а не за счет его подвода от внешнего источника. Электрохимическая коррозия встречается чаще всего и наиболее опасна для металлов.

Электрохимическое растворение металла - сложный процесс, который состоит из трех основных одновременно протекающих процессов:

1) анодный процесс - образование гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции:



2) переход электронов в металле от анодных участков к катодным и соответствующие перемещения катионов и анионов в растворе;

3) катодный процесс - ассимиляция электронов ионами или молекулами раствора (деполяризаторами Д), способными к восстановлению на катодных участках по реакции:



Таким образом, электрохимическая коррозия на неоднородной (гетерогенной) поверхности металла аналогична работе короткозамкнутого гальванического элемента. При замыкании в электролите двух обратимых электродов с разными потенциалами происходит переход электронов от более отрицательного электрода (анода) к менее отрицательному (более положительному) электроду (катоде).

Ионы и молекулы раствора, которые обеспечивают протекание катодного процесса, называют деполяризаторами. Процессы коррозии металлов, при протекании которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют коррозией с кислородной деполяризацией.

Самопроизвольное протекание процесса коррозии металла с кислородной деполяризацией возможно, если $(\varphi_{Me})_{об.} < (\varphi_{O_2})_{об.}$:

$$(\varphi_{O_2})_{об.} = \varphi_{O_2}^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot 2,303 \lg \frac{P(O_2)}{a_{OH^-}} \quad (2.3)$$

где $(\varphi_{O_2})_{об.}$ - обратимый потенциал кислородного электрода в данных условиях, В; $\varphi_{O_2}^0$ - стандартный потенциал кислородного электрода, В; $(\varphi_{Me})_{об.}$ - об-