



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ка ф е д р а «Общетеоретические дисциплины»

А.В. МАЛЬЦЕВА

«ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
МАТЕРИАЛОВ»

Лабораторный практикум

Самара
Самарский государственный технический университет
2015

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 546

Мальцева А.В.

Г 12 **Химическое сопротивление материалов:** Лабораторный практикум /
А.В. Мальцева - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. - 54 с.

Изложен материал, необходимый для подготовки и проведения лабораторных работ по дисциплине: Химическое сопротивление материалов. Для студентов, обучающихся по направлению 15.03.02. «Технологические машины и оборудование» профиль: «Оборудование нефтегазопереработки».

Лабораторный практикум предназначен как для преподавателей, так и для студентов технических и естественнонаучных специальностей, и представляет собой методические указания по проведению лабораторных работ по дисциплине «Химическое сопротивление материалов».

УДК 546

Рецензенты: Ведущий инженер-химик ООО «СКТБ» «Пластик»
А. Н. Туманин;
канд. пед. наук, доцент *Н.И. Филончик*

© А.В. Мальцева 2015
© Самарский государственный
технический университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие химической промышленности, разработка новых технологических процессов, протекающих в агрессивных средах, предъявляют к конструкционным материалам высокие требования. Наиболее важными конструкционными материалами являются металлы и их сплавы. В процессе эксплуатации изделий, вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой происходит коррозия, что приводит к разрушению металлических конструкций, аппаратов, трубопроводов и др.

Химическим сопротивлением материалов или коррозией называется самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Разрушение металлов и сплавов от коррозии отличается от других видов самопроизвольного разрушения, например, от эрозии или изнашивания, которые вызываются механическим взаимодействием с контртелом или средой.

У большинства металлов и сплавов в условиях их эксплуатации более устойчивым является окисленное (ионное) состояние, в которое они переходят в результате коррозии. Термин «*коррозия*» происходит от латинского слова «*corrodere*», что означает «*разъедать*».

Коррозия металлов имеет место в большей или меньшей степени всюду, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические изделия, конструкции или сооружения, и приводит к большим экономическим потерям. Так масштабы коррозии и убытки, причиняемые ею, станут очевидными, если учесть, что около 10% всего производимого металла безвозвратно теряется вследствие разрушающего действия коррозии.

Примерно десятая часть потерь металла от коррозии приходится на нефтяную и газовую промышленность. Это связано не только с высокой агрессивностью технологических сред и с жесткими условиями эксплуатации оборудования, но также с большой металлоемкостью оборудования. Так, в нефтеперерабатывающей промышленности металлоемкость оборудования составляет 32 кг. на каждую тонну перерабатываемой нефти и в результате коррозии расходуется не менее 1 кг. металла.

Современное нефте- и газоперерабатывающее предприятие представляет собой комплекс мощных установок первичной переработки нефти и газа, каталитического крекинга, гидроочистки, риформинга, депарафинизации масел, производства битума и др. Производительность современных установок первичной переработки нефти достигла 8-9 млн. т/год и газа 5 млрд. м³/год.

Существенно возросли мощности установок, осуществляющих вторичные процессы: вторичную перегонку бензинов, каталитический крекинг, пиролиз и др.

Осуществление столь разнообразных процессов при переработке нефти и газа требует применения аппаратуры, работающей в широком интервале изменения рабочих параметров. Так, например, температуры могут составлять от -60°C (кристаллизация в производстве масел) до $800-900^{\circ}\text{C}$ (пиролиз), а давления – от глубокого вакуума (переработка тяжелых нефтяных остатков) до 150МПа (производство полиэтилена). Это приводит к росту потерь от коррозии и наносит серьезный ущерб как национальной экономике нашей страны, так и экономике промышленно развитых стран.

Особое место в этом плане занимает оборудование первичной переработки нефти, являющееся одним из самых металлоемких на каждом нефтеперерабатывающем заводе.

В зарубежных промышленно развитых странах продолжительность межремонтных пробегов установок первичной переработки нефти составляет от 3 до 5 лет, а на предприятиях нашей страны от 1 до 2 лет. В результате коррозионных повреждений имеет место значительное количество внеплановых ремонтов установок первичной переработки нефти и, как следствие, большие дополнительные материальные потери.

Важной частью основных производственных фондов является резервуарный парк. Большинство резервуаров изготовлено из незащищенной углеродистой стали, срок их службы составляет 15-20 лет. Отдельные коррозионные повреждения, особенно кровель резервуаров, проявляются уже через 1,5 года. При этом ежегодно из-за коррозии расходуется на ремонт резервуаров в среднем 2,6 кг металла на 1 м^3 емкости.

Коррозионные повреждения вызывают потери нефтепродуктов и загрязнение окружающей среды. Значительный ущерб причиняет засорение продуктами коррозии топлив и смазочных материалов. В топливе и маслах ржавчина составляет до 90% от механических примесей, которые являются абразивом, вызывающим усиленный износ двигателей внутреннего сгорания и других видов техники.

В последние годы особенно остро стоит вопрос о более глубокой переработке нефти на отечественных предприятиях. Увеличение глубины переработки нефти приведет к повышению параметров различных технологических процессов (температуры, давления), а следовательно к увеличению коррозионной активности технологических сред. Кроме того, в последние годы резко возросли объемы переработки нефти и газа с повышенным содержанием сероводорода, углекислого газа и минеральных солей. Поэтому должно усиливаться внимание к разработке мероприятий по

повышению работоспособности оборудования в условиях воздействия коррозионно агрессивных технологических сред.

Для современного инженера просто необходимо разбираться в основах учения о коррозии и защите металлов, и связано это со следующими обстоятельствами:

1) Устойчивость к коррозии формируется при производстве и обработке металлов и сплавов (состав, характеристика и количество примесей, структура, состояние поверхности).

2) Все процессы обработки металлов при высоких температурах (прокатка, ковка, штамповка, термообработка) сопровождаются окислением поверхности.

3) Оборудование нефтеперерабатывающих заводов подвергается усиленному коррозионному разрушению (металлургическая арматура нагревательных печей, системы охлаждения домен и мартенов, шейки валков, блюмингов и т.д.).

Чем же занимается наука о коррозии, каковы ее задачи и научные основы курса? Наука о коррозии изучает взаимодействие материалов с коррозионной средой, устанавливает механизм этого взаимодействия и его общие закономерности. Практическая цель учения – защита материалов от коррозии и разрушения при их обработке и эксплуатации конструкций из них в различных агрессивных средах.

Данное учебное пособие посвящено изучению науки о коррозии, и предназначено для студентов обучающихся по направлению 15.03.02. – «Технологические машины и оборудование» профиль: «Оборудование нефтегазопереработки».

Целью разработки данных методических указаний является оказание помощи студентам, изучающим дисциплину «Химическое сопротивление материалов», в их деятельности по проведению и выполнению лабораторных работ. Методические указания содержат 7 лабораторных работ по разделам дисциплины.

Каждая лабораторная работа объединяет ряд тем, в начале каждой работы приведены основные положения теории, которые могут быть использованы при выполнении лабораторной работы.

В методических указаниях определены требования к знаниям и умениям, которыми должны обладать студенты при выполнении лабораторных работ. Также указаны правила выполнения лабораторных работ и оформления отчетов о проделанной работе.

Ведение лабораторного журнала

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

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

Вести журнал следует аккуратно и сразу начисто, т.е. так, как ведут записи всех научно-исследовательских работ и испытаний.

Схема установки должна быть наглядна и понятна без устных пояснений.

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

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

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

На основании полученных и соответствующим образом обработанных результатов следует сделать краткие выводы о проделанной работе. По окончании журнал с экспериментальными данными представить на визу преподавателю.

Техника безопасности при выполнении лабораторных работ

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

В лаборатории следует соблюдать следующие правила:

- 1) не работать без халата, не класть личные вещи на лабораторный стол, а убирать их в специально отведенные места;
- 2) не курить и не принимать пищу во время работы, не пробовать на вкус сухие реактивы и их растворы;
- 3) легко воспламеняющиеся жидкости, органические растворители (ацетон)

следует беречь от открытого огня; при обезжиривании образцов пользоваться небольшими дозами этих веществ и немедленно закрывать склянку пробкой;

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

5) раствор, разлитый на стол или пол, немедленно удалять сначала сухой тряпкой, а затем тряпкой, обильно смоченной водой;

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

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

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

9) о всех несчастных случаях следует немедленно сообщать дежурному преподавателю;

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

Лабораторная работа №1

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1.1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ

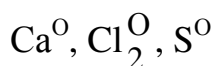
Изучить важнейшие окислители и восстановители. Типы окислительно-восстановительных реакций. Научиться составлять окислительно-восстановительные реакции.

1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Окислительно-восстановительная реакция – это реакция, протекание которой сопровождается изменением степени окисления атомов вследствие перераспределения электронов между ними.

Степень окисления – число характеризующие заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что все связи между атомами ионные. Расчет степеней окисления базируется на следующих положениях:

- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю



- суммарная степень окисления всех атомов в молекуле равна нулю;

Постоянную степень окисления имеют:

- атомы щелочных металлов в соединениях +1;

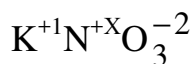
- атомы щелочноземельных металлов в соединениях +2;

– водород в бинарных соединениях с металлами (гидридах) –1, во всех остальных соединениях +1;

- кислород –2 (кроме пероксидов-соединений, содержащих группу

- –O–O–, где степень окисления –1);

- галогены в бинарных соединениях с металлами и водородом –1.



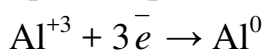
$$+1+X+3(-2)=0$$

$$X=+5$$

Окисление – процесс отдачи электронов реагирующей частицей (понимают – молекулу, атом, ион), при которой степень окисления элемента повышается.

$\text{Ca}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Ca}^{+2}$, при этом элемент выступает в роли восстановителя, следовательно, **Восстановитель** – вещество, атомы которого отдают электроны.

Восстановление – процесс принятия электронов реагирующей частицей, при которой степень окисления элемента понижается.



$\text{Cr}^{+6} + 3e^{-} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$, при этом элемент выступает в роли окислителя, следовательно, **Окислитель** – вещество, атомы которого принимают электроны.

Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Таблица 1.1

ОСНОВНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Восстановители	Простые вещества металлы Zn, Al, Fe и т.д. неметаллы H ₂ , Cl ₂
	Оксиды неметаллов SO₂, NO,
	Оксикислоты с промежуточной степенью окисления и их соли H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , H ₃ PO ₃ , HClO
	Бескислородные кислоты и их соли HJ, HBr, HCl, H ₂ S
	Соли металлов не высших степеней окисления Sn (II), Fe (II), Cr (III), Mn (II)
	Пероксид водорода H ₂ O ₂ , аммиак NH ₃
Окислители	Простые вещества – неметаллы Cl ₂ , O ₂ , I ₂ , N ₂
	Оксиды металлов в высших степенях окисления PbO ₂ , Pb ₃ O ₄ , MnO ₂
	Оксикислоты и их соли HNO ₂ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₃ , K ₃ PO ₄ , HClO ₃ , KMnO ₄
	Соли металлов в высших степенях окисления CuSO ₄ , AgNO ₃
	Пероксид водорода H ₂ O ₂

Окислительно-восстановительную двойственность проявляют соединения имеющие в своем составе элементы с промежуточной степенью окисления.

Для уравнивания частей ОВР существует **метод электронного баланса**.



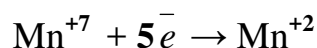
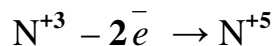
Алгоритм действия:

Во-первых, в уравнении, определяют элементы, меняющие степень окисления в левой и правой частях.

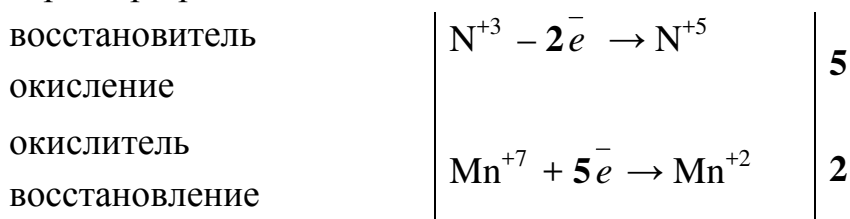


Во-вторых, составляются электронные схемы и определяются коэффициенты перед окислителем и восстановителем.

1) составляются электронные уравнения



2) т.к. числа электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем всегда равны, то находят дополнительные множители и указывают характер процессов

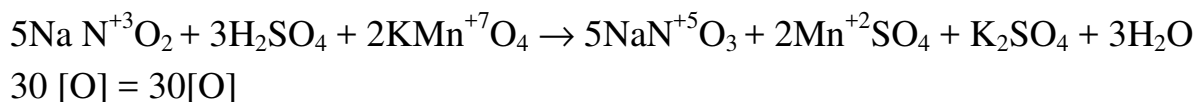


3) полученные множители (коэффициенты перед окислителем и восстановителем) переносят в общее уравнение



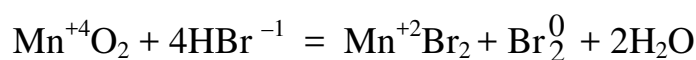
В-третьих, остальные коэффициенты подбираются в последовательности:

- уравнивается число атомов металлов (кроме окислителя и восстановителя);
- уравнивается число атомов неметаллов (кроме окислителя и восстановителя);
- уравнивается число атомов водорода;
- проверка по кислороду – число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.



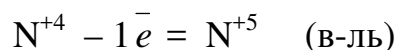
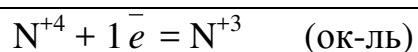
Типы ОВР

Межмолекулярная ОВР – реакция, в которой в качестве окислителя и восстановителя выступают частицы разных веществ.

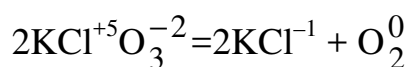


ОК-ЛЬ В-ЛЬ

Реакция диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) – ОВР, в которой в качестве окисления и восстановления выступают атомы одного и того же элемента, входящие в состав разных молекул одного и того же вещества.



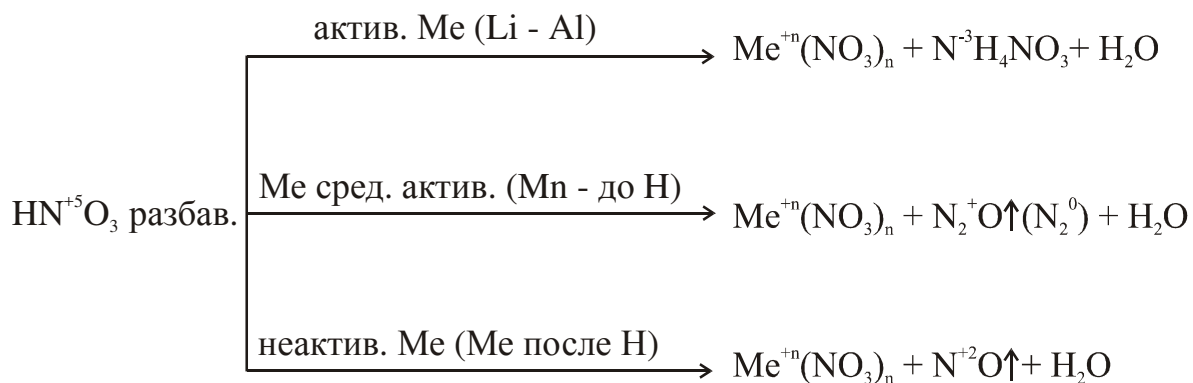
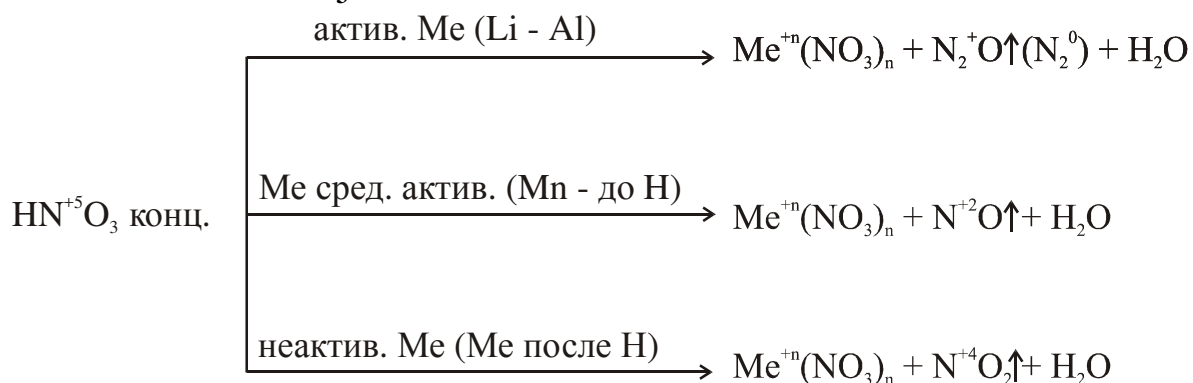
Внутримолекулярная ОВР – реакция, в которой в качестве окислителя и восстановителя выступают атомы разных элементов одной и той же молекулы вещества.



ок-ль в-ль

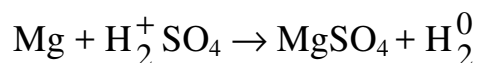
ОВР с участием

Азотная кислота HNO_3 .

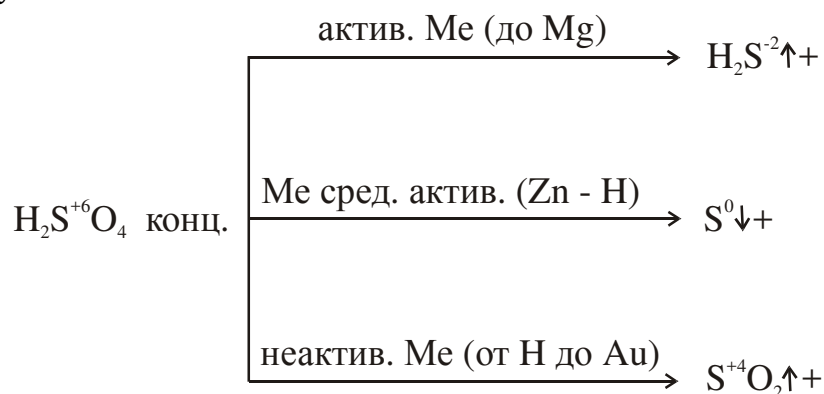


Серная кислота H_2SO_4 .

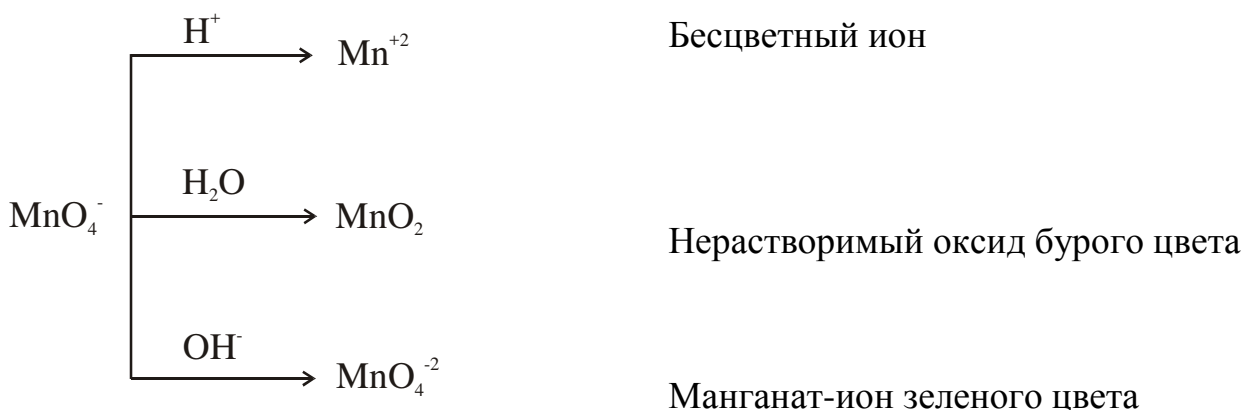
1. Разбавленная серная кислота. Окислителем является ион водорода. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленной серной кислоты.



2. Концентрированная серная кислота. Окислителем является ион серы +6. продукт восстановления зависит от активности металла.



Перманганат калия KMnO_4 . В зависимости от среды перманганат-ион восстанавливается:



1.3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

ОПЫТ 1. Окислительно-восстановительные свойства простых веществ.

В пробирку поместите гранулу алюминия или алюминиевую проволоку и добавьте 5-7 капель бромной воды ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Встряхните пробирку и оставьте ее на некоторое время постоять. Отметьте цвет исходного раствора бромной воды и раствора, полученного в результате реакции. Запишите уравнение реакции, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты.

ОПЫТ 2. Восстановительные свойства металлов.

2а. Взаимодействие металлов с хлороводородной и разбавленной серной кислотами

Зачистите медную проволоку и железный гвоздь. В две пробирки налейте небольшое количество разбавленной серной кислоты (или соляной, или уксусной кислот). В одну пробирку поместите железный гвоздь, а в другую медную проволоку. Отметьте наблюдаемые явления. В обеих ли пробирках проходит реакция? До какой степени окисления окислится железо? Докажите это с помощью качественного реактива на ион Fe^{+2} $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Запишите уравнение реакции, составьте уравнение электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты.

2б. Взаимодействие металлов с кислотами-окислителями.

Взаимодействие меди и железа с концентрированной серной кислотой.

В 2 пробирки поместите небольшое количество концентрированной серной кислоты. В одну поместите хорошо зачищенный железный гвоздь, а в другую медную проволоку. Отметьте наблюдаемые явления. До какой степени окисления окислится железо? Докажите это с помощью качественного реактива на ион Fe^{+3} $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Запишите уравнение реакций, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислители и восстановители, расставьте коэффициенты.

Взаимодействие меди и железа с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.

Опыт проводить под тягой! Хорошо зачистите железный гвоздь и медную проволоку. В 2 пробирки налейте по 2-3 мл концентрированной азотной кислоты и поместите в одну железный гвоздь, а в другую медную проволоку. В какой пробирке бурно протекающая вначале реакция со временем прекращается? Почему? Запишите уравнения реакций, составьте уравнения электронного баланса и подберите коэффициенты.

Тоже самое сделайте, используя разбавленную азотную кислоту. До какой степени окисления окислится железо в каждой из сделанных реакций? Докажите с помощью качественных реактивов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (на ионы Fe^{+3}) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (на ионы Fe^{+2}).

2в. Взаимодействие амфотерного металла с раствором щелочи.

В пробирку поместите гранулу цинка и 2-3 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Наблюдается ли выделение газа? Если не наблюдается, немного нагрейте пробирку.

Напишите уравнение реакции, составьте уравнения электронного баланса и подберите коэффициенты.

2г. Взаимодействие металлов с растворами солей.

В одну пробирку налейте раствор сульфата меди и поместите в раствор зачищенный железный гвоздь, в другую пробирку налейте раствор сульфата железа (II) и поместите в этот раствор медную проволоку. Отметьте наблюдаемые явления. В обеих ли пробирках происходит реакция? Запишите уравнение реакции, составьте уравнения электронного баланса и подберите коэффициенты.

ОПЫТ 3. Восстановительные свойства элементов в минимальной степени окисления.

Опыты проводить под тягой!

3а. Поместите в пробирку немного кристаллической соли бихромат калия и добавьте небольшое количество концентрированной соляной кислоты. Осторожно нагрейте пробирку с реакционной смесью. Отметьте наблюдаемые явления (запах хлора, изменение окраски раствора). Запишите уравнение реакции, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, подберите коэффициенты.

3б. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора перманганата калия и добавьте несколько капель концентрированного раствора аммиака. Отметьте наблюдаемые явления. Продуктами реакции являются азот и оксид марганца (IV). Запишите уравнения реакции, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, подберите коэффициенты.

ОПЫТ 4. Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода (перекиси водорода) H_2O_2 .

Напишите графическую формулу молекулы пероксида водорода. Определите степени окисления элементов в пероксиде водорода. Почему H_2O_2 проявляет окислительно-восстановительную двойственность?

Налейте в одну пробирку иодид калия, а в другую перманганат калия. Подкислите растворы разбавленной серной кислотой. В обе пробирки добавьте раствор пероксида водорода. Отметьте наблюдаемые явления. Чем является пероксид водорода в этих реакциях? Запишите уравнения реакций, учитывая, что пероксид водорода восстанавливается до воды, а окисляется до кислорода, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, подберите коэффициенты.

ОПЫТ 5. Влияние характера среды на протекание окислительно-восстановительных реакций.

В 3 пробирки налейте раствор перманганата калия. В первую пробирку добавьте 2 капли разбавленной серной кислоты (кислая среда), во вторую пробирку добавьте 2 капли дистиллированной воды (нейтральная среда), в третью добавьте 2 капли разбавленного раствора гидроксида натрия (щелочная среда). В каждую из пробирок поместите несколько кристалликов сульфита натрия. Отметьте наблюдаемые явления.

Ион MnO_4^{-1} фиолетового цвета, MnO_4^{-2} - зеленого, оксид марганца (IV) MnO_2 бурого цвета, а ион Mn^{+2} бесцветный.

Напишите уравнения наблюдаемых реакций. Для всех уравнений составьте уравнения электронного баланса и подберите коэффициенты.

ОПЫТ 6 Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления.

(Опыты проводятся показательно для всей лаборатории)

6а. Термическое разложение бихромата аммония.

Поместите небольшое количество кристаллического бихромата аммония в виде горки на керамическую плитку (фарфоровую чашку или коническую воронку). Нагрейте в пламени горелки стеклянную палочку и внесите ее в середину подготовленной горки. Палочку подержите несколько секунд до начала реакции. Отметьте наблюдаемые явления. Составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель. Подберите коэффициенты.

6б* Термическое разложение нитрата калия.

В сухую пробирку поместите немного кристаллической соли нитрата калия. Нагрейте пробирку и ее содержимое до образования пузырьков газа. Внесите в пробирку небольшую лучинку. Отметьте наблюдаемые явления. Запишите уравнение реакции. Составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель. Подберите коэффициенты. Одним из продуктов разложения нитрата калия является нитрит калия. Для доказательства растворите кристаллическое вещество, оставшееся в пробирке, в дистиллированной воде, разделите раствор на 2 части. Растворы подкислите 2 каплями разбавленного раствора серной кислоты. В одну из них добавьте раствор перманганата калия, в другую несколько кристалликов иодида калия. Отметьте наблюдаемые явления.

ОПЫТ 7. Реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления)

Внесите в пробирку 5-7 капель бромной воды и добавьте к ней по каплям разбавленного раствора гидроксида натрия до обесцвечивания раствора. Запишите уравнение реакции, принимая во внимание, что продуктами являются бромид натрия, гипобромид натрия (NaBrO) и вода. Составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель. Подберите коэффициенты.

1.4. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

1. Выполнять данную лабораторную работу необходимо в халате. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на лабораторный стол.
2. По окончании опыта кислоту осторожно перелить в емкость для ее хранения.
3. При переливании раствора серной кислоты из сосуда в сосуд необходимо пользоваться воронками. Воронки, подставки, химические стаканы по окончании работы необходимо тщательно промыть под струей воды.
4. Жидкость, пролитую на стол или пол, немедленно удалить сухой тряпкой, а затем тряпкой, смоченной в воде, защитив руки резиновыми перчатками.
5. При попадании кислоты на руки ее необходимо немедленно смыть большим количеством проточной воды.

1.5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах бумаги формата А4 (297x210 мм) и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы;
- кратко изложенные теоретические положения;
- принципиальную схему лабораторной установки (если она присутствует);
- порядок выполнения работы;
- уравнения проводимых реакций;
- анализ результатов и выводы по работе.

1.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Дайте определения понятиям: степень окисления, окислитель и процесс окисления; восстановитель и процесс восстановления.
2. Как связано электронное строение атомов и ионов с их окислительно-восстановительными свойствами. Рассмотрите на примерах серы, азота, галогенов.

3. Определите степень окисления серы в следующих соединениях: SO_2 , H_2S , Na_2SO_3 , CS_2 , H_2SO_4 , As_2S_5 .

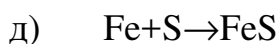
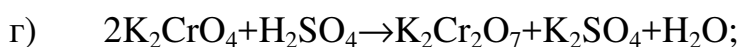
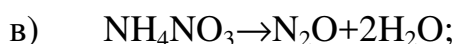
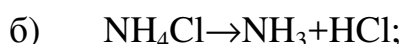
Определите степени окисления хрома в соединениях: K_2CrO_4 , Cr_2O_3 , KCrO_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

Определите степени окисления элементов в ионах: $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{NO}_2)^-$, $(\text{BiO}_3)^-$, $(\text{MnO}_4)^-$, $(\text{MnO}_4)^{2-}$, $(\text{NH}_4)^+$, $(\text{ClO}_3)^-$

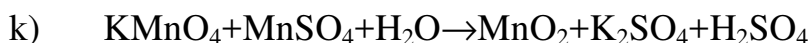
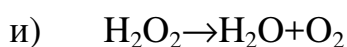
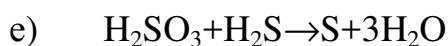
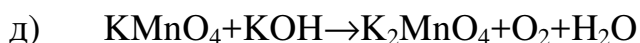
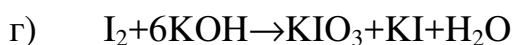
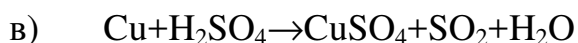
4. Определите, какие процессы относятся к процессам окисления, а какие к процессам восстановления: $\text{S} \rightarrow (\text{SO}_4)^{2-}$; $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$; $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$; $\text{K} \rightarrow \text{K}^+$; $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$; $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$; $\text{V}^{2+} \rightarrow (\text{VO}_3)^-$; $\text{Cl}^- \rightarrow (\text{ClO}_3)^-$; $(\text{IO}_3)^- \rightarrow \text{I}_2$; $(\text{MnO}_4)^- \rightarrow (\text{MnO}_4)^{2-}$

5. Определите, какими свойствами в окислительно-восстановительных реакциях обладают следующие молекулы (только окислительными, только восстановительными или и окислительными и восстановительными): KCrO_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SO_2 , H_2S , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , Cl_2 , HNO_3 , NaNO_2 , Fe

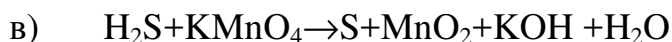
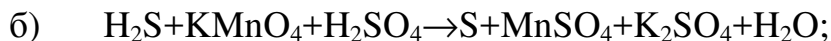
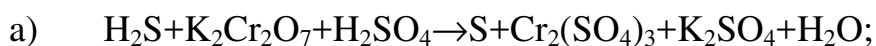
6. Определите, какие реакции относятся к окислительно-восстановительным:



7. Для приведенных реакций определите, какие вещества являются окислителями, а какие восстановителями; укажите тип окислительно-восстановительной реакции; составьте уравнения электронного баланса и подберите коэффициенты:



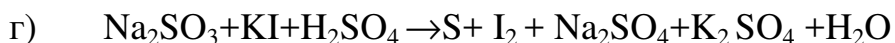
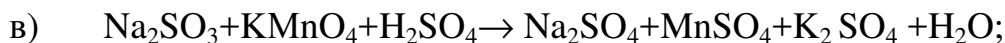
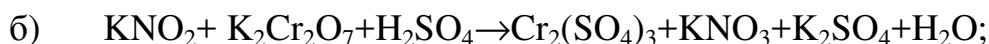
8. Для связывания сероводорода в условиях бурения используют в качестве реагентов бихромат калия или перманганат калия по реакциям:



д) Составьте уравнения электронного баланса и подберите коэффициенты.

Рассчитайте, какая масса бихромата калия (уравнение (а)) потребуется для нейтрализации 224 м³ (н. у.) сероводорода.

9. Какова степень окисления азота в нитрите калия и серы в сульфите натрия? Каковы окислительно-восстановительные свойства этих соединений в реакциях



10. Какие металлы взаимодействуют с соляной кислотой, с разбавленной серной кислотой? Приведите примеры.

11. В каких кислотах могут растворяться медь и серебро? Приведите примеры.

12. Особенности взаимодействия железа, хрома и алюминия с кислотами-окислителями (конц. серной кислотой и азотной кислотой разб. и конц.). Как доказать, что при растворении железа в сильно разбавленной азотной кислоте получается ион железа (II) ?

1.7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2006. – 376 с.

2. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Metallurgia, 2006. – 472 с.

3. Томашов, Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов. – М. : Metallurgia, 1971. – 280 с.

Лабораторная работа №2 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

2.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Экспериментальное исследование явления коррозии металлов.

2.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Коррозия металлов – самопроизвольный процесс разрушения металлических материалов, происходящий под химическим воздействием реагентов окружающей среды. К важнейшим случаям коррозии относят химическую и электрохимическую коррозии.

Химическая коррозия металлов протекает при взаимодействии металлов с сухими газами или растворами неэлектролитов. Её называют ещё **газовой коррозией**. Взаимодействие металлов с газами (чаще всего с кислородом воздуха) происходит при повышенных температурах, когда конденсация влаги на поверхности металла невозможна. Газовой коррозии подвергаются металлические конструкции печей, двигатели внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин, а также, металлы, подвергаемые термической обработке (прокатка, плавка, литьё, ковка металла).

Механизм газовой коррозии связан с протеканием на поверхности металла (поверхности раздела фаз) двух сопряженных неразделимых реакций: окисления металла и восстановления газообразного окислителя, а именно

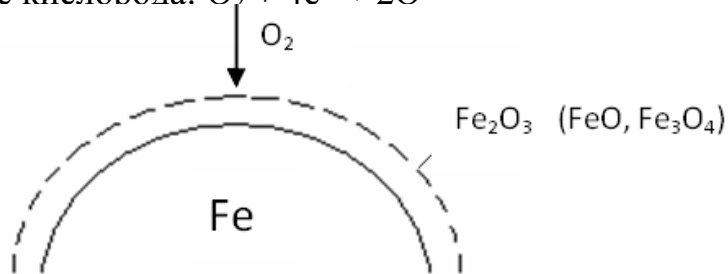
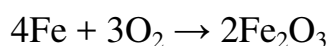


Рис. 2.1

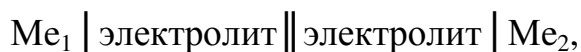
На поверхности металла происходит накопление продуктов коррозии. В зависимости от свойств образующихся продуктов может происходить торможение процесса окисления. Так, при окислении алюминия кислородом на поверхности образуется плотная оксидная пленка – Al₂O₃, которая защищает металл от дальнейшей коррозии. В случае окисления железа, на поверхности

металла образуются оксиды (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) разного молекулярного объема, поэтому оксидная пленка рыхлая и неспособна защитить металл от дальнейшей коррозии. С повышением температуры процесс химической коррозии усиливается, поскольку увеличивается диффузия атомов и ионов металла, с одной стороны, и атомов и ионов кислорода, с другой, в зону реакции.

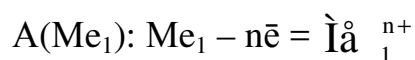
Чаще встречается электрохимическая коррозия, которая возможна в электропроводных средах, протекающая за счёт образования и работы короткозамкнутых микрогальванопар, причинами её могут быть самые различные обстоятельства. Гальванопары образуются:

- а) при контакте металлов различной активности;
- б) при контакте металлов с растворами различной концентрации;
- в) при наличии различных примесей в металле (графит в чугуне, карбид в стали и т.д.)

Электрохимическая коррозия металлов – процесс окисления металлов протекающей в воде, водных растворах и расплавах электролитов. Разрушение металла происходит под действием окружающей среды в результате возникновения гальванических пар. Итак, любой металл содержит примеси других металлов, поэтому в среде электролита система из основного металла (Me_1) и металла-примеси (Me_2) образуют большое число микрогальванических элементов:



где более активный металл, например Me_1 , является анодом (А) и на аноде идут процессы окисления (окисляется сам металл):



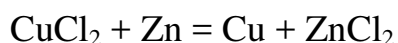
Менее активный металл (Me_2) является катодом (К), на катоде идет процесс восстановления окислителя среды. При электрохимической коррозии в кислой среде на поверхности катода (менее активного металла) происходит восстановление катионов водорода:



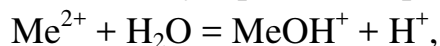
В нейтральной (а также в щелочной) среде на менее активном металле происходит восстановление молекулярного кислорода с образованием гидроксид-ионов:



В качестве примера рассмотрим процессы, протекающие при погружении цинка в водный раствор CuCl_2 :

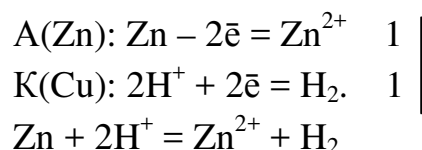


В ходе реакции на поверхности цинка концентрируется медь и, одновременно, выделяются пузырьки газа. Выделение газа (молекулярный водород) можно объяснить тем, что в системе образовалась гальваническая пара Cu–Zn, работа которой протекает в кислой среде, поскольку водные растворы солей CuCl₂ и ZnCl₂ дают кислую реакцию среды:



где Me – Cu, Zn.

Далее рассмотрим процесс электрохимической коррозии Cu–Zn в кислой среде:



Образование гальванической пары Cu–Zn ускоряет процесс разрушения цинка. На рисунке представлена схема основных процессов электрохимической коррозии цинка, находящегося в контакте с медью, в кислой среде:

Катионы водорода, восстанавливаясь на катоде, принимают электроны на медной поверхности, а на аноде происходит окисление цинка. Таким образом, при электрохимической коррозии происходит возникновение электрического тока, обусловленное перемещением электронов по поверхности металлов.

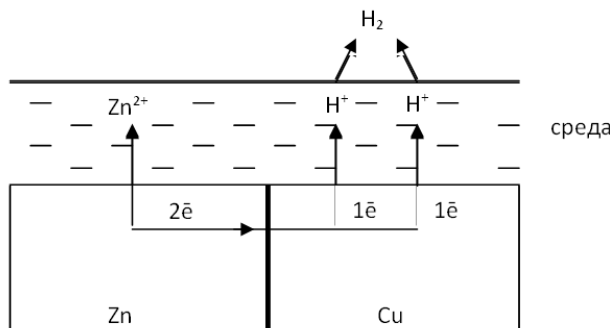
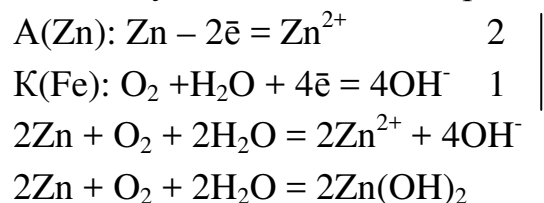


Рис. 2.2

Рассмотрим пример поведения одинакового железа, где железо-основной конструкционный материал, во влажной атмосфере (O₂, H₂O). В ходе эксплуатации данного материала цинк окисляется (до ZnO, Zn(OH)₂, то есть разрушается, но пока цинк находится на поверхности железа, защита конструкционного материала осуществляется. Даже при нарушении цинкового покрытия, например, от гвоздя, осуществляется электрохимическая защита:



То есть с железом (катодом) ничего не происходит, оно в целостности и сохранности. При значительном удалении цинка с поверхности оцинкованного железа в результате электрохимической коррозии возможно разрушение (окисления) основной конструкции - железа. Покрытие основного конструкционного металла (Fe) для защиты более активным металлом (Zn) является наиболее целесообразным (анодное покрытие).

К важным случаям электрохимической коррозии относятся коррозия в природных водах, атмосферная коррозия, коррозия в грунте (почвенная коррозия), контактная коррозия.

Методы защиты металлов от коррозии

1) Изоляция металла от внешней среды

Это покрытие металла лаками, красками, эмалями, фенолоформальдегидными и другими смолами, а также покрытия, создаваемые химической или электрохимической обработкой металла, которые представляют собой защитные оксидные и солевые пленки. Примерами могут служить оксидирование поверхности металла сильными окислителями (создание на поверхности плотных оксидных пленок), фосфатирование стальных изделий (создание защитных фосфатных пленок), сульфатирование (создание пленки $PbSO_4$ на свинцовой облицовке цистерн для перевозки серной кислоты) и так далее.

2) Электрохимическая защита

Это покрытие металла другим металлом. Покрытие осуществляется, как правило, путем электролиза. Различают катодное и анодное покрытие. **Катодное покрытие** – это покрытие менее активными металлами. Для железа такими покрытиями являются олово, никель, хром, медь, золото и другие, то есть металлы, имеющие более положительный электродный потенциал по сравнению с защищаемым металлом. При катодной защите конструкция может быть подключена к отрицательному полюсу постоянного электрического поля и становится катодом. В качестве анода используется металл. При определенной силе тока на защищаемой конструкции происходит восстановление окислителя среды, на аноде – окисление (разрушение металла анода).

Анодное покрытие (протекторная защита) – осуществляется путем нанесения на защищаемую поверхность более активного металла (металла, имеющего более отрицательный электродный потенциал). Протекторная защита является наиболее целесообразной, так как катодом будет являться защищаемая

конструкция, на которой будет идти восстановление среды, а анод (более активный металл) будет разрушаться (процесс окисления).

3) Изменение свойств коррозионной среды

Данное средство защиты пригодно для случаев, когда защищаемое изделие эксплуатируется в ограниченном объеме жидкости. Метод состоит в удалении из раствора растворенного кислорода (деэрация) или добавлении к раствору веществ, замедляющих коррозию, - ингибиторов. При атмосферной коррозии применяют хорошо адсорбирующиеся на металле вещества: карбонат аммония, уротропин, нитрит натрия. Для нейтральной коррозионной среды. И растворов солей в качестве ингибиторов используют соли хромовых кислот, фосфорной, кремниевой, азотной и азотистой кислот. В кислых средах используют органические ингибиторы, содержащие атомы азота, серы, фосфора и другие. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы, адсорбируясь на поверхности металла, уменьшают площади анодных и катодных участков.

2.3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

ОПЫТ 1. Коррозия амальгамы алюминия

В пробирку опустить 2 кусочка алюминия и налить 1 мл раствора щелочи для удаления оксидной пленки с поверхности алюминия. После удаления оксидной пленки, раствор слить, промыть металл дистиллированной водой и добавить соль ртути – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Выдержать некоторое время, чтобы на поверхности алюминия выделилась металлическая ртуть, слить соль в раковину и промыть амальгаму водой. Выложите кусочки амальгаму на бумагу и оставить на некоторое время на воздухе. Через 10 – 15 минут на поверхности амальгамы начнут расти белые кристаллы, которые являются продуктами коррозии. Составьте уравнение проходящих реакций.

ОПЫТ 2. Коррозия при контакте двух различных металлов

В пробирку налейте 5 – 6 мл раствора серной кислоты и опустите туда алюминиевую пластинку. Наблюдайте медленное выделение водорода. Опустите в раствор медную пластинку и приведите в контакт с алюминиевой пластинкой. Объясните бурное выделение водорода на меди.

Составьте уравнение проходящих реакций. Как повлиял контакт с медью на скорость коррозии алюминия?

ОПЫТ 3. Образование микрогальванопар

В пробирку с раствором сульфата (хлорида) меди добавить гранулированного цинка. Через некоторое время наблюдаем выделение меди на поверхности кусочков цинка, а также энергичное выделение пузырьков газа. Составить уравнение происходящих реакций. Составить схемы электронных процессов протекающих при электрохимии коррозии в системе Zn–Cu (H^+).

ОПЫТ 4. Анодные и катодные покрытия

В две пробирки налейте по 3 – 4 мл дистиллированной воды и 2 – 3 капли раствора серной кислоты и красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, являющейся реактивом на ион Fe^{2+} . В одну из пробирок опустите оцинкованное железо, соединенную с цинком, а в другую – луженое железо, имеющих открытые анодные и катодные поверхности. Наблюдайте через некоторое время посинение раствора в одной из пробирок. Чем оно объясняется? Почему в другой пробирке не появляется посинение? Какие гальванические пары образовались? Составьте уравнение коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

ОПЫТ 5. Действие замедлителей коррозии

В четыре пробирки налейте равные объемы раствора соляной кислоты и в каждую опустите немного железных стружек. В одну из пробирок добавьте 3–4 капли уротропина, во вторую 3–4 капли раствора иодида калия, в третью – кристаллик бихромата калия, четвертую оставить для сравнения. Что наблюдаете? Чем объяснить замедление и прекращение выделения водорода?

После выполнения всех опытов необходимо оформить отчет о проделанной работе, сделать вывод и ответить на вопросы преподавателя для защиты лабораторной работы.

2.4. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

1. Выполнять данную лабораторную работу необходимо в халате. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на лабораторный стол.

2. По окончании опыта кислоту осторожно перелить в емкость для ее хранения.

3. При переливании раствора серной кислоты из сосуда в сосуд необходимо пользоваться воронками. Воронки, подставки, химические стаканы по окончании работы необходимо тщательно промыть под струей воды.

4. Жидкость, пролитую на стол или пол, немедленно удалить сухой тряпкой, а затем тряпкой, смоченной в воде, защитив руки резиновыми перчатками.

5. При попадании кислоты на руки ее необходимо немедленно смыть большим количеством проточной воды.

2.5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах бумаги формата А4 (297x210 мм) и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы;
- кратко изложенные теоретические положения;
- принципиальную схему лабораторной установки (если она присутствует);
- порядок выполнения работы;
- уравнения проводимых реакций;
- анализ результатов и выводы по работе.

2.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какое покрытие (анодное или катодное) является более надёжным.
2. Как электрохимически защитить воздушный вентилятор (корпус стальной), располагающейся на открытом воздухе вне помещения, от коррозий?
3. Можно ли использовать оцинкованное железо для изготовления консервных банок?
4. Чем можно объяснить замедление коррозии при добавлении ингибиторов?
5. Какой газ и на какой поверхности выделяется при погружении оцинкованного железа в кислотный раствор? Составить уравнения происходящих реакций.

2.7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2006. – 376 с.
2. Томашов, Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н.Д. Томашов, Н. П. Жук, В.А. Титов. – М. : Metallurgia, 1971. – 280 с.
3. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов /Н. П. Жук. – М. : Metallurgia, 1976. – 476 с.

Лабораторная работа № 3
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЦИНКЕ НА СКОРОСТЬ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

3.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является определение скорости коррозии технического цинка в серной кислоте гравиметрическим и волюметрическим методом.

3.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

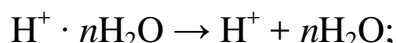
В состав технического цинка, как правило, входят катодные и анодные примеси. Если потенциал включений более отрицательный, чем у основного металла, то такие примеси считаются анодными; в обратном случае – катодными.

Наличие примесей обуславливает возникновение микропар коррозионных элементов на поверхности металла. При этом на анодных участках будет протекать процесс растворения цинка:

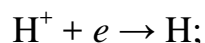


а на катодных – ассимиляция электронов, освободившихся при растворении металла, катионами водорода, имеющимися в растворе, по следующей схеме:

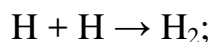
- 1) диффузия и миграция гидратированных ионов водорода к катоду;
- 2) дегидратация ионов водорода



- 3) разряд ионов водорода (ассимиляция электронов)



- 4) рекомбинация атомов водорода (образование молекул водорода из атомов)



- 5) образование и отрыв пузырьков водорода от поверхности катода



Последняя стадия происходит тогда, когда пузырьки водорода достигают такой величины, что могут преодолеть поверхностные силы и оторваться от электрода.

Поляризация катода (перенапряжение водорода) возникает вследствие замедленности одной из стадий. Работами А. Н. Фрумкина и его школы доказано, что для большинства металлов общая скорость процесса восстановления водорода определяется скоростью электрохимической реакции разряда ионов водорода, т.е. третьей стадией процесса, замедленность

протекания которой определяется соответствующим значением энергии активации этой реакции.

Количество выделившегося водорода пропорционально количеству растворившегося металла, а также количеству электричества, протекающего через коррозионные микроэлементы.

В неокисляющих кислотах (соляной, уксусной, серной невысокой концентрации и др.) коррозия цинка протекает преимущественно с катодным контролем. Поэтому катодные примеси будут увеличивать скорость коррозии. Чем больше площадь катодных участков в металле и чем больше разность потенциалов между катодными и анодными составляющими металла, тем выше скорость его коррозии.

Эффективность действия катодных примесей зависит от их поляризуемости, например, цинк с примесью свинца, у которого высоко значение перенапряжения водорода, корродирует кислоте с меньшей скоростью, чем цинк, содержащий в качестве катодных примесей медь или другой металл, имеющий низкое значение перенапряжения водорода.

С увеличением площади катодных участков на поверхности корродирующего металла снижается перенапряжение водорода, что приводит к росту коррозионного тока, поэтому скорость коррозии металла будет повышаться.

Анодные примеси в небольших количествах слабо влияют на скорость коррозии.

3.3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Исследуются три плоских образца технического цинка с добавками (~3 %) различных металлов (Cd, Sn, Pb, Cu, Al, Fe) в 0,5 н. растворе серной кислоты. Количество примесей в образцах цинка примерно одинаковое, но перенапряжение водорода на них различно, следовательно, различна и скорость коррозии.

Определение количества выделившегося водорода производится в так называемых коррозиметрах, представляющих собой градуированные бюретку с воронкой, позволяющие собрать выделяющийся в результате реакции водород и измерить его объем.

Образец цинка погружается в раствор серной кислоты, при взаимодействии с которым выделяются пузырьки водорода. Выделившийся водород вытесняет кислоту из бюретки. Принимается, что объем вытесненной жидкости соответствует объему выделившегося водорода.

Три образца цинка зачищают сначала крупной, затем мелкой наждачной бумагой, промывают теплой, затем холодной водой.

Штангенциркулем определяют размеры образцов с точностью до 0,1 мм. Затем обезжиривают ацетоном и высушивают на воздухе. После этого взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Коррозионные испытания проводят на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 1. Подготовленный образец помещают в пробирку с серной кислотой концентрации 0,5 н. Количество выделившегося водорода отмечают (с точностью до 0,1 мл) и записывают через каждые 5 мин в течение 1 часа. Термометром измеряют температуру раствора. По истечении времени открывают пробирку и осторожно с помощью пинцета вынимают образцы и помещают их в дополнительный стакан с водой, а затем тщательно промывают проточной водой, подсушивают на воздухе и взвешивают.

Раствор кислоты выливают в склянку, пробирку промывают водой. Результаты испытаний записывают в таблицу 3.1. По барометру в лаборатории определяют атмосферное давление.

Таблица 3.1

Номер образца	Размеры образца, мм	Температура раствора, С	Начальный вес образца, m_0 , г	Объем выделившегося водорода, cm^3 , через время, мин										Конечный вес образца, m_1 , г	
				5	10	15	20	25	30	35	40	45	50		60

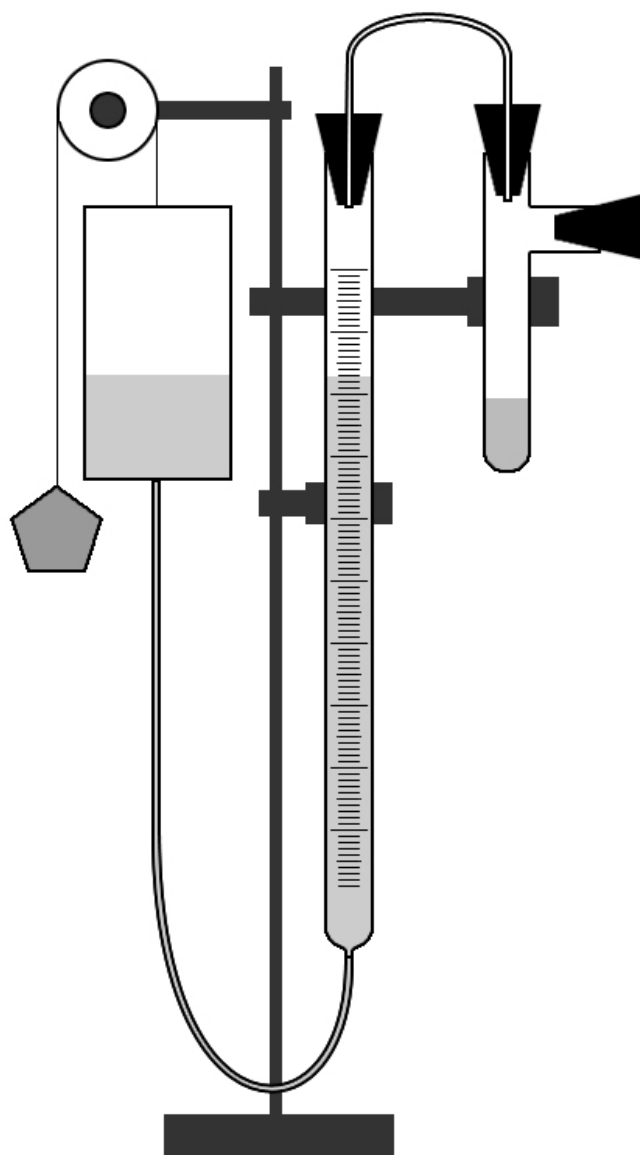


Рис.3.1 Лабораторная установка для проведения коррозионных испытаний

3.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Весовой показатель скорости коррозии

$$K_m = (m_0 - m_1) / S\tau, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где m_0 – начальная масса образца, г; m_1 – конечная масса образца, г;
 S – площадь поверхности образца, м^2 ; τ – время опыта, ч.

Объемный показатель скорости коррозии

$$K_{\text{об}} = \frac{273V(P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{760TS\tau}, \text{ см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{ч})$$

где V – объем водорода, выделившегося за время испытаний, см^3 ; T – температура раствора, К; P – атмосферное давление, мм рт. ст.; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст., при температуре T , К; S – площадь поверхности образца, см^2 .

Глубинный показатель скорости коррозии

$$K_{\Pi} = \frac{K_m \cdot 24 \times 365}{\rho} \text{ (ММ В ГОД)}$$

где ρ – плотность цинка, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Проверка эквивалентного значения объемного и весового показателей скорости коррозии с определением процента расхождения между ними. Рассчитывают весовой показатель скорости коррозии K'_m из $K_{\text{ОБ}}$ по уравнению

$$K'_m = K_{\text{ОБ}} \frac{2A \cdot 10000}{22429n}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где K'_m – весовой показатель скорости коррозии, пересчитанный из $K_{\text{ОБ}}$; A – атомная масса цинка, г ($A = 65,38$); n – валентность цинка; 22429 – объем 1 моля водорода при н. у., см^3 . Результаты обработки эксперимента сводят в табл.3.2.

Таблица 3.2

Номер образца	Поверхность образца S , см^2	Приведенный объем выделившегося водорода, V' , $\text{см}^3/\text{см}^2$, через время τ , мин											Весовой показатель K_m , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Объёмный показатель $K_{\text{ОБ}}$, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	Глубинный показатель K_{Π} , мм/год		
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60					

Строят графики кинетики коррозии для всех образцов, откладывая на оси ординат приведенный объем выделившегося водорода $V', \text{см}^3/\text{см}^2$, а по оси абсцисс – время τ , мин.

В выводах нужно объяснить причину различия в скоростях коррозии образцов и механизм коррозии.

3.5. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

1. Выполнять данную лабораторную работу необходимо в халате. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на лабораторный стол.

2. При переливании раствора серной кислоты из сосуда в сосуд необходимо пользоваться воронками. Воронки, подставки, мерные цилиндры, химические стаканы по окончании работы ополаскивать водой из-под крана.

3. Жидкость, пролитую на стол или на пол, немедленно удалить сухой тряпкой, а затем тряпкой, смоченной в воде, защитив руки резиновыми перчатками.

3.6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах бумаги формата А4 (297x210 мм) и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы;
- кратко изложенные теоретические положения;
- принципиальную схему лабораторной установки;
- порядок выполнения работы;
- две таблицы измеренных и рассчитанных величин;
- графики;
- анализ результатов и выводы по работе.

3.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объяснить, как влияют анодные и катодные примеси в металлах на скорость коррозии.

2. Пояснить механизм анодных и катодных реакций на поверхности металла в результате электрохимической коррозии.

3. Какая стадия выделения водорода на катоде является лимитирующей?

4. В чем заключается гравиметрический и волюметрический методы определения скорости коррозии?

5. Как определить весовой, объемный и глубинный показатель скорости коррозии?

6. Объясните причину различной скорости коррозии образцов технического цинка.

3.8.РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – 2-е изд. – М.: Физматлит, 2006. – 376 с.

2. Томашов, Н.Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н.Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов. – М.: Metallurgy, 1971. – 280 с.

3. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов / Н.П. Жук. – М.: Metallurgy, 1976. – 476 с.

Лабораторная работа № 4 КИСЛОТОСТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ

4.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

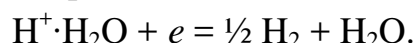
Цель работы – определение скорости коррозии углеродистой стали и стали, легированной хромом и никелем, в серной кислоте.

4.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

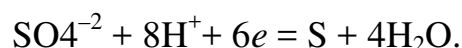
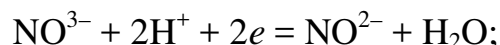
В кислотах, не обладающих окислительными свойствами, в частности, таких, как соляная кислота, неконцентрированная серная, фосфорная кислота, уксусная и т.п., коррозионный процесс протекает с образованием растворимых продуктов коррозии, не защищающих металл от дальнейшего разрушения. Коррозия стали в этих условиях протекает чрезвычайно интенсивно, причем с повышением концентрации кислоты коррозионный процесс ускоряется.

Скорость коррозии железоуглеродистых сплавов в кислотах, обладающих окислительными свойствами, зависит от их концентрации. При концентрации раствора 13н. для азотной кислоты и 17 н. для серной растворение практически прекращается. В соляной кислоте этот процесс идет по-иному. С ростом концентрации кислоты скорость растворения возрастает непрерывно.

Коррозия металлов в кислотах с неокисляющим анионом протекает преимущественно с водородной деполяризацией. Основным катодным процессом при этом является процесс восстановления ионов водорода



При коррозии в окисляющих кислотах в катодном процессе может участвовать ион водорода по реакции (1) и анион кислоты, например, по реакциям



Торможение коррозионного процесса при увеличении концентрации окисляющих кислот объясняется наступлением пассивного состояния стали. Под пассивностью понимают уменьшение скорости коррозии, вызванное торможением анодного процесса. Характерное проявление пассивного состояния выражается в смещении электродного потенциала металла в положительную сторону. Так железо, потенциал которого в активном состоянии $0,4 \div 0,5$ В, в пассивном состоянии имеет потенциал до +1 В.

Один из наиболее эффективных способов повышения коррозионной стойкости металлов в кислотах – кислотостойкое легирование. Коррозионную стойкость сплавов в окисляющих кислотах можно повысить, вводя легко пассивирующиеся металлы, например хром. Коррозионная стойкость хромистых сталей в значительной степени объясняется созданием на поверхности защитного слоя, возникающего в результате пассивации сплава. Свойство пассивироваться у этих сталей обусловлено хромом. Небольшие количества хрома не оказывают существенного влияния на коррозионную стойкость железохромистых сплавов. Минимальное содержание хрома в хромистых сталях, применяемых в химической промышленности, составляет 12÷14 % при содержании углерода 0,1÷0,2 %.

Добавка никеля в систему Fe-Cr вносит значительные изменения в структуру сплава и влияет на его физико-механические и коррозионные свойства. Коррозионная стойкость хромоникелевых сталей (как и хромистых) обусловлена в основном образованием на поверхности сплава защитной пассивной пленки, однако, хромоникелевые стали обладают несколько более высокой коррозионной стойкостью. Объясняется это наличием в сплаве никеля, который способствует образованию мелкозернистой однофазной структуры и повышает стойкость стали в разбавленных растворах серной кислоты, а также в ряде водных растворов солей. Кроме того, такие стали обладают высокими механическими и технологическими свойствами, т.к. никель повышает пластичность стали.

Но наряду с вышеперечисленным хромоникелевые стали подвержены межкристаллитной коррозии. Для борьбы с этим явлением применяют стали с пониженным содержанием углерода (не выше 0,06 %) и введением стабилизатора (Ti, Nb) в количествах, в 5 раз превышающих содержание углерода в сплаве.

4.3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Определяют зависимость скорости коррозии стальных образцов от концентрации серной кислоты. Исследуют коррозионную стойкость легированной стали. Определение скорости коррозии проводится двумя методами: весовым (гравиметрическим) и объемным (волюметрическим).

Испытанию подвергают 3 образца углеродистой стали (ст. 3) в растворах серной кислоты различной концентрации – 40, 60 и 80 % и один образец нержавеющей стали марки X18H9T в 40 % – ном растворе серной кислоты. Длительность испытаний – 1 час. Образцы для испытаний подготавливают

следующим образом: зачищают сначала крупной, затем мелкой наждачной бумагой, промывают, подсушивают, штангенциркулем измеряют размеры образцов. Затем обезжиривают ацетоном и высушивают на воздухе. После этого взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Коррозионные испытания проводят на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 2. Подготовленный образец помещают в пробирку с серной кислотой концентрации – 40 %. Образец из нержавеющей стали заливают 40 % – ной серной кислотой. Отмечают время начала опыта. Количество выделившегося водорода отмечают через каждые 5 минут. После часового испытания, пинцетом вынимаются образцы, тщательно промываются водой, просушиваются в сушильном шкафу и взвешиваются на аналитических весах. Затем проводят аналогичные опыты в кислоте концентрации 60 и 80 %

Результаты испытаний записываются в табл. 2.

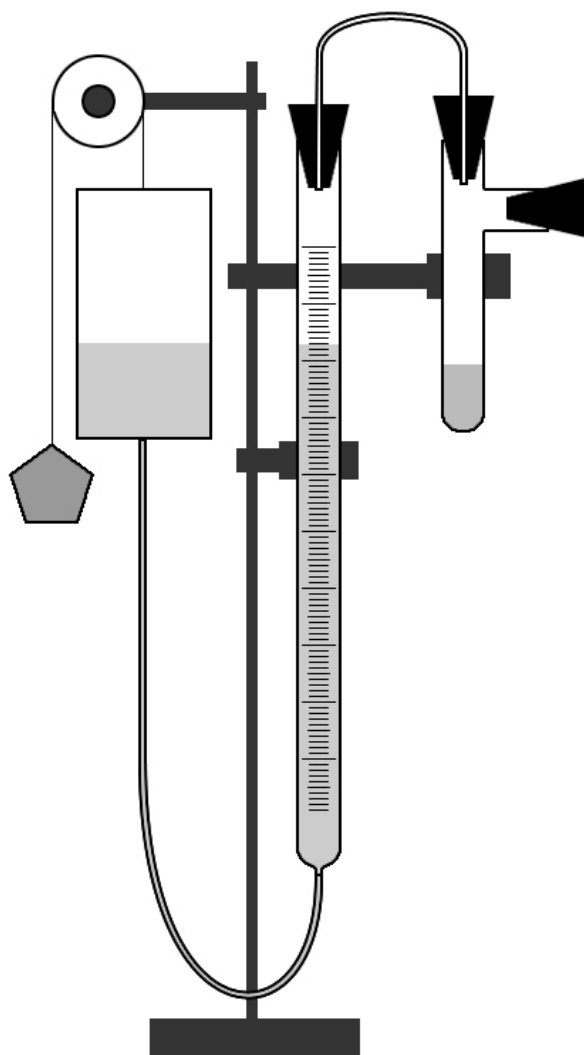


Рис.4.1 Лабораторная установка для проведения коррозионных испытаний

Таблица 4.1

№ образца	Размеры образца, мм	Начальный вес образца нач m , г	Объем выделившегося водорода V , см ³ , через интервалы времени, мин	Приведенный объем выделившегося водорода V , см ³ /см ² , через интервалы времени, мин	Конечный вес образца кон m , г
			5 10 20 ...60	5 10 15 20 ...60	

4.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитывают следующие показатели скорости коррозии:

1) Объемный $K_{об} = V/S\tau$, см³/(см²·ч),

где V – количество водорода, выделившегося за время опыта, см³; S – поверхность образца, см²; τ – время испытаний, ч.

2) Весовой $K_{вес} = (m_{нач} - m_{кон})/S\tau$, г/(м²·ч),

где $m_{нач}$ – начальный вес образца, г; $m_{кон}$ – конечный вес образца, г; S – поверхность образца, м².

3) Глубинный $\Pi = \frac{K_{вес} \cdot 24 \cdot 365}{1000\rho}$, мм/год,

где ρ – плотность металла, г/см³.

Результаты расчетов сводятся в табл. 4.2.

Таблица 4.2

№ образца	Концентрация кислоты, C , %	$K_{об}$, см ³ /(см ² ·ч)	$K_{вес}$, г/(м ² ·ч),	Π , мм/год

По результатам испытаний строятся следующие графики:

- «коррозия – время», показывающий зависимость приведенного объема водорода V , $\text{см}^3/\text{см}^2$, от времени τ , мин, для различных концентраций кислоты;
- «коррозия – концентрация», показывающий зависимость весового показателя скорости коррозии углеродистой стали $K_{\text{вес}}$, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, от концентрации кислоты C , %; результаты испытания легированной стали даются в виде одной точки на графике.

4.5. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

1. Выполнять данную лабораторную работу необходимо в халате. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на лабораторный стол.
2. По окончании опыта кислоту осторожно перелить в емкость для ее хранения.
3. При переливании раствора серной кислоты из сосуда в сосуд необходимо пользоваться воронками. Воронки, подставки, химические стаканы по окончании работы необходимо тщательно промыть под струей воды.
4. Жидкость, пролитую на стол или пол, немедленно удалить сухой тряпкой, а затем тряпкой, смоченной в воде, защитив руки резиновыми перчатками.
5. При попадании кислоты на руки ее необходимо немедленно смыть большим количеством проточной воды.

4.6. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах бумаги формата А4 (297x210 мм) и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы;
- кратко изложенные теоретические положения;
- принципиальную схему лабораторной установки;
- порядок выполнения работы;
- две таблицы измеренных и рассчитанных величин;
- два графика;
- анализ результатов и выводы по работе.

4.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется пассивностью металлов?
2. Что называется легированием металлов?
3. Что такое объемный, весовой и глубинный показатель скорости коррозии? Каковы их размерности?
4. Записать уравнение катодной деполяризационной реакции, протекающей в кислой среде.
5. При какой концентрации азотной и серной кислот наблюдается пассивация сталей?
6. Чем объясняется коррозионная стойкость хромистых сталей?
7. Какое значение может принимать потенциал железа при наступлении пассивного состояния? Каково значение стандартного потенциала железа?
8. Каково минимальное содержание хрома в хромистых сталях, используемых в агрессивных средах в химической промышленности?
9. Как влияет на структуру стали добавка никеля?
10. Какие добавки вводят в легированные стали для уменьшения их склонности к межкристаллитной коррозии?

4.8. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2006. – 376 с.
2. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М. : Металлургия, 2006. – 472 с.
3. Томашов, Н.Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н.Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов. – М. : Металлургия, 1971. – 280 с.

Лабораторная работа № 5

ЗАМЕДЛИТЕЛИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В КИСЛОТАХ

5.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы – исследование эффективности действия ингибиторов на коррозию углеродистой стали в серной кислоте.

5.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Замедлителями (ингибиторами коррозии) называются вещества (неорганические и органические), введение небольших количеств которых в коррозионную среду заметно уменьшает скорость коррозии.

С электрохимической точки зрения ингибиторы делятся на катодные, анодные и смешанные. Замедление коррозии металла можно осуществить уменьшением скорости катодной реакции, анодной или обеих одновременно. Смешанное ингибирующее действие обнаруживает значительное число органических ингибиторов. Универсальных ингибиторов не существует. Определенное химическое соединение может быть ингибитором коррозии одного металла и одновременно в той же среде стимулятором коррозии другого.

Рациональную концентрацию ингибиторов обычно выбирают на основании изучения зависимости скорости коррозии конкретного металла от концентрации ингибитора в данном электролите.

Анодные ингибиторы уменьшают скорость перехода металла в раствор (например, при адсорбции положительно заряженных частиц в двойном слое) или сокращают активную часть электрода вследствие пассивации. К анодным ингибиторам относятся фосфаты, гидрофосфаты, хроматы и бихроматы натрия, калия, нитриты, вольфраматы (Na_2WO_4), молибдаты (Na_2MoO_4), ванадаты (Na_3VO_4 , NaVO_3). Благодаря нетоксичности, отсутствию вкуса и запаха, а также низкой стоимости фосфаты широко используют в бытовых коммуникациях воды. Хроматы и бихроматы – опасные ингибиторы; при их недостаточной концентрации и наличии в растворе галогенид-ионов может начаться интенсивная локальная коррозия. Нитриты применяют в водных растворах, pH которых превышает 5.

Катодные ингибиторы. Неорганические катодные ингибиторы ограничивают скорость коррозии путем повышения перенапряжения катодного процесса и уменьшения в коррозионной среде концентрации кислорода. К

катодным ингибиторам относятся: CaHCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnSO_4 , ZnCl_2 , соединения мышьяка (особенно As_2O_3), висмута (BiSO_4), сурьмы; желатин, агар-агар, декстрин, ЧМ.

Ингибиторы *смешанного действия* уменьшают скорости и катодной и анодной реакции. К смешанным неорганическим ингибиторам относятся силикаты ($x\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{Na}_2\text{O}$ – жидкое стекло) иполифосфаты $(\text{MePO}_3)_n$. Органические ингибиторы широко применяют при травлении металлов в кислотах перед нанесением защитных покрытий.

К органическим ингибиторам относятся:

- амины, которые применяют как ингибиторы коррозии железа в кислотах и водных средах;
- тиолы (меркаптаны), органические сульфиды и дисульфиды, органические кислоты и их соли (бензоат натрия), спирты;
- уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ с добавками KI или KBr;
- формальдегид (HCHO);
- тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$;
- бензоат натрия $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa})$;
- летучие ингибиторы (RNH_2 – гексиламин, R_2NH – диметиламин, R_3N –, где R – этил, пропил, бутил и амил).

Летучие (парофазные) ингибиторы коррозии являются современными средствами защиты от атмосферной коррозии металлических полуфабрикатов и готовых изделий на время их хранения и транспортировки. Принцип действия летучих ингибиторов коррозии заключается в образовании паров, которые диффундируют через слой воздуха и тонкую пленку конденсированной воды, присутствующей на поверхности каждого металлического изделия во время его хранения, и достигают поверхности металла. Применение летучих ингибиторов коррозии требует хорошей очистки поверхности изделий и ограничения до минимума объема окружающей защищаемый предмет атмосферы. Это достигается путем упаковки изделий или герметизации аппаратов или емкостей. Консервация металлических изделий при помощи летучих ингибиторов осуществляется следующими методами:

- введением порошка или раствора ингибитора внутрь изделия;
- продувкой внутренних поверхностей при помощи нагретого воздуха, насыщенного парами летучего ингибитора (консервация газовых котлов, турбин, трубопроводов, компрессоров и других устройств);
- упаковкой изделий в бумагу, покрытую слоем ингибитора, или в бумагу, насыщенную раствором летучего ингибитора;

– погружением изделий в водный или спиртовой раствор летучего ингибитора, причем после испарения растворителя на поверхности остается пленка ингибитора.

Оценка эффективности действия ингибиторов. Эффективность действия ингибиторов принято характеризовать величиной защитного действия Z или защитного эффекта γ :

– защитное действие

$$Z = \frac{K_{m0} - K_{m1}}{K_{m0}} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где K_{m0} – весовой показатель скорости коррозии в среде без ингибитора;
 K_{m1} – весовой показатель скорости коррозии в среде с ингибитором;

– защитный эффект то есть защитный эффект указывает, во сколько раз ингибитор уменьшает скорость коррозии металла.

$$\gamma = \frac{K_{m0}}{K_{m1}}, \quad (5.2)$$

Ингибиторы наиболее часто применяют для борьбы с коррозией в системах с ограниченным объемом раствора. Замедлители кислотной коррозии находят широкое применение в процессах травления, при которых требуется удалить с изделия окалину или ржавчину с минимальными потерями самого металла; в процессах переработки нефти; для защиты теплосилового оборудования от коррозии.

5.3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

При проведении лабораторной работы исследуют скорость коррозии образцов одной марки стали в растворе серной кислоты без ингибиторов и с ингибиторами. Концентрацию кислоты (1-10%), ингибитор (уротропин, уротропин + КВг, желатин, агар-агар, трилон Б и др.) и его концентрацию указывает преподаватель. Определение скорости коррозии проводится двумя методами: весовым (гравиметрическим) и объемным (волюметрическим).

В три пробирки наливают кислоту с ингибиторами, в одну – без ингибитора. Подготавливают четыре стальных образца для коррозионных испытаний: зачищают наждачной бумагой, промывают проточной водой, подсушивают в сушильном шкафу, измеряют размеры штангенциркулем с точностью до 0,1 мм, обезжиривают органическим растворителем (ацетоном), взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Коррозионные испытания проводят на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 1 лабораторной работы № 1. Подготовленные образцы помещают в пробирки коррозиметров, представляющих собой градуированные бюретки, позволяющие определять объем выделившегося водорода. Отмечают время начала опыта. Таким же образом поступают и с остальными образцами. Выделившийся водород вытесняет жидкость из коррозиметра. Принимается, что объем вытесненной жидкости соответствует объему выделившегося водорода. Количество выделившегося водорода отмечают (с точностью до 0,1 см³) через каждые 5 минут.

После часового испытания кислота из бюреток спускается в стаканы, пинцетом вынимаются образцы, тщательно промываются водой, просушиваются в сушильном шкафу и взвешиваются на аналитических весах.

Растворы кислот выливают в соответствующие склянки, стаканы. Результаты испытаний записываются в табл. 5.1.

Таблица 5.1

№ образца	Размеры образца, мм	Начальный вес образца нач m , г	Объем выделившегося водорода V , см ³ , через интервалы времени, мин	Приведенный объем выделившегося водорода V , см ³ /см ² , через интервалы времени, мин	Конечный вес образца кон m , г
			5 10 20 ...60	5 10 15 20 ...60	

5.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитывают следующие показатели скорости коррозии:

1) Объемный
$$K_{об} = V/S\tau, \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч}),$$

где V – количество водорода, выделившегося за время опыта, см³; S – поверхность образца, см²; τ – время испытаний, ч.

2) Весовой
$$K_m = (m_{нач} - m_{кон})/S\tau, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где $m_{нач}$ – начальный вес образца, г; $m_{кон}$ – конечный вес образца, г; S – поверхность образца, м².

$$3) \text{ Глубинный} \quad \Pi = \frac{K_{\text{вес}} \cdot 24 \cdot 365}{1000\rho}, \text{ мм/год,}$$

где ρ – плотность металла, г/см³.

По формулам (5.1) и (5.2) определяют защитное и действие и защитный эффект исследуемого ингибитора.

Определяют приведенный объем водорода $V_{\text{пр}} = V_i/S$,

где V_i – объем водорода, выделившийся за время 5, 10, 15...60 мин.

Результаты расчетов сводятся в табл. 5.1 и 5.2.

По результатам испытаний строится график “коррозия-время”, характеризующий кинетику коррозионного процесса, показывающий зависимость приведенного объема водорода $V_{\text{пр}}$, см³/см², от времени τ , мин, для различных составов электролитов.

Таблица 5.2

№ образца	Состав электролита	Поверхность образца S , м ²	Объемный показатель $K_{\text{об}}$, см ³ /(см ² ·ч)	Весовой показатель $K_{\text{т}}$, г/(м ² ·ч)	Глубинный показатель КП, мм/год	Защитное действие Z , %	Защитный эффект γ

Таблица 5.3

Шкала защитной способности ингибиторов (ГОСТ 9.505-86)

Степень защиты ингибитора Z , %	Оценка защитной способности ингибитора	
	баллы	словесная
Св. 99,5	5	Отличная
От 97,5 до 99,5	4	Хорошая
От 87,5 до 97,5	3	Удовлетворительная
От 37,5 до 87,5	2	Посредственная
До 37,5	1	Плохая

5.5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах бумаги формата А4 (297·х 210 мм) и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы;
- кратко изложенные теоретические положения;
- принципиальную схему лабораторной установки;
- порядок выполнения работы;
- две таблицы измеренных и рассчитанных величин;
- примеры расчетов всех величин;
- график “коррозия – время”;
- анализ результатов и выводы по работе.

5.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы способы снижения скорости коррозии путем изменения состава агрессивной среды?
2. Что такое анодные замедлители скорости коррозии? Приведите примеры.
3. Какие вещества относят к катодным ингибиторам? Каков их механизм действия?
4. Что такое парофазные замедлители скорости коррозии? Приведите примеры.
5. Приведите примеры ингибиторов смешанного действия.
6. Что такое объемный, весовой и глубинный показатель скорости коррозии? Каковы их размерности?
7. Как определяются защитный эффект и эффективность действия ингибиторов?

5.7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2006. – 376 с.
2. Томашов, Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов. – М. : Metallurgia, 1971. – 280 с.
3. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов /Н.П. Жук. – М. : Metallurgia, 1976. – 476 с.

Лабораторная работа № 6 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ СТАЛИ

6.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

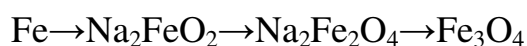
Целью работы является освоение методики получения на стали оксидного покрытия низкотемпературным методом и определение пористости и защитных свойств оксидной пленки.

6.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Естественные окисные пленки образуются на поверхности металлов под влиянием кислорода воздуха; толщина таких пленок очень мала и поэтому они не могут служить надежной защитой от коррозии. Окисные пленки значительной толщины можно получать искусственным путем. Оксидирование и представляет собой процесс искусственного получения защитных и декоративных окисных пленок на поверхности черных и цветных металлов. Такие пленки могут служить защитой от коррозии сами по себе либо в сочетании с лакокрасочными покрытиями.

Оксидирование черных металлов нашло широкое применение в технике защиты их от атмосферной коррозии. Оксидную пленку на стали можно получить как электрохимическим (анодным) окислением в электролитах, так и путем химической обработки стали в кислых или чаще щелочных окислительных средах при повышенных температурах, например в концентрированных растворах щелочи и селитры, в расплаве нитрата натрия, а также нагревом в атмосфере водяного пара (паротермический метод). Наибольшее распространение в технике получили химические методы щелочного и паротермического оксидирования стали.

Качественное покрытие состоит из магнитной окиси железа, получающейся в результате последовательных превращений:



Оксидирование черных металлов носит также название воронения. Оксидная пленка на малоуглеродистой стали имеет глубокий черный цвет, а на высокоуглеродистых сталях — черный с сероватым оттенком. Для повышения антикоррозионных свойств оксидированное изделие погружают на 2-3 мин в горячий 2-3 %-й раствор мыла, а затем на 5-10 мин в минеральное трансформаторное или машинное масло при температуре 105-120 °С. После этой операции поверхность покрытия становится блестящей, с равномерной

черной окраской. Возможно оксидирование и магниевых сплавов — в хромовокислых электролитах с последующим нанесением лакокрасочных покрытий. Толщина оксидных пленок составляет $0,8 \div 1,5$ мкм.

Противокоррозионные свойства поверхностной пленки оксидов невысоки, поэтому оксидирование применяют для защиты стали от атмосферной коррозии в легких (комнатных, цеховых) условиях эксплуатации. Основное назначение его — декоративная отделка. Почти все стрелковое оружие точных приборов подвергают воронению, в результате чего приобретают красивый черный цвет. Воронение используют и в том случае, когда необходимо сохранить исходные размеры изделия, так как оксидная пленка составляет всего $1,0 \div 1,5$ микрона.

В процессе *щелочного оксидирования* в результате взаимодействия железа с окислителем на металле образуется защитная пленка из оксидов железа, преимущественно из магнитной окиси железа Fe_3O_4 . Отдельные стадии образования пленки имеют механизм. процессом является реакция образования гидрата закиси железа. Оксидная пленка, полученная на стали щелочным методом, имеет блестящий черный цвет.

Недостатки метода — высокое энергопотребление и экологическая вредность.

Способ *паротермического оксидирования* часто применяют для защиты от коррозии режущего инструмента, сверл, метчиков фрез, разверток и т. д. В этом случае удается наряду с повышением коррозионной стойкости значительно повысить износостойкость и, кроме того, совместить процесс оксидирования с высокотемпературным отпуском деталей, выполненных из быстрорежущих сталей.

При химическом оксидировании в атмосфере водяного пара протекают процессы высокотемпературного окисления стали, причем окисел Fe_2O_3 (гематит) не образуется вследствие более низкого значения парциального давления кислорода в паровой смеси по сравнению с равновесным давлением диссоциации гематита. Если в этих условиях оксидирование стали проводится при температуре не выше $575-600$ °С, то оксидная пленка будет состоять из чистого магнетита Fe_3O_4 , так как, ниже указанной температуры окисел FeO термодинамически не устойчив и не образуется. Если при паротермическом оксидировании в реактор попадает воздух (подсос через уплотнения), то на стали возникает рыхлый бурый налет гидрата окиси железа. Оксидная пленка, полученная паротермическим методом, имеет черный матовый цвет.

Оксидирование в кислотных растворах по сравнению со щелочными позволяет получать оксидную пленку с большей механической прочностью и более устойчивую к воздействию коррозии. Но этот способ требует более тщательной предварительной подготовки, особенно обезжиривания. Для кислотного оксидирования применяется раствор, содержащий ортофосфорную кислоту, азотнокислый кальций или барий и перекись марганца. Процесс продолжается 40-45 мин при 100 .С.

Электрохимическое оксидирование стали осуществляется в растворах, содержащих 40-50 % едкого натра, при плотности тока 2,5-5 А/дм² и температуре электролита 60-80.С. Из-за низкой рассеивающей способности электролита этот метод неприменим при обработке изделий сложного профиля.

После оксидирования стальные детали, как правило, либо смазывают техническим вазелином, либо покрывают лаком; продолжительность их службы при этом значительно увеличивается.

Метод оксидирования в последние годы развивается в направлении *солевого низкотемпературного* процесса. Низкотемпературный процесс проводится в растворах нитратов алюминия и аммония.

6.3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

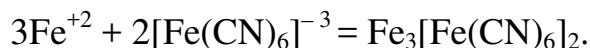
Получение оксидного покрытия

В стеклянные термостойкие стаканы наливают до отметки растворы для солевого оксидирования концентрацией 25 г/л, разогревают до температуры 90 .С на электроплитке с сеткой.

Одновременно подготавливают по три стальных образца для каждого раствора: зачищают их наждачной бумагой, промывают холодной проточной водой с кальцинированной содой, обезжиривают ацетоном. Затем декапируют (легко травят), выдерживая образцы по 30 с в 15 %-ном растворе соляной кислоты, промывают холодной проточной водой, протирают фильтровальной бумагой и быстро помещают в стаканы с горячими растворами, подвешивая с помощью крючков на опору, отмечая время. Первые образцы вынимают через 20 мин, вторые – через 40 мин, а третьи – через 60 мин. Вынутые образцы тщательно промывают холодной, а затем горячей проточной водой и сушат фильтровальной бумагой.

Определение пористости покрытия

Фильтровальную бумагу смачивают раствором, содержащим 15 г NaCl и 10 г $K_3Fe(CN)_6$ в 1 л воды. Образцы оборачивают смоченной бумагой, плотно прижимают к их граням и выдерживают в течение 1 мин. При этом в порах покрытия образуются точки турнбулевой сини, которая отпечатывается на бумаге

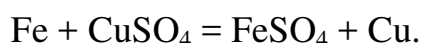


Затем бумагу снимают, промывают в холодной воде, высушивают в сушильном шкафу при температуре 50-60 .С; подсчитывают среднее число отпечатавшихся на бумаге точек, приходящихся на 1 см² поверхности. Результаты заносят в табл. 1 (поры на ребрах образцов не учитываются).

Определение защитных свойств покрытия

После определения пористости покрытия образцы промывают в воде, высушивают фильтровальной бумагой. Затем на каждый образец из капельницы наносят по одной капле реагента в двух точках грани образца. Состав реагента: 40 см³ 0,4 М раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 20 см³ 10 %-ного раствора NaCl и 1,5 см³ 0,1 М раствора HCl.

Одновременно включают секундомер и наблюдают через лупу за изменением цвета капли, которое происходит в результате появления меди по реакции



Момент изменения цвета капли отмечают по секундомеру.

Время в минутах между нанесением капли и моментом изменения цвета служит характеристикой оксидной пленки, которую определяют по данным табл. 2. Результаты испытаний заносят в табл. 6.1.

Таблица 6.1.

Номер образца	Время оксидирования	Состав раствора	Температура раствора		Внешний вид образца	Число пор на 1 см ² поверхности образца	Защитные свойства покрытия	
			в начале оксидирования	в конце оксидирования			Минуты каплейной пробы	Характеристика защитных свойств

Таблица 6.2

Характеристика защитных свойств покрытия	Время до изменения цвета капли, мин
Повышенные	Более 5 мин
Нормальные (стандартные)	Не менее 5 мин
Средние	2÷5 мин
Пониженные	1÷2 мин
Низкие	До 1 мин

Обработка опытных данных

По табл. 6.2 определяют характеристику защитных свойств полученных покрытий. На основании сопоставления полученных результатов делают выводы о влиянии времени оксидирования, температуры и состава раствора на защитные свойства покрытия. Пишут выводы по работе, отражая в них механизм защиты стали оксидным покрытием.

6.4. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

1. Перед работой все студенты обязаны пройти инструктаж по технике безопасности и сдать зачет преподавателю.
2. Выполнять данную работу необходимо в халате. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на рабочий стол.
3. По окончании оксидирования и сушки горячие образцы вынимать пинцетом.
4. Сливать растворы для оксидирования и обработки из стаканов по окончании опыта и охлаждения растворов до комнатной температуры обязательно в соответствующие склянки.
5. При переносе горячих стаканов и образцов предохранять руки полотенцем.

6.5. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах формата А4 (297×210 мм) с рамками и штампами и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы и кратко изложенные теоретические положения;
- эскиз установки с краткой экспликацией;
- порядок выполнения работы;
- таблицу с результатами эксперимента;
- анализ результатов эксперимента и выводы по работе.

6.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С какой целью наносят на поверхность стальных изделий оксидные покрытия?
2. В чем сущность щелочного метода получения оксидного покрытия?
3. Каковы условия проведения паротермического оксидирования?
4. Каковы достоинства и недостатки кислотного оксидирования?
5. В чем заключается электрохимический метод оксидирования?
6. Какова технология низкотемпературного оксидирования?

6.7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2006. – 376 с.
2. Томашов, Н.Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов: учеб. пособие / Н.Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов, М.А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.

Лабораторная работа № 7

ФОСФАТИРОВАНИЕ СТАЛИ

7.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы – получение фосфатного покрытия на стали при нормальном и ускоренном режимах фосфатирования и определение защитных свойств этого покрытия.

7.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Фосфатирование является одним из самых простых, экономичных и надежных способов массовой защиты от коррозии для деталей из черных металлов, главным образом для углеродистых и низколегированных марок стали и для чугуна. Высоколегированные стали фосфатируются с трудом и образуют пленку низкого качества. Нержавеющие стали совсем не поддаются фосфатированию.

Фосфатирование – процесс получения на поверхности стали пленки фосфорнокислой соли железа и марганца. Образующаяся при этом пленка фосфатов – черного цвета, она обладает высоким омическим сопротивлением. Ее пробивное напряжение достигает 1000 В и может быть еще более повышено путем ее пропитывания специальными изоляционными лаками.

Механизм защиты железа фосфатной пленкой сводится к механическому экранированию – изоляции поверхности железа от внешней коррозионной среды. Вследствие пористости фосфатных пленок их защитное действие, особенно в условиях коррозии в электролитах, оказывается недостаточным. Поэтому фосфатирование применяют лишь для защиты стальных изделий от атмосферной коррозии. Для повышения защитных свойств фосфатной пленки ее пропитывают различными препаратами с целью уплотнения. Например, обрабатывают двуххромовокислым натрием или калием. Этот метод обработки основан на способности фосфатной пленки, имеющей кристаллическую структуру, адсорбировать из водного раствора бихроматы, которые заполняют поры и пассивируют нефосфатированные участки поверхности, повышая тем самым защитные свойства фосфатной пленки.

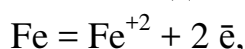
В результате фосфатирования несколько увеличиваются начальные размеры деталей, повышается хрупкость инструментальных марок стали, поэтому оно в отличие от оксидирования непригодно для защиты от коррозии строго калиброванных тонкостенных деталей – ленточных и спиральных пружин и применяется для покрытия крупных (рамы автомобилей, станины

машин, корпуса боеприпасов и др.) и неответственных мелких деталей (фурнитура, скобяные изделия и др.).

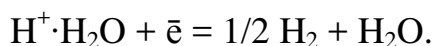
Толщина фосфатной пленки колеблется от 7-8 до 40-50 мкм и зависит от вида механической обработки, способа подготовки поверхности к покрытию, а также от состава раствора и режима фосфатирования.

Прочность сцепления фосфатной пленки весьма велика. Пластинчатые кристаллы нерастворимых фосфатов создают высокоразвитую микропористую структуру фосфатной пленки, которая хорошо впитывает в себя и прочно удерживает различные лаки, краски и смазки.

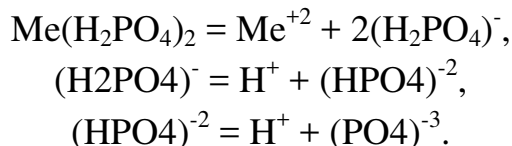
Образованию фосфатной пленки на железе предшествует электрохимическое его растворение на анодных участках образца



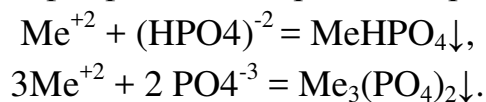
а на катодных участках выделяется водород



Исходный раствор для фосфатирования называется “Мажеф” (сокращение от марганца – железа – фосфата) и состоит из комплексной соли гидроортофосфатов железа и марганца $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, где Me – железо или марганец. В растворе гидроортофосфатов образуются катионы этих металлов и фосфатные анионы в результате трехступенчатой диссоциации:



Протекание указанных реакций, учитывая низкое значение величины произведения растворимости фосфатов железа и марганца, приводит через непродолжительное время к пересыщению раствора двух – и трехзамещенными фосфатами железа и марганца в слое, граничащем с поверхностью изделия, и последующей кристаллизации их на поверхности железа, т.е. к образованию фосфатного покрытия по реакциям



Процесс получения фосфатного покрытия на поверхности железного образца можно интенсифицировать, добавляя в раствор для фосфатирования окислители, растворы солей металлов более благородных, чем фосфатируемый, и т.д. При этом длительность фосфатирования может быть уменьшена в несколько раз. Окислитель, например нитрит натрия, добавленный в малых количествах, выступает в роли деполяризатора, ускоряя анодный процесс,

пересыщение раствора фосфатами и последующую их кристаллизацию на поверхности железа.

Ионы благородных металлов, например меди, осаждаясь контактно, увеличивают катодную поверхность, что повышает скорость катодного процесса и форсирует образование покрытия. Однако при последующей быстрой кристаллизации покрытия получается крупнокристаллическая, очень пористая, с низкими защитными свойствами фосфатная пленка, пригодная лишь в качестве грунта под лакокрасочное покрытие. Этот способ носит название “бондеризация”.

Фосфатированные изделия после сушки покрывают специальными лаками, красками или пропитывают органическими веществами.

7.3. МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Получение фосфатного покрытия

Для нормального фосфатирования применяют раствор, содержащий 30 г препарата “Мажеф” в 1 л воды. Для ускоренного фосфатирования применяют аналогичный раствор, но с добавкой 0,3 г CuO на 1 л раствора. Указанные растворы наливают в фарфоровые стаканы 3 (рис. 7.1) и нагревают их до температуры не ниже 86 и не выше 98 °С.

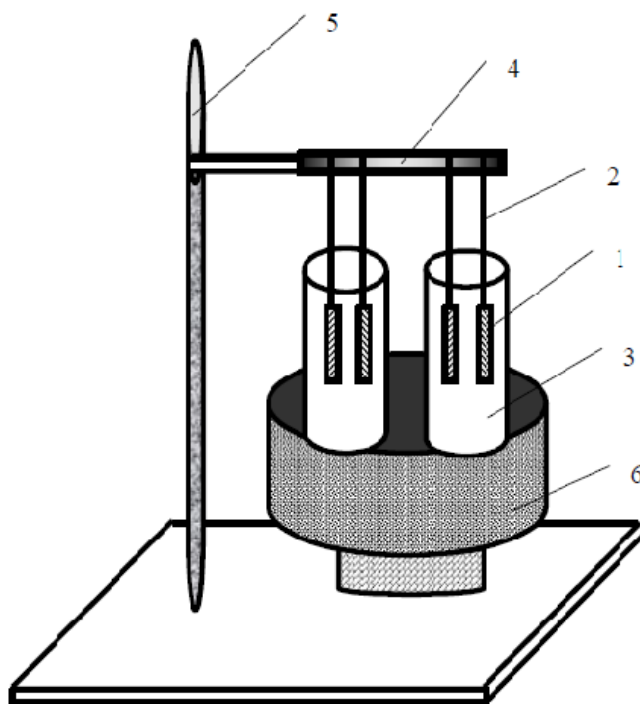


Рис. 7.1. Схема лабораторной установки для фосфатирования:

- 1 – образцы; 2 – крючки; 3 – фарфоровые стаканы;
- 4 – кольцо; 5 – штатив; 6 – водяная баня

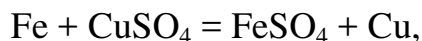
Одновременно подготавливают восемь стальных образцов: зачищают их наждачной бумагой, промывают горячей и холодной водой, тщательно обезжиривают ацетоном. Затем образцы декапируют (легко травят), выдерживая их 30 с в холодном 15%-ном растворе соляной кислоты, промывают проточной водой, помещают по четыре образца с помощью крючков 2 (рисунок) в каждый из стаканов для фосфатирования и отмечают время. Процесс получения фосфатных пленок продолжается 20-30 мин, после чего прекращают обогрев стаканов, вынимают образцы, тщательно промывают их холодной проточной водой, а затем горячей. Четыре образца (по два из каждого стакана) сушат сначала фильтровальной бумагой, а затем в сушильном шкафу при 100-120 °С. Остальные четыре образца протирают фильтровальной бумагой и подвергают дальнейшей обработке.

Обработка образцов

Образцы погружают в раствор, содержащий 90 г $K_2Cr_2O_7$ на 1 л воды. При 80-90 °С образцы выдерживают в растворе в течение 10 мин, после чего их промывают холодной проточной водой, затем горячей водой и высушивают, как и предыдущие образцы, а затем остужают до комнатной температуры

Определение защитных свойств покрытия

На все восемь подготовленных образцов из капельницы наносят по две капли реагента, состоящего из 40 см³ 0,4 М раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 20 см³ 10%-ного раствора $NaCl$ и 1,5 см³ 0,1 N раствора HCl . Одновременно включают секундомер и наблюдают через лупу за изменением цвета капли. Появление меди под каплей по реакции не сопровождаемое изменением цвета капли, не учитывается. Момент изменения цвета капли отмечают по секундомеру.



Время в минутах между нанесением капли и моментом изменения ее цвета служит характеристикой защитных свойств фосфатной пленки (см. табл. 7.1).

Таблица 7.1

Характеристика защитных свойств покрытия	Время изменения цвета капли, мин
Повышенные	Более 5
Нормальные (стандартные)	Не менее 5
Средние	2-5
Пониженные	1-2
Низкие	До 1

Температура испытания защитных свойств 15-25 °С. Результаты испытаний записывают в табл. 7.2.

Таблица 7.2

№ образца	Время фосфатирования, мин	Состав раствора для фосфатирования	Температура фосфатирования, °С	Продолжительность дополнительной обработки, мин	Время капельной пробы, мин

Обработка опытных данных

По табл. 1 определяют характеристику защитных свойств полученных покрытий. На основании сопоставления полученных результатов делают выводы о защитных свойствах покрытия в зависимости от метода фосфатирования и последующей обработки покрытия. Пишут выводы по работе, отражая в них механизм защиты стали фосфатным покрытием.

7.4. ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет оформляется на листах формата А4 (297×210 мм) с рамками и штампами и должен содержать:

- титульный лист установленного образца;
- цель работы и кратко изложенные теоретические положения;
- эскиз установки с кратким описанием;
- порядок выполнения работы;
- таблицу с результатами эксперимента;
- анализ результатов эксперимента и выводы по работе.

7.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С какой целью наносят на поверхность стальных изделий фосфатные покрытия?
2. В чем сущность химического метода получения фосфатного покрытия?
3. В чем заключается смысл «ускоренного фосфатирования»?
4. Почему процесс фосфатирования необходимо проводить в определенном интервале температур растворов?

5.С какой целью и каким образом проводится уплотнение фосфатного покрытия?

7.6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2006. – 376 с.
2. Томашов, Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов. – М. : Metallurgy, 1971. – 280 с.
3. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов /Н. П. Жук. – М. : Metallurgy, 1976. – 476 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 Окислительно-восстановительные реакции	8
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 Коррозия металлов.....	19
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 Влияние примесей в цинке на скорость электрохимической эррозии	26
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 Кислотостойкость сплавов	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Замедлители коррозии стали в кислотах.....	39
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Низкотемпературное оксидирование стали	45
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Фосфатирование стали	51

Практикум

МАЛЫЦЕВА *Александра Валериевна*

«Химическое сопротивление материалов»

Редакторы:

Е.С. Захарова

И. А. Назарова

Подписано в печать 30.09.2015г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная
Усл. п. л. 4 Уч.-изд. л. 3
Тираж 50 экз. Рег. № 7/15sf

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
Филиал в г. Сызрани, 446001, г. Сызрань, ул. Советская 45