

Федеральное агентство по образованию  
Федеральное государственное образовательное учреждение  
Высшего профессионального образования  
«Государственный технологический университет  
«Московский институт стали и сплавов»  
Новотроицкий филиал

---

Кафедра металлургических технологий

---

**Е.П. Большина**

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

для практических занятий по дисциплине

**«Коррозия и защита металлов от коррозии»**

для студентов специальности:  
150106 «Обработка металлов давлением»  
Очной формы обучения

Новотроицк – 2008

Большина Е.П. Методическое пособие для практических занятий по дисциплине «Коррозия и защита металлов от коррозии» для студентов специальности 150106 «Обработка металлов давлением» очной формы обучения. – Новотроицк: НФ МИСиС, 2008. – 41 с.

Учебное пособие предназначено для практических занятий по дисциплине «Коррозия и защита металлов от коррозии». Пособие содержит теоретические основы и задачи по термодинамике и кинетике высокотемпературной (газовой) и электрохимической коррозии, также рассматриваются вопросы по защите металлов от коррозии в газовой и жидкой средах.

Цель пособия – научить студентов использовать теоретические положения лекционного курса для решения конкретных проблем коррозии и защиты металлов в газах при высоких температурах и жидких средах различной химической природы.

Одобрено на заседании кафедры МТ

Протокол № 23 от 20.05.08

## Содержание

Введение	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1	5
Расчет термодинамической возможности газовой коррозии металлов	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №2	9
Расчет защитной атмосферы для защиты конструкционных металлов и сплавов от газовой коррозии	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №3	14
Расчет термодинамической возможности электрохимической коррозии металлов	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №4	17
Расчет процесса электрохимической коррозии металлов	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №5	21
Расчет контролирующего фактора электрохимической коррозии металлов	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №6	24
Расчет защитных покрытий металлов	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №7	27
Расчет анодного оксидирования металлов	
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №8	29
Расчет электрохимической защиты металлов и сплавов	
Библиографический список	34
Приложение 1	35
Приложение 2	36
Приложение 3	37
Приложение 4	38
Приложение 5	39
Приложение 6	40
Приложение 7	41

## Введение

Металлы и их сплавы являются наиболее важными современными конструкционными материалами. В то же время, всюду, где они эксплуатируются, происходит постепенное разрушение металлических конструкций. Коррозия металлов наносит большой ущерб экономике государств. Поэтому столь большое значение придается изучению коррозионных процессов, причин их возникновения и защите металлоконструкций от коррозии.

Общие положения теории коррозии и защиты металлов в большинстве не могут дать количественных ответов на многие вопросы. Они требуют более углубленного изучения, прежде всего в направлении количественных решений поставленных задач.

Цель пособия – научить студентов применять теоретические знания о коррозии и защите металлов от коррозии для решения конкретных вопросов, развить навыки расчета коррозионных процессов и умение пользоваться справочной литературой.

Предлагаемое пособие включает вопросы коррозии и защиты металлов в газовых и жидких средах.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1

### Расчет термодинамической возможности газовой коррозии металлов

Химическая (газовая) коррозия металлов – самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды происходит в одном акте. Этот тип коррозии наблюдается при действии на металлы сухих газов (воздуха, продуктов горения топлива и др.) и жидких неэлектролитов (нефти, бензина и др.) и является негетерогенной химической реакцией жидкой или газообразной среды (или их окислительных компонентов) с металлом.

Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях, т.е. возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое ионное состояние в результате процесса:



с соответствующим уменьшением термодинамического потенциала этой системы.

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии металлов наиболее удобно пользоваться изобарно-изотермическим потенциалом  $G$  (изобарно-изотермическим потенциалом называется характеристическая функция состояния системы, убыль которой в обратимом процессе при постоянных давлении  $P$  и температуре  $T$  равна максимальной полезной работе). Любой самопроизвольный изобарно-изотермический процесс сопровождается убылью изобарно-изотермического потенциала.

Таким образом, при данных условиях:

-процесс химической коррозии возможен, если  $\Delta G < 0$ ;

-коррозионный процесс - невозможен, если  $\Delta G > 0$ ;

-система находится в равновесии, если  $\Delta G = 0$ .

Для решения вопроса о возможности или невозможности протекания какого-либо коррозионного процесса следует воспользоваться справочными данными или произвести соответствующий расчет.

Оценить возможность протекания процесса окисления позволяет уравнение (2):

$$\Delta G = - RT \ln p_{O_2} / p'_{O_2}, \quad (2)$$

где  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К;  $p_{O_2}$  – парциальное давление кислорода, атм;  $p'_{O_2}$  – парциальное давление кислорода в равновесном состоянии, атм.

Если  $p_{O_2} > p'_{O_2}$ , то процесс окисления возможен, т.к. в этих условиях  $\Delta G < 0$ . Если  $p_{O_2} < p'_{O_2}$ , то окисление невозможно, т.к. при этом  $\Delta G > 0$ .

Упругость диссоциации оксида (или равновесное давление кислорода) растет с повышением температуры. Поэтому, несмотря на то, что повышение температуры ускоряет химическую реакцию окисления, термодинамическая вероятность этого процесса снижается. В связи с этим в обычной атмосфере, когда парциальное давление кислорода составляет величину, равную примерно 20 кПа, при температуре более 400 К серебро становится неокисляемым металлом. То же самое происходит с медью при температуре выше 2000 К. Если же снизить парциальное давление кислорода или применить обескислороженную атмосферу, то не будут окисляться и такие металлы, как железо, никель, цинк.

Упругость диссоциации оксида можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \frac{n}{2} RT \ln (P_{O_2})_p, \quad (3)$$

где  $\Delta G_T^0$  – стандартное изменение энергии Гиббса (при  $P_{O_2} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ).

Стандартное изменение энергии Гиббса, отвечающее заданной температуре  $T$ , можно вычислить с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (4)$$

где  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  – стандартное изменение энтальпии (тепловой эффект) и энтропии в результате протекания реакции при заданной температуре.

Расчет  $\Delta G_T^0$  по уравнению (4) не требует знания константы равновесия соответствующей реакции и может быть проведен с помощью таблиц термодинамических величин (Приложение 1) для простых веществ и их соединений в стандартном состоянии ( $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $T = 293 \text{ К}$ ). Однако, при этом необходимо учитывать температурную зависимость  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ , что делает расчеты трудоемкими.

Для приближенных расчетов может быть использован метод М.Х.Карапетьянца с помощью которого установлено существование параллелизма между теплотами  $\Delta H_T^0$  и энергией Гиббса  $\Delta G_T^0$  образования различных веществ. При этом параллелизм находит свое выражение в приближенном соотношении:

$$\Delta G_T^0 \approx A \cdot \Delta H_T^0 + B, \quad (5)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные для данной группы соединений при условии, что  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta G_T^0$  сопоставляются в одностипных реакциях (например, в реакции образования сульфидов, оксидов или хлоридов и т.п.) и отнесены к одному и тому же количеству простого вещества, общего для всех соединений.

В тех случаях, когда при коррозионной реакции изменение теплоемкости  $\Delta C_p \approx 0$ , расчет  $\Delta G_T^0$  можно проводить с помощью приближенного уравнения Карапетьянца:

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0. \quad (6)$$

*Пример.*

Определить влияние температуры на возможность самопроизвольного окисления железа на воздухе по реакции  $3\text{Fe}(\alpha) + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ , для чего найти стандартные изменения энергии Гиббса при температурах 700 и 800 К.

Температурные зависимости мольной теплоемкости для веществ, участвующих в реакции описываются уравнениями:

$$C_p(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 167,03 + 78,91 \cdot 10^{-3} T - 41,82 \cdot T^{-2},$$

$$C_p(\text{Fe}(\alpha)) = 19,25 + 21,0 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,37 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Стандартные значения энтропии ( $S_{298}^0$ ) составляют 151,46 Дж/(моль·К) -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 27,15 Дж/(моль·К) -  $\text{Fe}(\alpha)$ ; 205,03 Дж/(моль·К) -  $(\text{O}_2)$ ; а  $\Delta H_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1117,71 \text{ кДж}/\text{моль}$ .

*Решение*

Найдем стандартное значение изобарного потенциала при заданных температурах. Расчет произведем по уравнению (5), для этого необходимо предварительно найти значения  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta C_p$ .

Стандартное изменение энтропии реакции при 298К составляет:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 3 S_{298}^0(\text{Fe}) - 2 S_{298}^0(\text{O}_2) = 151,46 - 3 \cdot 27,15 - 2 \cdot 205,03 = -340,05 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Разность сумм молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ равна:

$$\Delta C_p = C_p(\text{Fe}_3\text{O}_4) - [3C_p(\text{Fe}) + 2 C_p(\text{O}_2)] = \Delta a + \Delta b + \Delta C' T^{-2} = (167,03 - 3 \cdot 19,25 - 2 \cdot 31,46) + (78,91 - 3 \cdot 21,0 - 2 \cdot 3,39) \cdot 10^{-3} T + (-41,82 - 3 \cdot 0 + 2 \cdot 3,37) \cdot 10^5 T^{-2} = 46,36 + 9,13 \cdot 10^{-3} T - 35,08 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Далее по уравнению (5) рассчитываем стандартное изменение энергии Гиббса при заданных температурах:

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta C') T,$$

Для чего используем значения постоянных уравнения  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  при 700 и 800К, приведенных в Приложении 2.

$$\Delta G_{700}^0 = -1117710 + 700 \cdot 340,05 - (0,2794 \cdot 46,36 + 0,1153 \cdot 10^3 \cdot 9,13 \cdot 10^{-3} - 0,1853 \cdot 10^{-5} \cdot 35,08 \cdot 10^5) \cdot 700 = -884929;$$

$$\Delta G_{800}^0 = -1117710 + 800 \cdot 340,05 - (0,3597 \cdot 46,36 + 0,1574 \cdot 10^3 \cdot 9,13 \cdot 10^{-3} - 0,2213 \cdot 10^{-5} \cdot 35,08 \cdot 10^5) \cdot 800 = -853950 \text{ Дж/моль}.$$

Таким образом, чем выше температура, тем меньше сродство железа к кислороду. Следовательно, термодинамическая возможность самопроизвольного окисления железа в воздухе уменьшается с повышением температуры среды.

Повышение температуры влияет не только на термодинамическую возможность самопроизвольного протекания процесса, но и на его скорость. В связи с этим окисление железа в воздухе при 800К, несмотря на некоторое уменьшение термодинамической возможности этого процесса, протекает быстрее, чем при 700К.

#### Задача 1.

Поясните, почему в металлургии алюминий, кремний и титан применяются в качестве раскислителей. Ответ подтвердите расчетами упругости диссоциации соответствующих оксидов и сопоставлением с упругостью диссоциации оксида FeO при температуре 1800К.

Стандартные изменения энергии Гиббса реакций окисления при заданной температуре принять равными: -1030 кДж/моль ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), -518,3 кДж/моль ( $\text{SiO}_2$ ), -592,4 кДж/моль ( $\text{TiO}_2$ ), -145,5 кДж/моль (FeO).

#### Задача 2.

При нагреве железа, чугуна и легированных сталей на воздухе до температур выше 848К образуется окалина, покрывающая всю поверхность металла, и состоящая из слоев окислов FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Какой из перечисленных оксидов обладает наибольшей термодинамической устойчивостью при 1800К, если температурные зависимости упругости их диссоциации описываются уравнениями:

$$\text{Lg } P_{\text{O}_2} = (11,68 - 27360 / T) \text{ Па (FeO);}$$

$$\text{Lg } P_{\text{O}_2} = (18,09 - 32650 / T) \text{ Па (Fe}_3\text{O}_4\text{);}$$

$$\lg P_{O_2} = (19,71 - 26090 / T) \text{ Па (Fe}_2\text{O}_3\text{)}.$$

*Задача 3.*

Никель, марганец и хром применяются в качестве легирующих элементов при получении жаростойких и жаропрочных сплавов. Определить, какой из перечисленных металлов обладает наибольшей термодинамической устойчивостью к окислению на воздухе при 1000К, если упругости диссоциации соответствующих окислов (NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO) при этой температуре соответственно равны:  $5,07 \cdot 10^{-11}$ ;  $8,0 \cdot 10^{-26}$ ;  $6,38 \cdot 10^{-23}$  Па.

*Задача 4.*

При эксплуатации сталей в атмосфере сероводорода образуется химическое соединение – сульфид железа (FeS), который может присутствовать в стали также в виде включений, влияющих на свойства стали. Выяснить возможность предотвращения образования FeS с помощью водорода при 900К. Изменением теплоемкости при протекании реакции пренебречь. Для расчетов использовать приближенное уравнение Карапетьянца.

*Задача 5.*

Определите, будет ли происходить образование сульфида никеля при 500К по реакции  $Ni + SO_2 \leftrightarrow NiS + O_2$ , если в исходном состоянии отношение объемов двуокиси серы и кислорода в газовой смеси равно 1000. Константа равновесия реакции при заданной температуре составляет  $2,95 \cdot 10^{21}$ .

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №2

### Расчет защитной атмосферы для защиты конструкционных металлов и сплавов от газовой коррозии

Для защиты от газовой коррозии используют жаростойкое легирование, создание защитных атмосфер, защитные покрытия.

Для большинства конструкционных металлов и сплавов проведение технологических операций, сопряженных с нагревом (на воздухе) до высоких температур, сопровождается существенным их окислением, что отрицательно оказывается на служебных свойствах металла и технико-экономических показателях производства металлоконструкций. В этой связи возникает необходимость в применении защитных атмосфер, частично или полностью предотвращающих эти нежелательные явления.

Состав контролируемой атмосферы может быть рассчитан на основании данных о термодинамическом равновесии в системе, состоящей из защищаемого металла, его оксида и соответствующей газовой фазы. Согласно рассмотренным ранее термодинамическим закономерностям окисления металлов, количественное соотношение между окислительными и восстановительными компонентами атмосферы, находящейся в равновесии с металлом, определяется значением константы равновесия  $K_p$  или величиной стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_p^0$  конкретной реакции окисления при данной температуре. Отклонение состава газовой среды от равновесного, в ту или иную сторону, вызывает преимущественное протекание процесса окисления металла или восстановления его оксида.

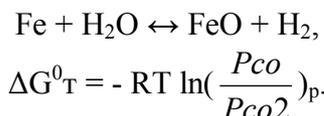
Окислительными компонентами, наиболее часто встречающимися в атмосферах промышленных нагревательных устройств, являются  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и некоторые другие соединения. И частности, окисление железа в атмосфере  $CO_2 + CO$ , получаемое сжиганием высококалорийного газа, идет при  $T > 840$  К по реакции



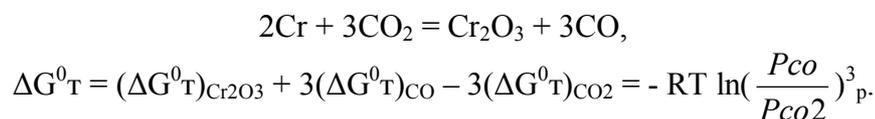
константа равновесия которой  $K_p = \left( \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)$  зависит только от температуры и связана со стандартным изменением  $\Delta G^0_T$  реакции известным соотношением

$$\Delta G^0_T = - RT \ln K_p.$$

Аналогичную реакцию можно записать для окисления железа, представляющего собой основу низколегированных сталей, парами воды, содержащимися в атмосфере  $H_2O + H_2 + N_2$ , приготавливаемой термической диссоциацией аммиака с последующим сжиганием:



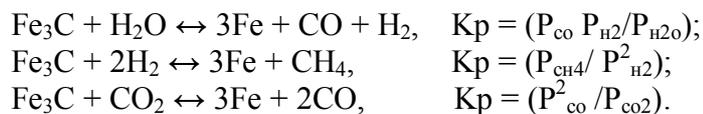
Стандартное изменение  $\Delta G^0_T$  реакции может быть получено из стандартных свободных энергий образования участников данной реакции с учетом знаков и стехиометрических коэффициентов. Так, например, для реакции окисления хрома двуокисью углерода:



Следует отметить, что в сложных газовых смесях возможно протекание реакций, способных заметно изменить условия безокислительного нагрева. В частности, при снижении температуры в атмосфере, состоящей из CO и CO<sub>2</sub>, усиливается процесс диссоциации окиси углерода по реакции  $2CO = CO_2 + C$ , что повышает содержание CO<sub>2</sub> в газовой фазе, а, следовательно, и окисляющую способность атмосферы.

Для определения условий безокислительного нагрева удобно пользоваться кривыми равновесия металла с соответствующей атмосферой, построенными на основании известных термодинамических данных. Кривые равновесия на диаграммах состав-температура разделяют области, в пределах которых происходит преимущественное окисление металла или восстановление его оксида.

Взаимодействие металлов с некоторыми атмосферами при повышенных температурах может приводить не только к окислению, но и науглероживанию или обезуглероживанию стали, насыщению металлов водородом и образованию нитридов, что в большинстве случаев является нежелательным. Например, обезуглероживание стали возможно на основе реакций:



Протекание реакций в обратном направлении будет вызывать науглероживание металла. Таким образом, для сохранения исходного содержания углерода в стали, в процессе нагрева необходимо обеспечить условия, точно отвечающие состоянию равновесия металла с данной атмосферой. Это является более жестким требованием, чем требование отсутствия окисления. Расчет состава атмосферы, предотвращающей перераспределение углерода между металлом и газовой фазой, возможен при использовании термодинамических данных о равновесии в конкретной системе, которые в целях простоты проведения анализа, также изображены графически в виде кривых равновесия (рис. 1).

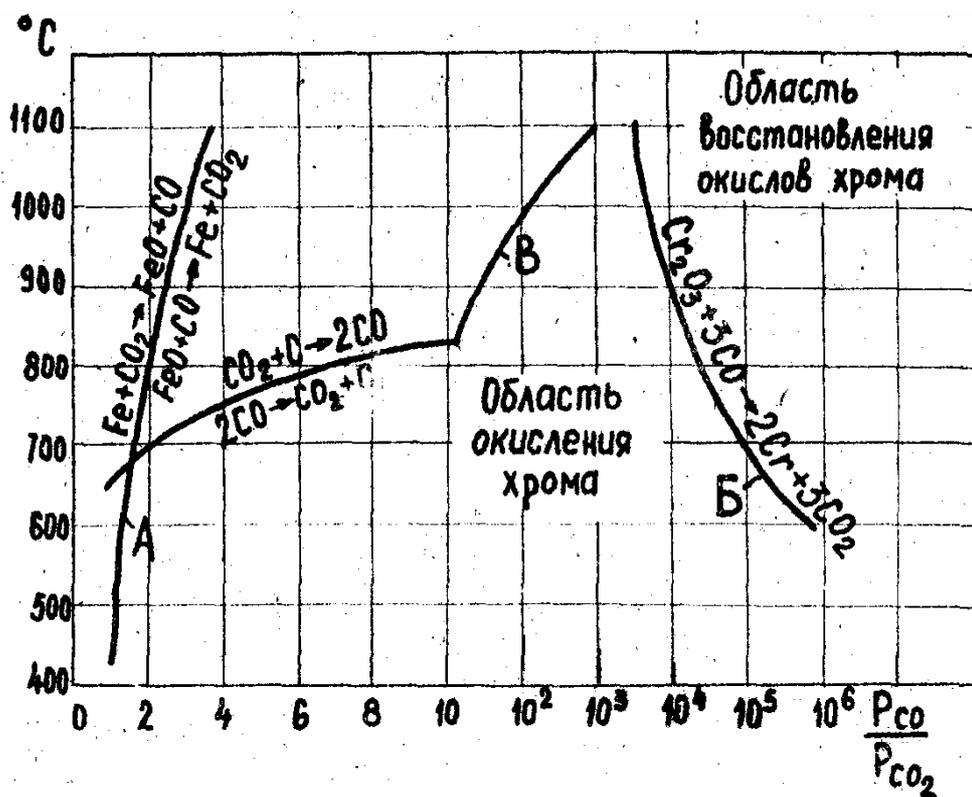


Рисунок 1 – Кривые равновесия железа и хрома с атмосферой CO + CO<sub>2</sub>

Следует отметить, что применение равновесных данных к реальным системам не всегда оказывается корректным ввиду влияния кинетических ограничений. Например, достижение равновесия в системе может потребовать времени, существенно превышающего продолжительность нагрева и выдержки металла в печи. С другой стороны, при использовании вакуума в качестве защитной среды существующая термодинамическая возможность окисления не учитывает зависимости скорости процесса от парциального давления окислителя ( $O_2$ ), которая может сильно уменьшаться уже при разрежениях порядка  $\approx 10^{-2}$  Па.

*Пример 1.*

При нагреве стальных заготовок для последующей прокатки широко используется защитная атмосфера, состоящая из смеси CO и  $CO_2$ . Определить состав атмосферы (отношение об% CO/ об%  $CO_2$ ), устраняющей окисление стали при 1000К, если свободные энергии образования веществ, участвующих в реакции, при этой температуре составляют:

$$\Delta G_{FeO}^0 = -200,5; \Delta G_{CO}^0 = -200,9; \Delta G_{CO_2}^0 = -396,4 \text{ кДж/моль.}$$

$$\text{Суммарное давление } P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па (1 атм).}$$

*Решение.*

Окисление железа двуокисью углерода по реакции  $Fe + CO_2 = FeO + CO$  становится невозможным, если изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G_T > 0$ .

Поскольку  $\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left( \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)_{исх}$ , то предельное значение  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$  может быть вычислено из условия равновесия  $\Delta G_T = 0$ , т.е.

$$RT \ln \left( \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)_{исх} = -\Delta G_T^0 = RT \ln \left( \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)_{равн.}$$

Отсюда  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \exp(-\Delta G_T^0 / RT)$ . Величину  $\Delta G_T^0$  можно определить по заданным в условии задачи стандартным энергиям Гиббса образования веществ, участвующих в рассматриваемой реакции:

$$\Delta G_{1000}^0 = (\Delta G_{1000}^0)_{CO} + (\Delta G_{1000}^0)_{FeO} - (\Delta G_{1000}^0)_{CO_2} = -200,9 - 200,5 - (-396,4) = -5,0 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом получаем, что отношение парциальных давлений  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$  не должно быть ниже 1,82 или, наоборот,  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$  не должно превышать 0,549. Считая, в соответствии с условием задачи, суммарное давление  $P_0 = P_{CO} + P_{CO_2}$  равным  $1,013 \cdot 10^5$  Па, а поведение газов идеальным, заменяем парциальные давления объемными долями.

Тогда имеем  $n_{CO_2} / n_{CO} = 0,549$  или  $n_{CO_2} / 1 - n_{CO_2} = 0,549$ , откуда  $n_{CO_2} = 35,5$  об%.

Таким образом, для безокислительного отжига стали при 1000К объемной содержание  $CO_2$  в атмосфере должно поддерживаться на уровне, не превышающем 35,5 об%. Требуемый состав атмосферы регулируется полнотой сжигания газообразного топлива и очисткой смеси от избыточных количеств  $CO_2$ .

Аналогичный вывод можно получить и с помощью диаграммы равновесия железа с рассматриваемой атмосферой (см. рис.1).

Равновесное отношение  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$  по этой диаграмме определяется точкой пересечения горизонтали, отвечающей заданной температуре, с кривой равновесия, разделяющей области окисления и восстановления железа, соответственно – двуокисью и окисью углерода. Использование кривых равновесия позволяет отказаться от проведения расчета константы равновесия реакции и позволяет быстро оценить равновесные условия при изменении атмосферы.

*Пример 2.*

Выяснить пригодность защитной атмосферы 2 об% CH<sub>4</sub> + 98 об% H<sub>2</sub>, присутствие метана в которой объясняется попаданием паров масла для нагрева стали, не приводящего к изменению исходного содержания углерода в ней, равного 0,4 масс% С при 1123К. Использовать диаграмму равновесия сталей с указанной атмосферой (рис. 2). Общее давление принять равным  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм).

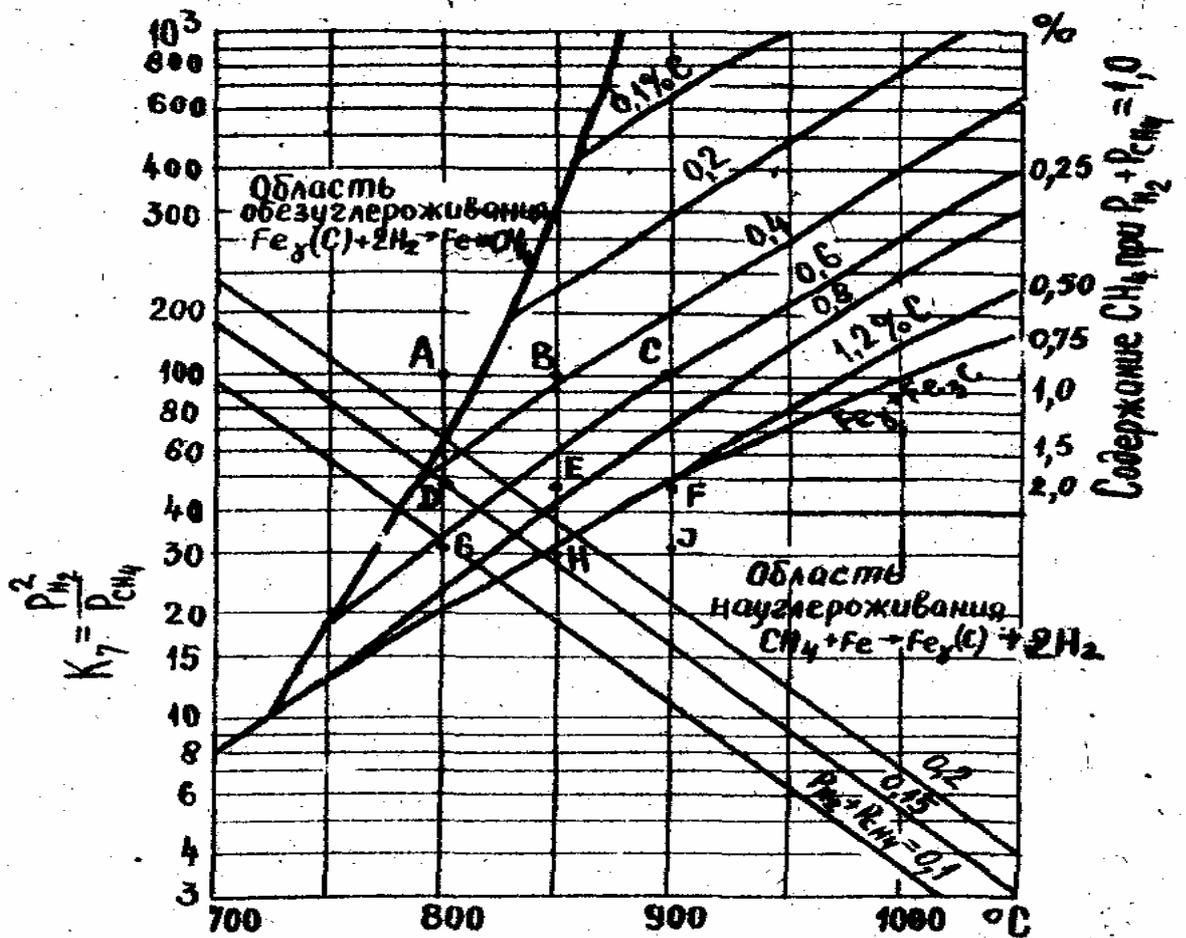


Рисунок 2 – Кривые равновесия сталей с атмосферой CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>

*Решение.*

Как видно из диаграммы, при этой температуре в равновесии со сталью, содержащей 0,4 масс.% С находится атмосфера, для которой константа равновесия реакции  $3Fe + CH_4 = Fe_3C + 2H_2$ ,  $K_p = \left(\frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}\right)_{равн} = 95$ . Мы же имеем атмосферу, в которой аналогичное отношение равно  $\frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} = \frac{0,98^2}{0,02} = 48,02$ . Таким образом, возможно науглероживание стали

до  $\approx 0,7\%$  С. Для устранения этого явления необходимо состав атмосферы привести в соответствие с константой равновесия. Для этого, вновь заменяя парциальные давления объемными долями, и учитывая, что их сумма равна единице, записываем:

$$K_p = 95 = \frac{X^2}{1 - X},$$

где  $x$  - объемная доля водорода в смеси.

Величину  $x$  находим как положительный корень полученного квадратного уравнения  $x^2 + 95x - 95 = 0$ ;  $x = 0,9897$  или в объемных процентах 98,97 об%  $H_2$ . Таким образом, требованиям условия задачи отвечает атмосфера, содержащая 98,97 об%  $H_2$  и 1,03 об%  $CH_4$ .

#### *Задача 1.*

В процессе отжига холоднокатаной стали в продуктах неполного сгорания высококалорийного газа (об%  $CO$ / об%  $CO_2 \approx 2$ ) при общем давлении  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1,01 \cdot 10^5$  Па и температуре 800К на поверхности металла наблюдается образование черных пятен, состоящих из оксидов железа и углерода.

Оценить, может ли указанное явление вызываться протеканием на металле реакции  $\frac{3}{4} Fe + CO = \frac{1}{4} Fe_3O_4 + C$ , для которой  $\Delta G^0_{800} = -30,78$  кДж/моль, и предложить способ его устранения.

#### *Задача 2.*

Оценить возможность применения защитной атмосферы  $H_2+H_2O$  для безокислительного нагрева хрома до 1000К, если известно, что при этой температуре упругость диссоциации  $Cr_2O_3$  ( $P_{O_2}$ )<sub>равн</sub> =  $1,135 \cdot 10^{-25}$  Па, а  $(\Delta G^0_{1000})_{H_2O} = -191,8$  кДж/моль.

#### *Задача 3.*

Определить максимально допустимое содержание паров воды в защитной атмосфере  $H_2+H_2O+ 80$  об%  $N_2$ , получаемой диссоциацией аммиака с последующим сжиганием, для безокислительного нагрева малоуглеродистых сталей при 973К, если  $(\Delta G^0_{973})_{H_2O} = -193,23$  кДж/моль, а  $(\Delta G^0_{973})_{FeO} = -198,89$  кДж/моль.

#### *Задача 4.*

Установить, какой из металлов, составляющих основу нержавеющей стали X18H9T, предъявляет наиболее жесткие требования к содержанию окислительного компонента в защитной атмосфере  $H_2+H_2O$  для высокотемпературного отжига (1200К), если  $\Delta G^0_{FeO} = -184,68$ ;  $\Delta G^0_{Cr_2O_3} = -809,02$ ;  $\Delta G^0_{NiO} = -126,44$ ;  $\Delta G^0_{H_2O} = -180,78$ ;  $\Delta G^0_{TiO_2} = -403,77$  кДж/моль.

#### *Задача 5.*

Для снижения химической неоднородности стали, содержащей 4,0 масс.% С, проводится гомогенизирующий отжиг при 1173К в атмосфере, представляющей собой смесь 25 об%  $CO_2$  и 75 об%  $CO$ . Установить возможность окисления и обезуглероживания стали в данных условиях, и дать рекомендации по устранению этих нежелательных процессов.

Использовать диаграмму равновесия сталей с атмосферой  $CO + CO_2$  (Приложение 3).

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №3

### Расчет термодинамической возможности электрохимической коррозии металлов

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса электрохимической коррозии металла, так же как и химической коррозии, определяется знаком изменения свободной энергии процесса. Возможно самопроизвольное протекание только коррозионных процессов, которое сопровождается убылью, изобарно-изотермического потенциала, т.е.  $\Delta G < 0$ . При электрохимической коррозии металлов для расчетов более удобно пользоваться электрохимическими данными - электродными потенциалами. Термодинамически возможен процесс электрохимической коррозии, для которого соблюдается условие

$$-\Delta G = n E F < 0, \quad (1)$$

где  $\Delta G$  - изменение изобарно-изотермического потенциала данного коррозионного процесса, кал/г-атом Me;  $n$  - число грамм-эквивалентов;

$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$  (19) - разность потенциалов, характеризующих катодную и анодную реакции;  $F = 23\,062$  кал/г-эquiv—число Фарадея.

Учитывая конкретные анодную и катодную реакции, можно следующим образом определить возможность протекания процесса коррозии:

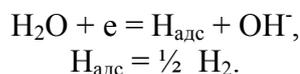
Коррозия возможна, если  $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$ , т.е.  $\Delta G < 0$  или  $E > 0$ . Коррозия невозможна, если  $\varphi_{\text{к}} < \varphi_{\text{а}}$ .

Те металлы, потенциалы которых располагаются выше линий равновесия водородного или кислородного электрода, могут корродировать соответственно с водородной или кислородной деполяризацией. Металлы, потенциалы которых ниже линии равновесия кислородного электрода, корродировать не должны. Они будут корродировать только в том случае, если в растворе будет находиться какой-либо другой деполяризатор (помимо  $\text{H}^+$  и  $\text{O}_2$ ), потенциал восстановления которого будет положительнее потенциалов этих металлов.

#### *Пример 1.*

Рассчитать обратимый потенциал катодной реакции водородной деполяризации в 1 M растворе NaOH при 283K и  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм.

Уравнение реакции:



#### *Решение*

Обратимый потенциал равен:

$$(\varphi_{\text{H}_2})_{\text{обр}} = \varphi_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}_{\text{адс}}} \cdot a_{\text{OH}^-}}, \quad \varphi_{\text{H}_2}^0 = -0,828 \text{ В},$$

$$\text{H}_{\text{адс}} = P_{\text{H}_2}, \quad a_{\text{OH}^-} = C \cdot n \cdot f_{\pm} = 1 \cdot 1 \cdot 0,679 = 0,679.$$

Отсюда:

$$(\varphi_{\text{H}_2})_{\text{обр}} = -0,828 + \frac{8,31 \cdot 283}{96500} \ln \frac{1}{1 \cdot 0,679} = -0,827 \text{ В.}$$

*Пример 2.*

Найти обратимый потенциал кислородного электрода в нейтральном 1 м растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 298 К в атмосфере воздуха.

*Решение*

Уравнение реакции имеет вид:  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ .

Обратимый потенциал:  $(\varphi_{\text{O}_2})_{\text{обр}} = \varphi^{\circ}_{\text{O}_2} + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \right)$ .

Парциальное давление кислорода в воздухе  $P_{\text{O}_2} = 0,21$  атм. Активность кислорода определяется его давлением.

Активность гидроксильных ионов в нейтральном растворе  $a_{\text{OH}^-} = a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ , т.к.  $K_{\text{в}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$ . Отсюда:

$$(\varphi_{\text{O}_2})_{\text{обр}} = 0,401 + \frac{8,31 \cdot 298}{4 \cdot 96500} \ln \frac{0,21}{(10^{-7})^4} = 0,805 \text{ В.}$$

*Задача 1.*

Рассчитать обратный потенциал водородного электрода в нейтральном 1м растворе  $\text{NaCl}$  при 298 К в атмосфере воздуха.  $P_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$  атм.

*Задача 2.*

Определить обратимый потенциал железа в морской воде ( $\text{pH}=7$ ) при 293К. Примечание: железо при растворении в этой среде образует труднорастворимое соединение  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , произведение растворимости которого при заданной температуре  $\text{ПР} = 0,95 \cdot 10^{-15}$ .

*Задача 3.*

Какие металлы термодинамически неустойчивы в нейтральном 1 м растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при 298 К в атмосфере воздуха?

*Задача 4.*

Работа, затраченная на пластическое растяжение металлического образца на 30% при среднем напряжении  $500 \text{ Мн/м}^2$ , составляет  $0,3 \cdot 500 \text{ МДж/м}^3$ . Так как  $1 \text{ м}^3$  многих обычных металлов содержит  $\sim 1,5 \cdot 10^5$  молей, то эта работа по пластической деформации составляет  $\sim 1 \text{ кДж/моль}$ . Если 10% этой энергии запасается как упругая энергия диссоциаций, рассчитать изменение обратимого потенциала двухвалентного металла. Как изменится обратимый потенциал – станет положительнее или отрицательнее?

*Задача 5.*

Используя данные по энергии Гиббса (см. табл.), рассчитать стандартные обратимые потенциалы для систем  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ . Сравнить ответы с табличными (Приложение 4).

ион	$G^{\circ}$ , кДж/моль
$\text{Ag}^+$	-77,1
$\text{Cu}^{2+}$	-66,6
$\text{Fe}^{2+}$	+84,9

*Задача 6.*

Измеренный потенциал железа в морской воде равен  $-0,72$  В. Является ли железо в этих условиях термодинамически неустойчивым?  $T = 287$  К.

*Задача 7.*

Выяснить термодинамическую возможность коррозии хрома с кислородной и водородной деполяризацией в условиях предыдущей задачи при давлениях  $P_{O_2} = P_{H_2} = 0,5$  атм.

*Задача 8.*

Известно, что в  $0,1$  м растворе  $FeCl_2$  при  $298$  К железный электрод имеет стандартный потенциал  $-0,35$  В. Установить природу установившегося потенциала (обратимый или необратимый).

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №4

### Расчет процесса электрохимической коррозии металлов

Под расчетом процесса электрохимической коррозии металлов подразумевается вычисление скорости коррозии, а также количественное определение контролирующего фактора, стадии и других особенностей коррозионного процесса. Методы расчета коррозионного процесса можно разделить на аналитические и графические.

#### *Аналитический расчет*

Установившуюся величину коррозионного тока можно определить из уравнения

$$I = \frac{\varphi_k - \varphi_a}{R},$$

где  $\varphi_k$  и  $\varphi_a$  – обратимые потенциалы катодного и анодного процессов соответственно;  
 $R$  – омическое сопротивление коррозионной системы.

1) При очень малых плотностях коррозионного тока (при линейной зависимости поляризации от плотности тока) можно принять:

$$\varphi_a = (\varphi_a)_{обр} + \Delta\varphi_a = (\varphi_a)_{обр} + k_1 i_a;$$

$$\varphi_k = (\varphi_k)_{обр} + \Delta\varphi_k = (\varphi_k)_{обр} - k_2 i_k;$$

$$R \approx \text{const.}$$

Так как анодная и катодная плотности тока могут быть различны вследствие различия площадей анодных и катодных участков поверхности корродирующего металла, а сила тока одна и та же, удобнее исключить плотности тока, выразив их через силу тока и площади анодных и катодных участков поверхности:

$$i_a = \frac{I}{S_a}; \quad i_k = \frac{I}{S_k}.$$

Тогда

$$\varphi_a = (\varphi_a)_{обр} + k_1 \frac{I}{S_a};$$

$$\varphi_k = (\varphi_k)_{обр} - k_2 \frac{I}{S_k},$$

где  $k_1 \frac{I}{S_a}$  и  $k_2 \frac{I}{S_k}$  - смещение потенциалов электродных процессов  $\varphi_a$  и  $\varphi_k$  соответственно вследствие поляризации при силе тока  $I$ .

Таким образом, приходим к уравнению

$$I = \frac{(\varphi_k)_{обр} - (\varphi_a)_{обр}}{R + P_a + P_k},$$

где через  $R_a$  и  $R_k$  соответственно обозначены  $\frac{k_1}{S_a}$  и  $\frac{k_2}{S_k}$ .

По этому уравнению легко провести соответствующие расчеты.

2) При больших плотностях тока (логарифмическая зависимость поляризации от плотности тока):

$$\varphi_a = (\varphi_a)_{обр} + \Delta\varphi_a = (\varphi_a)_{обр} + (a_1 + b_1 \lg i_a);$$

$$\varphi_k = (\varphi_k)_{обр} + \Delta\varphi_k = (\varphi_k)_{обр} - (a_2 + b_2 \lg i_k);$$

$$R \approx \text{const.}$$

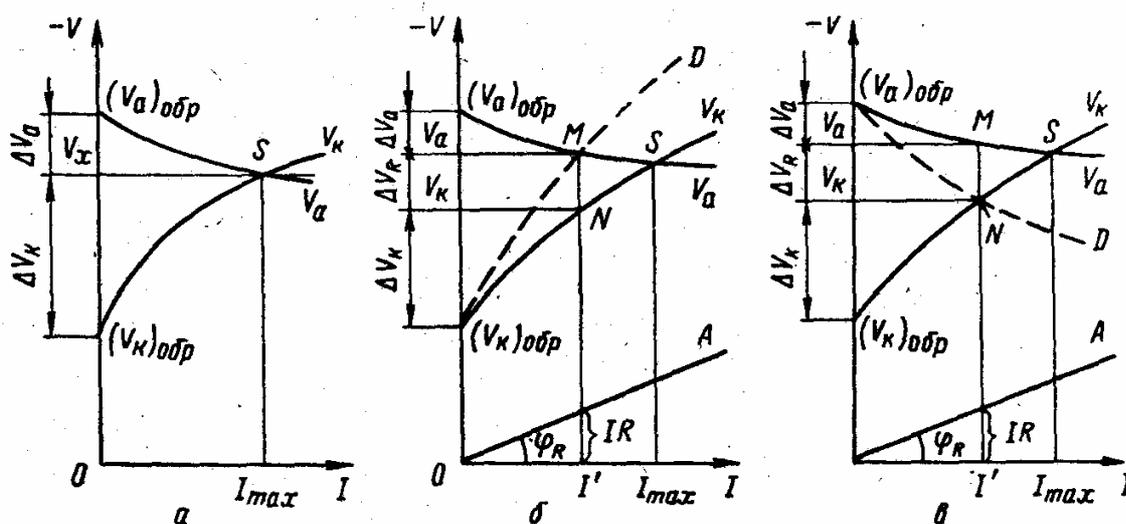
В подобном случае аналитическое решение целесообразнее заменить графическим.

Аналитические расчеты можно использовать для сопоставления с действительными скоростями коррозионного процесса в целях подтверждения правильности предполагаемого механизма протекания процесса. Анализ этих уравнений позволяет сделать выводы о влиянии различных факторов на скорость коррозионного процесса.

### Графический расчет

Аналитическую зависимость эффективного потенциала электрода от плотности тока  $V = f(i)$  можно получить только для простых случаев коррозии, в то время как поляризационные кривые (графическое изображение этой зависимости) можно получить опытным путем даже для сложных случаев коррозии, соответствующих практическим условиям работы коррозионных элементов.

Для графического расчета скорости и характеристик электрохимического коррозионного процесса применяют поляризационные кривые:  $V_a = f(i_a)$  – кривую анодной поляризации анодных участков корродирующего металла и  $V_k = f(i_k)$  – кривую катодной поляризации катодных участков корродирующего металла (так называемые идеальные поляризационные кривые). На основании поляризационных кривых строятся поляризационные коррозионные диаграммы (рис. 1).



а –  $R = 0$ ; б, в –  $R \neq 0$

Рисунок 1 – Поляризационные коррозионные диаграммы

Точка пересечения анодной и катодной кривых  $S$  отвечает значению максимального коррозионного тока  $I_{\max}$  и общему стационарному потенциалу двухэлектродной системы  $\varphi_x$ , которые соответствуют отсутствию омического сопротивления в данной системе ( $R \approx 0$ ).

Такие системы называют полностью поляризованными (короткозамкнутыми). Движущая сила коррозионного процесса - разность обратимых потенциалов катодного и анодного процессов в этих системах полностью израсходована на преодоление поляризационных сопротивлений анодного и катодного процессов, в результате чего на всей поверхности корродирующего металла устанавливаются потенциалы, очень близкие к значению  $\varphi_x$ , т.е. поверхность металла практически изопотенциальная.

Из поляризационной коррозионной диаграммы (рис. 1, а) можно также найти графически значения анодной  $\Delta \varphi_a$  и катодной  $\Delta \varphi_k$  поляризации.

Если омическое сопротивление корродирующей двухэлектродной системы не равно нулю, то можно также произвести графический расчет коррозионного процесса. По известному омическому сопротивлению определяем омическое падение потенциала  $\Delta \varphi_R$ :

$$\Delta \varphi_R = IR,$$

где  $\Delta \varphi_R$  - омическое падение потенциала при силе коррозионного тока  $I$ .

Графически зависимость (593) изображается прямой  $OA$  с углом наклона  $\varphi_R$  на рисунке 1, б и в.

Затем графически складывается омическое падение потенциала с одной из поляризационных кривых - катодной (рис. 1, б) или анодной (рис. 1, в) в направлении, совпадающем с направлением соответствующей поляризации. В результате получаем кривые суммарного изменения потенциала, определяемые омическим сопротивлением и катодной  $\Delta (\varphi_k)_{\text{обр}}$  MD (рис. 1, б) или анодной  $\Delta (\varphi_a)_{\text{обр}}$  ND (рис. 1, в) поляризацией. Пересечение суммарной кривой с другой поляризационной кривой дает точку  $M$  или точку  $N$  с одной и той же абсциссой  $I'$ , соответствующей коррозионному току двухэлектродной системы при омическом сопротивлении  $R$  (рис. 1, б и в), а ординаты этих точек дают эффективные потенциалы анодных  $\varphi_a$  и катодных  $\varphi_k$  участков поверхности корродирующего металла.

Из коррозионной диаграммы можно графически найти значения анодной поляризации  $\Delta \varphi_a$ , катодной поляризации  $\Delta \varphi_k$  и омического падения потенциала  $\Delta \varphi_R$  при силе коррозионного тока  $I'$ .

Практически в большинстве случаев бывает удобнее графически складывать омическое падение потенциала с анодной кривой, так как последняя, как правило, имеет более плавный ход.

#### *Пример.*

Элемент металлической конструкции состоит из участка поверхности цинка, в котором сделано отверстие и впрессована медная заклепка радиусом 0,803 см. Рассчитать максимальную силу локального тока пары  $\text{Cu-Zn}$  в охлаждающем рассоле на основе водного 0,5 н раствора  $\text{NaCl}$  при 293 К, если концентрация кислорода  $C_{O_2} = 2,25 \cdot 10^{-7}$  г-моль/см<sup>3</sup>, коэффициент диффузии кислорода в данном растворе  $D_{O_2} = 1,95 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, толщина диффузионного слоя  $\delta = 0,075$  см. Сопоставить полученную величину с экспериментальным значением  $I = 0,052$  мА.

#### *Решение*

В паре  $\text{Cu-Zn}$  медь является катодом, а цинк – анодом. Коррозионный ток локального элемента контролируется подводом кислорода к катоду. Предельная плотность катодного тока равна:

$$I_{D_{O_2}} = nFD (C_{O_2})_0 \cdot \left( \frac{1}{\delta} + \frac{\text{tg} \varphi}{r_k} \right),$$

где  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в объеме раствора, г-моль/см<sup>3</sup>;  $r_k$  – размеры катода, мм.

$$\text{Катодный ток } I_k = i_k \cdot S_k = i_{DO_2} = i_{DO_2} \cdot \pi r_k^2 = nF \cdot D \cdot C_{O_2} \pi r_k \cdot \left( \frac{rk}{\delta} + tg\varphi \right) = 4 \cdot 96500 \cdot 2,25 \cdot 10^{-7} \cdot 1,96 \cdot 10^{-5} \cdot 3,14 \cdot 0,803 \cdot \left( \frac{0,803}{0,075} + 1,273 \right) = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ A} = 51 \text{ мкА.}$$

Сравним полученное значение с экспериментальным:

$$\frac{I_{расч} - I_{эксп}}{I_{эксп}} \cdot 100 = \frac{51 - 52}{52} \cdot 100 \approx 2\%.$$

Таким образом, расчетное значение локального тока пары практически совпадает с измеренной величиной.

#### Задача 1.

Установить взаимосвязь между токовым показателем коррозии  $i$  (А/м<sup>2</sup>) и глубинным показателем  $K_{г}$  (мм/год) для различных металлов.

#### Задача 2.

В результате коррозионного испытания низкоуглеродистой стали в 0,5%-ном растворе HCl в течение 10 час убыль массы образца площадью 30 см<sup>2</sup> составила 0,5213 г. По количеству выделившегося водорода была рассчитана скорость коррозии, которая оказалась равной 15,8 г/м<sup>2</sup>·час. Сравнить отрицательные показатели изменения массы, полученные двумя методами – гравиметрическим и вольтометрическим, и пояснить возможные причины полученных результатов.

#### Задача 3.

Графически рассчитать коррозию никеля в 1 м растворе HCl, если известно, что анодный и катодный процессы протекают с кинетическим контролем (подчиняются уравнению Тафеля). Определить глубинный показатель коррозии. К какой группе коррозионной стойкости относится Ni в данной среде? Константы уравнения Тафеля:  $a_a = 0,25$ ;  $v_a = 0,045$ ;  $a_k = 0,84$ ;  $v_k = 0,12$ . Принять гетерогенный механизм коррозии. Отношение площади анодных и катодных участков  $S_a/S_k = 10/1$ .

#### Задача 4.

Рассчитать на основании данных таблицы максимальную скорость коррозии металла и найти соотношение его анодной и катодной фаз. Измеренный общий потенциал корродирующего гетерогенного металла  $\varphi_{ст} = -0,53$  В.

$i, \text{ A/м}^2$	0	5	10	15	20	25	30	40	50
$\varphi_k, \text{ В}$	+0,1	-0,04	-0,17	-0,27	-0,34	-0,40	-0,45	-0,515	-0,555
$\varphi_a, \text{ В}$	-0,55	-	-0,505	-	-0,475	-	-0,45	-0,43	-0,41

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №5

### Расчет контролирующего фактора электрохимической коррозии металлов

Общий сложный процесс электрохимической коррозии металлов состоит из последовательных более простых процессов (стадий): анодного, катодного, процесса протекания электрического тока. Установившаяся скорость этого сложного процесса, соответствующая силе коррозионного тока  $I$ , определяется торможением процесса на отдельных стадиях, на преодоление которых расходуется начальная разность потенциалов электродных процессов  $E_{обр} = (\varphi_k)_{обр} - (\varphi_a)_{обр}$ :

$$I = \frac{(\varphi_k)_{обр} - (\varphi_a)_{обр}}{R + P_a + P_k}; \quad (1)$$

$$(\varphi_k)_{обр} - (\varphi_a)_{обр} = I (R + P_a + P_k) = \Delta \varphi_R + \Delta \varphi_a + \Delta \varphi_k. \quad (2)$$

Под степенью контроля общего процесса ступенью понимают долю сопротивления данной ступени по отношению к общему сопротивлению всего процесса:

$$C_a = \frac{P_a}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta \varphi_a}{\Delta \varphi_R + \Delta \varphi_a + \Delta \varphi_k} = \frac{\Delta \varphi_a}{(\varphi_k)_{обр} - (\varphi_a)_{обр}}; \quad (3)$$

$$C_k = \frac{P_k}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta \varphi_k}{(\varphi_k)_{обр} - (\varphi_a)_{обр}}; \quad (4)$$

$$C_R = \frac{R}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta \varphi_R}{(\varphi_k)_{обр} - (\varphi_a)_{обр}}, \quad (5)$$

где  $C_a$ ,  $C_k$ ,  $C_R$  – степени анодного, катодного и омического контроля соответственно.

Контролирующий процесс – процесс, кинетика которого определяет скорость коррозии, т.е. стадию процесса коррозии, которая имеет наибольшее сопротивление по сравнению с остальными стадиями и поэтому оказывающую основное влияние на скорость коррозии металла. Для определения контролирующего процесса нужно определить  $C_a$ ,  $C_k$ ,  $C_R$  или  $\Delta \varphi_R$ ,  $\Delta \varphi_a$ ,  $\Delta \varphi_k$ .

Для полностью заполяризованных систем  $\Delta \varphi_R \approx 0$ , поэтому чтобы получить степень контроля, следует рассчитать обратимый потенциал металла в данных условиях  $(\varphi_a)_{обр}$  и обратимый потенциал катодного процесса в данных условиях  $(\varphi_k)_{обр}$  (Приложение 5), что дает возможность определить анодную и катодную поляризацию:

$$\Delta \varphi_a = \varphi_x - (\varphi_a)_{обр}; \quad (6)$$

$$\Delta \varphi_k = (\varphi_k)_{обр} - \varphi_x, \quad (7)$$

а затем и степень контроля (уравнения 3-5).

*Пример.*

Оценить скорость коррозии цинка в растворе серной кислоты ( $pH=0$ ,  $P_{H_2} = 1$  атм), если электродные процессы идут с кинетическим контролем. Плотность тока обмена катодной реакции восстановления водорода  $i_0 = 10^{-6}$  А/м<sup>2</sup>, а анодной реакции растворения

цинка  $i_0 = 10^{-1} \text{ A/m}^2$ . Определить контролирующий фактор гомогенного коррозионного процесса при 298 К и  $R = 0$ .

*Решение*

Определим э.д.с. коррозионного элемента.

$$(\varphi_a)_{\text{обр}} = (\varphi_{\text{Zn}})_{\text{обр}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Активность ионов цинка в приэлектродном слое оцениваем величиной  $10^{-6}$  г-ион/кг. Тогда

$$(\varphi_{\text{Zn}})_{\text{обр}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = 0,94 \text{ В.}$$

$(\varphi_{\text{H}_2})_{\text{обр}} = (\varphi_{\text{H}_2})_{\text{обр}} = 0$  – условия стандартные

Тогда э.д.с. равняется  $(\varphi_{\text{к}})_{\text{обр}} - (\varphi_{\text{а}})_{\text{обр}} = 0 - (-0,94) = + 0,94 \text{ В.}$

Поляризация анодного и катодного процессов:

$$\Delta \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{а}} - (\varphi_{\text{а}})_{\text{обр}} = \varphi_{\text{ст}} - (\varphi_{\text{а}})_{\text{обр}} = a_1 + b_1 \lg i_x,$$

$$\Delta \varphi_{\text{к}} = (\varphi_{\text{к}})_{\text{обр}} - \varphi_{\text{к}} = (\varphi_{\text{к}})_{\text{обр}} - \varphi_{\text{ст}} = - a_2 - b_2 \lg i_x.$$

Суммируем поляризации:  $\Delta \varphi_{\text{а}} + |\Delta \varphi_{\text{к}}| = a_1 + a_2 + (b_1 + b_2) \lg i_x.$

$$\text{Отсюда } \lg i_x = \frac{\Delta \varphi_{\text{а}} + |\Delta \varphi_{\text{к}}| - (a_1 + a_2)}{b_1 + b_2}.$$

Известно, что  $\Delta \varphi_{\text{а}} + |\Delta \varphi_{\text{к}}| = E = \Delta (\varphi_{\text{к}})_{\text{обр}} - \Delta (\varphi_{\text{а}})_{\text{обр}} = 0,94 \text{ В.}$

Найдем  $a$  и  $b$ :

$$a_1 (\text{Zn}) = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0^{zn} = \frac{8,31 \cdot 298}{0,5 \cdot 2 \cdot 96500} \ln 10^{-1} = + 0,059 \text{ В;}$$

$$a_2 (\text{H}_2) = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0^{\text{H}_2} = + 0,708 \text{ В;}$$

$$b_1 = \frac{RT}{\alpha n F} \cdot 2,3 = 0,059; \quad b_2 = 0,12.$$

Подставляя найденные значения в уравнение для  $\lg i_x$ , получаем:

$$\lg i_x = \frac{0,94 - (0,059 + 0,708)}{0,059 + 0,12} = 0,967, \text{ отсюда } i_x = 9,27 \text{ A/m}^2.$$

Так как  $[i] \approx \text{Кп}$ , скорость коррозии цинка около 10 мм/год.

Рассчитаем поляризацию анодного и катодного процессов:

$$\Delta \varphi_{\text{а}} = a_1 + b_1 \lg i_x = 0,059 + 0,059 \lg 9,27 = 0,116 \text{ В}$$

$$\Delta \varphi_{\text{к}} = - a_2 - b_2 \lg i_x = - 0,708 - 0,12 \lg 9,27 = - 0,824 \text{ В.}$$

$$\text{Отсюда } C_a = \Delta \varphi_a / (\Delta \varphi_a + \Delta \varphi_k) = 0,116 / 0,94 = 12,3\%;$$

$$C_k = \Delta \varphi_k / (\Delta \varphi_a + \Delta \varphi_k) = 0,824 / 0,94 = 87,7\%.$$

Следовательно, коррозия идет с катодным контролем.

*Задача 1.*

Установить контролирующий фактор и дать его количественную характеристику для коррозии железа в 0,5 M растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 290 K, если измеренный стационарный потенциал железа в указанном растворе  $\varphi_{ст} = -0,3$  В.

*Задача 2.*

Оценить скорость и контролирующий фактор коррозии металла, если э.д.с. коррозионного процесса равна 0,45 В. Предположить кинетический контроль анодного и катодного процессов, которые подчиняются уравнению Тафеля, где  $\nu_k = 2$ ,  $\nu_a = 0,12$  В и  $i_0$  для обоих процессов равно  $10^{-1}$  А/м<sup>2</sup>, T = 283 К. Какое предположение ещё необходимо для расчета?

*Задача 3.*

При легировании нихрома (60Ni – 40Cr) 0,5%-ми платины скорость коррозии его в 0,5 M растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 298 K резко уменьшается, а стационарный потенциал смещается в положительную сторону. С помощью коррозионной диаграммы (табл.) пояснить природу положительного влияния легирования платиной. Определить, во сколько раз замедлится при этом скорость коррозии и как изменится характер контроля коррозионного процесса.

$\varphi, \text{ В}$	-0,05	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,70	0,90	1,00	1,15
$-\lg I_a, \text{ А/см}^2$	6,50	4,90	4,20	4,70	5,40	5,85	5,85	5,85	5,80	5,70	5,65	4,60
$-\lg I_k, \text{ А/см}^2$	4,15	4,70	5,15	5,65	6,05	6,25	6,30	6,35	6,40	6,45	-	6,50
$-\lg I_k, \text{ А/см}^2$ Ni- Cr-Pt	-	-	3,60	3,95	4,65	5,35	5,90	6,15	6,30	6,35	-	6,50

*Задача 4.*

При коррозии стали 10 в 1 M водном растворе HClO<sub>4</sub> при 298 K установился стационарный потенциал, равный – 0,45 В, от которого были сняты реальные анодная и катодная поляризационные кривые (табл.). Величина поляризационного анодного и катодного тока при каждом значении потенциала отвечает разности скоростей анодного и катодного процессов. Построив поляризационные кривые, графически определить скорость и контролирующий фактор коррозии стали, если кинетика анодного и катодного процессов удовлетворяет уравнению Тафеля.

$\lg I, \text{ А/см}^2$	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5
$\varphi_a, \text{ В}$	-	-0,85	-0,74	-0,63	-0,55	-0,50	-0,47	-0,46
$\varphi_k, \text{ В}$	-0,29	0,325	-0,36	-0,39	-0,415	-0,43	-0,44	-0,445

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №6

### Расчет защитных покрытий металлов

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

Металлические покрытия наносят на поверхность изделия тонким слоем металла, обладающего достаточной стойкостью в данной среде. Металлические покрытия придают также поверхностным слоям металлоизделий требуемую твердость, износостойкость. Различают два типа металлических покрытий - анодное и катодное. Для железоуглеродистых сплавов таким анодным покрытием может служить покрытие из цинка и кадмия. В воде и во влажном воздухе цинк покрывается слоем основной углекислой соли белого цвета, защищающим его от дальнейшего разрушения. Широкое применение получили цинковые покрытия для защиты арматуры, труб и резервуаров от действия воды и горячих жидкостей.

Металлические покрытия наносят различными способами. Наиболее часто применяется горячий метод, гальванизация и металлизация.

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

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

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

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

Основным методом является гальванический метод нанесения защитных покрытий.

Количественный расчет параметров режима нанесения и толщины покрытия определяется законами электролиза, согласно которым масса осажденного металла пропорциональна току и длительности электролиза, электрохимическому эквиваленту металла покрытия и выходу по току, представляющему собой к.п.д. процесса:

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

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

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

Толщина покрытия может быть получена из выражения:

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

где  $d$  – толщина покрытия металла, мм;  $i_k$  – катодная плотность тока.

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

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

#### Пример 1.

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

#### Решение

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

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

Аналогично находим процент хрома для остальных значений:

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

#### Пример 2.

Определить выход по току при цинковании стальной пластины  $10 \times 25 \times 0,1$  см;  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>, если за 30 минут выделилось 2,87 г цинка.

#### Решение

Рассчитываем выход по току по формуле, решенной относительно  $\eta$  при  $S_k = 2 (25 \cdot 10 + 25 \cdot 0,1 + 10 \cdot 0,1) = 507 \text{ см}^2$ .

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

#### Задача 1.

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

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

#### Задача 2.

Рассчитать состав коррозионностойкого сплава Fe-Cr-C для случая образования тригонального карбида  $(CrFe_6)C_3$ . В сплаве содержится 0,45 масс% С. Расчет провести для первых двух границ устойчивости. Воспользоваться данными и результатами примера 1.

*Задача 3.*

Определить количество титана в стали 1X18H9T, содержащей 0,12 масс% С, необходимое для полного предотвращения склонности стали к МКК. Принять, что весь титан связан углеродом в карбид.

*Задача 4.*

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

*Задача 5.*

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

*Задача 6.*

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

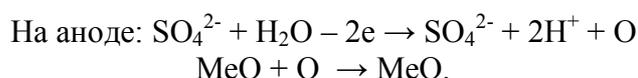
## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №7

### Расчет анодного оксидирования металлов

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

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

Электрохимическое оксидирование использует окислительные процессы на аноде электролизера: обезжиренные и освобожденные от оксидных пленок изделия помещают на анод электролизера с окисляющим электролитом ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) и через очень короткое время металл изделия покрывается плотной оксидной пленкой, например:



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

Для сталей процесс обычно ведут в растворе едкого натра (40%) и при температуре 65-120<sup>0</sup>С и анодной поляризации плотностью тока 2,5-10 А/дм<sup>2</sup>. Продолжительность – не более 60 минут.

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



Толщина окисных пленок в щелочной ванне обычно достигает 0,8 мкм. Пленки бóльшей толщины можно получить при использовании более концентрированных растворов щелочи, но они будут низкого качества из-за образования гидроксида железа в слое оксида. При необходимости используют 2-х стадийное оксидирование: сначала в ванне с разбавленным раствором щелочи, а потом в более концентрированном. Толщина пленки в этом случае достигает 1,5 мкм.

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

#### *Пример 1.*

При анодном оксидировании детали из алюминия получен оксидный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 7 мкм; пористость оксида 12%. Поверхность оксидированной детали составила 1,22 дм<sup>2</sup>, плотность анодного тока 1,4 А/дм<sup>2</sup>. За 25 мин. оксидирования выделилось 10,5 мл кислорода (объем приведен к н.у.)

Рассчитать распределение анодного тока: 1 – на образование оксидной пленки на алюминии, 2 – на выделение кислорода, 3 – на переход алюминия в раствор.

Удельная масса  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,85 \text{ г/см}^3$ .

#### *Решение*

Определим электрохимические эквиваленты отдельных компонентов процесса:

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

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

Общее количество электричества, израсходованное при оксидировании детали:

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

Масса образовавшегося оксидного покрытия:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = S \cdot \delta \cdot d_{\text{каж}} = S \cdot \delta \cdot d_{\text{Al}_2\text{O}_3} (1 - \Pi) = 1,22 \cdot 7 \cdot 10^{-4} \cdot 3,85 \cdot (1 - 0,012) = 0,29 \text{ г},$$

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

Количество электричества, затраченное на образование  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

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

Количество электричества, затраченное на выделение кислорода:

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

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

а) на образование  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

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

б) на выделение кислорода:

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

в) на анодное растворение алюминия (по разности):

$$B_{\tau 3} = 100 - (64,2 + 7,1) = 28,7\%.$$

*Задача 1.*

При анодном оксидировании поверхности детали из алюминия плотность тока была равна  $1,2 \text{ А/дм}^2$ ; время оксидирования 30 минут. При этом режиме получена оксидная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 6 мкм с пористостью 14%.

Рассчитать выход по току при оксидировании, принимая во внимание, что удельная масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (беспористого) составляет  $3,85 \text{ г/см}^3$ .

*Задача 2.*

При анодном оксидировании алюминиевого листа током  $1,8 \text{ А}$  за  $28$  минут процесса выделилось  $12,3$  мл кислорода (приведенного к н.у.). Масса листа при этом увеличилась на  $61,3$  мг.

Рассчитать долю тока: 1- на образование оксидной пленки; 2 – на растворение оксида; 3 – на выделение кислорода.

*Задача 3.*

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

Рассчитать выход по току полученной оксидной пленки.

*Задача 4.*

Для осаждения композиционного электролитического покрытия (КЭП) использован электролит никелирования с суспендированными частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (удельная масса  $3,65 \text{ г/см}^2$ ), в котором при плотности тока  $3,0 \text{ А/дм}^2$  получают осадки КЭП, содержащие  $4,5 \text{ мас}\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №8

### Расчет электрохимической защиты металлов и сплавов

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

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

Изменение потенциала может быть вызвано катодной или анодной поляризацией, а также введением ингибиторов в среду. По этому признаку ингибиторы коррозии, вводимые в агрессивные растворы, можно классифицировать как электрохимический метод защиты. Однако обычно ингибиторы выделяют в особую группу методов, а к электрохимическим способам борьбы с коррозией относят катодную и анодную защиту.

Наиболее широко применяют метод катодной защиты, который основан на замедлении анодной реакции при смещении потенциала в отрицательную сторону. Фактически при катодной поляризации (катодной защите) металл становится более устойчивым благодаря достижению потенциала, соответствующего термодинамически рассчитанному значению потенциала равновесия между металлом и ионами металла в растворе.

Ее используют для борьбы с коррозией таких металлов, как сталь, медь, латунь, алюминий, в условиях несильно агрессивных сред. Она эффективна для предотвращения коррозионного растрескивания, межкристаллитной коррозии, обесцинкования латуней, питтинга сталей в почвах и морской воде.

Основная идея *метода защиты внешним током* основывается на явлении катодной поляризации: защищаемое металлическое изделие (например, подземный продуктопровод) с помощью внешнего источника тока (катодной станции-выпрямителя) заполяризовывается до потенциала анода, т.е. до величины  $\varphi^0_{Me}$ . В этом случае оба электрода – анод (металл) и катод ( $O_2$  или  $H^+$ ) достигают одного и того же значения электродного потенциала и коррозия становится термодинамически невероятной. Если металл заполяризовать немного выше потенциала анода, то скорость коррозии также будет равна нулю, но большой ток может вызвать нарушение защитного асфальто-битумного покрытия, поэтому на практике силу тока поддерживают на оптимальном уровне.

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

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

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

$$Z = \frac{k_1 - k_2}{k_1} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $k_1$  - показатель скорости коррозии металла без катодной защиты;  
 $k_2$  — то же, при катодной защите,

и величиной *коэффициента защитного действия*

$$k_3 = \frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{i_k}, \quad (2)$$

где  $\Delta m_1$  - уменьшение массы металла в коррозионной среде без катодной защиты;  
 $\Delta m_2$  - то же, при катодной защите;  
 $i_k$  - катодная плотность тока.

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

В качестве протектора чаще всего используют магний, цинк и их сплавы.

Алюминий применяют реже, так как он быстро покрывается очень плотной оксидной пленкой, которая пассивирует его и ограничивает токоотдачу.

Протектор работает эффективно, если переходное сопротивление между ним и окружающей средой невелико. Для борьбы с этим протектор помещают в наполнитель со смесью солей, которая создает вокруг него определенную среду, облегчающую растворение продуктов коррозии и повышающую эффективность и стабильность работы протектора в грунте.

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

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

$$\frac{1}{C_{\text{практ}}} = \frac{I \cdot \tau}{\Delta m_n}, \quad (3)$$

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

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

$$\eta = \left( \frac{1}{C_{\text{практ}}} \right) : \left( \frac{1}{C_{\text{теорет}}} \right). \quad (4)$$

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

#### *Пример 1.*

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

### Решение

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

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

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

Подставляя в формулу числовые значения, получим:

$$\Phi_3 = (\varphi_{\text{Fe/Fe}^{2+}})_{\text{обр}} = -0,44 + \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 2,303}{2 \cdot 96500} \cdot \left[ \lg \frac{1,65 \cdot 10^{-15}}{(1,008 \cdot 10^{-14})^2} - 2\text{pH} \right] = -0,050 + 0,0592$$

pH = - 0,376 В.

### Задача 1.

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

### Задача 2.

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

### Задача 3.

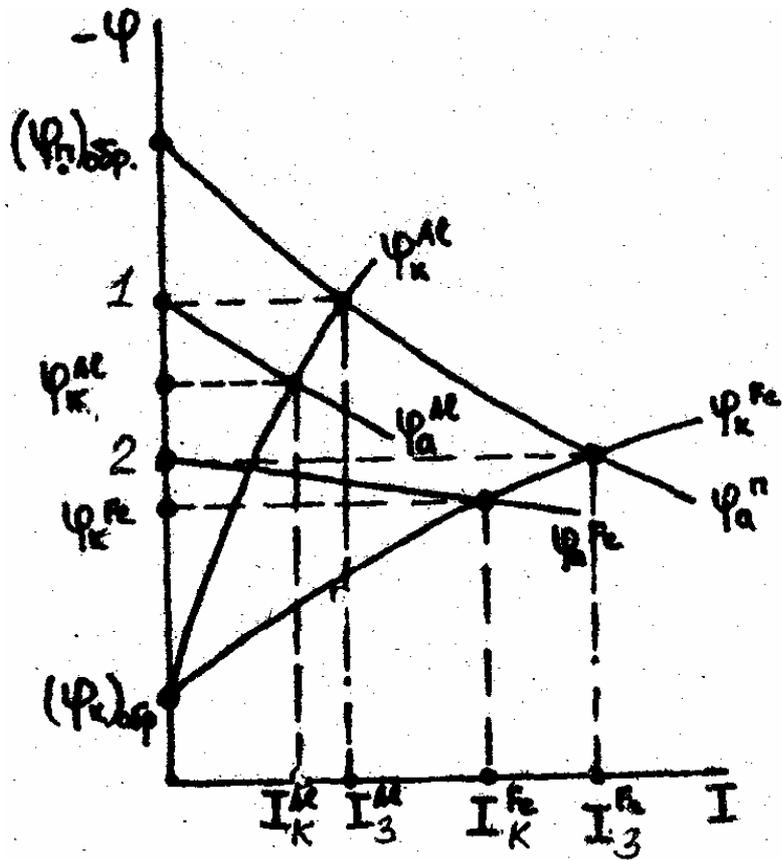
До какого значения надо сместить потенциал, чтобы предотвратить коррозию железа за счет водородной деполяризации при 298 К в нейтральной среде (pH=7), соприкасающейся с воздушной средой?

### Задача 4.

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

### Задача 5.

Пользуясь коррозионными диаграммами, приведенными на рисунке 1, сравнить эффективность катодной защиты железа и алюминия с помощью анодного протектора.



1 -  $(\varphi_{Al})_{обр} = \varphi_{з}^{Al}$ ; 2 -  $(\varphi_{Fe})_{обр} = \varphi_{з}^{Fe}$ ;  $I_K$  - ток коррозии;  $I_3$  - ток защиты

Рисунок 1 – Коррозионные диаграммы для железа и алюминия, различающиеся катодной поляризуемостью

## Библиографический список

1. Глухов В.В., Гущина Л.Б. Основы технологий отраслей национальной экономики. Ч.1: Учебное пособие. СПб.: Изд. Политехн. ун-та, 2004. – 466 с.
2. Васильев В.Ю., Пустов Ю.А. Коррозия сплавов. Курс лекций. М.: МИСИС, 1999. – 98 с.
3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебное пособие для студентов металлургических вузов. М.: Металлургия, 1996. – 472 с.
4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие сплавы. М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
5. Улиг Г.Г., Леви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. - 455 с.
6. Васильев В.Ю., Квокова И.М., Кравчинский А.П. Коррозия и защита металлов. Курс лекций. М.: МИСИС, 1985, - 110 с.
7. Коррозия и защита металлов. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин. / Мищенко К.П., Равдель А.А. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.

## Термодинамические величины для некоторых простых веществ и соединений

№	вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	теплоемкость, Дж/моль			температурный интервал, К
				коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			
				а	в · 10 <sup>3</sup>	с · 10 <sup>-5</sup>	
1	Al (кр)	0	42,69	23,97	5,28	-0,25	273-1234
2	Be (кр)	0	9,54	19,00	8,87	-3,43	298-1173
3	Cr (кр)	0	23,76	24,43	9,87	-3,68	298-1823
4	Fe-α	0	27,15	19,25	21,0	-	298-700
5	H <sub>2</sub> (г)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	298-3000
6	Mg (кр)	0	32,55	22,30	10,64	-0,42	298-923
7	Mn – α	0	31,76	23,85	14,14	-1,59	298-1000
8	Mo (кр)	0	28,58	22,93	5,44	-	298-1800
9	Ni – α	0	29,86	16,99	29,46	-	298-630
10	O <sub>2</sub> (г)	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	298-3000
11	S <sub>2</sub> (г)	/129,1/	227,70	36,11	1,09	-3,52	273-2000
12	Si (кр)	0	18,72	24,02	2,58	-4,23	273-1174
13	Ti – α	0	30,68	22,09	10,04	-	298-1155
14	Zn (кр)	0	41,59	22,38	10,04	-	273-693
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	-1675	50,94	114,56	12,89	-34,31	298-1800
16	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	-1141	81,10	119,40	9,20	-15,65	350-1800
17	FeO (кр)	-263,68	58,79	52,80	6,24	-3,19	298-1600
18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр)	-821,32	89,96	97,74	72,13	-12,89	298-1000
19	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр)	-1117,71	151,46	167,03	78,91	-41,82	298-900
20	FeS-α	-95,40	67,36	21,71	110,50	-	298-411
21	H <sub>2</sub> S (г)	-20,15	205,64	29,37	15,40	-	298-1800
22	MgO (кр)	-601,24	26,94	42,59	7,28	-6,19	298-1100
23	MnO (кр)	-384,93	60,25	46,48	8,12	-3,68	298-2000
24	MoO <sub>3</sub> (кр)	-745,67	43,46	86,79	21,69	17,50	298-1800
25	NiO-α	-239,70	38,07	20,88	157,23	16,28	298-523
26	NiS (кр)	-92,88	67,36	38,70	53,56	-	298-600
27	SO <sub>2</sub> (г)	-296,90	248,10	42,55	12,56	-5,65	298-1800
28	SiO <sub>2</sub> (кр)	-859,30	42,09	46,94	34,31	-11,30	298-848
29	TiO <sub>2</sub> (кр)	-943,90	50,23	71,71	4,10	-14,64	298-1800
30	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр)	-1553,30	7,00	194,85	16,33	55,35	298-943
31	ZnO (кр)	-349,00	43,50	48,99	5,10	-9,12	273-1573
32	ZrO <sub>2</sub> -α	-1094,00	50,32	69,62	7,53	-14,06	298-1478

Примечание:

$\Delta H_{298}^0$  – изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях;

$S_{298}^0$  – стандартное значение энтропии;

$C_p^0$  – теплоемкость при постоянном давлении;

формула вычисления теплоемкости в указанном интервале температур с помощью приведенных в таблице коэффициентов:  $C_p^0 = a + bT + c' T^{-2}$ .

**Величины  $M_n$  для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцмана**

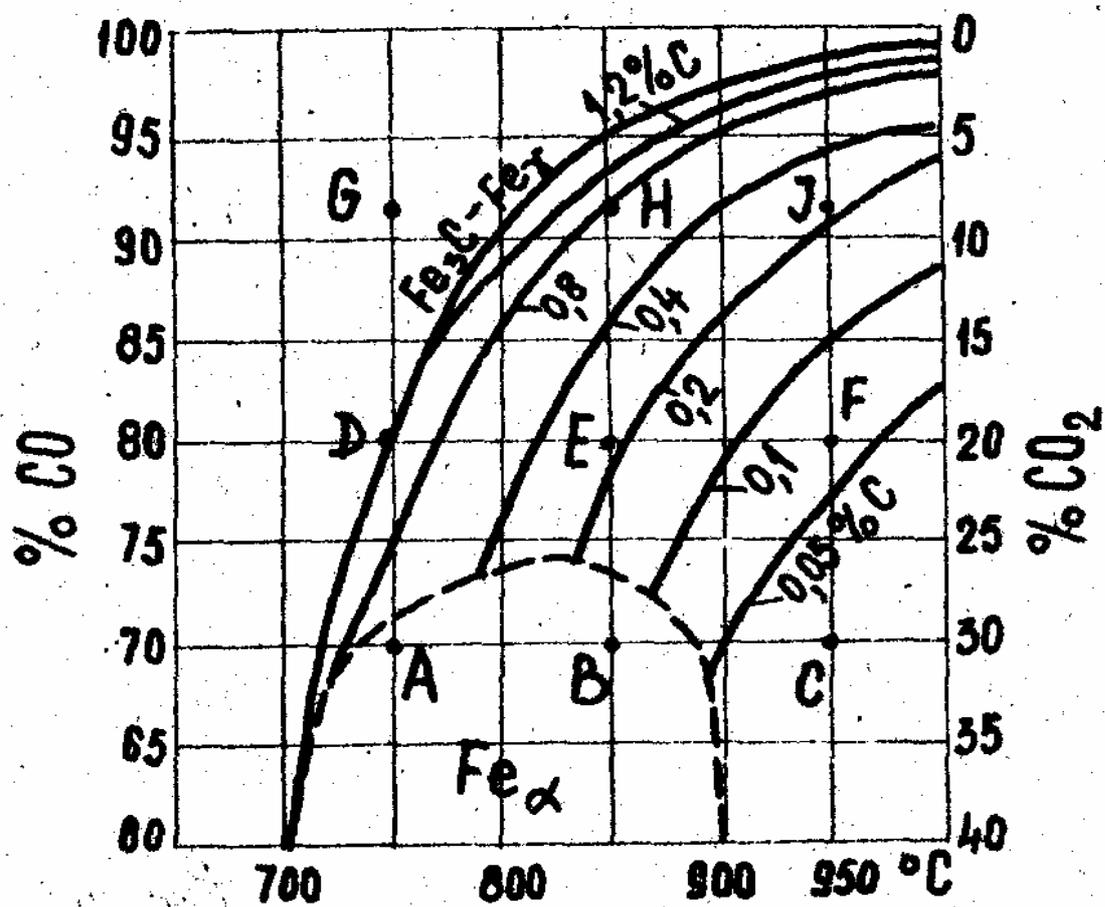
T, K	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_2 \cdot 10^5$
300	0	0	0	0
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,3484
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,9665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0683	1,1738	0,4451
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c) T;$$

$$M_0 = \ln T / 298,2 + 298,2 / T - 1;$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{(298,2)^{n+1}}{(n+1)^T} - \frac{(298,2)^n}{n} \text{ при } n \neq 0.$$

Кривые равновесия сталей с атмосферой CO + CO<sub>2</sub>



**Стандартные потенциалы металлов и некоторых окислительно-восстановительных реакций при 298 К**

реакция	потенциал, В	Электрод, ( $\varphi_{\text{Ме}}$ ) <sup>0</sup> <sub>обр</sub> , В	Окислительно-восстановительная реакция, ( $\varphi_{\text{о-в}}$ ) <sup>0</sup> <sub>обр</sub> , В
$\text{Cr}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,913	$\text{Al}/\text{Al}^{3+}$ -1,66	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (pH 14) -0,828
$\text{Cr}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,74	$\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}$ -1,63	$2\text{H} + 2e = \text{H}_2$ (г) 0,0
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,44	$\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}$ -0,74	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ (pH 14) +0,401
$\text{Fe}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,037	$\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ -0,44	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ +0,77
$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0,25	$\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$ -0,25	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ (pH 0) +1,23
$\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,521	$\text{Fe}/\text{Fe}^{3+}$ -0,036	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$ + 1,78
$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799	$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ +0,36	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ +0,66
$\text{Au}^+ + e \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,68	$\text{Ag}/\text{Ag}^+$ +1,69	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$ +1,36

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы катодных  
деполяризующих реакций в водных растворах при 25<sup>0</sup>С  
(по Н.Д.Томашову и Н.Е.Хомутову)**

электродная реакция	$(\varphi_{0-в})_{обр}^0, В$
<i>Нейтральные среды (рН = 7)</i>	
$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$	-1,94
$TiO_2 + 2H_2O + 4e = Ti + 4OH^-$	-1,27
$FeS + 2e = Fe + S^{2-}$	-1,00
$Cr(OH)_3 + 3e = Cr + 3OH^-$	-0,886
$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	-0,83
$Fe(OH)_2 + 2e = Fe + 2OH^-$	-0,463
$H^+ + H_2O + 2e = H_2 + OH^-$	-0,411
$Cd(OH)_2 + 2e = Cd + 2OH^-$	-0,395
$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	-0,316
$Fe_3O_4 + H_2O + 2e = 3FeO + 2OH^-$	-0,315
$Ni(OH)_2 + 2e = Ni + 2OH^-$	-0,306
$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,146
$PbO + H_2O + 2e = Pb + 2OH^-$	-0,136
$Cu_2O + H_2O + 2e = 2Cu + 2OH^-$	+0,056
$CuO + H_2O + 2e = Cu + 2OH^-$	+0,156
$Cu(OH)_2 + 2e = Cu + 2OH^-$	+0,190
$AgCl + e = Ag + Cl^-$	+0,222
$O_2 + 2H_2O + 2e = H_2O_2 + 2OH^-$	+0,268
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	+0,560
$O_2 + 2H^+ + 4e = 2OH^-$	+0,815
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	+1,140
$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$	+1,356
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1,360
$O_2 + H^+ + 2e = O_2 + OH^-$	+1,654
<i>Кислые среды (рН=0)</i>	
$2HSO_3^- + 2H^+ + 2e = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	-0,103
$H^+ + e = \frac{1}{2} H_2$	0,000
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+0,153
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,771
$2HNO_3 + 4H^+ + 4e = 2H_2N_2O_2 + 2H_2O$	+0,860
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+0,940
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0,960
$ClO_3 + 3H^+ + 2e = HClO_2 + H_2O$	+1,210
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1,229
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330
$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	+1,510
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1,776
<i>Щелочные среды (рН=17)</i>	
$Mg(OH)_2 + 2e = Mg + 2OH^-$	-2,690
$H_2AlO_3 + H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	-2,330
$Mn(OH)_2 + 2e = Mn + 2OH^-$	-1,550
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$FeCO_3 + 2e = Fe + CO_3^{2-}$	-0,756
$ClO_3^- + H_2O + 2e = ClO_2^- + 2OH^-$	+0,330
$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	+0,360
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+0,401
$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	+0,660
$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	+1,240

### Электрохимические эквиваленты простых веществ

элемент	изменение валентности	Э, г/(А·ч)	элемент	изменение валентности	Э, г/(А·ч)
алюминий	3	0,3355	бром	1	2,98
барий	2	2,56	водород	1	0,0376
бериллий	2	0,168	вольфрам	6	1,143
железо	2	1,042	олово	2	2,21
	3	0,695		4	1,105
золото	1	7,35	палладий	2	1,985
	3	2,45			
индий	3	1,427	платина	4	1,82
иод	1	4,73	ртуть	1	7,70
	5	0,946		2	3,35
кадмий	2	2,10	свинец	2	3,87
				4	1,935
калий	1	1,459	сера	2	0,600
кальций	2	0,747	серебро	1	4,025
				2	2,012
кислород	2	0,298	сурьма	3	1,515
				5	0,909
кобальт	2	1,099	титан	4	0,446
литий	1	0,259	углерод	2	0,224
				4	0,112
магний	2	0,454	фтор	1	0,709
марганец	1	2,05	хлор	1	1,325
	2	1,025		2	0,662
	4	0,512		6	0,2207
	7	0,293			
медь	1	2,37	хром	3	0,647
	2	1,185		6	0,323
мышьяк	3	0,932	цинк	2	1,22
натрий	1	0,858			
никель	1	2,19			

## Атомные массы некоторых элементов

элемент	химический символ	атомная масса	элемент	химический символ	атомная масса
азот	N	14,0067	медь	Cu	63,54
алюминий	Al	26,9815	молибден	Mo	95,94
барий	Ba	137,34	мышьяк	As	74,9216
бериллий	Be	9,0122	натрий	Na	22,9898
бор	B	10,811	никель	Ni	58,71
бром	Br	79,909	олово	Sn	118,69
висмут	Bi	208,980	палладий	Pd	106,40
водород	H	1,00797	платина	Pt	195,09
вольфрам	W	183,85	ртуть	Hg	200,59
галлий	Ga	69,72	свинец	Pb	207,19
германий	Ge	72,59	селен	Se	78,96
железо	Fe	55,847	сера	S	32,064
золото	Au	196,967	серебро	Ag	107,870
индий	In	114,82	стронций	Sr	87,62
иод	I	126,9044	сурьма	Sb	121,75
кадмий	Cd	112,40	таллий	Tl	204,87
калий	K	39,102	теллур	Te	127,60
кальций	Ca	40,08	титан	Ti	47,90
кислород	O <sub>2</sub>	15,9994	углерод	C	12,01115
кобальт	Co	58,9332	фосфор	P	30,9738
кремний	Si	28,086	фтор	F	18,9984
литий	Li	6,939	хлор	Cl	35,453
магний	Mg	24,312	хром	Cr	51,996
марганец	Mn	54,9381	цинк	Zn	65,37