

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФГБОУ ВО «БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНЖЕНЕРНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ

Актуализировано:
на заседании кафедры ТМО
протокол от 13 июня 2017 г. №17
Зав. кафедрой
 /Абдеев Р.Г.

Согласовано:
Председатель УМК
Инженерного факультета
 /Мельникова А.Я.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии
(химическое сопротивление)

Дисциплины по выбору Б1.В.ДВ.5
(имя дисциплины и ее часть (базиса, вариативная, дисциплины по выбору))

программы бакалавриата

Направление подготовки
15.03.02 – Технологические машины и оборудование
(указывается код и наименование направления подготовки)

Направленность (профиль) подготовки
Инжиниринг технологического оборудования
(указывается наименование направленности (профиля) подготовки)

Квалификация – бакалавр
(указывается квалификация)

Разработчик (составитель)
доцент, канд. техн. наук, доцент
(должность, ученая степень, ученое звание)

 /Павлова О.В.
(подпись, Фамилия И.О.)

Для приема: 2016 г.

Уфа 2017 г.

Составитель: Павлова О.В.

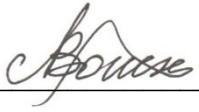
Рабочая программа актуализирована на заседании кафедры протокол № 17 от «13» июня 2017 г.

Заведующий кафедрой  /Абдеев Р.Г./

Дополнения и изменения, внесенные в рабочую программу дисциплины, утверждены на заседании кафедры: обновлены билеты и список используемой литературы протокол № 17 от «15» июня 2018 г.

И.о. зав. кафедрой  / Юминев И.П./

Дополнения и изменения, внесенные в рабочую программу дисциплины, утверждены на заседании кафедры: обновлены билеты и список используемой литературы протокол № 28 от «15» мая 2019 г.

И.о.зав. кафедрой  / Боткин А.В./

Дополнения и изменения, внесенные в рабочую программу дисциплины, утверждены на заседании кафедры: обновлены билеты и список используемой литературы протокол № 10 от «13» января 2020 г.

И.о.зав. кафедрой  / Сайтов Р.И./

Список документов и материалов

1. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы	4
2. Место дисциплины в структуре образовательной программы	5
3. Содержание рабочей программы (объем дисциплины, типы и виды учебных занятий, учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся)	6
4. Фонд оценочных средств по дисциплине	6
4.1. Перечень компетенций с указанием этапов их формирования в процессе освоения образовательной программы. Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания	6
4.2. Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций	13
4.3. Рейтинг-план дисциплины (при необходимости)	13
5. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	47
5.1. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины	47
5.2. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» и программного обеспечения, необходимых для освоения дисциплины	47
6. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине	48

1 Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

В результате освоения образовательной программы обучающийся должен овладеть следующими результатами обучения по дисциплине:

Результаты обучения		Формируемая компетенция (с указанием кода)	Примечание
Знать	современные методы технической диагностики и неразрушающих методов контроля. Представлять классификацию методов неразрушающего контроля и принципы действия приборов для их реализации	ПК-5 - Способность принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования.	
	свойства и характеристики материалов и элементов конструкций и сооружений, простейших и более сложных видах деформации элементов и конструкций и сооружений, методы расчета элементов и конструкций.	ПК-15 - умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий	
Уметь	правильно выбрать тот или иной метод контроля для диагностики состояния нагруженных деталей и элементов конструкций с учетом ответственности конструкции и экономических аспектов проведения диагностики	ПК-5 - Способность принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования.	
	применять полученные знания по механике деформируемого твердого тела (теории пластичности, ползучести, механики разрушения) при изучении дисциплин профессионального цикла.	ПК-15 - умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий	
Владеть (навыки / опыт деятельности)	опытом проведения неразрушающего контроля материалов методами современной диагностики, способность самостоятельно использовать технические средства для измерения и контроля основных параметров технологических процессов, структуры и свойств материалов и изделий из них, планирования и реализации исследований и разработок	ПК-5 - Способность принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования.	
	первичными навыками и основными методами корректной математической постановки и решения задач механики деформируемого твердого тела; навыками расчета элементов конструкций и сооружений с учетом явлений ползучести и пластичности деформируемых твердых тел	ПК-15 - умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий	

2 Цель и место дисциплины в структуре образовательной программы

Целью преподавания дисциплины является реализация требований, установленных в ФГОС ВО. Преподавание строится исходя из требуемого уровня подготовки студентов, обучающихся по данной специальности.

Цель изучения дисциплины: изучение основ теории и получение знаний о влиянии конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений.

Учебная дисциплина «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» относится к дисциплине по выбору – Б2.ДВ.5

Для очного отделения:

Дисциплина изучается на 4 курсе в 7 семестре.

Для заочного отделения:

Дисциплина изучается на 5 курсе в 5 семестре.

Для освоения дисциплины необходима компетенции ОК-7, сформированные в рамках изучения следующих дисциплин:

Из курса « Физика»

Знания: физико-механические свойства твердых тел, масса тела, сила, вес и невесомость, сила упругости, сила трения, кинетическая и потенциальная работы, температура.

Умения: производить расчеты и измерения основных физико-механических свойств веществ

Навыки: определение физических и физико-механических свойств конструкционных материалов.

Из курса «Химия»

Знания: Атомно-молекулярное учение. Агрегатные состояния веществ. Скорость химических реакций. Строение атомов и ионов. Окислительно-восстановительные реакции. Кислоты, металлы, неметаллы и их основные свойства.

Умения: составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Знания: определение химических свойств конструкционных материалов

3 Содержание рабочей программы (объем дисциплины, типы и виды учебных занятий, учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся)

Содержание рабочей программы представлено в Приложении № 1.

4 Фонд оценочных средств по дисциплине

4.1. Перечень компетенций с указанием этапов (уровней) их формирования в процессе освоения образовательной программы. Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания

ПК-15 - умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических выносливость с учетом явлений пластичности и ползучести; методы расчета элементов и конструкций на трещиностойкость с применением линейной механики разрушения. показателей используемых материалов и готовых изделий

Этап, уровень освоения компетенции	Планируемые результаты обучения (показатели достижения заданного уровня освоения компетенций)	Критерии оценивания результатов обучения			
		2 («Не удовлетворительно»)	3 («Удовлетворительно»)	4 («Хорошо»)	5 («Отлично»)
Первый этап Пороговый уровень	знать: свойства и характеристики материалов элементов конструкций и сооружений, простейших и более сложных видах деформации элементов и конструкций и сооружений, методы расчета элементов и конструкций.	Фрагментарные представления о видах деформации элементов и конструкций, свойства и характеристики материалов и элементов конструкций и сооружений, методы расчета элементов и конструкций.	Неполные представление о видах деформации элементов и конструкций, свойства и характеристики материалов и элементов конструкций и сооружений, методы расчета элементов и конструкций.	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы в знании о видах деформации элементов и конструкций, свойства и характеристики материалов и элементов конструкций, методы расчета элементов и сооружений.	Сформированные систематические представления о видах деформации элементов и конструкций, свойства и характеристики материалов и элементов конструкций и сооружений, методы расчета элементов и конструкций.
Второй этап	уметь: применять	Не показывает сформированные умения	Фрагментарное умение применять некоторые	В целом успешное, но не систематическое	Сформированное умение применяет полученные знания

Базовый уровень	полученные знания по механике деформируемого твердого тела (теорий пластичности, ползучести, механики разрушения) при изучении дисциплин профессионального цикла.	применять полученные знания по механике деформируемого твердого тела (теорий пластичности, ползучести, механики разрушения) при изучении дисциплин профессионального цикла.	полученные знания по механике деформируемого твердого тела (теорий пластичности, ползучести, механики разрушения) при изучении дисциплин профессионального цикла.	умение применяет большинство полученных знания по механике деформируемого твердого тела (теорий пластичности, ползучести, механики разрушения) при изучении дисциплин профессионального цикла.	по механике деформируемого твердого тела (теорий пластичности, ползучести, механики разрушения) при изучении дисциплин профессионального цикла.
Третий этап Повышенный уровень	владеть: первичными навыками и основными методами корректной математической постановки и решения задач механики деформируемого твердого тела; навыками расчета элементов конструкций и сооружений с учетом явлений ползучести и пластичности деформируемых твердых тел	Фрагментарное владение первичными навыками и основными методами корректной математической постановки и решения задач механики деформируемого твердого тела; навыками расчета элементов конструкций и сооружений с учетом явлений ползучести и пластичности деформируемых твердых тел	В целом успешное, но не систематическое применение навыков и основных методов корректной математической постановки и решения задач механики деформируемого твердого тела; навыками расчета элементов конструкций и сооружений с учетом явлений ползучести и пластичности деформируемых твердых тел, но допускает значительные ошибки	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков и основных методов корректной математической постановки и решения задач механики деформируемого твердого тела; навыками расчета элементов конструкций и сооружений с учетом явлений ползучести и пластичности деформируемых твердых тел	Успешное и систематическое применение навыков и основных методов корректной математической постановки и решения задач механики деформируемого твердого тела; навыками расчета элементов конструкций и сооружений с учетом явлений ползучести и пластичности деформируемых твердых тел

ПК-5 - способностью принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Этап, уровень освоения компетенции	Планируемые результаты обучения (показатели достижения заданного уровня освоения компетенций)	Критерии оценивания результатов обучения			
		2 («Не удовлетворительно»)	3 («Удовлетворительно»)	4 («Хорошо»)	5 («Отлично»)
Первый этап Пороговый уровень	знать: современные методы технической диагностики и неразрушающих методов контроля. Представлять классификацию методов неразрушающего контроля и принципы действия приборов для их реализации	Имеет фрагментарные знания о современных методах технической диагностики и неразрушающих методов контроля. Представлять классификацию методов неразрушающего контроля и принципы действия приборов для их реализации	В целом знает о современных методах технической диагностики и неразрушающих методов контроля. Представлять классификацию методов неразрушающего контроля и принципы действия приборов для их реализации , но допускает значительные ошибки	Знает основы о современных методах технической диагностики и неразрушающих методов контроля. Представлять классификацию методов неразрушающего контроля и принципы действия приборов для их реализации, но допускает незначительные ошибки	Знает основы современных методах технической диагностики и неразрушающих методов контроля. Представлять классификацию методов неразрушающего контроля и принципы действия приборов для их реализации и их средствах применение в профессиональной деятельности
Второй этап Базовый уровень	уметь: правильно выбрать тот или иной метод контроля для диагностики состояния нагруженных деталей и элементов конструкций с учетом ответственности конструкции и экономических аспектов проведения диагностики	Не показывает сформированные умения выбрать тот или иной метод контроля для диагностики состояния нагруженных деталей и элементов конструкций с учетом ответственности конструкции и экономических аспектов проведения диагностики	Умеет применять некоторые полученные знания по выбору того или иного метода контроля для диагностики состояния нагруженных деталей и элементов конструкций с учетом ответственности конструкции и экономических аспектов проведения диагностики	Уверенно применяет большинство полученных знания по выбору того или иного метода контроля для диагностики состояния нагруженных деталей и элементов конструкций с учетом ответственности конструкции и экономических аспектов проведения диагностики	Уверенно применяет полученные знания по выбору того или иного метода контроля для диагностики состояния нагруженных деталей и элементов конструкций с учетом ответственности конструкции и экономических аспектов проведения диагностики
Третий этап Повышенный уровень	владеть: опытом проведения неразрушающего контроля материалов методами современной диагностики, способность самостоятельно использовать технические	Не владеет первичными навыками и опытом проведения неразрушающего контроля материалов методами современной диагностики, способность самостоятельно	Владеет первичными навыками и опытом проведения неразрушающего контроля материалов методами современной диагностики, способность самостоятельно	Уверенно использует первичные навыки и опыт проведения неразрушающего контроля материалов методами современной диагностики, способность самостоятельно использовать технические	Владеет первичными навыками и опытом проведения неразрушающего контроля материалов методами современной диагностики, способность самостоятельно использовать технические

<p>средства для измерения и контроля основных параметров технологических процессов, структуры и свойств материалов и изделий из них, планирования и реализации исследований и разработок</p>	<p>использовать технические средства для измерения и контроля основных параметров технологических процессов, структуры и свойств материалов и изделий из них, планирования и реализации исследований и разработок</p>	<p>использовать технические средства для измерения и контроля основных параметров технологических процессов, структуры и свойств материалов и изделий из них, планирования и реализации исследований и разработок</p>	<p>средства для измерения и контроля основных параметров технологических процессов, структуры и свойств материалов и изделий из них, планирования и реализации исследований и разработок</p>	<p>средства для измерения и контроля основных параметров технологических процессов, структуры и свойств материалов и изделий из них, планирования и реализации исследований и разработок</p>
--	---	---	--	--

Шкалы оценивания для экзамена:

от 45 до 59 баллов – «удовлетворительно»;

от 60 до 79 баллов – «хорошо»;

от 80 баллов – «отлично».

4.2 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций

Этапы освоения	Результаты обучения	Компетенция	Оценочные средства
1-й этап Знания	современные методы технической диагностики и неразрушающих методов контроля. Представлять классификацию методов неразрушающего контроля и принципы действия приборов для их реализации	ПК-5 - Способность принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования.	Устный опрос, тестирование
	свойства и характеристики материалов и элементов конструкций и сооружений, простейших и более сложных видах деформации элементов и конструкций и сооружений, методы расчета элементов и конструкций.	ПК-15 - умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий	
2-й этап Умения	правильно выбрать тот или иной метод контроля для диагностики состояния нагруженных деталей и элементов конструкций с учетом ответственности конструкции и экономических аспектов проведения диагностики	ПК-5 - Способность принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования.	Устный опрос, тестирование
	применять полученные знания по механике деформируемого твердого тела (теории пластичности, ползучести, механики разрушения) при изучении дисциплин профессионального цикла.	ПК-15 - умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий	
3-й этап Владение навыками	опытом проведения неразрушающего контроля материалов методами современной диагностики, способность самостоятельно использовать технические средства для измерения и контроля основных параметров технологических процессов, структуры и свойств материалов и изделий из них, планирования и реализации исследований и разработок	ПК-5 - Способность принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования.	Устный опрос
	первичными навыками и основными методами корректной математической постановки и решения задач механики деформируемого твердого тела; навыками расчета элементов конструкций и сооружений с учетом явлений ползучести и пластичности деформируемых твердых тел	ПК-15 - умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий	

4.3 Рейтинг-план дисциплины (при необходимости)

Рейтинг–план дисциплины представлен в приложении 2.

4.3.1 Вопросы к экзамену

Экзамен: очное и заочное обучение

Вопросы к экзамену:

1. Общие сведения о коррозии металлов. Проблема коррозии. Цель и задачи курса «Химическое сопротивление материалов. Защита от коррозии». Технико-экономический аспект коррозии.
2. Термодинамика процесса коррозии металлов.
3. Кинетика процесса коррозии металлов.
4. Классификация коррозионных процессов по условиям протекания.
5. Классификация коррозионных процессов по механизму протекания и характеру коррозионных поражений.
6. Химическая коррозия металлов. Условие сплошности пленок продуктов коррозии металлов.
7. Термодинамика высокотемпературной коррозии металлов.
8. Адсорбция кислорода на поверхности металла.
9. Кинетика газовой коррозии. Уравнение линейного роста оксидной пленки.
10. Кинетика газовой коррозии. Уравнение параболического роста оксидной пленки.
11. Кинетика газовой коррозии. Уравнение логарифмического роста оксидной пленки.
12. Влияние внутренних факторов на скорость химической коррозии.
13. Влияние внешних факторов на скорость химической коррозии.
14. Основные методы защиты от газовой коррозии.
15. Механизм электрохимической коррозии.
16. Термодинамика электрохимической коррозии металлов. Электродные потенциалы металлов.
17. Реакция катодной деполяризации. Условие протекания электрохимической коррозии.
18. Необратимые потенциалы металлов.
19. Кинетика анодной реакции. Показатель скорости электрохимической реакции.
20. Кинетика анодной реакции. Энергия активации прямого и обратного переходов. Скорость анодной реакции.
21. Водородная деполяризация.
22. Кислородная деполяризация.
23. Диаграмма Эванса. Поляризационные сопротивления. Уравнение для расчета скорости коррозии.
24. Пассивность металлов. Основной метод исследования пассивности металлов. Практические следствия изучения пассивности.
25. Потенциостатическая кривая.
26. Влияние внутренних факторов на скорость электрохимической коррозии.
27. Влияние анионов-активаторов и катионов-активаторов на скорость электрохимической коррозии.
28. Влияние анионов-ингибиторов и катионов-ингибиторов на скорость электрохимической коррозии.
29. Влияние кислотности среды, температуры, давления на скорость электрохимической коррозии.
30. Влияние перемешивания, воздействия внешнего электрического тока и радиации на скорость электрохимической коррозии.
31. Меры борьбы с коррозией металлов. Воздействие на металлы. Воздействие на среду.
32. Меры борьбы с коррозией металлов. Воздействие на конструкцию.
33. Металлические защитные покрытия. Общие сведения.
34. Металлические защитные покрытия. Гальванические покрытия.
35. Металлические защитные покрытия. Термодиффузионные покрытия.

36. Неметаллические защитные покрытия. Неорганические покрытия. Оксидирование.
37. Неметаллические защитные покрытия. Фосфатирование. Лакокрасочные покрытия.
38. Ингибиторы. Виды ингибиторов. Величина защитного эффекта.
39. Ингибиторы для растворов. Анодные ингибиторы.
40. Ингибиторы для растворов. Катодные ингибиторы.
41. Ингибиторы атмосферной коррозии.
42. Электрохимическая защита. Катодная защита внешним током.
43. Электрохимическая защита. Протекторная защита.
44. Электрохимическая защита. Анодная защита.
45. Классификация неметаллических материалов.
46. Особенности коррозионного разрушения неорганических материалов.
47. Особенности коррозионного разрушения органических материалов.
48. Методы исследований и оценки химической стойкости неметаллических материалов.
49. Коррозионностойкие неметаллические материалы на неорганической основе.
50. Коррозионностойкие неметаллические материалы на органической основе.

Образец экзаменационного билета:

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Башкирский государственный университет»
Инженерный факультет
Кафедра «Технологические машины и оборудование»

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ № 1

По учебной дисциплине «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»
Направление: 15.03.02 – Технологические машины и оборудование
Профиль: Инжиниринг технологического оборудования

1. Общие сведения о коррозии металлов. Проблема коррозии. Цель и задачи курса «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»
2. Диаграмма Эванса. Поляризационные сопротивления. Уравнение для расчета скорости коррозии.

Утверждено на заседании кафедры _____, протокол № ____
(дата)

Заведующий кафедрой _____
(подпись) (Ф.И.О.)

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Башкирский государственный университет»
Инженерный факультет
Кафедра «Технологические машины и оборудование»

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ № 2

По учебной дисциплине «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»

Направление: 15.03.02 – Технологические машины и оборудование

Профиль: Инжиниринг технологического оборудования

1. Термодинамика процесса коррозии металлов.
2. Пассивность металлов. Основной метод исследования пассивности металлов. Практические следствия изучения пассивности.

Утверждено на заседании кафедры _____, протокол № ____
(дата)

Заведующий кафедрой _____
(подпись) (Ф.И.О.)

Критерии оценки (в баллах) для очного отделения:

25-30 баллов выставляется студенту, если студент дал полные, развернутые ответы на все теоретические вопросы билета, продемонстрировал знание функциональных возможностей, терминологии, основных элементов, умение применять теоретические знания при выполнении практических заданий. Студент без затруднений ответил на все дополнительные вопросы. Практическая часть работы выполнена полностью без неточностей и ошибок;

17-24 баллов выставляется студенту, если студент раскрыл в основном теоретические вопросы, однако допущены неточности в определении основных понятий. При ответе на дополнительные вопросы допущены небольшие неточности. При выполнении практической части работы допущены несущественные ошибки;

10-16 баллов выставляется студенту, если при ответе на теоретические вопросы студентом допущено несколько существенных ошибок в толковании основных понятий. Логика и полнота ответа страдают заметными изъянами. Заметны пробелы в знании основных методов. Теоретические вопросы в целом изложены достаточно, но с пропусками материала. Имеются принципиальные ошибки в логике построения ответа на вопрос. Студент не решил задачу или при решении допущены грубые ошибки;

1-10 баллов выставляется студенту, если ответ на теоретические вопросы свидетельствует о непонимании и крайне неполном знании основных понятий и методов. Обнаруживается отсутствие навыков применения теоретических знаний при выполнении практических заданий. Студент не смог ответить ни на один дополнительный вопрос.

Критерии оценки для заочного отделения:

отлично - выставляется студенту, если студент дал полные, развернутые ответы на все теоретические вопросы билета, продемонстрировал знание функциональных возможностей, терминологии, основных элементов, умение применять теоретические знания при выполнении практических заданий. Студент без затруднений ответил на все дополнительные вопросы. Практическая часть работы выполнена полностью без неточностей и ошибок;

хорошо - выставляется студенту, если студент раскрыл в основном теоретические вопросы, однако допущены неточности в определении основных понятий. При ответе на дополнительные вопросы допущены небольшие неточности. При выполнении практической части работы допущены несущественные ошибки;

удовлетворительно - выставляется студенту, если при ответе на теоретические вопросы студентом допущено несколько существенных ошибок в толковании основных понятий. Логика и полнота ответа страдают заметными изъянами. Заметны пробелы в знании основных методов. Теоретические вопросы в целом изложены достаточно, но с пропусками материала. Имеются принципиальные ошибки в логике построения ответа на вопрос. Студент не решил задачу или при решении допущены грубые ошибки;

неудовлетворительно - выставляется студенту, если ответ на теоретические вопросы свидетельствует о непонимании и крайне неполном знании основных понятий и методов. Обнаруживается отсутствие навыков применения теоретических знаний при выполнении практических заданий. Студент не смог ответить ни на один дополнительный вопрос.

4.3.2 Оформление комплекта тестов (тестовых заданий)

ТЕСТ 1

1. Какой процесс называют коррозией металлов?

- а) разрушение металлов от статических механических нагрузок;
- б) разрушение металлов при циклических нагрузках;
- в) разрушение металлов при их химическом и электрохимическом взаимодействии с агрессивной средой;
- г) разрушение металлов при их длительной эксплуатации.

2. Химическая коррозия происходит при взаимодействии металлов:

- а) с растворами электролитов;
- б) с сухими газами при высоких температурах или с неэлектролитами;
- в) с парами низкокипящих жидкостей;
- г) с растворами полярных жидкостей.

3. Пассивность это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла вызванное:

- а) жидкой средой; б) средой с сильными окислителями;
- в) нейтральной средой; г) щелочной средой.

4. Какой самый старый метод получения металлических защитных покрытий?

- а) термодиффузионный; б) метод погружения в расплавленный металл-покрытие;
- в) плакирование; г) металлизация напылением.

5. По какому уравнению вычисляется теоретическое количество осажденного металла?

- а) $m = \frac{M I \tau}{z F}$; б) $m = \frac{M \tau}{F}$; в) $m = \frac{M \tau}{z F}$; г) $m = \frac{M I \tau}{F}$.

6. Причиной коррозии является:

- а) внутренняя структура металла или сплава;
- б) термодинамическая неустойчивость металлов;
- в) наличие дефектов в кристаллической структуре металла;
- г) содержание в металле неметаллических примесей.

7. Электрохимическая коррозия происходит при взаимодействии металлов:
- а) с растворами неэлектролитов; б) с растворами органических жидкостей;
 - в) с растворами электролитов; г) с растворами неполярных жидкостей.

8. В каких средах происходит коррозия металлов с выделением водорода, то есть протекает реакция водородной деполяризации?

- а) в кислых средах; б) в нейтральных и щелочных средах;
- в) в органических жидкостях; г) в щелочных средах.

9. Какие сплавы обладают более высокой коррозионной стойкостью?

- а) гетерогенные; б) с неметаллическими примесями;
- в) с катодными включениями; г) гомогенные.

10. Какое уравнение используют для вычисления выхода по току в % при электролизе?

$$\text{а) } \eta = \frac{m_{\tau}}{m_{\phi}}; \quad \text{б) } \eta = \frac{m_{\phi}}{m_{\tau}}; \quad \text{в) } \eta = \frac{m}{M} 100; \quad \text{г) } \eta = \frac{m_{\phi}}{m_{\tau}} 100.$$

11. Какая величина изменения изобарного потенциала (энергии Гиббса) определяет возможность протекания коррозии:

- а) $\Delta G < 0$; б) $\Delta G > 0$; в) $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$; г) $\Delta G = 0$.

12. Защитными свойствами обладают оксидные пленки:

- а) средние, толщиной 40...500 нм; б) сплошные пленки;
- в) толстые, толщиной более 500 нм; г) несплошные пленки оксида.

13. Способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах называется:

- а) жаропрочностью; б) механической прочностью;
- в) жаростойкостью; г) газостойкостью.

14. Какой металл по отношению к стали является анодным покрытием?

- а) медь (Cu); б) олово (Sn); в) цинк (Zn); г) никель (Ni).

15. Какую систему называют краской?

- а) раствор органического вещества в летучем растворителе;
- б) раствор твердого вещества в жидком растворителе;
- в) суспензия пигмента в органическом связующем;
- г) раствор мелкоизмельченного вещества в летучем растворителе.

16. По механизму протекания различают:

- а) коррозию внешним током и под напряжением;
- б) химическую и электрохимическую коррозию;

- в) биокоррозию и коррозионную эрозию;
- г) сплошную или общую и местную коррозию.

17. Процесс окисления металла кислородом невозможен, если между равновесным давлением кислорода над оксидом $P_{\text{РАВ}}$ и давлением кислорода в среде P соблюдается соотношение:

- а) $P = P_{\text{РАВ}}$; б) $P < P_{\text{РАВ}}$; в) $P > P_{\text{РАВ}}$; г) $P/P_{\text{РАВ}} = 1$.

18. Какое сочетание легирующих металлов сильно замедляет процесс окисления стали при высоких температурах:

- а) Cr, Cu, Co; б) Al, Mo, W; в) Cu, Co, Mo; г) Al, Cr, Si.

19. Какой металл по отношению к стали является катодным покрытием?

- а) медь (Cu); б) цинк (Zn); в) хром (Cr); г) титан (Ti).

20. Лаками называют:

- а) растворы высыхающих масел, смол, эфиров целлюлозы в летучих растворителях;
- б) коллоидные растворы высыхающих масел смол эфиров целлюлозы в летучих органических растворителях;
- в) гомогенные смеси масел, смол в органических растворителях;
- г) растворы высыхающих смол, целлюлозы в летучих органических растворителях.

21. Отрицательным массовым показателем коррозии называют величину, которую вычисляют по формуле:

$$\text{а) } K_m^+ = \frac{\Delta m}{S \tau}; \quad \text{б) } K_m^- = \frac{\Delta m}{S \tau}; \quad \text{в) } K_h = \frac{\Delta h}{\tau}; \quad \text{г) } K_n = \frac{\Pi}{\tau}.$$

22. Линейный рост толщины оксидной пленки при окислении металла кислородом выражается уравнением:

$$\text{а) } h = K \tau; \quad \text{б) } h^2 = K \tau; \quad \text{в) } h = \ln(K \tau); \quad \text{г) } h^2 = h_0 + K \tau.$$

23. Какие основные методы применяют для защиты металлов от коррозии?

- а) механическая обработка; б) защитные покрытия, учет конструкции;
- в) подготовка поверхности металла;
- г) обработка в кислых и щелочных средах.

24. Какие защитные покрытия относятся к типу неорганических покрытий:

- а) покрытия смолами; б) покрытия пластмассами;
- в) лако-красочные покрытия; г) фосфатные и оксидные покрытия.

25. Какие вещества называют ингибиторами коррозии?

- а) вещества ускоряющие коррозию;
- б) вещества, которые уменьшают скорость коррозии;
- в) вещества, стабилизирующие коррозионный процесс;
- г) вещества, которые полностью исключают коррозию металла.

26. Для защиты медных изделий от коррозии в качестве катодного покрытия можно использовать

- A. Cr B. Ni В. Sn Г. Ag

27. Уравнение процесса, протекающего на инертном аноде при электролизе водного раствора CaCl_2 , имеет вид

- A. $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
B. $\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}^0$
B. $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$
Г. $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

28. Какой процесс называют коррозией в наиболее общем случае?

A. Самопроизвольное разрушение металлов в агрессивной среде, перемещающейся с большой скоростью и содержащей вещества взаимодействующие с различными материалами.

B. Самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

B. Самопроизвольное разрушение материалов (полимерных, металлов и неметаллов) в жидкостях, электролитах и неэлектролитах.

Г. Разрушение металлов в газовых средах, содержащих различные агрессивные компоненты и при высоких температурах.

29. Что является основной причиной коррозии и разрушения металлов и их сплавов?

A. Это термодинамическая нестабильность(неустойчивость) металлов и сплавов в различных агрессивных средах при данных внешних условиях.

B. Это несовершенство внутренней кристаллической структуры металлов и сплавов, полученных в процессе производства.

B. Это наличие на поверхности металла различных загрязнений, её шероховатость и присутствие оксидов.

Г. Это природа металлов, их внутреннее строение, наличие примесей в сплавах, агрессивность окружающей среды.

30. Какая величина изменения изобарного потенциала (изменения энергии Гиббса) процесса коррозии определяет возможность коррозии металла в данной среде?

- A. $\Delta G > 0$; B. $\Delta G = 0$; B. $\Delta G \neq 0$; Г. $\Delta G < 0$.

31. Какой металл сильнее корродирует в среде, содержащей кислород (O_2), если изменение изобарного потенциала при образовании оксидов имеют величину:

- A. $\text{FeO} \Delta G = - 246,0$ кДж/моль ; B. $\text{MgO} \Delta G^0 = - 520,6$ кДж/моль ;
B. $\text{CuO} \Delta G^0 = - 145,5$ кДж/моль ; Г. $\text{ZnO} \Delta G^0 = - 336,0$ кДж/моль ;

32. Скорости доставки к поверхности металла коррозионно активных частиц и отвода продуктов реакции в упрощенном виде определяется законами одномерной диффузии (законом Фика):

- A. $W_{\partial} = K_{\partial} S \frac{dC}{dX}$; B. $W_{\partial} = K_{\partial} S \frac{dC}{dt}$; B. $W_{\partial} = K_{\partial} C \frac{dS}{dX}$; Г. $W_{\partial} = K_{\partial} X \frac{dC}{dS}$.

33. Скорость химической или электрохимической реакции рассчитывается по уравнению:

$$\begin{array}{ll} \text{А. } W_p = K_p \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) ; & \text{В. } W_p = K_p E \exp\left(-\frac{C}{RT}\right) ; \\ \text{Б. } W_p = K_p C \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) ; & \text{Г. } W_p = K_p C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) ; \end{array}$$

34. Какой коррозионный процесс разрушения (окисления) металлов относят к химической коррозии?

А. – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя коррозионной среды, происходит на определенном участке поверхности металла;

Б. – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя коррозионной среды протекают в одну стадию;

В. – взаимодействие металла с электролитами, при котором ионизация металла и восстановление окислителя коррозионной среды протекают в несколько стадий и их скорости зависят от электродного потенциала металла;

Г. – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя среды, происходят на разных участках поверхности металла.

35. Какой коррозионный процесс окисления металлов называют электрохимической коррозией?

А. – взаимодействие металла с коррозионной средой, в результате которого окисление металла и восстановление окислителя приводят к равномерному слою продуктов коррозии;

Б. – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя вызывают образование неравномерного слоя продуктов коррозии;

В. – взаимодействие металла с коррозионной средой, в результате которого окисление металла и восстановление окислителя приводят к межкристаллитной коррозии (коррозии по границам кристаллов);

Г. – взаимодействие металла с электролитами, при котором ионизация металла и восстановление окислителя коррозионной среды протекают в несколько стадий и их скорости зависят от электродного потенциала металла;

36. При взаимодействии металлов с сухими газами (в частности с кислородом) в среде с высокой температурой и в неэлектролитах происходит:

А. – электрохимическая коррозия;

Б. – коррозия происходит по смешанному механизму;

В. – химическая коррозия;

Г. – коррозия с образованием плотной плёнки продуктов коррозии.

37. В растворах электролитов (в кислотах, щелочах, их растворах, расплавах солей) разрушение металла вызывает:

А. – точечная коррозия (питтинг);

Б. – электрохимическая коррозия;

В. – избирательная коррозия;

Г. – химическая коррозия.

38. По какой формуле вычисляется глубинный показатель коррозионного разрушения металла (сплава)?

$$\text{А. } K_{II} = \frac{\Pi}{\tau} ; \quad \text{Б. } K_{II} = \Pi \tau ; \quad \text{В. } K_{II} = \frac{h}{\tau} ; \quad \text{Г. } K_{II} = h \tau .$$

39. Показатель изменения толщины, образующейся на металле пленки продуктов коррозии определяется выражением:

А. $K_h = h\tau$; Б. $K_h = \Delta h\tau$; В. $K_h = \frac{\Delta h}{\tau}$; Г. $K_h = \frac{h}{\tau}$.

40. Какое уравнение используют для вычисления отрицательного показателя изменения массы корродирующего металла?

А. $K_m^+ = \frac{\Delta m}{S \tau}$; Б. $K_m^- = \frac{\Delta m}{S \tau}$; В. $K_h = \frac{\Delta h}{\tau}$; Г. $K_n = \frac{\Pi}{\tau}$

41. Для защиты медных изделий от коррозии в качестве анодного покрытия можно использовать:

А. Ag Б. Al В. Au Г. Pt

42. Для защиты железных изделий от коррозии в качестве анодного покрытия можно использовать:

А. цинк Б. олово В. серебро Г. медь

43. Для защиты от коррозии стального изделия в качестве анодного покрытия может быть использован:

А. медь Б. никель В. свинец Г. Хром

44. Согласно схеме гальванического элемента $Cd | Cd^{2+} || Cu^{2+} | Cu$

- А. электроны движутся от медного электрода к кадмиевому
- Б. медный электрод является катодом
- В. на медном электроде происходит окисление
- Г. в процессе работы элемента на электроде осаждается кадмий

45. При нарушении оловянного покрытия на железном изделии, находящемся в кислоте, на аноде протекает реакция



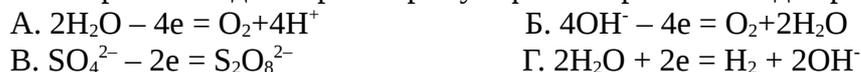
46. Продуктами, выделяющимися на инертных электродах при электролизе водного раствора сульфата меди, являются

А. H_2 и O_2 Б. Cu и H_2S В. Cu и H_2S Г. Cu и O_2

47. При электролизе водного раствора сульфата натрия на катоде протекает реакция



48. При электролизе водного раствора сульфата натрия на катоде протекает реакция



49. Условием самопроизвольного протекания процесса является:

а) $\Delta G = 0$; б) $\Delta G < 0$; в) $\Delta G > 0$; г) $\Delta S > 0$.

50. Катод—это...

- а) электрод, на котором происходит восстановление;
- б) электрод, на котором происходит окисление;
- в) всегда положительный электрод;
- г) всегда отрицательный электрод;

51. Анод—это...

- а) электрод, на котором происходит восстановление;
- б) электрод, на котором происходит окисление;
- в) всегда положительный электрод;

- г) всегда отрицательный электрод;
52. Электродвижущая сила гальванического элемента:
- равна электрической разности потенциалов в двойном электрическом слое;
 - максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена;
 - равна показанию вольтметра, включенному в электрохимическую цепь при работе гальванического элемента;
 - называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю;

53. Гальванические элементы – это...

- устройства для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую;
- химические источники тока, предназначенные для многократного их использования за счет регенерации активных компонентов электродов в процессе зарядки;
- устройства для непосредственного преобразования тепловой энергии сгорания в электрическую;
- электроды, обратимые относительно ионов в растворе;

54. Электролиз – это...

- процесс преобразования химической энергии в электрическую;
- реакции диспропорционирования;
- разложение веществ под действием электрического тока;
- межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции;

55. Математическая запись первого закона электролиза Фарадея:

$$a) n = \frac{m(x)}{M(x)};$$

$$б) m(x) = [M(x)/zF] \cdot I \cdot \tau;$$

$$в) M_э(AB) = M_э(A) + M_э(B);$$

$$г) \ln K = nFE^0/RT.$$

56. Любой коррозионный процесс является

- | | |
|------------------|-------------------|
| А. одностадийным | Б. многостадийным |
| В. двухстадийным | Г. трехстадийным |

57. Коррозия металлов описывается уравнением

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| А. $Me^{n+} + ne = Me^0$ | В. $Me^0 - ne = Me^{n+}$ |
| Б. $Me^0 + ne = Me^{n-}$ | Г. $O_2 + Me = MeO_2$ |

58. Жаростойкостью называется

- способность металла сохранять высокие механические свойства при высоких температурах
- способность металлов не плавиться при высоких температурах
- способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах
- способность металлов при высоких температурах изгибаться

Критерии оценки (в баллах):

- **0-1 баллов** выставляется студенту, если правильно выполнено от 0-25% от всего объема теста;
- **2-4 баллов** выставляется студенту, если правильно выполнено от 25-50% от всего объема теста;
- **5-7 баллов** выставляется студенту, если правильно выполнено от 50-75% от всего объема теста;

- **8-10 баллов** выставляется студенту, если правильно выполнено от 75-100% от всего объема теста.

Критерии оценки для заочного отделения:

- **неудовлетворительно** выставляется студенту, если правильно выполнено от 0-25% от всего объема теста;

- **удовлетворительно** выставляется студенту, если правильно выполнено от 25-50% от всего объема теста;

- **хорошо** выставляется студенту, если правильно выполнено от 50-75% от всего объема теста;

- **отлично** выставляется студенту, если правильно выполнено от 75-100% от всего объема теста.

4.3.3. Оформление лабораторных работ

Лабораторная работа 1

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

1.1. Цель работы

Изучение влияния количества и качества структурных неоднородностей на скорость электрохимической коррозии металлов при восстановлении на них катионов водорода.

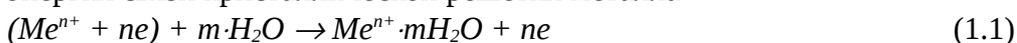
1.2. Теория вопроса

Коррозией металлов называют разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой.

Первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость их металлического состояния в окружающих условиях. При взаимодействии с агрессивной средой металлы самопроизвольно стремятся перейти из металлического состояния в окисленное, как термодинамически более устойчивое в данных условиях. Степень термодинамической устойчивости металла зависит как от свойств самого металла, так и от состава коррозионной среды и характеризуется изменением изобарно-изотермического потенциала (энергия Гиббса) при протекании соответствующего коррозионного процесса. Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в результате которых происходит уменьшение энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$.

При взаимодействии металлов и сплавов с растворами электролитов процесс коррозии обычно протекает по электрохимическому механизму. Характерной особенностью электрохимической коррозии является то, что взаимодействие металла с агрессивной средой разделяется на два сопряженных процесса:

1) анодный процесс (окислительный) - непосредственный переход ион-атомов металла из кристаллической решетки в раствор в виде гидратированных катионов, если энергия взаимодействия ион-атомов с полярными молекулами воды будет больше, чем энергия связи кристаллической решетки металла

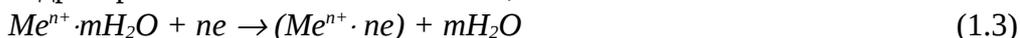


2) катодный процесс (восстановительный) - присоединение избыточных электронов, образующихся в анодном процессе, к какому-либо окислителю (атомам, молекулам или ионам раствора), который будет в результате этого восстанавливаться



Однако избыточные электроны могут присоединяться не только к окислительному

компоненту раствора, но и к образовавшимся в анодном процессе (1.1) гидратированным катионам металла, т.е.



В результате катионы металла из раствора вновь вернуться в кристаллическую решетку.

При выравнивании скоростей реакций окисления металла (1.1) и восстановления его ионов (1.3) наступит состояние динамического равновесия, и коррозия (преимущественно перенос металла из кристаллической решетки в раствор) прекратится. Следовательно, для протекания процесса коррозии необходимо, чтобы скорость прямой реакции (1.1) была больше скорости обратной реакции (1.3), т.е. в реакции восстановления участвует преимущественно окислитель раствора. Это условие может быть выполнено, если окислитель, имеющийся в растворе, обладает большим сродством к электрону, чем катионы растворяющегося металла. Окислительные свойства веществ определяют величиной их окислительно-восстановительного потенциала. Чем положительнее этот потенциал, тем большими окислительными свойствами (большим сродством к электрону) обладает то или иное вещество. Тогда необходимое условие термодинамической возможности электрохимической коррозии

металла: $\phi_M^p < \phi_{ок}^p$ (1.4) где ϕ_M^p - равновесный потенциал аноднорастворяющегося металла;

$\phi_{ок}^p$ - равновесный потенциал окислителя, восстанавливающегося в катодном процессе.

Разность между равновесными потенциалами катодной и анодной реакции является начальной движущей силой коррозионного процесса:

$$E = \phi_{ок}^p - \phi_M^p \quad (1.5)$$

Анодная и катодная реакции могут протекать одновременно по всей поверхности корродирующего металла. Однако во многих случаях электродные реакции устойчиво локализуются на определенных участках поверхности, а именно там, где они наименее затруднены. В этом случае участки поверхности, на которых протекают анодная (1.1) и катодная (1.2) реакции, называют соответственно анодом и катодом.

Скорость процесса электрохимической коррозии, как и всех процессов в природе, прямо пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению (затрудненности) процесса

$$k \approx \frac{\phi_{ок}^p - \phi_M^p}{\Sigma R_i}, \quad (1.6)$$

где R_i - сопротивление (затрудненность) отдельной сопряженной стадии коррозионного процесса.

Необходимо отметить, что в большинстве случаев невозможно аналитически решить зависимость (1.6), т.к. сопротивление коррозионного процесса в свою очередь зависит от скорости коррозии, т.е. $\Sigma R_i = f(k)$.

Процесс электрохимической коррозии, как уже указывалось, состоит из двух основных сопряженных реакций - анодной и катодной, каждая из которых является совокупностью последовательно-параллельных стадий. Кроме того, коррозионный процесс включает в себя ряд стадий, имеющих чисто физическую природу (доставка и отвод компонентов реакций, перенос электрических зарядов внутри одной фазы и др.). Все сопряженные стадии коррозионного процесса при своей реализации испытывают те или иные затруднения и общее сопротивление включает в себя сопротивления отдельных стадий. Если затрудненность одной из многочисленных стадий коррозионного процесса будет значительно превосходить затрудненности отдельных стадий, то скорость именно этой, наиболее затрудненной (лимитирующей) стадии

будет определять скорость всего коррозионного процесса в целом.

Количественно оценить степень затрудненности какой-либо стадии можно по величине ее перенапряжения. Перенапряжением той или иной стадии называют смещение потенциала электрода от равновесного значения при протекании тока, вызванное затрудненностью данной стадии процесса. Таким образом, перенапряжение характеризует степень затрудненности той или иной стадии процесса.

В кислых средах многие технические металлы корродируют с восстановлением на катоде ионов водорода. В этом случае роль окислителя выполняют катионы водорода, и катодный процесс заключается в восстановлении их до нейтрального состояния и идет в несколько стадий по следующей схеме:

1. Подвод ионов гидроксония $H^+ \cdot H_2O$ к поверхности катода за счет диффузии и миграции (направленного движения ионов под действием электрического поля).

2. Разряд иона гидроксония с образованием адсорбированного атома водорода $H^+ \cdot H_2O + e \rightarrow H_{адс} + H_2O$ (1.7)

3. Рекомбинация (молизация) водородных атомов с одновременной их десорбцией $H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2$ (1.8)

4. Отвод молекулярного водорода из прикатодной зоны за счет диффузии, образование пузырьков газообразного водорода, их отрыв от поверхности катода и выделение из раствора.

Как следует из условия (1.4) процесс коррозии металлов при восстановлении на катоде ионов водорода термодинамически возможен в том случае, когда равновесный потенциал анодно растворяющегося металла отрицательнее равновесного потенциала восстановления ионов водорода в данном случае

$$\varphi_M^p < \varphi_H^p \quad (1.9)$$

Реализация термодинамической возможности процесса коррозии металла при восстановлении ионов водорода связана, в основном, с преодолением затруднений катодного процесса, которые значительно превосходят перенапряжение анодного процесса. Наиболее затрудненной стадией процесса восстановления ионов водорода, в зависимости от природы материала, на поверхности которого происходит этот процесс, может быть реакция (1.7) или (1.8). Следовательно, затрудненность этих стадий и будет определять скорость коррозии металла при восстановлении ионов водорода.

Перенапряжением водорода называют смещение потенциала восстановления ионов водорода в отрицательную сторону от равновесного значения при протекании тока, вызванное затрудненностью разряда ионов гидроксония, или рекомбинации водородных атомов.

Необходимо подчеркнуть, что сам материал катода не принимает непосредственного участия в катодной реакции восстановления окислителя, но оказывает большое влияние на скорость этого процесса. Различная степень затрудненности протекания реакции восстановления ионов гидроксония на катодах из различных материалов приводит к возникновению отличных друг от друга по величине перенапряжений водорода на них и значительному изменению скорости всего коррозионного процесса.

Величина перенапряжения водорода (η) существенно зависит не только от материала катода, но и от катодной плотности тока согласно уравнению Тафеля

$$\eta = a + b \cdot \lg i_k, \quad (1.10) \text{ где } a -$$

постоянная, зависящая от материала катода, состояния его поверхности, состава раствора и температуры;

b - постоянная, зависящая от температуры и природы затрудненной стадии катодной реакции;

i_k - плотность тока на катоде.

Скорость коррозионного процесса может быть выражена различными показателями. В случае равномерного характера разрушения металлической поверхности рационально выражать ее через массу металла, растворяющегося с единицы поверхности в единицу времени (массовый показатель коррозии, $г/(м^2 \cdot ч)$). Для этого необходимо определить потерю массы образца за время коррозии. Поскольку характер коррозии в этом случае равномерный, то, зная площадь поверхности образца, можно рассчитать среднюю толщину прокорродировавшего слоя металла за единицу времени (глубинный показатель коррозии, $мм/год$).

Кроме массового показателя скорости коррозии, нередко используют объемный, что возможно в случаях, когда коррозия металла сопровождается расходом или выделением газа. Так при коррозии металлов с восстановлением на катоде ионов водорода масса перешедшего в раствор металла в силу сопряженности анодного и катодного процессов будет пропорциональна объему выделившегося водорода (объемный показатель коррозии, $см^3/(см^2 \cdot ч)$).

Перед проведением работы следует знать следующие разделы курса:

1. Механизм электрохимической коррозии металлов.
2. Коррозия металлов при восстановлении на катоде катионов водорода.
3. Перенапряжение водорода и влияние его на коррозионный процесс.

1.3. Проведение работы

Настоящая работа имеет два варианта, одинаковых по методике, но различных по объектам исследования. Каждый студент проводит по указанию преподавателя работу по одному из вариантов.

Вариант 1. Исследуют коррозионное поведение сплавов системы "железо-углерод", содержащих различное количество углерода, в 10%-ном водном растворе серной кислоты. В зависимости от термообработки и содержания углерода сплавы могут иметь различную структуру. Структурные составляющие обладают разной термодинамической устойчивостью, имеют отличающиеся по величине электродные потенциалы и различное перенапряжение водорода.

По данному варианту исследуют следующие металлы:

1. Серый чугун (3,5% C) со структурой феррит + перлит + графит.
2. Углеродистая сталь (0,3% C) со структурой феррит + перлит.
3. Железо (0,04% C) со структурой феррит + небольшое количество перлита.

Вариант 2. Исследуют коррозионное поведение сплавов цинка, содержащих различные примеси, в 2%-ном водном растворе серной кислоты. В двух из испытываемых сплавов количество примесей одинаково, но качественно они различны. Примесные элементы имеют различные электродные потенциалы и перенапряжение водорода.

По данному варианту исследуют следующие металлы:

1. Цинк технический (содержание примесей до 0,1%: Fe, Sn, Pb и др.).
2. Сплав цинка с железом (0,5% Fe).
3. Сплав цинка со свинцом (0,5% Pb).

Работу начинают с подготовки образцов к испытаниям. Для этого их зачищают со всех сторон (в том числе боковые поверхности) наждачной бумагой до появления металлического блеска. На зачищаемой поверхности допустимы глубокие раковины и царапины. После этого штангенциркулем определяют все размеры образцов (с точностью до $\pm 0,1$ мм), необходимые для последующих расчетов полной (с учетом боковых поверхностей) площади их поверхности. При этом наличие на образцах отверстия для их подвешивания не учитывают. Затем образцы обезжиривают ватным тампоном, хорошо смоченным в ацетоне, и высушивают на воздухе. Обезжиренные образцы взвешивают на аналитических полуавтоматических весах с точностью $\pm 0,0002$ г. Правила работы на аналитических весах приведены в приложении 1.

Объем водорода, выделившегося в процессе коррозии, определяют с помощью

коррозиметра (рис.1), который представляет собой градуированную бюретку, имеющую кран в верхней части и колоколообразное расширение в нижней части. После заполнения коррозиметра раствором кислоты образец металла начинает коррелировать с выделением газообразного водорода. Поднимающиеся пузырьки газа скапливаются в верхней части коррозиметра и вытесняют из него кислоту. По изменению положения мениска жидкости можно определить объем парогазовой смеси, находящейся в коррозиметре.

Подготовленные и взвешенные образцы подвешивают на стеклянных крючках в расширенной части коррозиметра (см. рис.1). Ослабляя зажим муфты, удерживающей лапку с коррозиметром на штативе (не рекомендуется ослаблять зажим лапки, крепящей коррозиметр), опускают его расширенной частью в стакан так, чтобы между нижним краем и дном стакана оставался зазор 2-5 мм, и фиксируют коррозиметр в этом положении.

Проверив положение кранов в верхней части коррозиметров (должны быть закрыты), отмеряют мензуркой по 500 см соответствующий раствор серной кислоты и заливают в каждый стакан.

Для заполнения коррозиметров раствором кислоты необходимо воспользоваться водоструйным насосом. Водоструйный насос нужно подготовить к работе, для чего, медленно открывая вентиль водопроводной сети, регулируют напор воды так, чтобы в сферической части наблюдалось "кипение" при заполнении водой примерно на 2/3 объема. Далее, закрывая и открывая пальцем отверстие стеклянного наконечника линии всасывания насоса, убеждаются в его работоспособности.

Подготовив водоструйный насос к работе, приступают к заполнению коррозиметров кислотой. Для этого необходимо открыть кран в верхней части коррозиметра и подсоединить его с помощью резинового шланга к линии всасывания насоса (см. рис. 1). После того как коррозиметр полностью заполнится кислотой (ниже крана не должно остаться пузырька воздуха), кран плотно закрывают и немедленно отсоединяют насос. Допускается превышение уровня кислоты над краном не более 0,5-1 см. Коррозиметры заполняют последовательно, после чего проверяют плотность закрытия крана, так как подсос воздуха через него может исказить результаты опыта.

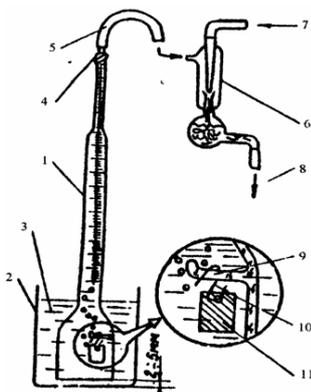
Началом опыта следует считать момент заполнения последнего коррозиметра кислотой. Объем выделяющегося водорода фиксируют через 5, 10, 15, 20, 30 и 45 мин от начала опыта и значения его заносят в лабораторный журнал (табл. 1.1).

После окончания опыта открывают краны коррозиметров и спускают кислоту в стаканы, затем промывают водой вместе с находящимися в них образцами в следующей последовательности:

- 1) отвернув винт муфты на штативе, поднимают коррозиметры с образцами выше края стаканов с кислотой и фиксируют их в этом положении;
- 2) заменив один стакан с кислотой под коррозиметром на пустую мензурку, сливают из стакана кислоту через воронку в бутылку;
- 3) сполоснув стакан под водой, заполняют его на 3/4 водой и ставят под коррозиметр вместо мензурки;
- 4) повторяют операции по указанному в п.п. 2 и 3 со вторым и третьим коррозиметрами;
- 5) моют под водой воронку и мензурку;
- 6) готовят к работе водоструйный насос;
- 7) подсоединяют коррозиметр с помощью резинового шланга к водоструйному насосу (при открытом кране сверху);
- 8) поднимают стакан с водой под коррозиметром вверх так, чтобы в воду погрузилась колоколообразная часть, и заполняют его полностью водой;
- 9) как только вода достигнет крана в верхней части коррозиметра, опускают стакан с водой вниз, дав воде из коррозиметра стечь обратно в стакан;

10) еще два раза с тем же коррозиметром повторяют операции как указано в п.п. 8 и 9;
 11) промыв таким же образом остальные два коррозиметра с образцами, сливают воду из стаканов в раковину и выключают водоструйный насос.

После промывки всех коррозиметров извлекают из них образцы и удаляют продукты коррозии. Для этого их моют водой под краном, протирают хорошо намыленным ершиком и вновь тщательно промывают водой. Чистые образцы тщательно высушивают фильтровальной бумагой, удаляя влагу также из отверстий для подвешивания образцов. После выдержки на воздухе в течение 3-5 мин образцы взвешивают на тех же аналитических весах, что и раньше. Рекомендуется начинать взвешивание с образцов, имеющих более гладкую поверхность.



1 - бюретка; 2 - стакан; 3 - раствор кислоты; 4 - кран; 5 - резиновая трубка к насосу; 6 - водоструйный насос; 7 - вода из водопроводной сети; 8 - вода в канализацию; 9 - крючок; 10 - стеклянная подвеска; 11 - образец

Результаты взвешивания заносят в табл. 1.1 и представляют ее на визу преподавателю, ведущему занятие.

После окончания работы необходимо проверить, чтобы бутылка с кислотой и склянка с ацетоном были закрыты пробками, и привести свое рабочее место в порядок. Образцы оставляют на рабочем месте, а использованную фильтровальную бумагу выбрасывают.

Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики электрохимической коррозии металлов объемным методом

1.4. Обработка опытных данных

Результаты опытов и произведенных на их основе вычислений заносят в табл. 1.1.

Рассчитывают объем водорода, выделившегося с единицы поверхности каждого образца и среднюю скорость коррозии для каждого металла за максимальное время испытаний по количеству выделившегося водорода (объемный показатель коррозии) по формуле

$$K_{об} = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - P_{H_2O})}{S \cdot \tau \cdot T \cdot 760}, \quad (1.11)$$

где V - объем водорода, выделившегося за время испытаний, $см^3$;

P - атмосферное давление при проведении испытаний, мм рт. ст.

P_{H_2O} - давление насыщенного водяного пара при температуре испытаний, мм рт. ст. (см. приложение 2);

S - площадь поверхности образца, $см^2$;

τ - время испытаний, ч;

T - температура испытаний, К.

Рассчитывают для каждого металла массовый показатель коррозии по следующей формуле

$$K_{\text{мас}} = \frac{m_k - m_n}{S \cdot \tau} \quad (1.12)$$

где m_n - начальная масса образца, г;
 m_k - конечная масса образца, г;
 S - площадь поверхности образца, м²;
 τ - время испытаний, ч.

Затем проверяют эквивалентность значений $K_{\text{об}}$ и $K_{\text{мас}}$, для чего определяют массовый показатель коррозии $K'_{\text{мас}}$ из $K_{\text{об}}$ по формуле

$$K'_{\text{мас}} = K_{\text{об}} \frac{2 \cdot A \cdot 10000}{22429 \cdot n}, \quad (1.13)$$

где $K_{\text{об}}$ - объемный показатель коррозии, см³/см²;

A - атомная масса металла, г;

22429 - объем 1 моль водорода, см³;

n - валентность растворяющегося металла

и сравнивают его с массовым показателем коррозии, рассчитанным по изменению массы образца по формуле (1.12). Глубинный показатель коррозии находят по формуле

$$П = K_{\text{мас}} \frac{24 \cdot 365}{\rho \cdot 1000}, \quad (1.14)$$

где $K_{\text{мас}}$ - массовый показатель коррозии, г/(м²·ч),

ρ - плотность металла: чугуна - 7,2 г/см³; стали и железа - 7,8 г/см³; цинка и его сплавов - 7,1 г/см³.

Кроме того, коррозионную стойкость исследуемых металлов оценивают по десятибалльной шкале коррозионной стойкости (см. приложение 3).

Результаты работы представляют в виде заполненной табл. 1.1, а также в виде графика динамики коррозии исследуемых металлов, откладывая по оси ординат удельный объем выделившегося водорода (см³/см²), а по оси абсцисс - время коррозии в минутах. При построении указанной зависимости все три динамические кривые наносят на один график в одном масштабе.

1.5. Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнения анодной и катодной реакций, протекающих при коррозии сплавов железа и цинка в разбавленной серной кислоте.
2. Рассчитайте величину Э.Д.С. процесса коррозии железа в разбавленной серной кислоте.
3. С каким контролем протекает коррозия сплавов железа и цинка в разбавленной серной кислоте?
4. Что называется перенапряжением водорода, и от каких факторов оно зависит?
5. Почему электроположительные примеси в сплавах могут существенным образом влиять на скорость коррозии при катодном восстановлении ионов водорода?

Библиографический список

1. Пахомов В.С. Коррозия и защита химической аппаратуры. Электрохимическая коррозия металлов: Учебное пособие. М.:МИХМ, 1983.-76 с.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1980. - С.149-188, 341-369.

Лабораторная работа 2

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

2.1. Цель работы

Изучение влияния доступа кислорода к аноду и катоду на силу тока модели коррозионного элемента, работающего с кислородной деполяризацией, а также качественное определение продуктов катодной и анодной реакций при коррозии железа в нейтральном растворе.

2.2. Теория вопроса

Электрохимические коррозионные процессы, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами с кислородной деполяризацией. Это самый распространенный вид коррозии, примерами которой являются разрушение железа во влажной атмосфере, нейтральных и щелочных растворах; коррозия нержавеющей сталей, меди в нейтральных и кислых средах.

Термодинамическая возможность электрохимической коррозии в данной среде определяется равновесными потенциалами процесса ионизации металла ϕ_{Me}^p и восстановления окислителя $\phi_{ок}^p$

$$\phi_{Me}^p < \phi_{ок}^p \quad (2.1)$$

Самопроизвольное протекание коррозии металлов с кислородной деполяризацией возможно при условии

$$\phi_{Me}^p < \phi_K^p \quad (2.2)$$

где ϕ_K^p - равновесный потенциал кислородного электрода в данной среде.

Коррозионный процесс при кислородной деполяризации включает в себя следующие реакции:

1) анодный процесс (окисление металла)



2) катодный процесс (восстановление кислорода) в нейтральных и щелочных средах протекает по реакции $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ (2.4)

в кислых средах



Оба процесса (ионизация металла и восстановление кислорода) протекают одновременно и сопряжено (связанно), но подчиняются каждый свойственным ему закономерностям.

Скорость электрохимической коррозии в большинстве случаев определяется:

1) торможением электрохимических стадий электродных реакций (т.е. переходом заряда через границу металл-электролит), которое характеризуется электрохимическим перенапряжением (ионизации металла, кислорода и др.);

2) транспортными затруднениями, связанными с ограничением подвода окислителя (кислорода) к металлу или отводом продуктов реакции (анодной или катодной) и характеризуемыми обычно перенапряжением диффузии.

Перенапряжение ионизации кислорода зависит от свойств и структуры металла, на поверхности которого восстанавливается кислород, температуры, pH раствора и др.

Перенапряжение диффузии кислорода зависит от концентрации кислорода в растворе и условий диффузии его к металлу.

В большинстве практических случаев коррозии металла с кислородной деполяризацией при отсутствии пассивации скорость процесса определяется скоростью катодной реакции (т.е. восстановлением кислорода), а для последней наиболее затрудненными (лимитирующими) стадиями являются: в неподвижных растворах - диффузия кислорода, а при больших скоростях движения электролита - переход заряда (перенапряжение ионизации кислорода). Это вызвано малой растворимостью и медленной диффузией кислорода в электролитах, а также дополнительными затруднениями диффузии кислорода в случае образования на

поверхности металла пленок труднорастворимых продуктов коррозии.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией при замедленной диффузии кислорода определяется уравнением

$$I_{\text{диф}} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot S_k \cdot i \frac{C_{O_2}^0 + C_{O_2}}{\delta}, \quad (2.6)$$

где $I_{\text{диф}}$ - скорость восстановления кислорода, выраженная в токовых единицах;

D_{O_2} - коэффициент диффузии кислорода;

δ - толщина диффузионного слоя;

$C_{O_2}^0$ - концентрация кислорода в растворе;

C_{O_2} - концентрация кислорода у поверхности металла (катада);

n - число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода;

F - число Фарадея;

S_k - площадь катада.

С увеличением $I_{\text{диф}}$ значение C_{O_2} уменьшается и при $C_{O_2} \ll C_{O_2}^0$ достигается предельная скорость восстановления кислорода (и соответственно коррозионного процесса)

$$I_{\text{пред}} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot S_k \cdot i \frac{C_{O_2}^0}{\delta} \quad (2.7)$$

Повлиять на скорость электрохимического процесса легче всего путем изменения условий, определяющих скорость замедленной стадии. В частности, при замедленной диффузии кислорода скорость процесса можно повысить за счет уменьшения толщины диффузионного слоя (путем перемешивания раствора), за счет увеличения концентрации растворенного кислорода, в модели гальванического элемента за счет возрастания площади поверхности катада (увеличение фронта диффузии кислорода).

2.3. Проведение работы

При контакте двух металлов с разными электродными потенциалами образуется гальванический элемент, в котором анодный процесс ионизации металла обычно протекает с более отрицательным потенциалом, а катодный процесс восстановления окислителя с более положительным потенциалом. Внешний измеряемый ток элемента будет соответствовать скоростям электродных процессов, протекающих на электродах такого элемента (без учета скорости процессов саморастворения электродов).

В работе исследуют гальванический элемент $Zn/NaCl + H_2O + O_2/Cu$, для чего используют медные и цинковые электроды разных размеров. Форма электродов такова, что с изменением величины их поверхности условия доступа кислорода воздуха при погружении образцов в электролит не менялись.

Электроды с одной стороны очищают наждачной бумагой (другая сторона изолирована эмалью), измеряют площадь их поверхности и обезжиривают ацетоном зачищенную сторону.

Гальваническую цепь собирают согласно схеме, представленной на рис 2.

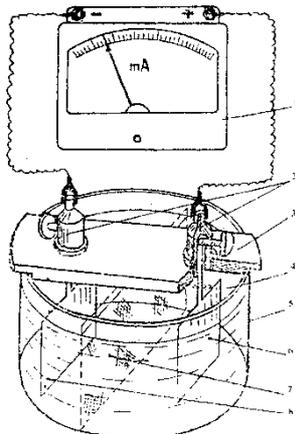
Поскольку равновесный потенциал цинка $\phi_{Zn}^p = -0,76$ В, а меди $\phi_{Cu}^p = +0,32$ В, то в гальванической паре они будут выполнять соответственно роль анода и катада.

Образцы жестко укрепляют в клеммах текстолитовой пластинки и погружают в стеклянную ванночку с 3%-ным раствором $NaCl$. Уровень раствора должен быть приблизительно на 1 см выше края широкой части электродов.

а) Влияние площади поверхности анода и катада на силу тока гальванического элемента

Вначале в клеммах укрепляют самые маленькие из имеющихся цинковых и

медных электродов. Значение силы тока элемента записывают в табл. 2.1 пока ток не установится постоянным. Замеры ведут через каждые 2 мин до получения трех одинаковых значений.



Затем, оставляя один из электродов постоянным (например, катод) другой (анод) заменяют на электрод среднего размера и значение силы тока элемента записывают аналогично до установления постоянного значения.

1 - миллиамперметр; 2 - клеммы; 3 - пластина; 4 -раствор NaCl; 5 - ванна стеклянная; 6 - медный электрод; 7 - пористая перегородка; 8 - цинковый электрод

Рис.2. Схема установки для изучения кинетики коррозионного процесса с кислородной депполяризацией

После этого при том же катоде заменяют электрод среднего размера (анод) на такой же электрод большого размера и опять ведут запись тока до установления постоянного значения.

Получив зависимость влияния площади поверхности анода на силу тока элемента при постоянном катоде, приступают к изучению влияния площади поверхности катода на силу тока при постоянном аноде.

б) Влияние перемешивания электролита на силу тока элемента

Измерения можно проводить с электродами любых размеров, но удобнее взять ту пару, с которой проводили последний опыт при определении зависимости силы тока от площади поверхности электродов.

В прианодную зону следует осторожно опустить стеклянную палочку и перемешать электролит вблизи поверхности анода. Значения величины силы тока до перемешивания (установившаяся) и в момент перемешивания в анодной зоне (при максимальном отклонении стрелки прибора) записывают в табл. 2.2. После этого осторожно перенести стеклянную палочку в прикатодную зону и перемешать электролит вблизи катода, силу тока в момент перемешивания в катодной зоне записать в табл. 2.2.

При перемешивании раствора рекомендуется не задевать перегородку из стеклянной ткани и образцы.

После проведения работы раствор NaCl из ванночки сливают в бутылку, из которой он был взят. Опытные образцы следует промыть и высушить фильтровальной бумагой.

в) Определение анодных и катодных участков на железе, корродирующем в нейтральном растворе

При коррозии в нейтральном растворе, протекающей с кислородной депполяризацией, распределение анодных и катодных участков на поверхности металла большей частью обусловлено неравномерной аэрацией и неоднородностью поверхности.

Для того, чтобы обнаружить анодные и катодные участки при коррозии железа в

нейтральном растворе (раствор хлористого натрия) к нему добавляют индикатор на ионы Fe^{2+} (красная кровяная соль $K_2Fe(CN)_6$), образующий с ионами Fe^{2+} темно-синюю малорастворимую соль, так называемую турнбуллевую синь $Fe_3[Fe(CH)_6]_2$ и индикатор на гидроксильные группы (фенолфталеин), образующий с ионами OH^- соединения малинового цвета.

Для выполнения опыта в чашку Петри наливают 1 %-ный раствор $NaCl$ и добавляют из капельницы 8-10 капель 1%-ного раствора $K_3Fe(CN)_6$ и 3 - 4 капли раствора фенолфталеина. Перемешав раствор стеклянной палочкой, помещают в него образец, предварительно зачищенный и протертый ватой, смоченной ацетоном. Через несколько минут около образца начинают появляться синие и малиновые участки. Чашку с образцом рекомендуется не встряхивать. В целях экономии времени опыт **в**) рекомендуется проводить параллельно с опытом **а**).

После окончания работы полученные результаты необходимо представить на визу преподавателю.

2.4. Обработка опытных данных

Результаты работы по 1 и 2-й частям оформляют в виде заполненных таблиц и графика, показывающего зависимость установившейся силы тока исследуемого гальванического элемента от площади поверхности анода (при постоянном катоде) и площади поверхности катода (при постоянном аноде).

Расположение окрашенных участков на образце необходимо зарисовать и написать реакции, протекающие на анодных и катодных участках при коррозии углеродистой стали в растворе $NaCl$, и реакцию образования турнбуллевой сини.

2.5. Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается необходимое термодинамическое условие протекания электрохимической коррозии железа с кислородной деполяризацией?

4.3.3 Оформление комплекта заданий для РГР

Для очного и заочного отделения

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Башкирский государственный университет»
Инженерный факультет
Кафедра «Технологические машины и оборудование»

Комплект заданий для РГР

по дисциплине «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»

(наименование дисциплины)

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

3.1. Цель работы

Определение электродных потенциалов некоторых металлов в растворах электролитов, а также проверка возможности применения уравнения Нернста для расчета величин равновесных потенциалов.

3.2. Теория вопроса

При погружении металла в водный раствор электролита на поверхности металла протекает процесс взаимодействия его ион-атомов с полярными молекулами воды. Процесс гидратации ион-атомов металла сопровождается выделением энергии, за счет которой разрушаются связи ион-атомов металла в кристаллической решетке и они переходят в раствор в виде гидратированных катионов, а на поверхности металла остаются освобожденные электроны



Силы электростатического взаимодействия между избыточными электронами на металлической поверхности и перешедшими в раствор катионами металла препятствуют удалению последних в глубь раствора. В результате поверхность металла заряжается отрицательно, а раствор электролита - положительно и на границе "металл-раствор" возникает двойной электрический слой, который может формироваться также при адсорбции на поверхности металла заряженных частиц раствора. При этом металл приобретает заряд одного знака, а около его поверхности образуется слой из ионов электролита с другим знаком.

Между слоями зарядов устанавливается определенная разность потенциалов, так называемый, "скачок потенциала" или просто "потенциал". Значительное количество заряженных частиц (например, переходящих в раствор катионов металла) находится в непосредственной близости к металлической поверхности. Эти частицы формируют плотную часть двойного электрического слоя (слой Гельмгольца), в которой реализуется практически весь скачок потенциала (ϕ). По мере удаления от поверхности металла в раствор электролита концентрация данных заряженных частиц постепенно падает, достигая в конце концов значения, соответствующего их концентрации в объеме раствора. Эту часть называют "размытой" или диффузной частью двойного электрического слоя. Ее протяженность значительно превышает толщину слоя Гельмгольца, а реализуемый в ней скачок потенциала (ψ), как правило, меньше по величине и градиенту, чем на гельмгольцевском участке двойного слоя.

Равновесные (обратимые) электроды обладают одной, общей для всех электродов, особенностью: в них протекает только одна электрохимическая реакция с равной скоростью в двух противоположных направлениях (прямая и обратная реакции).

Существует несколько типов равновесных электродов:

1. Электроды первого рода - некоторые металлы в растворах своих солей, находящиеся в состоянии равновесия по отношению к одноименным ионам:



2. Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксиды или гидроксиды) и погруженный в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла. Схематически электрод второго рода можно представлять следующим образом: $Me^1 \parallel M^1A, Me^2$

3. Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды), представляющие собой инертный металл (например, платину) в контакте с электролитом, содержащим

ионы разных степеней окисленности (например, $Fe^{2+}/Fe^{3+} \parallel Pt; SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-} \parallel Pt$).

При достижении равновесия значение потенциала металла становится постоянным, а его величина зависит от внешних условий (температуры, давления) и активности ионов металла в растворе и описывается уравнением Нернста

$$\phi_M = \phi_M^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}}, \quad (3.3)$$

где ϕ_M - равновесный потенциал металла, В;

ϕ_M^0 - стандартный потенциал металла, В, т.е. его потенциал в электролите, активность ионов данного металла в котором равна единице;

R - газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ (моль·град);

T - температура по абсолютной шкале, К;

n - количество электронов, принимающих участие в электродной реакции;

F - постоянная Фарадея, равная 96493 К;

a - активность ионов металла в растворе, моль/л;

$$a = f \cdot C, \quad (3.4)$$

где f - коэффициент активности (см. приложение 5);

C - аналитическая концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Для разбавленных растворов коэффициент активности близок к единице, и с некоторой ошибкой можно считать, что активность ионов металла приблизительно равна их аналитической концентрации в растворе.

Подставив в уравнение (3.3) значения постоянных для температуры 25°C и перейдя к десятичным логарифмам, получим уравнение Нернста в следующем виде:

$$\phi_M = \phi_M^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.3) следует, что потенциал металла изменяется в зависимости от концентрации собственных ионов металла в электролите. При уменьшении концентрации ионов металла в электролите (например, связывание их в слабо диссоциирующие комплексы) потенциал его смещается в отрицательную сторону.

Если в процессе взаимодействия металла и электролита участвуют не только собственные ионы металла, но и другие ионы или атомы, то возникновение равновесного потенциала невозможно и тогда образуется неравновесный или необратимый потенциал. В этом случае потеря и приобретение электронов металлом осуществляются с участием различных веществ, и потенциал металла не характеризует наступление равновесия на поверхности электрода и называется необратимым.

Устойчивое значение необратимого потенциала, устанавливающееся при равенстве сумм скоростей анодных и катодных процессов, называется стационарным необратимым потенциалом. Величина его зависит от природы металла, состава и концентрации электролита, а также от внешних условий.

Необратимые потенциалы не подчиняются уравнению Нернста (3.3), следовательно, их нельзя рассчитать, а можно определить только опытным путем. Для решения вопроса, является ли потенциал металла в данном растворе обратимым или необратимым, следует сопоставить теоретическое, рассчитанное по уравнению (3.3), и опытные значения потенциала и сравнить зависимость его от активности собственных ионов в растворе, полученную теоретически и опытным путем.

Под влиянием различных факторов величина неравновесного потенциала металла может изменяться, смещаясь в ту или иную сторону. Большое влияние на его величину оказывают окислители, находящиеся в электролите, под действием которых на поверхности металла может образоваться защитная пленка, что приводит к смещению потенциала в положительную сторону. Защитные пленки могут образовываться также за счет отложения на поверхности металла труднорастворимых продуктов коррозии. Присутствие в растворе веществ, растворяющих или разрушающих защитные пленки (например, ионов-активаторов) приводит к смещению потенциала металла в отрицательную сторону.

Необходимо отметить, что в настоящее время нет достаточно надежных методов экспериментального определения или теоретического вычисления абсолютных значений потенциалов (скачков зарядов в двойном электрическом слое), поэтому их определяют по отношению к другому электроду, называемому электродом сравнения. Величину потенциала металла, измеренную по отношению к электроду сравнения, называют электродным потенциалом.

Обычно в качестве электрода сравнения применяют водородный электрод, потенциал которого при любой температуре принимают равным нулю. Однако водородный электрод не удобен в работе и на практике чаще используют другие электроды сравнения, например, насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого точно измерен по отношению к водородному электроду и равен +200 мВ при комнатной температуре.

Для того, чтобы пересчитать потенциал металла, измеренный относительно

хлорсеребряного электрода, по отношению к водородному электроду, достаточно к потенциалу металла, взятому со своим знаком, алгебраически прибавить потенциал хлорсеребряного электрода, т.е. +200 мВ:

$$\phi_{M/H_2} = \phi_{M/хл.сер} + \phi_{хл.сер}. \quad (3.6)$$

где ϕ_{M/H_2} - потенциал металла по водородному электроду, мВ;

$\phi_{M/хл.сер}$ - потенциал металла по хлорсеребряному электроду, мВ;

$\phi_{хл.сер}$ - потенциал хлорсеребряного электрода (+200 мВ).

Перед проведением работы следует ознакомиться со следующими вопросами:

1. Измерение потенциалов металлов (методы и электроды сравнения).
2. Равновесные и неравновесные потенциалы; ряд стандартных электродных потенциалов.
3. Измерение потенциалов металлов в зависимости от состава и концентрации электролита.

3.3. Проведение работы

Электродные потенциалы меди, железа и алюминия определяют в следующих электролитах:

медь: $CuSO_4$ - 1М; 0,1М; 0,01М; 0,001М,

H_2SO_4 - 0,5М,

NaOH - 0,5М,

NH_4OH - 0,5М,

железо: NaOH - 0,5М,

NaCl - 0,5М,

$K_2Cr_2O_7$ - 0,5М,

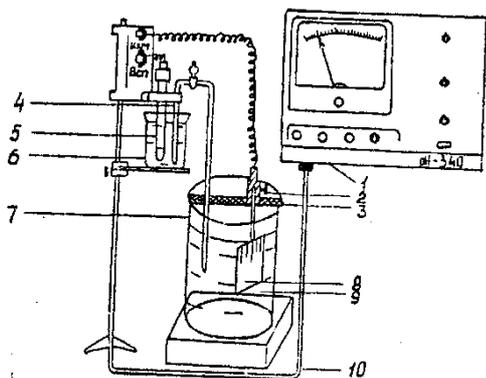
алюминий: NaCl - 0,5М,

$K_2Cr_2O_7$ - 0,5М.

Электроды (кроме алюминия) очищают наждачной бумагой, протирают ватой, смоченной ацетоном, и закрепляют в клеммах, установленных в изолирующих пластинках.

Потенциалы измеряют с помощью универсального иономера типа ЭВ-74. Предварительно ознакомившись с работой иономера (приложение 4), для измерения потенциалов собирают гальваническую цепь (рис.3) из исследуемого электрода, опущенного в соответствующий электролит, и хлорсеребряного электрода, помещенного в насыщенный раствор KCl , соединив растворы сифоном, заполненным насыщенным раствором KCl . Величина Э.Д.С. составленного гальванического элемента одновременно является электродным потенциалом исследуемого металла по отношению к хлорсеребряному электроду.

Э.Д.С. составленных гальванических элементов измеряют, поочередно опуская рабочие электроды в раствор и подключая их к иономеру. Порядок измерения описан в инструкции (см. приложение 4).



1 - милливольтметр; 2 - контактная клемма; 3 - изолирующая пластина; 4 - электролитический мостик; 5 - хлорсеребряный электрод сравнения; 6 - раствор KCl; 7 - стеклянный стакан; 8 - рабочий электрод; 9 - рабочий электрод; 10 - коаксиальный кабель

Рис.3. Схема установки для измерения электродных потенциалов

После определения величины потенциала электрод отключают от измерительной схемы (но не вынимают из раствора), подключают следующий электрод и ведут измерение таким же образом.

При переносе сифона из одного раствора в другой конец его, погружаемый в раствор, нужно обмыть струёй дистиллированной воды, пользуясь промывалкой.

Для изучения кинетики изменения потенциалов исследуемых металлов измеряют их начальные потенциалы (сразу же после погружения образцов в электролит), затем, спустя 30 мин от начала опыта и вновь, спустя 60 мин от начала опыта. Величины измеренных потенциалов с учетом их знаков заносят в табл. 3.1.

В 3, 4 и 5-й графах таблицы записывают измеренные значения потенциалов в милливольтгах по хлорсеребряному электроду. В 6, 7 и 8-й графах - вычисленные потенциалы металлов относительно водородного электрода.

3.4. Обработка опытных данных

Результаты работы представляют в табл. 3.1, а также в виде графика: экспериментальная и теоретическая (рассчитанная по формуле Нернста) зависимость величины потенциала медного электрода в растворах сульфата меди от логарифма активности ионов металла в электролите.

3.5. Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы в электрохимии называют равновесными?
2. В каких условиях возникают неравновесные (необратимые) потенциалы?
3. Как определить значение стандартного окислительно-восстановительного

$$\phi_{Ox/Red} = f\left(\ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) ?$$

потенциала системы по графику зависимости

4. Почему электродный потенциал железа в растворе $NaOH$ со временем становится более положительным, а потенциал меди в растворе практически не меняется во времени (см. экспериментальные результаты)?
5. Напишите электрохимические реакции, протекающие на железном электроде в растворе Nad . Какой при этом устанавливается потенциал - равновесный (обратимый) или неравновесный (необратимый)?

Библиографический список

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.:Металлургия, 1980. С. 149-188, 341-369.
2. Пахомов В.С. Коррозия и защита химической аппаратуры. Электрохимическая коррозия металлов: Учебное пособие. -М.: МИХМ, 1983.- 80 с.

Лабораторная работа 4

КОНТАКТНАЯ КОРРОЗИЯ И КАТОДНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

4.1. Цель работы

Изучение явления контактной коррозии металлов, ознакомление с методом катодной электрохимической защиты с помощью протектора и поляризации от внешнего источника тока.

4.2. Теория вопроса

4.2.1. Контактная коррозия.

Контактной коррозией называют электрохимическую коррозию металлов, имеющих разные электродные (коррозионные) потенциалы и находящихся в растворе электролита в контакте друг с другом.

Металл, погруженный в раствор электролита, в котором он термодинамически неустойчив (т.е., если в растворе имеется окислитель, равновесный потенциал которого более положительный, чем равновесный потенциал металла в данных условиях), подвергается электрохимической коррозии. При этом на поверхности металла протекают анодная реакция растворения металла и катодная реакция восстановления окислителя. Коррелирующая поверхность приобретает некоторый компромиссный электродный потенциал (потенциал коррозии), при котором скорость растворения металла (анодный ток) равна скорости восстановления окислителя (катодный ток).

При замыкании в растворе электролита двух металлов, имеющих в данных условиях разные потенциалы коррозии, образуется гальваническая пара.

Для правильного понимания процессов, протекающих в такой паре, целесообразно провести анализ ее работы с помощью поляризационной диаграммы (рис.4). Пусть

металлы "1" и "2", имеющие в данных условиях равновесные потенциалы $\phi_{M_1}^p$ и $\phi_{M_2}^p$, погружены в раствор, в котором присутствует окислитель с равновесным

потенциалом $\phi_{ок}^p$. Если электрического контакта между металлами нет, то точки (1 и 2) пересечения анодных (линии a_1 и a_2) и катодных (линии K_1 и K_2) поляризационных кривых для каждого из металлов отвечают условию стационарности коррозионного потенциала ($I_a = I_k$) и потому определяют величины исходных скоростей коррозии ($I_{кор1}$, $I_{кор2}$) и потенциалов коррозии ($\phi_{кор1}$, $\phi_{кор2}$) металлов.

Если металлы "1" и "2" коротко замкнуть, т.е. привести в контакт (электрически соединить), то в случае, когда омическое сопротивление раствора пренебрежимо мало, контактирующие металлы должны приобрести некоторый одинаковый компромиссный потенциал ϕ_{Σ} . Величина этого потенциала может быть найдена графически из условия стационарности электродного потенциала - сумма всех анодных токов должна быть равна сумме всех катодных токов

$$\Sigma I_a = \Sigma I_k \quad (4.1)$$

Для этого необходимо провести графическое суммирование парциальных анодных (линии a_1 и a_2) и катодных (линии K_1 и K_2) поляризационных кривых. Точка пересечения (Σ) суммарной анодной поляризационной кривой (a_{Σ}) и суммарной катодной поляризационной кривой (K_{Σ}) отвечает равенству (4.1), а ее абсцисса является искомым компромиссным потенциалом ϕ_{Σ} .

Установившийся в короткозамкнутой двухэлектродной системе компромиссный потенциал φ_{Σ} имеет значение, промежуточное между первоначальными потенциалами коррозии металлов $\varphi_{кор1} < \varphi_{кор2}$. Таким образом, в результате контакта происходит смещение потенциала коррозии более электроотрицательного металла "1" (анодного металла) в положительную сторону - анодная поляризация, и смещение потенциала коррозии более электроположительного металла "2" (катодного металла) в отрицательную сторону - катодная поляризация. Это приводит к соответствующему изменению скоростей анодных и катодных электродных процессов на контактирующих металлах. Действительно, при новом общем потенциале φ_{Σ} металл "1" будет растворяться (коррелировать) со скоростью I'_{a1} , большей, чем скорость его коррозии до контакта $I_{кор1}$ - Металл "2", наоборот, при контакте растворяется со скоростью I'_{a2} меньшей, чем скорость его коррозии до контакта $I_{кор2}$. Таким образом, растворение анодного металла увеличивается, а катодного - уменьшается.

Если общий потенциал макропары φ_{Σ} будет меньше равновесного потенциала катодного металла $\phi_{M_2}^p$, то растворение (коррозия) этого металла "2" прекратится вовсе.

При установившемся потенциале макропары φ_{Σ} на изначально более электроотрицательном металле "1" скорость анодного процесса I'_{a1} существенно больше скорости катодного процесса I'_{k1} , а на изначально более электроположительном металле "2" скорость катодного процесса I'_{k2} значительно больше скорости анодного процесса I'_{a2} .

Разница в скоростях катодного и анодного процессов для каждого металла является внешним током, который данный металл направляет другому (или принимает от него), и представляет собой, по существу, поток электронов от анодного металла к катодному

$$I_2^{внеш} = I'_{k2} - I'_{a2}; I_1^{внеш} = I'_{k1} - I'_{a1} \quad (4.2)$$

Для двухэлектродной системы внешние токи каждого из металлов равны по абсолютной величине и противоположны по направлению. В данном случае внешний ток металла "1" будет анодным, а металла "2" - катодным. Таким образом, в гальванической макропаре металл "1" работает анодом, а металл "2" - катодом. За счет внешнего тока и осуществляется соответствующая поляризация электродов.

В случае заметного омического сопротивления агрессивной среды рассматриваемая двухэлектродная система уже не является полностью заполяризованной - общий потенциал не устанавливается. Металлы макропары приобретают новые индивидуальные электродные потенциалы $\varphi''_{кор1}$ и $\varphi''_{кор2}$. При этом $\varphi_{кор1} < \varphi''_{кор1} < \varphi''_{кор2} < \varphi_{кор2}$. Разность потенциалов $\Delta\varphi = \varphi''_{кор2} - \varphi''_{кор1}$ пропорциональна омическому сопротивлению раствора и величине внешнего тока макропары.

Таким образом, коррозия металла в растворе электролита может быть замедлена с помощью контакта с более электроотрицательным металлом (анодный контакт) или ускорена вследствие контакта с более электроположительным металлом (катодный контакт). Сказанное справедливо для случаев коррозии металлов в активном состоянии. Если возможна пассивация основного металла, то катодный контакт может способствовать наступлению пассивного состояния основного металла и уменьшению его скорости коррозии. С другой стороны, для пассивного металла анодный контакт опасен, так как может привести к переходу из пассивного состояния в активное и увеличению скорости коррозии.

Контактная коррозия является причиной ускоренного разрушения конструкций, смонтированных из разнородных металлов.

Эффективность ускоряющего действия катодного контакта на коррозию основного металла в условиях активного растворения зависит от величины равновесного

электродного потенциала катодного металла в данных условиях и затрудненности (перенапряжения) анодного и катодного процессов на катодном металле, а также от соотношения поверхностей катодного и основного (анодного) металлов ($S_2 : S_1$). Контактная коррозия тем интенсивней, чем более положителен равновесный потенциал катодного металла, чем выше перенапряжение его анодного растворения и чем меньше перенапряжение восстановления окислителя на его поверхности, а также чем больше отношение поверхностей катодного и основного металлов.

4.2.2. Катодная электрохимическая защита

На изменении скорости растворения металла при его катодной поляризации (смещение потенциала в отрицательную сторону) основана электрохимическая катодная защита металлов от коррозии. Осуществить катодную защиту можно двумя способами.

Один из них заключается в присоединении к защищаемому металлическому изделию какого-либо другого металла, имеющего в данной агрессивной среде потенциал более отрицательный, чем потенциал защищаемого металла. Присоединяемый металл работает анодом в гальванической паре с защищаемым металлом и ускоренно растворяется. Этот способ называется "протекторной защитой", а присоединяемый электрод - протектором. Материалом для протекторов в случае защиты конструкций из нелегированной стали часто служит цинк или сплавы на основе алюминия и магния. В процессе защиты протекторы постепенно растворяются, поэтому их периодически заменяют новыми.

Второй способ электрохимической катодной защиты состоит в катодной поляризации защищаемого изделия от постороннего (внешнего) источника постоянного тока (выпрямителя, аккумуляторной батареи и т.п.), так называемая, "катодная защита внешним током" или "электрозащита". При этом защищаемый металл подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника, а к положительному полюсу присоединяют погруженный в агрессивную среду вспомогательный электрод из электропроводящего материала. В качестве материалов вспомогательных электродов применяют такие, которые или совсем не растворяются при анодной поляризации в данных условиях (графит), или растворяются с очень малыми скоростями из-за образования защитных слоев (Pb). На вспомогательных нерастворимых электродах в водных растворах протекает анодная реакция выделения из воды газообразного кислорода.

Эффективность катодной электрохимической защиты принято характеризовать двумя показателями: защитным эффектом

$$z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

и коэффициентом защитного действия

$$k_3 = \frac{\Delta g_0 - \Delta g_1}{i_3} \quad (4.4)$$

где z - защитный эффект, %;

K_0 - массовый показатель коррозии металла без защиты, $г/(м^2 \cdot ч)$;

K_1 - массовый показатель коррозии металла при применении катодной защиты, $г/(м^2 \cdot ч)$;

k_3 - коэффициент защитного действия, $г/А$;

Δg_0 - массовые потери металла без катодной защиты, $г/м^2$;

Δg_1 - массовые потери металла при катодной защите, $г/м^2$;

i_3 - плотность защитного катодного тока, $А/м^2$.

Катодной электрохимической защитой можно добиться полного прекращения коррозии металла. Это происходит, если при присоединении протектора к металлу или при пропускании через него постоянного тока от внешнего источника электродный потенциал металла достигнет значения его обратимого (равновесного) потенциала

(для сплава - равновесного потенциала наиболее электроотрицательной анодной составляющей сплава). Для стали таким потенциалом является равновесный потенциал железа в данных условиях.

Электрохимическую защиту применяют в случае коррозии металлов, находящихся в хорошо проводящих средах - растворах электролитов, поскольку, чем выше электропроводность среды, тем больше смещается потенциал металла в отрицательную сторону при его катодной поляризации.

В случае протекторной защиты радиус действия протектора, т.е. протяженность металлической конструкции, на которую распространяется защитное действие присоединенного протектора, при прочих равных условиях тем больше, чем выше электропроводность среды. Например, в морской воде он достигает нескольких метров, а в водопроводной ограничен несколькими сантиметрами.

При катодной защите внешним током выбор оптимальной плотности катодного тока производят с учетом высокого защитного эффекта при достаточно высоком коэффициенте защитного действия, т.е. значительного уменьшения коррозионных потерь на каждую единицу плотности защитного катодного тока.

Если при электрозащите плотность защитного тока можно регулировать в широких пределах, то при защите с помощью протектора степень ее зависит от его электрохимических характеристик: начального электродного потенциала, анодной поляризуемости (степени изменения потенциала при протекании внешнего тока), величины поверхности.

Катодная электрохимическая защита - эффективный и экономически выгодный метод защиты от коррозии металлических конструкций в морской воде, почве и других нейтральных агрессивных средах. В кислых средах металлы характеризуются малой катодной поляризуемостью (малым смещением потенциала в отрицательную сторону при протекании катодного тока). В таких условиях значительная часть защитного катодного тока тратится непроизводительно на катодное восстановление ионов водорода. В результате коэффициент защитного действия невелик. Применение катодной защиты в таких средах ограничено.

Катодная защита находит широкое применение в промышленности для защиты подземных трубопроводов, коммуникаций и резервуаров, морских судов и металлоконструкций, эксплуатирующихся в морской воде, а также технологического оборудования - конденсаторов, теплопроводников.

4.3. Проведение работы

Работа состоит из трех частей:

1. Определение скорости коррозии стали Ст3 в 5%-ном растворе H_2SO_4 при отсутствии контакта и при контакте ее с другими металлами (цинк, медь), а также электрохимических характеристик гальванических макропар - электродных потенциалов металлов в контакте и без контакта, силы тока работающих пар.
2. Изучение коррозии стали Ст3 и определение ее электродного потенциала в 5%-ном растворе серной кислоты при катодной защите внешним током.
3. Определение радиуса действия цинкового протектора при коррозии стали Ст3 в средах с разной электропроводностью (дистиллированная вода, 1%-ный раствор хлористого натрия).

Вторая часть работы проводится одновременно с первой, а третья - после того, как будут поставлены на испытания образцы в первой и второй частях работы - в перерывах между замерами электродных потенциалов.

4.3.1. Коррозия металлов в контакте

а) Объекты исследования и аппаратура:

1. Образцы стали Ст3 (3 шт.); меди (1 шт.); цинка (1 шт.).
2. 5%-ный раствор H_2SO_4 .
3. Стаканы (500 см³) и крышки с клеммами для крепления образцов (3 шт.).

4. Высокочувствительный милливольтметр ЭВ - 74 (1 шт.).
5. Миллиамперметр на 75 мА (1 шт.).
6. Соединительные провода с контактными зажимами (2шт.).
7. Штангенциркуль (1 шт.).
8. Наждачная бумага, вата, фильтровальная бумага, ацетон.

б) Методика проведения экспериментов

Определяют размеры стальных образцов и рассчитывают полную площадь их поверхности без ножки. Зачищают образцы наждачной бумагой; обезжиривают, протирая ватным тампоном, смоченным ацетоном; высушивают 5 мин на воздухе и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.0002 г. Правила взвешивания на аналитических весах приведены в приложении 1. Медный и цинковый образцы зачищают, протирают ватой, смоченной ацетоном, но не взвешивают.

Подготовленные образцы закрепляют с помощью клемм в крышках стаканов: в первый стакан помещают только стальной образец, во второй - стальной и цинковый, в третий - стальной и медный.

Во все стаканы наливают 5%-ный раствор серной кислоты на одинаковом уровне и помещают образцы в стаканы так, чтобы уровень раствора проходил по ножке образцов. Во втором и третьем стаканах замыкают клеммы с образцами проводами, создавая макропары $Fe - Zn$ и $Fe - Cu$, и фиксируют время начала испытания, которые проводят в течение часа, измеряя электродные потенциалы всех металлов через 10, 25 и 45 мин после начала опыта. Для этого поочередно подключают образцы к милливольтметру, помещая кончик электролитического ключа от хлорсеребряного электрода сравнения в соответствующий стакан с образцом. Порядок измерения потенциалов описан в инструкции о работе с милливольтметром (см. приложение 4).

Перед окончанием опыта отсоединяют закорачивающий проводник, замыкают пары $Fe - Zn$ и $Fe - Cu$ на миллиамперметр и измеряют силу тока соответствующей пары. Затем определяют электродные потенциалы всех металлов в отсутствие контакта и оценивают интенсивность газовой выделения на всех электродах при контакте с другими металлами и без него. Оценивая газовыделение можно применять условные показатели: "отсутствует", "очень слабое", "слабое", "среднее", "сильное", "очень сильное".

После окончания опыта (по истечении часа) все стальные образцы вынимают из раствора, удаляют продукты коррозии намыленным ершиком, промывают водой, протирают фильтровальной бумагой, высушивают 5 минут на воздухе и взвешивают на аналитических весах.

Медный и цинковый образцы вынимают из раствора, промывают водой и высушивают фильтровальной бумагой. Все растворы, кроме того, в котором находилась медь, сливают через воронку обратно в бутылку. Стаканы ополаскивают водой.

Результаты наблюдений и измерений заносят в табл. 4.1. и 4.2.

4.3.2. Защита внешним катодным током

а) Объекты исследования и аппаратура

1. Образцы стали Ст3 (1 шт.) и свинца (1 шт.).
2. 5%-ный раствор H^2SO_4 .
3. Стакан (500 см³) и крышка с клеммами для крепления образцов (1 шт.).
4. Милливольтметр типа ЭВ - 74 (1 шт.).
5. Миллиамперметр на 1А (1 шт.).
6. Источник постоянного тока (выпрямитель) (1 шт.).
7. Движок реостат (1 шт.).
8. Ключ-рубильник, соединительные провода.
9. Штангенциркуль.
10. Наждачная бумага, вата, фильтровальная бумага, ацетон.

б) Методика проведения экспериментов

Подготавливают стальной образец так же, как указано в п. 4.3.1. Значение измеренной массы образца заносят в табл. 4,1. Обработка свинцового образца аналогична обработке медного и цинкового. Подготовленные стальной и свинцовый образцы закрепляют в крышке стакана и подсоединяют через движковый реостат и амперметр к источнику тока. Защищаемый образец подключают к отрицательному полюсу (рис.4). Рассчитывают силу тока, которую необходимо установить для достижения плотности защитного тока $i_3 = 24 \text{ mA/cm}^2$.

Наливают в стакан 5%-ный раствор серной кислоты до уровня, проходящего по ножкам образцов. Помещают образцы в раствор, замыкают ключом электрическую цепь, движковым реостатом устанавливают необходимую силу тока и фиксируют время начала испытаний. Проводят испытания в течение часа, измеряя потенциалы обоих электродов через 10, 25 и 45 мин после начала опыта.

По истечении часа источник тока отключают, измеряют потенциалы металлов при отключенном источнике и оценивают интенсивность газовыделения на электродах при электрозащите и в отсутствие ее.

После завершения опыта стальной образец вынимают из раствора, удаляют продукты коррозии, промывают водой, вытирают фильтровальной бумагой, высушивают и взвешивают;

свинцовый электрод промывают водой и вытирают фильтровальной бумагой. Раствор переливают в бутылку, стакан ополаскивают водой. Все результаты наблюдений и измерений заносят в табл. 4.1. и 4.2.

4.3.3. Радиус действия протектора

Задача данной части работы - определить влияние электропроводности раствора на радиус действия цинкового протектора при защите стали Ст3 в нейтральной среде. Исследования проводят в дистиллированной воде и 1%-ном растворе хлористого натрия. Удельную электропроводность растворов необходимо определить по справочникам.

а) Объекты исследования и аппаратура

1. Образцы стали Ст3 (2 шт.) - пластинка 40x20x3.
2. Цинковый протектор (2 шт.) - полоска, проволока.
3. Агрессивные среды - дистиллированная вода, 1%-ный раствор NaCl .
4. Ванночки или чашки Петри (2 шт.),
5. 1%-ный раствор красной кровяной соли.
6. Стеклянная палочка, наждачная бумага, вата, фильтровальная бумага, ацетон.

б) Методика проведения эксперимента

Две стальные пластинки зачищают наждачной бумагой и протирают ватой, смоченной ацетоном. В отверстия, имеющиеся в стальных пластинках, вставляют небольшие кусочки цинковой проволоки и плотно закручивают для создания хорошего контакта цинка и стали.

В одну чашку Петри наливают дистиллированную воду, в другую 1%-ный раствор NaCl . В обе чашки из капельницы добавляют по 5 капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (индикатор на ионы железа Fe^{2+}) и перемешивают. Пластинки помещают на дно чашек.

Через 10-15 мин осматривают стальные пластинки с протекторами, не вынимая их из раствора. Измеряют расстояние от протектора до синих пятен, появившихся на поверхностях стальных пластинок, описывают их количество и расположение на образцах (зарисовывают).

Появление синих пятен вызвано образованием "турнбул-левой сини" вследствие реакции красной кровяной соли с двухвалентными ионами железа, появившимися в растворе в результате коррозии тех участков стального образца, на которые не распространяется защитное действие цинкового протектора.

Результаты наблюдений заносят в табл. 4.3. Образцы вынимают, промывают водой, высушивают фильтровальной бумагой. Растворы выливают в раковину, чашки споласкивают водой.

4.4. Обработка опытных данных

1. Рассчитывают по формулам (4.3) и (4.4) и заносят в табл. 4.1 показатели катодной защиты и контактной коррозии - защитный эффект (z), коэффициент защитного действия (k_s), для всех случаев (пары $Fe-Zn$, $Fe-Cu$, электрозащита). При этом скорость коррозии стали в различных условиях определяют по формуле (1.12).

2. Строят график изменения потенциалов электродов во времени для всех случаев $\phi = f(t)$, предварительно пересчитав измеренные потенциалы относительно нормального водородного электрода по формуле (3.5).

3. Рассчитывают равновесные потенциалы цинка, меди, железа и водородного электрода, принимая концентрацию ионов металлов в растворах $[Zn^{2+}] = [Fe^{2+}] = [Cu^{2+}] = 10^6$ моль/л и, учитывая, что кислотный показатель среды 5%-ной H_2SO_4 $pH = 0,1$. Равновесные потенциалы металлов определяют по формуле (3.6).

Равновесный потенциал водородного электрода находят по формуле

$$\phi_{H_2}^p = \phi_{H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}}, \quad (4.5)$$

где $\phi_{H_2}^p$ - равновесный потенциал водородного электрода. В;

$\phi_{H_2}^0$ - стандартный потенциал нормального водородного электрода (при $a_{H^+} = 1$ и $P_{H_2} = 1$), В;

a_{H^+} - активность ионов водорода в растворе, моль/л;

P_{H_2} - парциальное давление водорода над раствором, атм;

n - число электронов, участвующих в реакции восстановления ионов водорода:



При температуре $25^\circ C$ и парциальном давлении водорода в атмосфере воздуха $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-8}$ атм равновесный потенциал водородного электрода

$$\phi_{H_2}^p = 0,215 - 0,059 \cdot pH, \quad (4.7)$$

где $pH = -\lg a_{H^+}$ - кислотный (водородный) показатель среды.

4. Рассчитывают и заносят в табл. 4.2 токовые показатели коррозии стали (железа) и токи растворения железа для всех случаев

$$i = \frac{K \cdot 26,8 \cdot n}{A}, \quad (4.8)$$

$$I = i \cdot S \quad (4.9) \text{ где } i -$$

токовый показатель коррозии, A/m^2 ;

K - массовый показатель коррозии, $г/(м^2 \cdot ч)$;

n - валентность ионов металла, переходящих в раствор;

A - моль растворяющегося металла, $г$;

26,8 - количество электричества, необходимое для растворения 1 моль/ n металла, $A \cdot ч$;

I - ток растворения металла. A ;

S - площадь поверхности корродирующего металла, $м^2$.

5. Строят полную коррозионную поляризационную диаграмму изученной системы в координатах ток (I) - потенциал (ϕ) аналогично представленной на рис.4.

При этом: а) применяют расчетные значения равновесных потенциалов цинка, железа, меди и водорода в качестве исходных точек для построения соответствующих анод-

ных и катодных кривых;

б) для построения анодной кривой железа используют экспериментальные значения установившихся потенциалов железа и соответствующих им токов его растворения в различных условиях (табл. 4.2):

- без контакта ($\varphi_{\text{Fe}}-I_1$)
- контакт с цинком ($\varphi_{\text{Fe/Zn}}-I_2$)
- контакт с медью ($\varphi_{\text{Fe/Cu}}-I_3$)
- электрозащита ($\varphi_{\text{Fe э.з.}}-I_4$)

в) при построении катодных кривых для всех металлов принимают, что перенапряжение водорода (определяющее наклон катодных кривых) на цинке в два раза, а на меди в полтора раза выше, чем на железе, т.е. $\eta_{\text{Zn}} = 2\eta_{\text{Fe}}$; $\eta_{\text{Cu}} = 1,5\eta_{\text{Fe}}$;

г) при построении анодных кривых цинка и меди используют катодные кривые для этих металлов и экспериментальные значения их потенциалов коррозии без контакта (см. табл. 4.2).

6. Делают выводы об основных закономерностях контактной коррозии и катодной защиты:

а) изменение электродных потенциалов и скоростей коррозии металлов при контакте;

б) эффективность протекторной защиты и электрозащиты;

в) влияние электропроводности среды на эффективность катодной защиты.

4.5. Вопросы для самоконтроля

1. Как и почему изменяются потенциал и скорость коррозии меди при контакте ее со сталью (железом)?

2. Какие продукты выделяются на электродах при контактной коррозии и электрозащите в изученной системе?

3. Будут ли изменяться (если будут, то как и почему) потенциал и скорость коррозии стальной (железной) детали при увеличении размеров контактирующей с ней медной детали?

4. Как изменится потенциал и скорость коррозии железа в условиях электрозащиты при увеличении катодного тока, подводимого от внешнего источника?

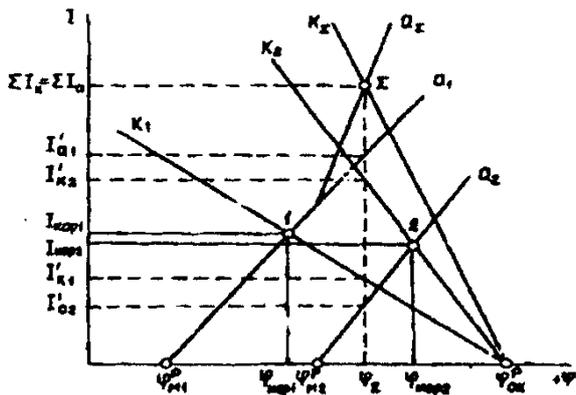
5. С каким контролем протекает коррозия цинка, железа и меди в растворе серной кислоты в отсутствие контакта (определить по результатам работы)?

6. Можно ли применить медные заклепки в алюминиевом аппарате? (Наоборот?). Решение объяснить.

Библиографический список

1. Пахомов В.С. Коррозия и защита химической аппаратуры. Электрохимическая коррозия металлов: Учебное пособие. -М.: МИХМ, 1983. -80 с.

2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. -М.:Металлургия, 1980. -С. 270-277; 287-299; 357-364.



$\phi_{M_1}^D$; $\phi_{M_2}^D$ - равновесные потенциалы первого и второго металлов;

ϕ_{OK}^D - равновесный потенциал окислителя;

$\Phi_{кор1}$; $\Phi_{кор2}$ - потенциалы коррозии первого и второго металлов без контакта;

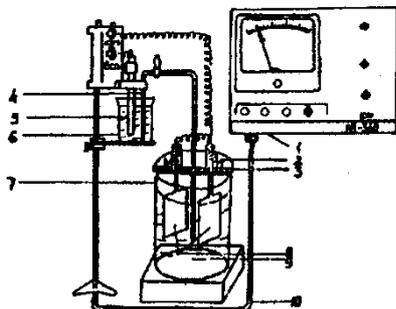
$I_{кор1}$; $I_{кор2}$ - скорости коррозии первого и второго металлов без контакта;

Рис. 4. Поляризационная диаграмма короткозамкнутой двухэлектродной системы (гальванической макропары)

Φ_{Σ} - компромиссный потенциал (общий потенциал пары),

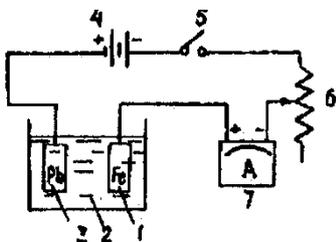
I'_{a1} ; I'_{a2} - скорости растворения первого и второго металлов при контакте;

$I'_{к1}$; $I'_{к2}$ - скорости катодных процессов металлов при контакте.



1 - милливольтметр; 2 - контактная клемма; 3 - изолирующая пластина; 4 - электролитический мостик; 5 - хлорсе-ребрянный электрод сравнения; 6 - раствор KCl , 7 - стеклянный стакан; 8 - рабочие электроды; 9 - рабочий раствор; 10 - коаксиальный кабель

Рис. 5. Схема установки для измерения потенциалов при контактной коррозии



1 - защищаемый образец; 2 - агрессивный раствор; 3 - вспомогательный электрод; 4 - источник тока (выпрямитель); 5 - ключ; 6 - реостат; 7 - амперметр

Рис. 6. Схема установки при электролите.

Критерии оценки (в баллах) для очного отделения:

- **5 балла** выставляется студенту, если студент выполнил одно задание;
- **10 баллов** выставляется студенту, если студент выполнил два задания.

Критерии оценки для заочного отделения:

- **не зачтено** выставляется студенту, если студент выполнил одно задание;
- **зачтено** выставляется студенту, если студент выполнил два задания.

5 Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

5.1 Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Основная литература

1. Попова А. А. Методы защиты от коррозии. Курс лекций. — Лань, 2014. — 272 с.
2. Лазуткина О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии: учебное пособие. — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. — 141 с. — ЭВК, ЭБС УБО
3. Попова А. А. Методы защиты от коррозии. Курс лекций. — Лань, 2014. — 272 с. — ЭВК, ЭБС «Лань» .
4. Жарский И. М., Иванова Н. П., Куис Д. В., Свидунович Н. А. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования. — Минск: "Вышэйшая школа", 2012. — ЭВК, ЭБС УБО
5. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии. — М.: Физматлит, 2010. — ЭВК, ЭБС УБО

Дополнительная литература

1. Шевченко А. А.. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии. — М. 2006. — 248 с.
2. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. – Л.: Химия, 1980. – 248 с.
3. Зарубина Л. П. Защита зданий, сооружений, конструкций и оборудования от коррозии. Биологическая защита: Материалы, технологии, инструменты и оборудование. — Москва-Вологда: Инфра-Инженерия, 2015. — 224 с. — ЭВК, ЭБС УБО
4. Наумов С. В., Самуилов А. Я. Материаловедение. Защита от коррозии: учебно-методическое пособие. — Казань: Издательство КНИТУ, 2012. — 84 с. — ЭВК, ЭБС УБО
5. Балабан-Ирменин Ю. В., Липовских В. М., Рубашов А. М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. — М.: Новости теплоснабжения, 2008. — ЭВК, ЭБС УБО

5.2 Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» и программного обеспечения, необходимых для освоения дисциплины

1. Windows 8 Russian. Windows Professional 8 Russian Upgrade. Договор № 104 от 17.06.2013 г. Лицензии бессрочные
2. Microsoft Office Standard 2013 Russian. Договор № 114 от 12.11.2014 г. Лицензии бессрочные.
3. Система централизованного тестирования БашГУ (Moodle). GNU General Public License.

6 Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине

<p>Наименование специализированных аудиторий, кабинетов, лабораторий</p> <p>Учебная аудитория для проведения занятий лекционного типа: аудитория №106, аудитория №107 (инженерный факультет)</p> <p>Учебная аудитория для проведения занятий семинарского типа: аудитория №107 (инженерный факультет), аудитория №001, Учебный компьютерный класс для проведения практических (семинарских) и лабораторных занятий (инженерный факультет)</p> <p>Проведение групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации: аудитория №107 (инженерный факультет)</p>	<p>Вид занятий</p> <p>Лекции</p> <p>Практические занятия Лабораторные работы</p> <p>Текущий контроль и промежуточная аттестация</p>	<p>Наименование оборудования, программного обеспечения</p> <p>Аудитория № 106 Доска, мел, парты, стулья. Аудитория № 107 Доска, мел, парты, стулья.</p> <p>Аудитория № 107 Доска, мел, парты, стулья. Аудитория № 001 Стол – 7 шт. Стулья, 14 шт. Ноутбуки Packard Bell ENT71BM-C36P с зарядным устройством – 14 шт. Компьютерная оптическая USB-мышь – 14 шт. Телевизор с ЖК дисплеем DEXP SmartTV – 1 шт. HDMI кабель для подключения ноутбука к телевизору (проектору) – 1 шт.</p> <p>Аудитория № 107 Доска, мел, парты, стулья.</p>
<p>Помещения для самостоятельной работы: читальный зал 201 (физмат. корпус)</p>	<p>Самостоятельная работа</p>	<p>PentiumG2130/4Гб/500Гб/21,5"/Кл/мышь -50 шт., ПК в компл. Фермо Intel. Фермо Intel Моноблок №1 Фермо AMD A8-5500 – 50 шт.</p>

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

СОДЕРЖАНИЕ РАБОЧЕЙ ПРОГРАММЫ

дисциплины «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»
осенний (7) семестр
Очная форма обучения

Вид работы	Осенний (7) семестр	Объем дисциплины
Общая трудоемкость дисциплины (ЗЕТ / часов)	5/180	5/180
Учебных часов на контактную работу с преподавателем:	63,7	63,7
лекций	20	20
практических/ семинарских	24	24
лабораторных	18	18
других (групповая, индивидуальная консультация и иные виды учебной деятельности, предусматривающие работу обучающихся с преподавателем) (ФКР)	1,7	1,7
Учебных часов на подготовку к экзамену/зачету/дифференцированному зачету (Контроль)	54	54
Учебных часов на самостоятельную работу обучающихся (СР)	62,3	62,3

«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

СОДЕРЖАНИЕ РАБОЧЕЙ ПРОГРАММЫ

дисциплины «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»

5 семестр

Очная форма обучения

Вид работы	5 семестр	Объем дисциплины
Общая трудоемкость дисциплины (ЗЕТ / часов)	5/180	5/180
Учебных часов на контактную работу с преподавателем:	23,7	23,7
лекций	8	8
практических/ семинарских	6	6
других (групповая, индивидуальная консультация и иные виды учебной деятельности, предусматривающие работу обучающихся с преподавателем) (ФКР)	8	8
Учебных часов на подготовку к экзамену/зачету/дифференцированному зачету (Контроль)	1,7	1,7
Учебных часов на самостоятельную работу обучающихся (СР)	9	9
Общая трудоемкость дисциплины (ЗЕТ / часов)	147	147

Оценки							
Наименование дисциплины	Форма изучения материалов: лекции, практические занятия, семинарские занятия, лабораторные работы, самостоятельная работа и трудоемкость (в часах)				Основная и дополнительная литература, рекомендуемая студентам (номера из списка)	Задания по самостоятельной работе студентов	Форма текущего контроля успеваемости (коллоквиумы, контрольные работы, компьютерные тесты и т.п.)
	ЛК	ЛБ	ПР/СЕМ	СР			
Введение.	18,4	4	4	10,4	1,2,3,4,5	Подготовка к лекционным и практическим занятиям	Устный опрос
Химическая	18,4	4	4	10,4	1,2,3,4,5	Подготовка к лекционным и практическим занятиям	Устный опрос, контрольная работа
	3	3	4	10,4	1,2,3,4,5		
Химическая	18,4	4	4	10,4	1,2,3,4,5	Подготовка к лекционным и практическим занятиям	Устный опрос
	3	3	4	10,4	1,2,3,4,5		
Коррозия	18,4	4	4	10,4	1,2,3,4,5	Подготовка к лекционным и практическим занятиям	Устный опрос, контрольная работа
	3	3	4	10,4	1,2,3,4,5		
Борьбы с	18,4	4	4	10,4	1,2,3,4,5	Подготовка к лекционным и практическим занятиям	Устный опрос
	16	3	4	10,4	1,2,3,4,5		
Методы	18,4	4	4	10,4	1,2,3,4,5	Подготовка к лекционным и практическим занятиям	Устный опрос, контрольная работа
	20	3	4	10,4	1,2,3,4,5		
Итого часов:	6	8	8	147			

Рейтинг – план дисциплины для очного отделения
Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии

Специальность – Технологические машины и оборудование
курс – 4, семестр – 7

Виды учебной деятельности студентов	Балл за конкретное задание	Число заданий за семестр	Баллы	
			min	max
Модуль 1				
Текущий контроль				
1. Лабораторная работа	1,25	6	0	7,5
2. Устный опрос	1,25	6	0	7,5
Рубежный контроль				
1. Тестирование	10	1	0	10
Модуль 2				
Текущий контроль				
1. Лабораторная работа	1,25	6	0	7,5
2. Устный опрос	1,25	6	0	7,5
Рубежный контроль				
1. Тестирование	10	1	0	10
Выполнение расчетно-графической работы				
1. Защита РГР	10	1	0	10
Поощрительные баллы				
1. Студенческая олимпиада	4	1	0	4
2. Публикация статей	4	1	0	4
3. Работа со школьниками (кружок, конкурсы, олимпиады)	2	1	0	2
Посещаемость (баллы вычитаются из общей суммы набранных баллов)			0	-16
1. Посещение лекционных занятий	-0,8	8	0	-6,4
2. Посещение практических, семинарских, лабораторных занятий	-0,8	12	0	-9,6
Итоговый контроль				
Экзамен	30	1	0	30

