

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут"**

**Методичні вказівки
до організації лабораторних, практичних занять та самостійної роботи
за темою
„ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ
МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ”**

для студентів спеціальності „Технічна електрохімія”, “Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів і матеріалів на їх основі” та „Прикладне матеріалознавство” денної і заочної форм навчання

Затверджено

редакційно - видавничою радою
університету,

протокол № 1 від 30.04.2007 р.

Харків НТУ "ХПІ" 2007

Список позначень

A	Атомна маса металу, г;
B	константа, В;
b_a	анодна стала Тафеля, В;
b_c	катодна стала Тафеля, В;
c	концентрація речовини, моль/л;
E	потенціал, В;
E_k	потенціал корозії, В;
e	заряд електрона;
F	число Фарадея, А·с/моль;
I	струм, А;
I_k	струм корозії, А;
j	густина струму, А/м ² ;
j_k	густина струму корозії, А/м ² ;
k	коефіцієнт;
k_e	електрохімічний еквівалент металу, г/А·год;
k_j	струмовий показник швидкості корозії, А/м ² ;
k_h	глибинний показник швидкості корозії, мм/рік;
k_m	масовий показник швидкості корозії, г/м ² ·год;
M	метал;
m	маса, г;
R	універсальна газова стала, Дж/(моль·К);
R_p	поляризаційний опір, Ом;
S	площа поверхні електрода, м ² ;
T	термодинамічна температура, К;
t	час, год;
Z	ступінь захисту, %;
z	кількість елементарних зарядів;
α	коефіцієнт переносу в катодній реакції;
γ	коефіцієнт гальмування, %;
ΔE	електродна поляризація, зсув потенціалу, В

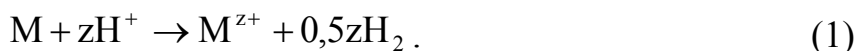
Передмова

Метою лабораторної роботи „Визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору” за програмою навчальних курсів „Хімічний опір матеріалів та захист від корозії” для студентів спеціальності „Технічна електрохімія”, “Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів і матеріалів на їх основі” та „Прикладне матеріалознавство” денної та заочної форм навчання є ознайомлення з сучасними уявленнями щодо механізму електрохімічної корозії та способів визначення її швидкості.

1. Основні теоретичні положення

1.1. Загальна характеристика процесу

Сучасні уявлення щодо корозійної поведінки металів і сплавів у електропровідних середовищах ґрунтуються на *теорії компромісного потенціалу*, згідно з якою корозійний процес є результатом двох або більше парціальних електрохімічних реакцій, які взагалі не залежать одна від одної. У випадку корозії металу М в кислому середовищі сумарну реакцію можна надати у вигляді:



Реакція (1) є наслідком анодної (окиснювальної)



та катодної (відновної) реакцій:



Потенціал корозії E_k , якого набуває метал у корозивному середовищі, є *компромісним потенціалом*, оскільки на поверхні металу неможливо виділити окремі анодні або катодні ділянки, і перебіг кожної з парціальних реакцій рівноімовірний на будь-якій ділянці його поверхні.

На відміну від *теорії локальних елементів* вважається, що катодна й анодна реакції можуть перебігати на будь-яких ділянках поверхні, причому

місце їх локалізації стохастично розподілено стосовно часу і координати поверхні зразка. Це означає, наприклад, що при руйнуванні цинку в кислому розчині



іони гідрогену відновлюються на двох різних ділянках поверхні металу з наступним утворенням молекули водню. Одночасно на інших ділянках відбувається окиснення цинку до Zn^{2+} , при цьому вивільнюються два електрони, які пересуваються до ділянок відновлення іонів гідрогену.

Анодна реакція розчинення металу за рівнянням (2) взаємопов'язана з перебігом супряженої реакції відновлення будь-якого окисника з більш позитивним окисно-відновним потенціалом. Такі окисники, що беруть участь у катодній реакції корозійного процесу, носять назву **деполяризаторів**, оскільки за їх присутності в корозивному середовищі не відбувається подальший зсув електродного потенціала, тобто не спостерігається подальша поляризація електродів. Найбільш розповсюдженими деполяризаторами катодних реакцій у водних розчинах в залежності від рН є іони гідрогену (протони)



молекули води



або кисню



Для більшості корозійних досліджень важливим є те, що густину струму корозії можна визначити у тафелівських координатах $E - \lg j$ (рис.1) в точці перетину лінійних ділянок анодних і катодних поляризаційних залежностей при потенціалі корозії E_k (**метод екстраполяції**). Якщо відомі густини струму корозії, то за законом Фарадея можна розрахувати масовий або глибинний показники швидкості корозії, тому внаслідок своєї наочності і простоти цей метод набув широкого розповсюдження. Наприклад, на рис.2 наведено поляризаційні залежності сплава алюмінію з анодним оксидним конверсійним покриттям, одержані в розчині натрію хлориду після чотирьох тижнів випробувань. Ці дані свідчать, що підвищення рН розчину фінішної обробки зменшує струм корозії майже на порядок величини.

Крім того, експериментальне визначення струму корозії ґрунтується на застосуванні загального рівняння електрохімічної кінетики (рівняння сповільненого розряду)

$$I = I_k [\exp\{\Delta E / b_a\} - \{\Delta E / b_c\}], \quad (6)$$

$$\Delta E = E - E_k$$

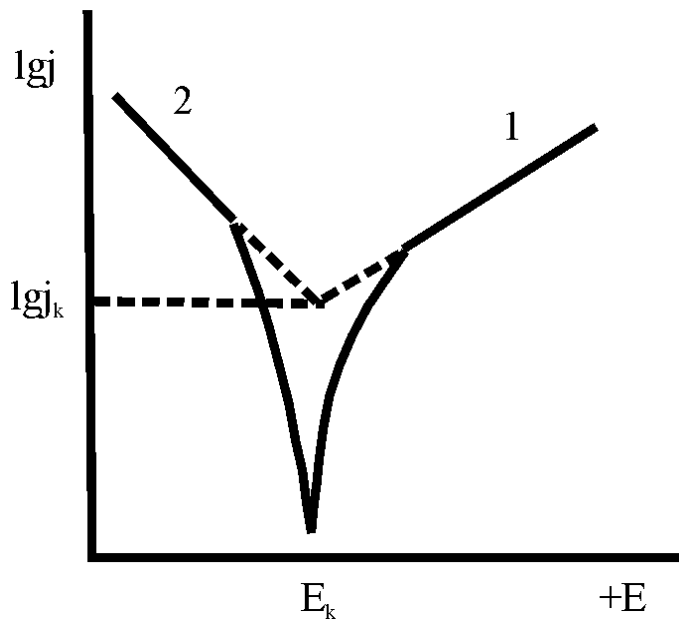


Рисунок 1 – Поляризаційні залежності в координатах Тафеля: 1 – анодна; 2 – катодна

двома членами

$$I = 2,3 I_k \Delta E (1 / b_c + 1 / b_a)$$

одержати рівняння в придатній до аналізу формі

$$I_k = (I / 2,3 \Delta E) [(b_a b_c / (b_a + b_c))]. \quad (7)$$

Рівняння (7) можна навести у вигляді, що містить експериментально визначені параметри:

$$(\partial I / \partial E)_{E_k} = I_k [2,303(b_a + b_c) / b_a b_c], \quad (8)$$

і відбиває той факт, що ”поляризаційна провідність” $(\partial I / \partial E)_{E_k}$ пропорційна силі струму корозії I_k , тому зворотне до неї значення похідної $(\partial E / \partial I)_{E_k}$ називають **поляризаційним опором** R_p . На підставі цього метод розрахунку

сили струму корозії з початкових (до 50 мВ) ділянок залежностей $E - I$ називають *методом поляризаційного опору*. З рівняння (8) силу струму корозії можна розрахувати як

$$I_k = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_k, \quad (11)$$

або у конденсованому вигляді

$$I_{\text{кор}} = B / R_p. \quad (9a)$$

Якщо позначити поляризацій опір та добуток тафелівських констант як

$$R_p = (\partial E / \partial I)_{E_k}, \quad (9)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)}, \quad (10)$$

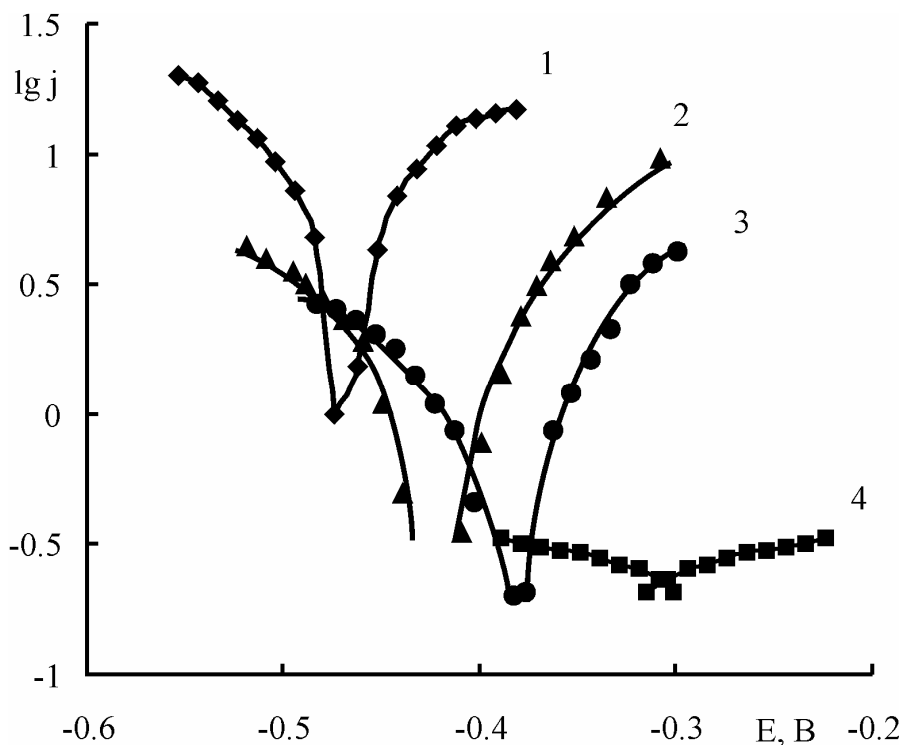


Рисунок 2 – Поляризаційні залежності в 3 %-му водному розчині NaCl сплава Д16 з оксидним покриттям наповненому розчинах $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ з рН: 1 – 3,5; 2 – 6,5; 3 – 8,0; 4 – 9,0

то величина R_p , що визначена із графічної залежності $\Delta E - I$ (рис.3), матиме розмірність Ом. Для одержання значення R_p , що не буде залежати від площі поверхні електрода і може бути трансформоване у густину струму корозії $j_k = I_k / S$, застосовують питому величину поляризаційного опору з розмірністю Ом·см².

Для визначення R_p необхідно аналізувати катодні і анодні поляризаційні залежності

поблизу потенціалу корозії. Відомо, що електрохімічна реакція, яка перебігає з гальмуванням стадії переносу заряду, при незначній поляризації електрода ΔE (тобто відхиленні від стаціонарного потенціалу, а у даному

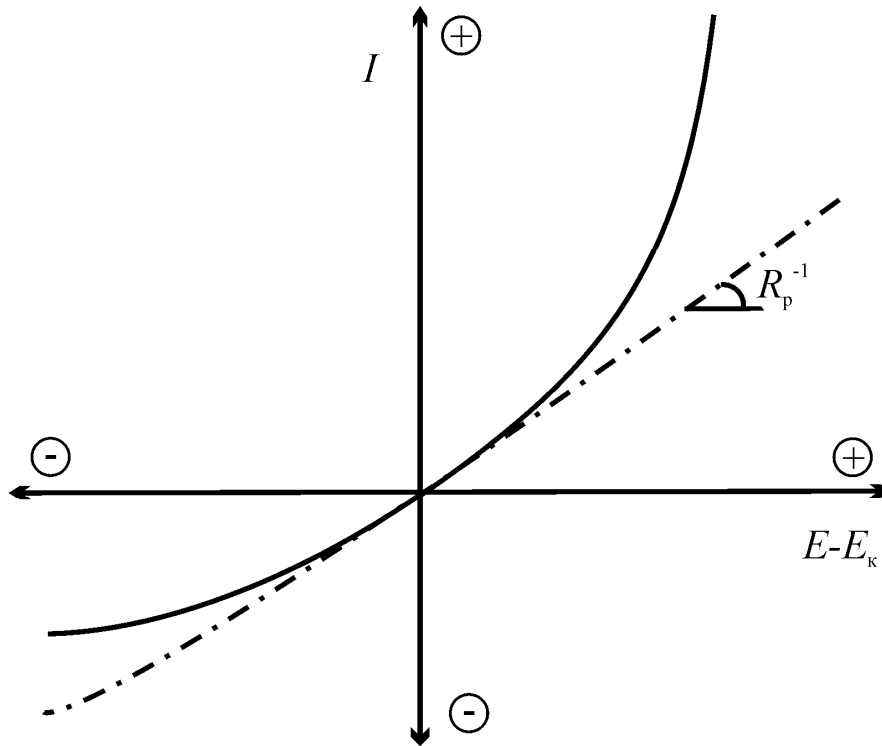


Рисунок 3 – Схема визначення поляризаційного опору R_p із поляризаційної залежності

випадку – потенціалу корозії) підкоряється лінійній апроксимації $I = \Delta E / R_p$. Величину R_p можна розрахувати з кута нахилу лінійної ділянки поляризаційної залежності $\Delta E - I$ при потенціалі корозії (початок координат на рис.3).

Співставлення способів аналізу графічних

залежностей, наведених на рис.1 і рис.3, свідчить, що поляризаційна залежність в широкому інтервалі потенціалів (рис.1) надає можливість визначати силу струму корозії I_k і кут нахилу кривої в координатах Тафеля. Аналіз лінійної поляризаційної залежності поблизу потенціалу корозії (рис.3) дозволяє визначати лише величину R_p , а константу B одержують в незалежних експериментах або із літературних джерел. Недолік методу екстраполяції тафелівських ділянок полягає в необхідності поляризувати досліджуваний електрод в широкому діапазоні потенціалів. Наслідком такої процедури буде розчинення та розтравлювання поверхні електрода, зростання показника шорсткості, утворення плівки продуктів корозії при анодній поляризації; натомість при катодній поляризації може відновлюватись поверхнева плівка, утворена при потенціалі корозії, призводячи до появи додаткових катодних струмів і змінення складу електроліту поблизу поверхні. Перебіг таких реакцій приводить до того, що після першого вимірювання стан поверхні досліджуваного електрода може настільки суттєво змінитись, що наступні вимірювання не будуть відповідати дійсним значенням сили струму корозії.

Застосування методу поляризаційного опору виключає більшість проблем, пов'язаних з інтенсивною поляризацією, оскільки аналізують тільки

область потенціалів поблизу потенціалу вільної корозії E_k . Значення сталої B безпосередньо при вимірюванні R_p одержати неможливо, принаймні в процесі загальновідомих вимірювань. Внаслідок цього доцільність застосування методу фактично полягає в тому, щоб забезпечити реалізацію великої кількості вимірювань за короткий проміжок часу (декілька хвилин) в умовах невеликих швидкостей корозії. При цьому необхідно, щоб значні зміни сили струму корозії могли бути визначені за величиною поляризаційного опору. Означений метод є цікавим і доцільним для таких галузей промисловості, де необхідний безперервний контроль стану об'єктів та визначення швидкості їхнього руйнування, тобто **моніторинг корозії**, наприклад, для магістральних трубопроводів. Однак позитивні риси цього методу дозволяють рекомендувати його й для лабораторних досліджень.

1.2. Зв'язок механізму корозійних процесів з константами Тафеля

Для визначення швидкості корозії необхідна інформація про значення поляризаційного опору R_p та коефіцієнт B , тобто числові значення констант Тафеля b_a та b_c . Останні залежать від природи електродних процесів: кількості та послідовності перебігу окремих стадій, тобто механізму реакцій, а також природи лімітуючої стадії та її перенапруги. Тому для коректного визначення I_k в умовах експлуатації ці взаємопов'язані питання повинні бути з'ясовані. Так, реакція виділення водню за рівнянням (5а) може бути результатом реалізації одного з двох імовірних механізмів. Згідно з першим гідроген-іони відновлюються і адсорбуються на поверхні металу у вигляді атомів $H_{ад}$, а два таких атоми сповільнено рекомбінують з утворенням молекули водню. Такий механізм носить назву **сповільненої рекомбінації**:



В іншому випадку гідроген-іони розряджаються з утворенням адсорбованих атомів гідрогену, на яких відбувається розряд наступних гідроген-іонів з одночасним утворенням молекул. Такий механізм виділення водню, лімітуючою стадією якого є розряд, називають **механізмом сповільненого розряду**:



Якщо загальну швидкість процесу визначає стадія розряду (12), то константу Тафеля розраховують за рівнянням $b_c = 2,3 (R T) / (\alpha F)$, де α – коефіцієнт переносу, значення якого знаходиться в інтервалі $0 < \alpha < 1$. Для

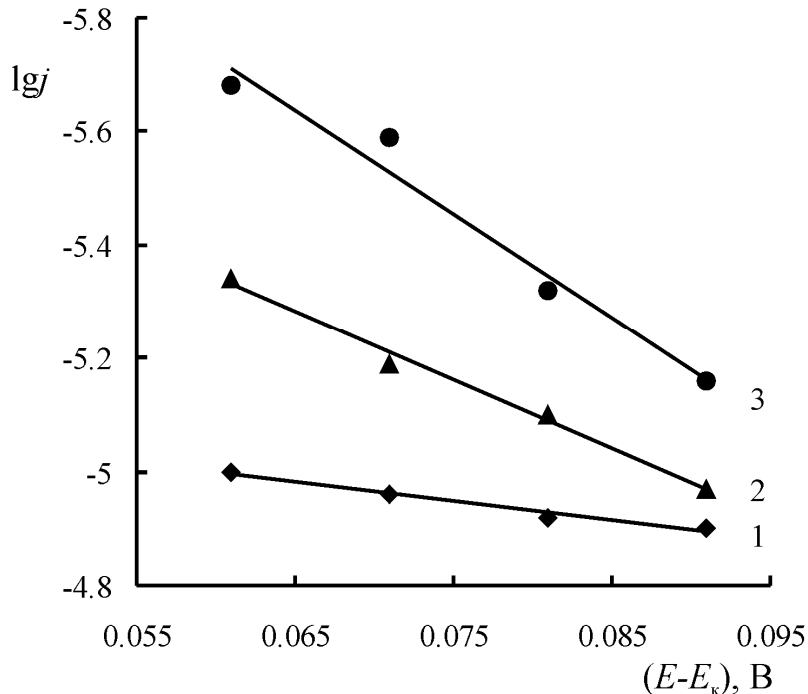


Рисунок 4 – Анодні тафелівські залежності сплава Д16 з оксидним покриттям в 3 % -му водному розчині NaCl. Час експозиції, діб: 1 – 7; 2 - 14; 3 - 21

(14), значення сталої Тафеля обчислюють за рівнянням $b_c = 2,3 (R T) / (1 + \alpha) F$, тому кінцеве значення цієї величини дорівнює $b_c \approx 40$ мВ. Для реакцій, що перебігають з дифузійним контролем, відповідно до фізичного сенсу сталої Тафеля її значення приймають $b_c = \infty$.

Механізм окисно-відновних реакцій вважається достатньо складним для аналізу, але для найбільш важливих випадків реакцій з дифузійним контролем, що перебігають у нейтральних розчинах, тобто реакцій, у яких контролюючою є стадія доставки речовини, можна прийняти для сталих Тафеля значення $b_c \approx 100$ мВ або навіть $b_c = \infty$. Подібні оціночні розрахунки можуть бути виконані і для реакцій розчинення металу. Взагалі для окиснення металу, що підпорядковується рівнянню (2), сталу Тафеля знаходять за рівнянням $b_a = 2,3 \cdot R T / \alpha z F$. Якщо припустити, що $z = 2$, а $\alpha = 0,5$, то результат розрахунку становитиме $b_a = 60$ мВ. При опису поведінки заліза в кислих середовищах у поточний час виходять з двох імовірних механізмів реакції, при реалізації яких

найбільшої кількості випадків значення коефіцієнту переносу становить $\alpha \approx 0,5$ і при кімнатній температурі стала Тафеля дорівнює $b_c \approx 120$ мВ.

В тому випадку, коли швидкість реакції визначає стадія рекомбінації (13), коефіцієнт b_c визначається рівнянням $b_c = 2,3 (R T) / (2 F)$ і при кімнатній температурі становить $b_c \approx 30$ мВ. Якщо швидкість реакції обумовлюється сповільненим перебігом стадії

стала Тафеля дорівнює $b_a = 2,3 R T / (1 + 2\alpha) F \approx 30$ мВ або $b_a = 2,3 R T / (1 + \alpha) F \approx 40$ мВ. Такі значення сталих Тафеля спостерігаються для розчинення заліза в багатьох середовищах. Для метала в пасивному стані поляризаційна залежність у координатах Тафеля характеризується значенням анодної сталої $b_a = \infty$. Прикладом може бути поведінка сплаву алюмінію, для підвищення протикорозійних властивостей обробленого в 0,1 моль/л водному розчині амонію гептамолібдату $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ з рН = 8. На рис.4 наведено тафелівські залежності, що зареєстровані в різні проміжки часу. Так, для кривої 1 (рис.4) одержано значення $b_a = 294,1$ мВ, тобто можна вважати, що через тиждень випробувань зразок знаходиться в пасивному стані, однак через три тижні випробувань значення b_a змінюється і становить 54,6 мВ (крива 3), що свідчить уже про активне розчинення алюмінію.

У табл. 1.1 наведено теоретичні значення константи B , розраховані для теоретично імовірних значень сталих Тафеля b_a і b_c . Константа B може змінюватись від 6,5 до 52,11 мВ, тому коефіцієнт розбіжності дорівнює 8. Стала Тафеля b_c для катодної області тільки для коштовних металів дорівнює 30...40мВ. Вважається, що тільки для них інтервал значень B стає дещо меншим. Отже константа B , яка пов'язує поляризаційний опір і швидкість корозії, залежить, головним чином, від природи матеріалу і електроліту, температури, часу та електродного потенціалу.

Таблиця 1.1 - Теоретичні значення константи B

b_a , мВ	Значення B , мВ, при сталих Тафеля b_c , мВ			
	30	40	120	∞
30	6,51	7,44	10,42	13,03
40	7,44	8,68	13,03	17,37
120	10,42	13,03	26,05	52,11
∞	13,03	17,33	52,11	-

1.3. Експериментальне визначення константи B

Існує декілька шляхів визначення константи B у рівнянні $I_k = B / R_p$, які використовують в залежності від умов виконання експерименту:

1.3.1. Величини b_a і b_c визначають з лінійних ділянок поляризаційних залежностей у координатах Тафеля, одержаних за даними паралельних вимірювань для того ж самого електродного матеріалу в ідентичних умовах.

1.3.2. Сталі Тафеля знаходять за літературними даними для відповідних або подібних корозивних систем.

1.3.3. Застосовують розрахункові значення, наведені в табл. 1.1.

1.3.4. Сталі Тафеля визначають з тих же графічних залежностей, які будували для знаходження поляризаційного опору.

1.3.5. Шляхом калібрування з використанням бази експериментальних даних щодо втрати зразками маси.

При одержанні повної поляризаційної характеристики системи метал – електроліт перевагу віддають тим випадкам, коли систему використовують впродовж дуже великого проміжку часу або для виконання великої кількості вимірювань струму корозії. В цих випадках, при одержанні експериментальних даних для одних і тих же металів (або сплавів), електроліта, газового середовища, температури, швидкості зміни потенціалів і т.і., будемо мати повну інформацію щодо корозійної поведінки досліджуваного матеріала, зокрема, силу струму корозії I_k та сталі Тафеля b_a і b_c . Якщо вважати, що їх значення суттєво не змінюються впродовж часу експозиції, одержану константу B можна використовувати у наступних розрахунках. Константу B можна розрахувати і на підставі даних літературних джерел для аналогічних корозивних систем.

Виконання окремих поляризаційних вимірювань в тафелівській області (при значному зсуві електродного потенціалу) часто вважають або недоцільним, або неможливим. В цих випадках можна рекомендувати застосування розрахункових значень сталих b_a і b_c , наведених в табл.1.1. Відомості про активність або пасивність метала, про переважний розвиток (перебіг) катодної або анодної реакції є достатніми для обґрунтування вибору відповідних значень константи B з табл.1.1. Крім того, аналіз кривих на рис.5, виконаний графічним способом або за допомогою ПЕОМ, також надає можливість для визначення b_a і b_c . Перевага цих розрахунків полягає в тому, що значення сталих Тафеля визначаються при потенціалі корозії (необхідна умова).

Неелектрохімічний метод визначення констант, що пов'язують поляризаційний опір R_p з силою струму корозії I_k , полягає в тому, що поляризаційний опір реєструють як функцію часу, а на величину B не накладають будь – яких обмежень. В кінці експерименту вимірюють втрати маси досліджуваного зразка і за цією величиною розраховують середню швидкість корозії. Константу B розраховують у припущенні, що сумарна швидкість корозії за електрохімічними даними дорівнює питомим втратам маси зразка. Незважаючи на деякі переваги такого підходу перед розглянутими вище

методами, одержані таким чином результати залежатимуть від точності даних про втрату маси зразків, тому у випадку дуже малих значень втрати маси зразків або часу випробувань цей метод неприйнятний.

Значення констант B , відомих з літературних джерел, для розрахункових електрохімічних систем та широкого кола умов експлуатації для практичного користування наведено у табл.1.2.

Таблиця 1.2 - Значення константи B для варіативних умов експлуатації за літературними даними

B , мВ	Корозивна система
6,5	Теоретична ($b_a = b_c = 30$ мВ)
13,0	Теоретична ($b_a = b_c = 60$ мВ)
10,4	Теоретична ($b_a = 30$ мВ, $b_c = 120$ мВ)
16,3	Теоретична ($b_a = 60$ мВ, $b_c = 100$ мВ)
17,4	Теоретична ($b_a = 60$ мВ, $b_c = 110$ мВ)
25,6	Теоретична ($b_a = 59$ мВ, $b_c = \infty$)
26,1	Теоретична ($b_a = b_c = 120$ мВ)
21,7	Теоретична ($b_a = b_c = 100$ мВ)
15,7-18,8	Залізо, розчин з інгібітором NaClO_4 (рН=2)
75	Залізо в нейтральних розчинах
16,6	Залізо, 0,26 моль/л H_2SO_4 (30 °С)
10,0-65,1	Залізо, 0,5 моль/л. H_2SO_4 ($b_a = 30$ мВ, $b_c = 100, 150, \infty$ мВ)
25	Залізо, H_2SO_4 з інгібітором (b_a і b_c визначені за кутом нахилу тафелівської залежності або з діаграми електродного імпеданса)
11-21	Залізо, розчини HCl або H_2SO_4 з різноманітними інгібіторами
18,0-23,2	Залізо, 1 моль/л HCl
12	Залізо, 0,02 моль/л лимонна кислота
22-41	Сталь, 3%-вий розчин NaCl ($b_a = 90 \div 160$ мВ, $b_c = 120 \div 200$ мВ)
16-21	Маловуглецева сталь, 0,02 моль/л H_3PO_4 з інгібітором
26-52	Маловуглецева сталь, розчин LiBr з інгібітором ($b_a = 60 \div 120$ мВ, $b_c = \infty$)
25	Вуглецева сталь, морська вода ($b_a = 57$ мВ, $b_c = \infty$)
26	Вуглецева сталь з лакофарбовим покриттям, 0,1 моль/л NaNO_3 (теоретичні значення)
21,7	Сталь 08X18H10T, 0,5 моль/л розчин H_2SO_4 , насичений киснем ($b_a = \infty$, $b_c = 50$ мВ)
10,9-43,4	Сталь (13% Cr), 3%-вий NaCl ($b_a = b_c = 50 \div 200$ мВ, теоретичні значення)
20,2	Сталь марки 12X17, 0,5 моль/л розчин H_2SO_4 , H_2 (30 °С)

Продовження табл.1.2

<i>B</i> , мВ	Корозивна система
≈52	Нержавіюча хромонікелева сталь, буферна система Fe ³⁺ -Fe ²⁺ (<i>b</i> _a = 74÷113, <i>b</i> _c = 96÷175 мВ)
≈52	Нержавіюча хромонікелева сталь, розчин FeCl ₃ і FeSO ₄
≈18	Нержавіюча сталь, 0,5 моль/л розчин H ₂ SO ₄
13-26	Нержавіюча сталь, H ₂ SO ₄
18,2	Алюміній, морська вода (<i>b</i> _a = 45, <i>b</i> _c = 600 мВ)
34,6	Сплав алюмінію марки В75, деаерований розчин кукурудзяної пасти
44,4	Сплав алюмінію Д16, 1 моль/л розчин NaCl, Н ₂ (30 °С, рН=2)
17,4	Мідь, сплав СВ-Ni, латунь, морська вода (теоретична система) (<i>b</i> _a = 60, <i>b</i> _c = 120 мВ)

Важливо пам'ятати, що сталі Тафеля можуть бути визначені тільки в області потенціалів, що відповідають зсуву від потенціала корозії не більше 60 мВ. Надмірна поляризація, перехід від активного стану до пасивного, відновлення оксидних плівок або перехід від стадії переносу заряду до дифузійного контролю часто перешкоджають виконанню означених вимог і приводять до одержання помилкових значень сталих Тафеля.

1.4. Поляризаційні залежності для різних співвідношень сталих Тафеля

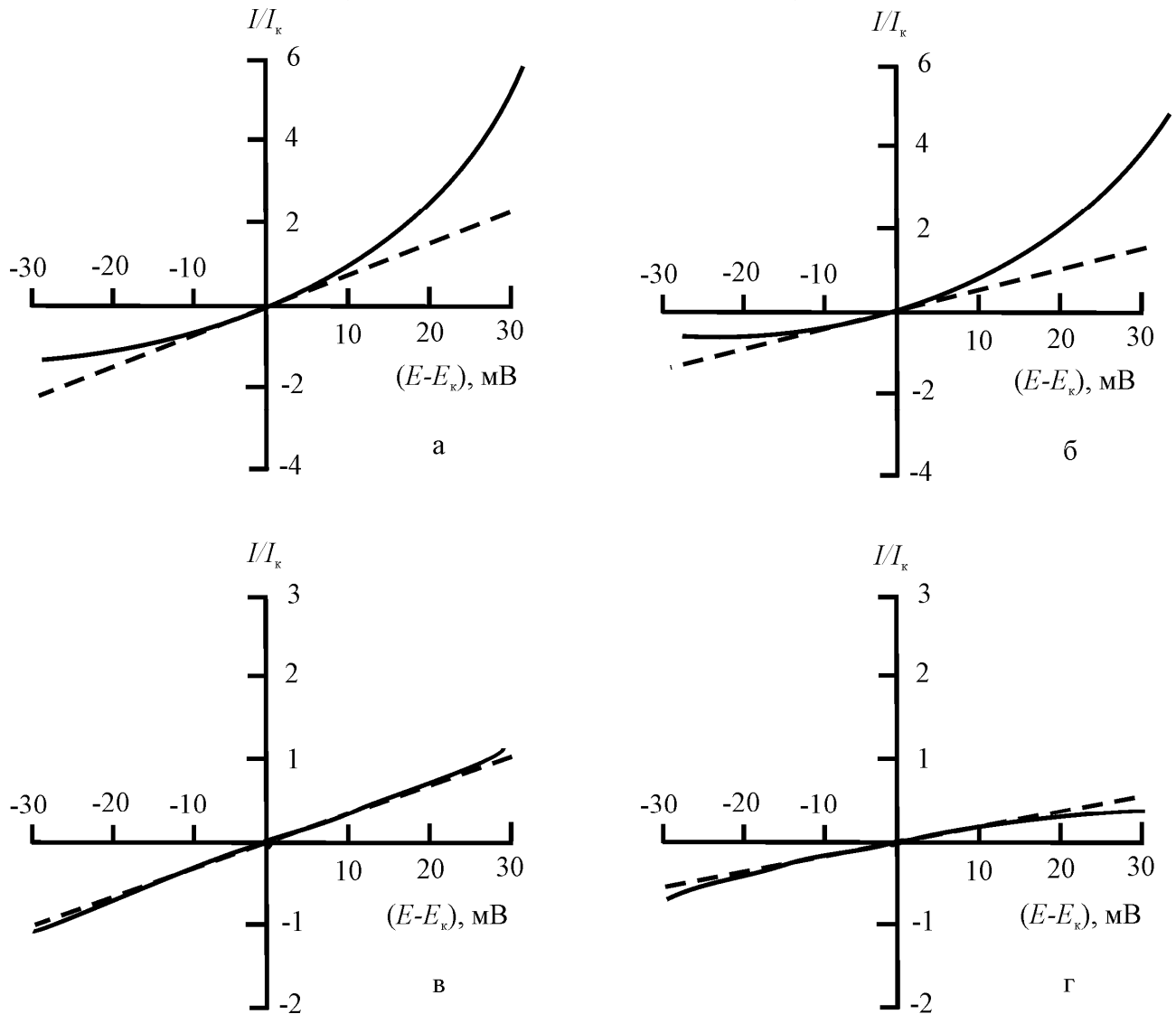
На рис.5 наведені поляризаційні залежності, розраховані для низки значень сталих Тафеля у координатах $I / I_k - (E - E_k)$, де I / I_k – безрозмірний параметр, $(E - E_k)$ – поляризація. У відповідності до рівняння (6):

$$I / I_k = \exp [2,3 (E - E_k) / b_a] - \exp [2,3 (E - E_k) / b_c]. \quad (15)$$

Лінійний характер залежності для рівняння Тафеля спостерігається в широкому діапазоні поляризації $E - E_k$. Графік на рис.5,а стосується поведінки заліза в деаерованих розчинах кислот, а на рис.5,б – у нейтральних аерованих розчинах. Графік на рис.5,в відповідає системі сталь марки 12Х17 – 0,5 моль/л розчин H₂SO₄, а на рис. 5,г характеризує пасивний метал, на якому в кислому розчині перебігає реакція відновлення Н⁺ – іонів.

Ці приклади свідчать, що дослідник може спостерігати різноманітні форми поляризаційних залежностей навіть у випадку, коли поляризація електрода відбувається безпосередньо поблизу потенціалу корозії. Форма

кривої може змінитися з часом експозиції, так як сталі Тафеля залежать від стану поверхні електрода і корозивного середовища. Незалежно від форми заданої поляризаційної кривої, поляризаційний опір R_p може бути визначений з достатньою точністю за тангенсом кута нахилу дотичної до цієї залежності при потенціалі корозії. Імовірні методичні похибки побудови дотичної в анодній або катодній областях (або в обох областях одночасно) майже виключені.



Значення сталей Тафеля, мВ:

а – $b_a=40, b_c=120, B=13,03$; б – $b_a=40, b_c=\infty, B=17,37$;
 в – $b_a=120, b_c=120, B=26,05$; г – $b_a=\infty, b_c=120, B=52,11$;

Рисунок 5 – Залежність $I/I_k - (E-E_k)$ для різних комбінацій сталей Тафеля

Форма поляризаційної кривої, як це показано на рис.5, може бути використана для напівкількісної оцінки співвідношення анодних і катодних сталей Тафеля, які відповідно називають **анодним** і **катодним контролем**.

1.5. Експериментальні методи визначення поляризаційного опору

1.5.1. Гальваностатичний метод

Найбільш розповсюджені лабораторні експерименти з використанням гальваностатичних вимірювань, при яких досліджуваний електрод поляризують постійним струмом і реєструють його потенціал відносно відповідного електрода порівняння. Силу струму підтримують на сталому рівні, незважаючи на змінення потенціалу досліджуваного електрода.

При визначенні поляризаційного опору гальваностатичним методом поляризуючий струм підвищують дискретно або за іншим алгоритмом, а відповідний потенціал фіксують після того, як він досягне стаціонарного значення, або через заданий проміжок часу.

Головний недолік гальваностатичного (і гальванодинамічного) метода полягає в тому, що поляризаційна поведінка досліджуваного металевого зразка повинна бути заздалегідь відома. Такі передумови необхідні для того, щоб визначити інтервал струмів поляризації для забезпечення максимально припустимої поляризації $\Delta E = \pm 10$ мВ. Якщо така поляризаційна залежність і відома при визначеному складі електроліту, температурі, підготовки поверхні електрода і часі випробувань, але вона втрачає практичний сенс при зміні умов експерименту, наприклад, при додаванні інгібітора.

1.5.2. Гальванодинамічний метод

В гальванодинамічних експериментах силу струму лінійно підвищують до моменту досягнення поляризацією досліджуваного електрода заздалегідь визначеної межі. Перевагою гальванодинамічного метода є те, що у експерименті реєструється вже величина поляризації ΔE , а не потенціала з використанням компенсаційної напруги, що застосовують для підвищення чутливості вимірювань.

Незважаючи на переваги гальванодинамічного метода у порівнянні з гальваностатичним, що полягає у зменшенні розсіювання експериментальних даних, він є менше розповсюдженим. Недоліки гальванодинамічного метода аналогічні до недоліків гальваностатичного метода.

1.5.3. Потенціостатичний метод

В потенціостатичному методі досліджуваний електрод поляризують при відомому потенціалі та реєструють силу струму між досліджуваним і допоміжним електродами. Перевага потенціостатичних методів полягає в тому,

що вони не вимагають наявності попередніх відомостей про поляризаційну поведінку досліджуваного електрода. Потенціал електрода змінюють ступінчасто, починаючи з потенціалу корозії, а струм вимірюють і фіксують, коли його значення досягне стаціонарного значення або через заданий однаковий проміжок часу.

1.5.4. Потенціодинамічний метод

В потенціодинамічних вимірюваннях потенціал електрода змінюють від потенціала корозії в анодному та катодному напрямках з визначеною постійною швидкістю. Результати багатьох досліджень свідчать, що потенціодинамічним методам притаманне менше розсіювання експериментальних даних, але для металів з низькою швидкістю корозії відтворюваність значень поляризаційного опору нижча.

1.6. Комірка для випробувань

В лабораторних комірках (рис.6) для вимірювання поляризаційного опору необхідно уникати забруднення електроліту розчином з електрода порівняння та продуктами реакції, що утворюються на допоміжному електроді (включаючи кисень) т.і. Для цього застосовують трьохелектродні комірки, в яких допоміжні електроди відокремлені від робочого простору поруватими перегородками (скляними фільтрами), а від простору електрода порівняння – краном (шліфом). Комірка може піддаватися дії електростатичного та електромагнітного випромінювання (флуоресцентним освітленням і т.і.), що особливо небажано при проведенні вимірювань у розчинах з низькою електричною провідністю. Такі проблеми можна подолати за рахунок використання екранованих електродів порівняння. Розташування електрода порівняння також впливає на хід експеримента, тому зазвичай капіляр Луггіна намагаються розташувати безпосередньо біля поверхні робочого електрода.

1.7. Вимірювачі швидкості корозії

Принцип роботи промислових зразків вимірювачів швидкості корозії ґрунтується на застосуванні рівняння Штерна-Гірі (11). В таких приладах використовують як двох-, так і трьохелектродні системи.

В двохелектродній системі обидва електроди, що виготовляють з однакового матеріалу, поляризують до різниці потенціалів ± 20 мВ. Середнє

значення сили струму, необхідне для появи ефекту поляризації, використовують для розрахунку сили струму корозії за рівнянням Штерна-Гірі. Оскільки електроди майже не бувають ідентичними (мають різні потенціали і силу струму корозії), запропоновано різноманітні способи усереднення цих величин. Для пояснення значних розбіжностей у поведінці електродів введено **пітинговий показник**, оскільки вимірювання швидкості загальної (рівномірної) корозії при тенденції до появи пітингу не дає коректних результатів.

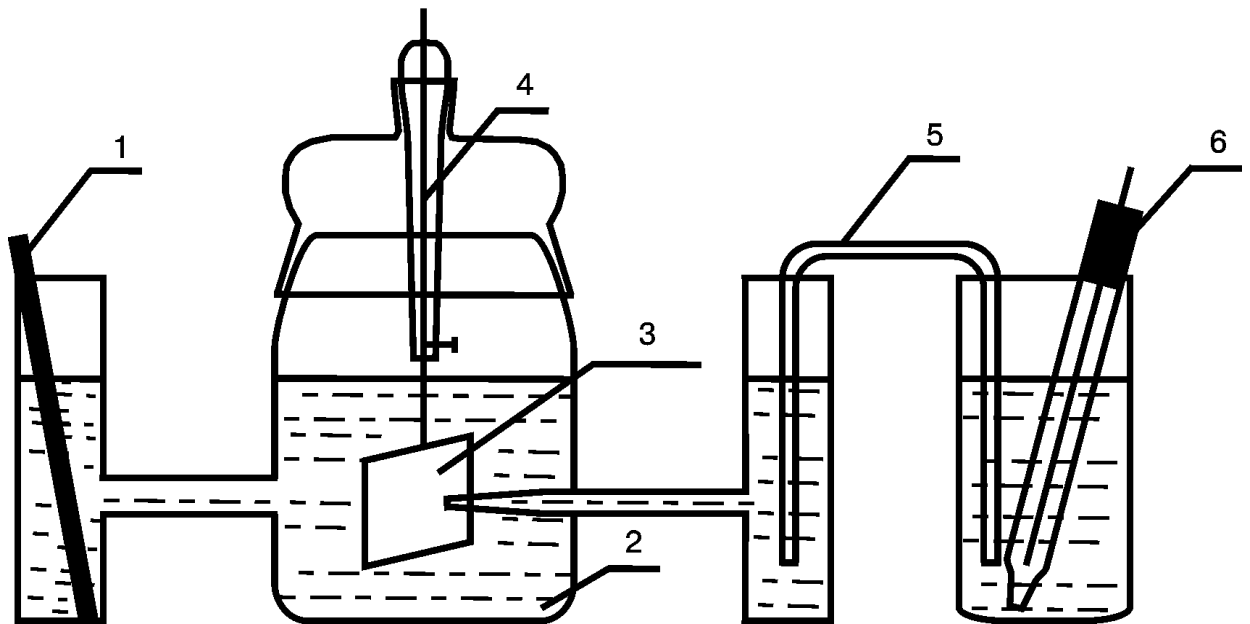


Рисунок 6 – Схема електрохімічної комірки для корозійних випробувань:
1 - допоміжний електрод; 2 – корозивний розчин; 3 – робочий електрод;
4 – утримувач електрода; 5 – електролітичн ключ; 6 – електрод порівняння

До переваг вимірювачів у двохелектродному варіанті відносять портативність, наявність реєстратора і контролюючого модуля, який дозволяє здійснювати автоматичний контроль подачі хімічних речовин (наприклад, інгібітора) з метою підтримання мінімальної швидкості корозії, а також сигналізувати про момент суттєвого підвищення швидкості корозії. Галузі застосування таких приладів не обмежуються лабораторними дослідженнями, а включають і стаціонарні датчики у замкнених системах, а також чутливі елементи сенсорів корозії, які можуть бути легко введені до складу технічної системи і виведені з неї без відключення, наприклад, при заміні електродів в процесі безпервного визначення електрохімічних характеристик і втрат маси.

До вимірювачів швидкості корозії, в яких застосовується трьохелектродна система, входять три електроди: досліджуваний, електрод

порівняння і допоміжний електрод. Принцип роботи вимірювача швидкості корозії полягає в поляризації досліджуваного (робочого) електрода до попередньо обраного значення ΔE (звичайно ± 10 мВ) по відношенню до електрода порівняння і вимірюванні сили струму.

При використанні рівняння Штерна-Гірі в формі

$$I_k = B \Delta I / \Delta E, \quad (16)$$

яке для фіксованого значення ΔE має вигляд

$$I_k = B^I \Delta I, \quad (17)$$

швидкість корозії k_h визначають безпосередньо за показаннями прилада для вимірювання струму, наприклад амперметра:

$$k_h = K \Delta I. \quad (18)$$

Коефіцієнт перерахування K залежить від значень сталих Тафеля, поляризації ΔE і площі електрода. Для даної системи метал-електроліт коефіцієнт K вважається сталим і обирається таким чином, щоб швидкість корозії мала розмірність мм/рік.

Різновидом таких приладів є вимірювачі, що працюють в гальваностатичному режимі. В них постійний струм накладають між досліджуваним і допоміжним електродами, вимірюють поляризацію ΔE по відношенню до електрода порівняння, а швидкість корозії k_h визначають за рівнянням

$$k_h = K^I \Delta E. \quad (19)$$

Такий прилад є менш досконалим у порівнянні з вищеведеним, оскільки застосування постійного струму приводить до більш суттєвих змін поляризації електродів залежно від корозійної поведінки різних металів. Навіть імовірні випадки, коли рівняння Штерна-Гірі не виконується.

Прилади на основі трьохелектродної системи завдяки їх портативності застосовують для досліджень у лабораторних і польових умовах, вони зручні в експлуатації. Однак, до результатів вимірювань схильності металу до пітингоутворення, що одержані на таких приладах, необхідно відноситись обережно, оскільки імовірним є суміщення процесів, не пов'язаних з пітинговою корозією.

Порівняння результатів вимірювання швидкості корозії, одержаних в двох- і трьохелектродних приладах, показало, що перевагу треба надати останньому, оскільки двохелектродні прилади дозволяють лише якісно характеризувати корозійний процес. Крім того, відхилення даних цих вимірювань від результатів, одержаних за допомогою ідентичних електродів, є доволі значними.

Співставлення корозійних характеристик, отриманих для двох- і трьохелектродних систем з використанням різних конструкцій електродів та варійованого складу корозивних середовищ (табл.1.3) для низьковуглецевої та нержавіючої сталей, сплаву томпак свідчать, що для трьохелектродних систем виміряні значення суттєво вищі. Слід відзначити, що при значному електричному опорі корозивного середовища визначені швидкості корозії надто занижені як для двох-, так і трьохелектродних систем.

Таблиця 1.3 - Характеристика корозивних середовищ

Компонент розчину	Концентрація компонента, %	Електричний опір, Ом·см	pH
NaCl	1	55	3,5-7
Na ₂ SO ₄	0,1	450	3-4
H ₂ SO ₄	0,01	1200-1500	3
HCl	10	3,2	0
CO ₂	Насичений	10000	4-5

2. Лабораторні завдання і методика їх виконання

Завдання 2.1. Дослідження впливу інгібіторів на швидкість корозії в розчинах кислот

Дослідження впливу інгібіторів на швидкість корозії металу в розчинах сульфатної та хлоридної кислот проводиться паралельно двома методами. Починають роботу з гравіметричних випробувань, оскільки вони більш довготривалі.

2.1.1. Гравіметричний метод

Підготовка і проведення випробувань

Підготувати декілька металевих зразків відповідно до Додатку 1, провести їх зважування, занотувати масу в табл. 2.1 і занурити по два зразки в

кожний з скляних стаканів, один з яких заповнений розчином кислоти, а другий – кислотою з інгібітором. Зразки повинні мати отвори для завішування. Час початку і завершення випробувань записати до табл.2.1, тривалість випробувань 1,5-2,5 години. Після випробувань ретельно видалити продукти корозії з поверхні зразків і провести їх обробку згідно Додатку 2. Метал, тип і концентрацію інгібітора відповідно до варіанту завдання узгодити з викладачем.

Обробка результатів

За втратою маси зразків розрахувати масовий показник швидкості корозії, (г/(м²·год)):

$$k_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (20)$$

де m_1 – маса зразка до початку випробувань, г; m_2 – маса зразка після завершення випробувань, г; S – площа електрода, м²; t – час випробувань, год.

Визначити струмовий показник швидкості корозії k_j за рівнянням:

$$k_j = k_m / k_e, \quad (21)$$

де k_m – масовий показник швидкості корозії, г/(м²·год); $k_e = A / (z \cdot F)$ – електрохімічний еквівалент металу, г/(А·год); A – атомна маса металу, г; z – число електронів; F – стала Фарадея, А·год.

Розраховувати коефіцієнт гальмування γ і ступінь захисту Z за масовими показниками швидкості корозії k_m у корозивних розчинах без інгібітора k_{m0} і з інгібітором k_{m1} :

$$\gamma = \frac{k_{m1}}{k_{m0}} \cdot 100\%, \quad (22)$$

$$Z = \frac{k_{m0} - k_{m1}}{k_{m0}} \cdot 100\%. \quad (23)$$

Результати розрахунків занести до табл. 2.1 та зробити відповідні висновки.

Таблиця 2.1 – Результати гравіметричних випробувань впливу інгібітора на швидкість корозії

Склад розчину	Маса зразка до випробувань, г	Маса зразка після випробувань, г	Тривалість випробувань, год	Масовий показник швидкості корозії, г/(м ² ·год)	Струмовий показник швидкості корозії, А/м ²	Коефіцієнт гальмування, %	Ступінь захисту, %

2.1.2. Метод поляризаційного опору

Підготовка і проведення випробувань

Вимірювання поляризаційного опору провести за допомогою потенціостата у трьохелектродній електрохімічній комірці (рис.7). Перед проведенням поляризаційних вимірювань необхідно ознайомитись з інструкцією по експлуатації потенціостата. Дослідження провести в розчинах сульфатної або хлоридної кислоти, концен-трацію якої, тип інгібітора та його вміст у розчині узгодити з викладачем.

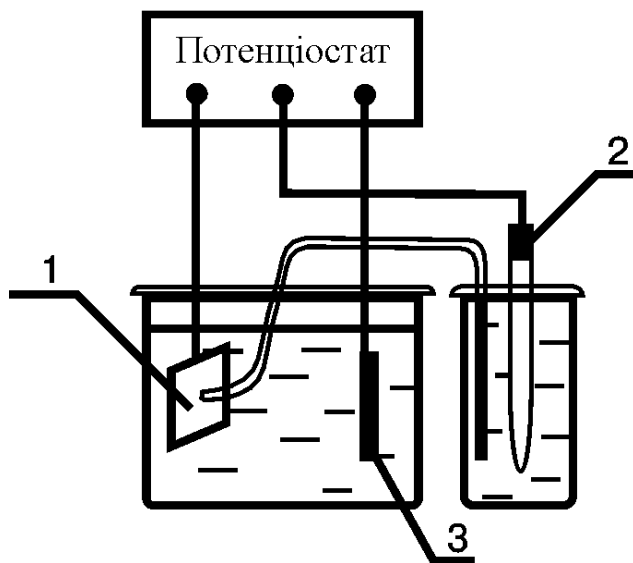


Рисунок 7 – Схема електрохімічної комірки: 1 – робочий електрод; 2 – електрод порівняння; 3 – допоміжний електрод

Неробочу поверхню електрода (оборотну сторону і струмопідводи) ізолювати лаком, стійким в кислотах (наприклад, ПВХ або бакелітовим). Зразки перед випробуваннями обробити відповідно до Додатку 1. Електроди розташувати паралельно один одному та жорстко закріпити у кришці комірки зажимами.

В скляну комірку залити досліджуваний розчин кислоти. Спочатку дослідити корозійну поведінку зразка в розчині кислоти без інгібітора:

Виміряти потенціал корозії E_k .

Провести поляризацію досліджуваного електрода, для чого дискретно з кроком 10 мВ (10 точок) зсувати потенціал у катодний (негативний) бік.

При стабілізації кожного потенціалу зареєструвати відповідне значення струму і результат записати до табл. 2.2, враховуючи, що катодний струм вважають негативним, а анодний – позитивним.

Після відключення комірки очікувати повернення потенціала електрода до попереднього значення E_k і з тим же кроком поляризувати в анодний (позитивний) бік, записати значення струму.

Комірку відключити, робочий електрод вийняти з корозивного розчину, промити водопровідною водою і піддати обробці для наступного випробування згідно Додатку 1.

Таблиця 2.2 – Результати поляризаційних досліджень матеріалу в розчині кислоти

Склад розчину	Поляризація				Поляризаційний опір R_p , Ом·см ²	Сталі Тафеля		Константа B , мВ	Струмний показник швидкості корозії k_j , А/м ²
	Катодна		Анодна			b_c , мВ	b_a , мВ		
	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$					

За таким же самим алгоритмом провести вимірювання в розчині кислоти з інгібітором.

Обробка результатів

1) Побудувати в координатах $E - j$ поляризаційні залежності, отриманні для обох розчинів. Провести дотичну до кожної кривої и визначити поляризаційний опір R_p (див. рис.3).

2) Побудувати обидві поляризаційні залежності в координатах $E - \lg j$ (див. рис.4) і розрахувати сталі Тафеля b_a і b_c та константу B .

3) З використанням одержаних даних (поляризаційний опір R_p , константа B , площа електрода S) розрахувати струмний показник швидкості корозії k_j .

2.1.3. Обговорення результатів. Висновки

Одержані двома методами результати корозійних випробувань (див. табл.2.1 і 2.2) співставити між собою, визначити недоліки та переваги методів. Зробити висновки щодо ефективності досліджуваного інгібітора і його впливу на механізм корозійного процесу.

2.1.4. Завдання

Дослідити вплив природи і концентрації кислоти і інгібітора на швидкість корозії металів і сплавів (табл.2.3) методами гравіметричним і поляризаційного опору. Розрахувати струмний, масовий та глибинний показники швидкості корозії за (20) і (21), а також коефіцієнт гальмування γ та ступінь захисту Z за (22) і (23).

Таблиця 2.3 – Варіанти завдань

№	Матеріал	Склад розчину	Концентрація компонентів, моль/л	Інгібітор	Концентрація інгібітора, г/л
1	Сталь Ст3	HCl	3,0	Уротропін	0,5-5,0
2	Fe	H ₂ SO ₄	0,1; 0,5; 1,5; 2,5	Уротропін	2,0

Продовження табл.2.3

№	Матеріал	Склад розчину	Концентрація компонентів, моль/л	Інгібітор	Концентрація інгібітора, г/л
3	Сталь Ст3	HCl	0,1; 0,5; 1,0; 3,0	Тіокарбамід	1,0
4	Fe	HCl H ₂ SO ₄	1,0 1,0	Тіокарбамід	1,0
5	Сталь Ст3	H ₂ SO ₄	2,5	Уротропін	0,5-5,0
6	Fe	HCl	3,0	Уротропін	1,0
7	Сталь Ст3	HCl H ₂ SO ₄	1,0 1,0	Уротропін	1,0
8	Сталь Ст3	H ₂ SO ₄	0,1; 0,5; 1,5; 2,5	Тіокарбамід	1,0
9	Fe	H ₂ SO ₄	0,5	Тіокарбамід	0,5-5,0
10	Сталь Ст3	HCl	0,1; 0,5; 1,0; 3,0	Уротропін	1,0

Завдання 2.2. Дослідження впливу концентрації інгібітора на корозійну поведінку вуглецевої сталі в 1 моль/л розчині сульфатної кислоти

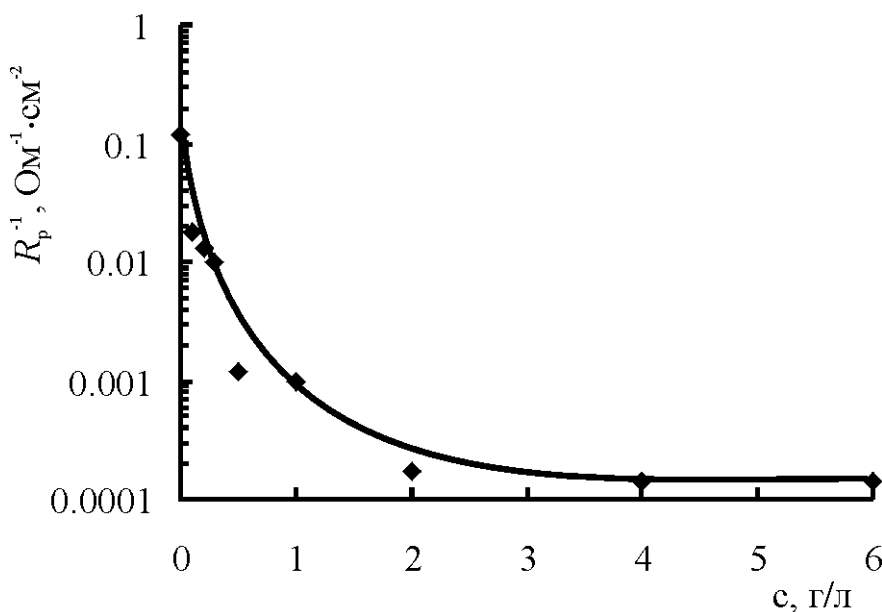


Рисунок 8 – Схема впливу концентрації інгібітора корозії на величину R_p^{-1} , оборотну до поляризаційного опору

Вперше вимірювання поляризаційного опору, як засіб контролю ефективності інгібіторів, було застосовано до ванн травлення. На рис.8 показано вплив концентрації інгібітора на величину R_p^{-1} , оборотну до поляризаційного опору. Величина R_p^{-1} залежить також від

температури, природи інгібітора і кислоти, розчинених газів, іонного складу та їх концентрації. Відомо, що сталі окремих класів по-різному реагують на

додавання інгібітора до ванни травлення. Кожна така ванна повинна бути відповідним чином інгібована для одного класу сталей, але при цьому вона не буде придатною для іншого класу.

2.2.1. Підготовка і проведення випробувань

Для виконання завдання необхідні:

водний розчин сульфатної кислоти концентрацією 1 моль/л;

інгібітор кислотної корозії вуглецевої сталі;

п'ять скляних стаканів об'ємом 0,25 л;

зразки вуглецевої сталі;

посуд для приготування 0,5 л розчину сульфатної кислоти без інгібітора і з інгібітором;

аналітичні ваги для зважування інгібітора;

гідраргірумсульфатний електрод порівняння, потенціал якого за нормальним водневим електродом при 20 °С дорівнює 0,619 В;

платиновий мікроелектрод;

потенціостат.

Зразки повинні мати струмопідвід і розмір не менш 1 см², а їх неробоча поверхня повинна бути ізольована кислотостійким лаком. Відповідно до вимог Додатку 1 провести підготовку зразка однієї з марок вуглецевої сталі. Концентрацію інгібітора узгодити із викладачем.

Перед проведенням поляризаційних вимірювань ознайомитися з інструкцією до експлуатації потенціостата, зокрема, з розділами «Підготовка потенціостата до роботи» та «Робота з потенціостатом в режимі «Потенціал».

Провести комутацію схеми для вимірювань згідно рис.7, занурити зразки та через 10 хвилин провести вимірювання потенціалу корозії зразка. Провести реєстрацію поляризаційної залежності у потенціостатичних умовах, для чого дискретно з кроком 10 мВ (5 точок) зсувати потенціал в катодний (негативний) бік. При кожному сталому значенні потенціалу реєструвати відповідне значення струму і результат записати до табл. 2.4, враховуючи, що катодний струм вважають негативним, а анодний – позитивним. Після відключення комірки очікувати повернення потенціалу електрода до попереднього значення $E_{кор}$ і з тим же кроком поляризувати в анодний (позитивний) бік, записуючи значення струму. Відключити комірку, вийняти з корозивного розчину робочий електрод, промити водопровідною водою і піддати обробці для наступного випробування згідно Додатку 2.

Таблиця 2.4 – Результати поляризаційних вимірювань вуглецевої сталі в 1 моль/л розчині H_2SO_4 в присутності інгібітора корозії

Концентрація інгібітора, г/л																			
0		0,5				1,0				2,0				5,0					
Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація	
$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$

2.2.2. Обробка результатів

1) Побудувати поляризаційні залежності в координатах $E - j$ для кожної концентрації інгібітора.

2) Провести дотичну до кривої і визначити поляризаційний опір R_p (див. рис.3).

3) Побудувати графік залежності оборотного поляризаційного опору R_p^{-1} від концентрації інгібітора і визначити оптимальну концентрацію (див.рис.8).

2.2.3. Завдання

Дослідити вплив природи і концентрації кислоти й інгібітора на швидкість корозії металів і сплавів (табл.2.5) методом поляризаційного опору. Розрахувати масовий, струмовий і глибинний показники швидкості корозії за (20), (21), а також коефіцієнт гальмування γ і ступінь захисту Z за (22), (23).

Таблиця 2.5 – Варіанти завдань

№	Матеріал	Склад розчину	Концентрація компонентів, моль/л	Інгібітор	Концентрація інгібітора, г/л
1	Сталь Ст3	HCl	3,0	Уротропін	0,5-5,0
2	Fe	HCl H ₂ SO ₄	1,0 1,0	Тіокарбамід	1,0
3	Сталь Ст3	HCl H ₂ SO ₄	1,0 1,0	Уротропін	1,0
4	Fe	H ₂ SO ₄	0,5	Тіокарбамід	0,5-5,0
5	Сталь Ст3	HCl	0,1; 0,5; 1,0; 3,0	Уротропін	1,0

Завдання 2.3. Дослідження впливу концентрації пасиваторів на корозію маловуглецевої сталі в розчині NaCl

Пасивація металів і сплавів виникає під впливом речовин і їх сумішей, зовнішніх чинників або внаслідок перебігу деяких процесів. Серед *речовин-пасиваторів* найбільш поширеними є окисники, наприклад, HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 і O_3 . Появу пасивного стану може викликати анодна поляризація від зовнішнього джерела струму, контакт метала з більш позитивним металом – катодом у відповідних умовах також може приводити до зсуву електродного потенціалу у пасивну область і перехід до пасивного стану. При зміні зовнішніх умов пасивний метал може знову перейти в активний стан. Такий процес називають депасивацією або активацією, а речовини або процеси, які порушують пасивний стан, – *депасиваторами* або *активаторами*. До їх числа відносять численні відновники, наприклад, водень, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і т.і.; деякі аніони Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ; катодну поляризацію; підвищення температури або механічне порушення пасивної поверхні метала та ін.

Метод поляризаційного опору придатний для дослідження впливу речовин – пасиваторів на корозійну поведінку металів. На рис.9 наведено приклад впливу концентрації натрія нітрату (III) на величину R_p^{-1} в аерованих (крива 1) і насичених азотом (крива 2) розчинах, яка дозволяє без руйнування систем методом поляризаційного опору визначити оптимальну концентрацію інгібітора.

2.3.1. Підготовка і проведення випробувань

Для виконання завдання необхідно:

водний розчин сульфатної кислоти;

пасиватор;

п'ять скляних стаканів об'ємом 0,25 л;

зразки маловуглецевої сталі;

скляний посуд для приготування 0,5 л розчину сульфатної кислоти без пасиватора і з пасиватором;

аналітичні ваги для дозування пасиватора;

гідраргірумсульфатний електрод порівняння, потенціал якого за нормальним водневим електродом при 20°C дорівнює 0,619 В;

платиновий електрод;

потенціостат.

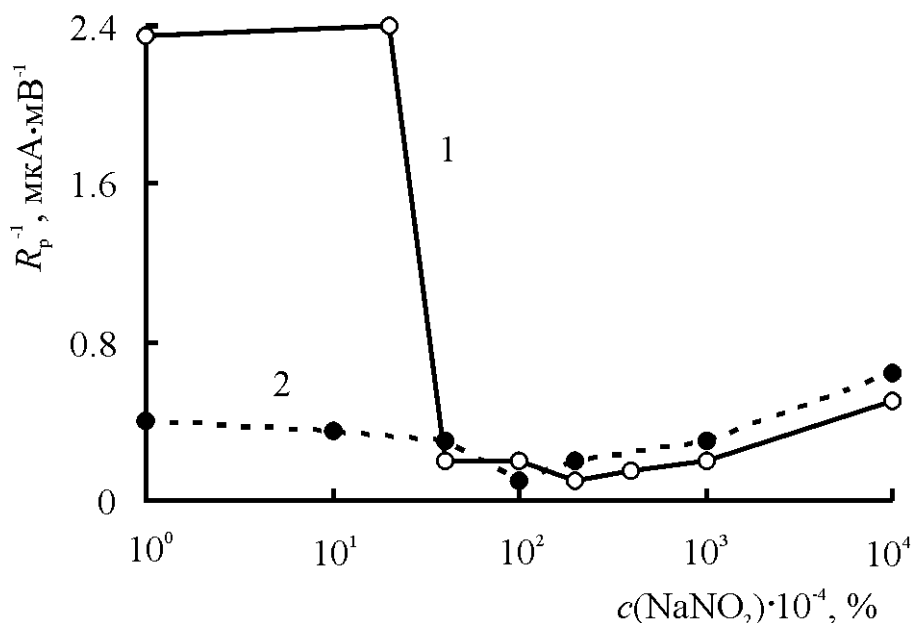


Рисунок 9 – Вплив концентрації пасиватора на швидкість корозії R_p^{-1} низьковуглецевої сталі в розчині NaCl

Зразки розміром не менше 1 см² повинні мати струмопідвід, а їх неробоча поверхня повинна бути ізольована кислотостійким лаком. Відповідно до вимог Додатку 1 провести підготовку зразка однієї з марок вуглецевої сталі. Концентрацію розчину кислоти та пасиватора узгодити із викладачем.

Перед проведенням поляризаційних вимірювань ознайомитися з інструкцією до експлуатації потенціостата, зокрема, з розділами «Підготовка потенціостата до роботи» та «Робота з потенціостатом в режимі «Потенціал».

Провести комутацію схеми для вимірювань згідно рис.7, через 10 хвилин після занурення електродів провести вимірювання потенціалу корозії E_k металевого зразка. Провести реєстрацію поляризаційної залежності у потенціостатичних умовах, для чого дискретно з кроком 10 мВ (5 точок) зсувати потенціал в катодний (негативний) бік. При кожному сталому значенні потенціалу реєструвати відповідне значення струму і результат записати в табл.2.6, враховуючи, що катодний струм вважають негативним, а анодний – позитивним. Після відключення комірки очікувати повернення потенціала електрода до попереднього значення E_k і з тим же кроком поляризувати в анодний (позитивний) бік, записуючи значення струму. Комірку відключити, робочий електрод вийняти з корозивного розчину, промити водопровідною водою і обробити для наступного випробування згідно Додатку 2.

2.3.2. Обробка результатів

1) Побудувати поляризаційні залежності в координатах $E - j$ для кожної концентрації пасиватора.

2) Провести дотичну до кривої і визначити поляризаційний опір R_p (див. рис.3).

3) Побудувати графік залежності оборотного поляризаційного опору R_p^{-1} від концентрації пасиватора. і визначити його оптимальну концентрацію (див.рис.9).

Таблиця 2.6 – Результати поляризаційних вимірювань зразків вуглецевої сталі в розчині NaCl в присутності пасиватора

Концентрація пасиватора, г/л																				
0				0,5				1,0				2,0				5,0				
Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація		Катодна поляризація		Анодна поляризація		
$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	$E, В$	$I, А$	

2.3.3. Завдання

Дослідити вплив природи і концентрації кислоти, солей і пасиватора на швидкість корозії металів і сплавів (табл.2.7) методом поляризаційного опору

Таблиця 2.7 - Варіанти завдань

№	Матеріал	Склад розчину	Концентрація компонентів, %	Пасиватор	Концентрація пасиватора, г/л
1	Zr	HCl	15	$K_2Cr_2O_7$	10
2	Al	H_2SO_4	10	K_2CrO_4	15
3	Сталь Ст3	NaCl	20	$NaNO_2$	5
4	Mg	NaCl	10	K_2CrO_4	5
5	Al	H_2SO_4	10	NH_4NO_3	15
6	Ti	HCl	15	$KMnO_4$	15
7	Сталь Ст3	NaCl	3	K_2CrO_4	10
8	Ta	HCl	10	$K_2Cr_2O_7$	20
9	Fe	H_2SO_4	10	$K_2Cr_2O_7$	10
10	Al	NaOH	1	$KMnO_4$	15

Завдання 2.4. Дослідження впливу концентрації сульфатної кислоти на корозію вуглецевої сталі методом вимірювання поляризаційного опору прибором Р-5035

Вимірювання поляризаційного опору знайшло застосування при дослідженні корозійної поведінки металів і сплавів в різноманітних середовищах при довготермінових випробуваннях (від декількох годин до декількох років). Як приклад, на рис.10 наведено результати випробувань корозійного опору сплава алюмінію в 3%-му розчині NaCl при дослідженні способів підвищення його корозійної стійкості шляхом варіювання терміну наповнення оксидної плівки.

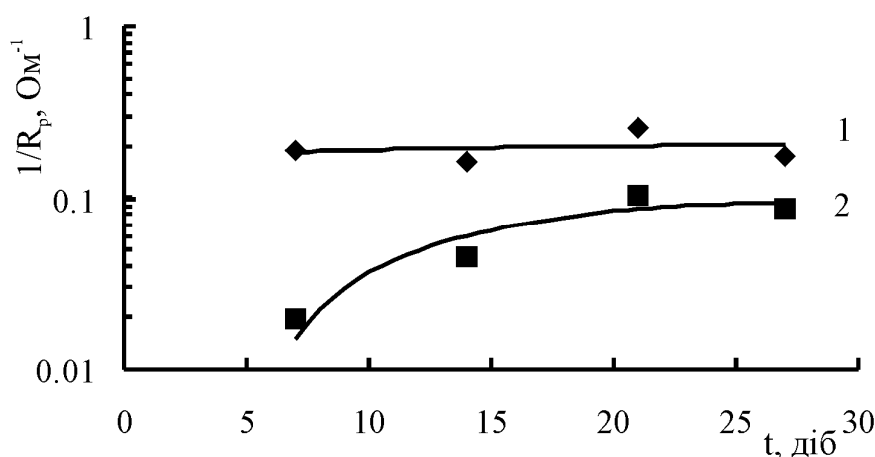


Рисунок 10 – Швидкість корозії R_p^{-1} сплава Д16 в залежності від тривалості випробувань в 3%-му розчині NaCl. Тривалість наповнення оксидної плівки, хв:
1 – 5; 2 – 15

Дослідження впливу концентрації сульфатної кислоти на швидкість корозії металу проводять двома методами: гравіметричним і шляхом вимірювання поляризаційного опору.

2.4.1. Гравіметричний метод

Підготовка і проведення випробувань

Підготувати зразки з вуглецевої сталі відповідно до Додатку 1, зважити їх, занотувати масу в табл. 2.8 і занурити в розчини кислот різної молярної концентрації по два зразки в кожний зі скляних стаканів. Зразки повинні мати отвори для завішування. Час початку і завершення випробувань загальною тривалістю 1,5-2,5 години записати до табл.2.8. Після випробувань видалити

продукти корозії з поверхні зразків і провести їх обробку згідно Додатку 2. Концентрацію кислоти відповідно до варіанту завдання узгодити з викладачем.

Обробка результатів

За втратою маси зразків розрахувати масовий (20) та струмовий (21) показники швидкості корозії. Результати занести до табл.2.8.

Таблиця 2.8 – Результати гравіметричних випробувань швидкості корозії вуглецевої сталі в розчині сульфатної кислоти

Склад розчину	Маса зразків до випробувань, г	Маса зразків після випробувань, г	Термін випробувань, год	Масовий показник швидкості корозії, г/(м ² ·год)	Струмовий показник швидкості корозії, А/м ²

2.4.2 Метод поляризаційного опору

Підготовка і проведення випробувань

Вимірювання поляризаційного опору проводять вимірювачем швидкості корозії Р-5035 у двохелектродній скляній комірці об'ємом 150-200 мл з жорстко закріпленими електродами. Електроди розміром 20x10 мм виготовлені з вуглецевої сталі. Зразки повинні мати струмопідвід, а їх неробоча поверхня (зворотна сторона і струмопідвід) повинна бути ізольована кислотостійким лаком. Перед вимірюваннями робочу поверхню зразка піддати обробці відповідно до Додатку 1. Електроди розташувати паралельно один одному, жорстко зафіксувати в кришці комірки зажимними пристроями. Відстань між електродами повинна становити 5 мм.

В комірку залити розчин сульфатної кислоти досліджуваної концентрації і провести вимірювання поляризаційного опору електродів корозиметром Р-5035 через кожні 5 хв. протягом 30-60 хвилин.

Швидкість корозії розрахувати за рівнянням:

$$k_{m,j} = \frac{K \cdot z}{R_p \cdot S}, \quad (24)$$

де K – коефіцієнт, що залежить від кінетичних параметрів процесів і способу надання швидкості корозії; z – кількість електродів у комірці; S – площа робочої поверхні електрода, см².

Якщо швидкість корозії надано в одиницях струму k_j [А/м²], то застосувати струмовий коефіцієнт K_j (табл.2.9), в масових одиницях – k_m [г/(м²·год)] – масовий K_m , в лінійних k_h [мм/год] – лінійний K_h . Для заліза в розчинах кислот знайдено коефіцієнти: $K_j=2\cdot 10^{-2}$; $K_m=2,1\cdot 10^2$; $K_h=2,3\cdot 10^2$.

Для вуглецевої сталі такі коефіцієнти необхідно розраховувати за результатами гравіметричних випробувань (табл.2.8). На підставі вимірювань поляризаційного опору в тих самих розчинах кислот, визначити сталий коефіцієнт K , необхідний для подальших розрахунків показників швидкості корозії за методом поляризаційного опору. Результати досліджень занести до табл. 2.10.

Таблиця 2.9 – Значення сталих K_j для різних металів і температур випробувань

Метал	Температура, К		
	288	293	298
Fe	$223\cdot 10^{-2}$	$2,27\cdot 10^{-2}$	$2,30\cdot 10^{-2}$
Zn	$1,45\cdot 10^{-2}$	$1,48\cdot 10^{-2}$	$1,50\cdot 10^{-2}$
Al	$1,57\cdot 10^{-2}$	$1,60\cdot 10^{-2}$	$1,64\cdot 10^{-2}$

Обробка результатів

На підставі даних табл. 2.10 побудувати залежності швидкості корозії від часу експозиції $R_p=f(t)$ (див. рис.10) та концентрації кислоти $R_p=f(c)$.

Таблиця 2.10 – Результати корозійних випробувань, одержані методом вимірювання поляризаційного опору

Склад розчину	Коефіцієнт $K_{m,j,h}$	Показники швидкості корозії	Час від початку вимірювань, хв													
			5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60		
		R_p , Ом k_m , г/(м ² ·год) k_j , А/м ² k_h , мм/рік														

2.4.3. Обговорення результатів. Висновки

Результати корозійних випробувань, одержані двома методами (див. табл.2.8 і 2.10) співставити між собою, знайти переваги та недоліки методів. Зформулювати висновок щодо характеру змінення швидкості корозії сталі.

2.4.4. Завдання

Дослідити вплив природи і концентрації кислоти, солей і інгібітора на швидкість корозії металів і сплавів (табл.2.11) методами поляризаційного опору і гравіметрії. Для варіантів завдань, що передбачають застосування інгібіторів корозії, розрахуйте масовий, струмовий та глибинний показники швидкості корозії, а також коефіцієнт гальмування γ і ступінь захисту Z (20), (21).

Таблиця 2.11 - Варіанти завдань

Варіант	Матеріал	Склад розчину	Концентрація компонентів	Інгібітор	Концентрація інгібітора, г/л
1	Сталь Ст3	HCl	3 моль/л	Уротропін	0,5-4
2	Al	H ₂ SO ₄	5; 10; 20 %	-	-
3	Сталь Ст3	NaCl	0,5; 5; 10; 20 %	-	-
4	Fe	HCl H ₂ SO ₄	1 моль/л 1 моль/л	Тіокарбамід	1
5	Al	NaCl	0,5; 5; 10; 20,0 %	-	-
6	Fe	H ₂ SO ₄	5; 10; 20 %	-	-
7	Сталь Ст3	HCl H ₂ SO ₄	0,5 моль/л 1 моль/л	Уротропін	1
8	Al	Na ₂ CO ₃	0,5; 1; 1,5; 2 моль/л	-	-
9	Fe	H ₂ SO ₄	20 %	Тіокарбамід	0,5-4
10	Сталь Ст3	HCl	0,1; 0,5; 1; 3 моль/л	Уротропін	1

3. Завдання для самостійної та практичної роботи

3.1. Питання для самоконтролю

1. На яких теоретичних засадах базується вимірювання швидкості корозії за поляризаційним опором?
2. Які електрохімічні закономірності покладено в основу вимірювання швидкості корозії за поляризаційним опором?

3. Поясніть сенс назви метода вимірювання швидкості корозії: «Метод поляризаційного опору».
4. За яким механізмом повинні перебігати корозійні процеси при застосуванні датчика поляризаційного опору?
5. Які існують обмеження щодо складу корозивних середовищ при застосуванні метода поляризаційного опору?
6. Які існують обмеження щодо характеру корозійного руйнування поверхні металу при застосуванні метода поляризаційного опору?
7. В чому полягає сенс класифікації корозійних процесів на такі, що перебігають з «катодним» або «анодним контролем»? Яку кількісну характеристику ви для цього використали?
8. В чому полягає фізичний сенс константи B у рівнянні Штерна – Гірі?
9. В яких межах можуть змінюватися значення сталої B у рівнянні Штерна – Гірі? Що вони відбивають?
10. Які існують методи визначення поляризаційного опору, в чому полягає їх відміна, а також переваги і недоліки?
11. Які вимоги висуваються до електрохімічної комірки при її застосуванні для вимірювань швидкості корозії методом поляризаційного опору?
12. В чому полягає відміна вимірювачів швидкості корозії методом поляризаційного опору, що працюють за двох- та трьохелектродними схемами?
13. В чому полягає відміна у застосуванні термінів «окисник» і «деполяризатор»?
14. Які головні відміни притаманні корозійним процесам згідно теоріям «локальних елементів» і «компромісного потенціалу»?
15. Обґрунтуйте можливість застосування вимірювачів швидкості корозії, що ґрунтуються на визначенні поляризаційного опору, для розв'язання завдань корозійного моніторингу.
16. Наведіть приклади промислових підприємств, безаварійне функціонування обладнання яких щодо корозійного пошкодження доцільно контролювати за допомогою вимірювачів, що працюють за методом поляризаційного опору.

3.2. Завдання

Розрахуйте струмовий і глибинний показники швидкості корозії металу, наведеного для вашого варіанта (табл.3.1).

Таблиця 3.1 – Умови експеримента

Варіант	Електрод	Площа електрода, см ²	Поляризаційний опір, Ом	Сталі Тафеля	
				b_c , мВ	b_a , мВ
1	Al	1	$12,3 \cdot 10^3$	156,2	158,1
2	Co	0,5	$1,6 \cdot 10^3$	188,3	119,9
3	Fe	2	15,0	30,1	95,3
4	Zn	1,3	263,2	92,2	71,5
5	Pb	1,8	500,0	85,5	80,5
6	Al	1	$5,9 \cdot 10^3$	197,5	74,5
7	Fe	5,0	3,2	55,2	105,1
8	Zn	1,5	$7,1 \cdot 10^3$	75,5	95,5
9	Co	0,5	$0,4 \cdot 10^3$	174,2	159,7
10	Ni	2,5	$4,8 \cdot 10^3$	82,3	92,4
11	Fe	7,2	3,3	65,5	85,1
12	Al	1	$10,0 \cdot 10^3$	53,2	75,6
13	Mg	3,6	28,4	105,3	55,2
14	Al	1	$47,9 \cdot 10^3$	230,9	53,0
15	Fe	3,5	2,8	55,2	110,4
16	Zn	2	$2,1 \cdot 10^3$	83,5	64,5
17	Co	0,5	$2,0 \cdot 10^3$	205,1	205,5
18	Pb	2,6	38,2	100,2	76,3
19	Al	1	$12,3 \cdot 10^3$	156,2	99,7
20	Fe	5,2	7,4	40,1	100,2

3.3. Завдання

Корозійну поведінку неполірованих зразків магнітного сплаву Nd-Fe-B у вихідному стані та після плазмової обробки наведено на рис.11. Сплав не має високої корозійної стійкості, тому випробування проведено в розчинах малоагресивних середовищ, які не сприяють утворенню та розвитку специфічних корозійних уражень (міжкристалітна, пітингова та щілинна корозія, водневе окрихчення і т.і.).

На підставі експериментальних даних (див. рис.11) визначити поляризаційний опір катодної і анодної реакцій. Зробити висновок щодо впливу плазмової обробки на поляризаційний опір та потенціал корозії.

3.4. Завдання

Корозійну поведінку полірованих зразків магнітного сплава Nd-Fe-B у вихідному стані та після плазмової обробки показано на рис.12. Сплав не має високої корозійної стійкості, тому випробування проведено в розчинах малоагресивних середовищ, які не сприяють утворенню та розвитку специфічних корозійних уражень (міжкристалітна, пітингова та щілинна корозія, водневе окрихчення і т.і.).

На підставі експериментальних даних (див. рис.12) визначити поляризаційний опір катодної і анодної реакцій. Зробити висновок щодо впливу плазмової обробки на поляризаційний опір та потенціал корозії.

На підставі результатів розрахунків і даних завдання 3.3 сформулювати висновок щодо впливу попередньої механічної обробки зразків магнітного сплава на їх корозійні характеристики

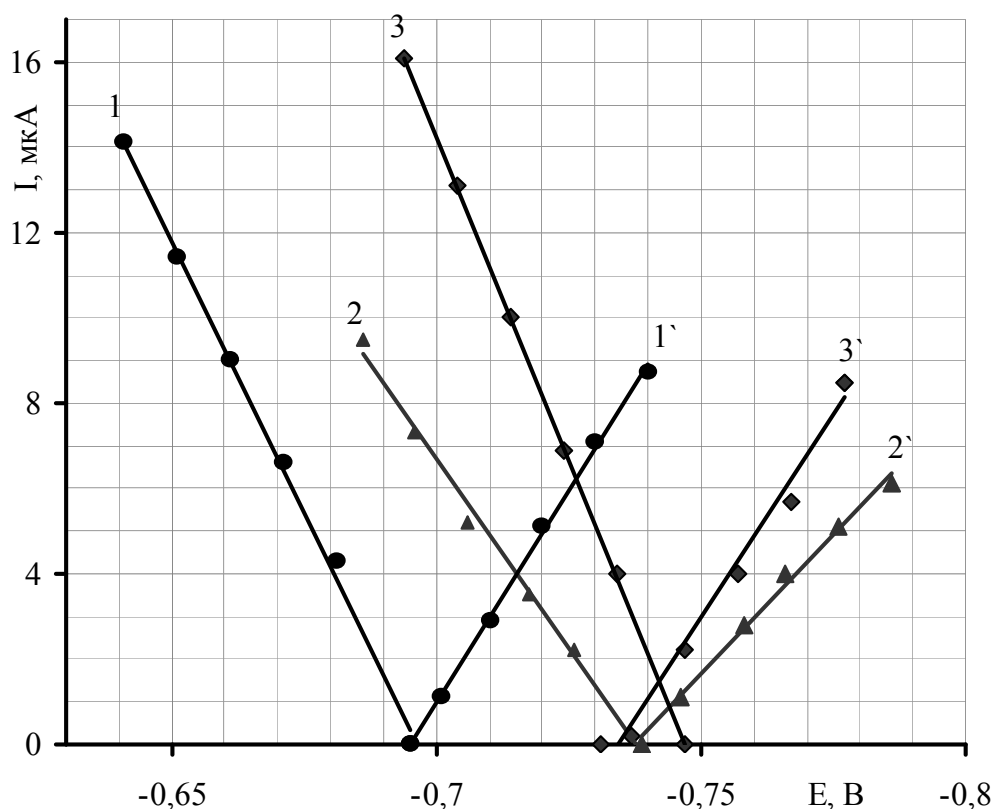


Рисунок 11 – Катодні (1-3) і анодні (1'-3') вольтамперограми сплава Nd-Fe-B, одержані в 1 %-му водному розчині Na_2SO_4 при температурі 40°C , площа зразків $0,5\text{ см}^2$. Параметри плазмової обробки: 1 – без обробки; 2 – 20 Дж/см^2 , 5 імпульсів; 3 – 25 Дж/см^2 , 15 імпульсів

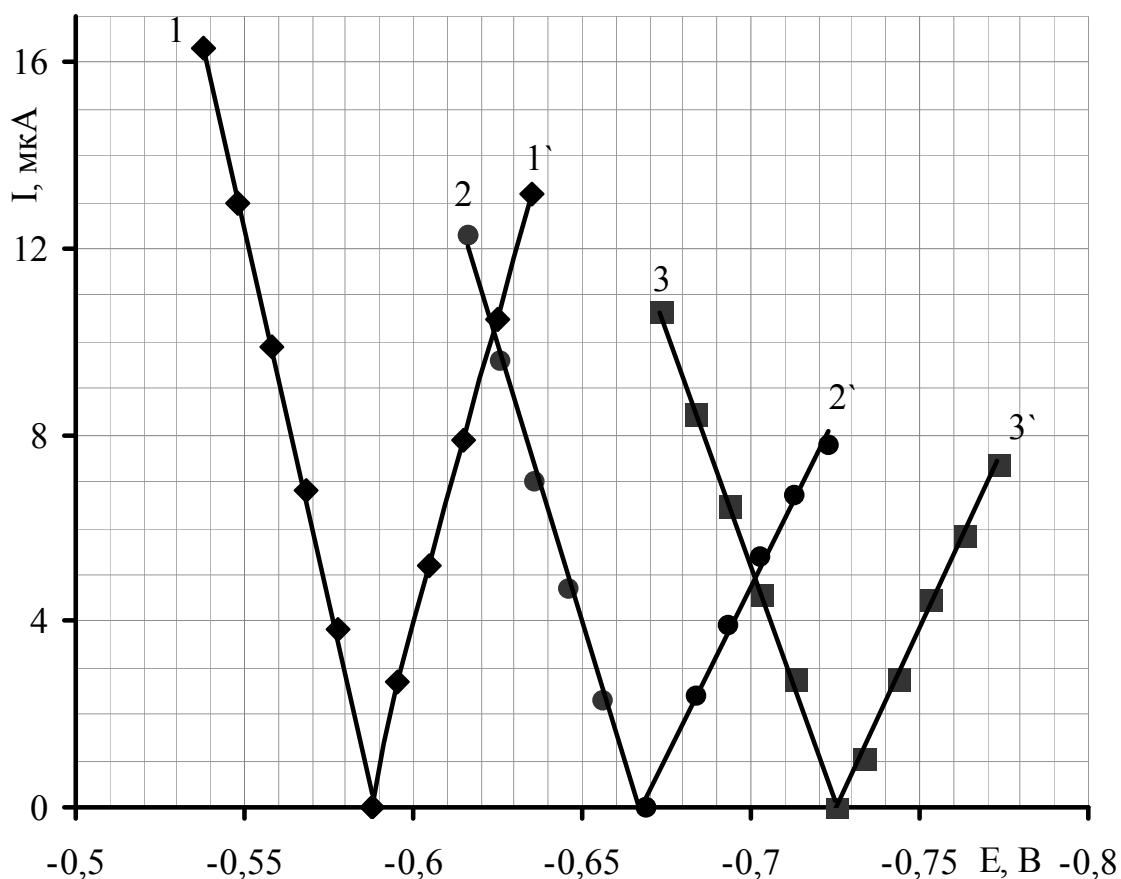


Рисунок 12 – Катодні (1-3) і анодні (1'-3') вольтамперограми сплава Nd-Fe-B, одержані в 1 %- му водному розчині Na_2SO_4 при температурі 40°C , площа зразків $0,5 \text{ cm}^2$. Параметри плазмової обробки: 1 – без обробки; 2 – 25 Дж/см^2 , 5 імпульсів; 3 – 30 Дж/см^2 , 15 імпульсів

3.5. Завдання

У табл. 3.2 наведено варіанти умов експериментів яких визначення швидкості корозії проведено методом поляризаційного опору. До переліку даних, що характеризують умови експерименту, включено: склад агресивного середовища, матеріал електрода, склад захисного покриття і площу робочого електрода, електрод порівняння, час випробувань. Безпосередньо результати потенціостатичних вимірювань надані в таблиці 3.3.

Із застосуванням експериментальних даних відповідно до варіанта завдання визначити:

- 1) поляризаційний опір із залежності $E - j$;
- 2) константи Тафеля (b_c , b_a) із залежності $E - \lg j$;
- 3) константу B за рівнянням (10);

4) швидкість корозії за рівнянням (11).

Таблиця 3.2 – Умови експерименту

Варіант	Склад середовища	Матеріал	Покриття	Площа електрода, см ²	Електрод порівняння	Час випробувань
1	3% NaCl	Сплав Д16	Анодно-оксидне покриття, оброблене в розчині $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 0,15 моль/л з рН=3,5	1	XCE	28 діб
2	2 моль/л H_2SO_4 , 1 г/л уротропіна	Вуглецева сталь	-	10	PtC	0,5 год
3	0,1 моль/л H_2SO_4 (деаерація)	Сталь X13N17M 2T	Кобальт	0,5	XCE	0,5 год
4	0,1 моль/л H_2SO_4 (деаерація)	Сталь X13N17M 2T	Сплав Co-W(10)	0,5	XCE	0,5 год
5	3% NaCl	Вуглецева сталь	-	70	XCE	0,5 год
6	3% NaCl	Сплав Д16	Анодно-оксидне покриття, оброблене в розчині $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 0,15 моль/л з рН=6,5	1	XCE	28 суток
8	2 моль/л H_2SO_4	Вуглецева сталь	-	10	PtC	0,5 год
9	1 моль/л H_2SO_4	Вуглецева сталь	Сплав Ni-W(29)	1,8	XCE	0,5 год
10	1 моль/л H_2SO_4	Вуглецева сталь	-	70	PtC	0,5 год
11	3% NaCl	Сплав Д16	Анодно-оксидне покриття, оброблене в розчині $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 0,15 моль/л з рН=8,0	1	XCE	28 діб
12	2 моль/л H_2SO_4 , 2 г/л катапіна	Вуглецева сталь	-	10	PtC	0,5 год
13	0,1 моль/л H_2SO_4 (деаерація)	Сталь X13N17M 2T	Сплав Co-W(21)	0,5	XCE	0,5 год
14	3% NaCl	Сплав Д16	Анодно-оксидне покриття, оброблене в розчині KMnO_4 , 0,05 моль/л з рН=6,4	1	XCE	12 діб

Продовження табл.3.2

Варіант	Склад середовища	Матеріал	Покриття	Площа електрода, см ²	Електрод порівняння	Час випробувань
15	10 % H ₂ SO ₄	Вуглецева сталь	-	13,7	PtC	0,5 год
16	3% NaCl	Сплав Д16	Анодно-оксидне покриття, оброблене в розчині Na ₂ WO ₄ , 0,01 моль/л з рН=10,8	1	XCE	35 діб
17	0,5 моль/л H ₂ SO ₄ , (деаерація)	Сталь 20	-	0,76	XCE	0,5 год
18	2 моль/л H ₂ SO ₄ , 0,5 г/л KI-1	Вуглецева сталь	-	10	PtC	0,5 год
19	0,1 моль/л H ₂ SO ₄ (деаерація)	Сталь Х13Н17М 2Г	Сплав Co-W(26)	0,5	XCE	0,5 год
20	3% NaCl	Сплав Д16	Анодно-оксидне покриття, оброблене в розчині Na ₂ WO ₄ , 0,01 моль/л з рН=9,0	1	XCE	35 діб

Таблиця 3.3 - Результати потенціостатичних вимірювань

№	Полярність запису	Вольтамперні характеристики																					
		<i>E</i> , В	-0,686	-0,694	-0,704	-0,714	-0,724	-0,714	-0,734	-0,743	-0,753	-0,763	<i>I</i> , мкА	0	-0,26	-4,8	-7,18	-9,31	-11,5	-13,5	-16,05	-18,8	-20,08
1	Катодна	<i>E</i> , В	-0,686	-0,694	-0,704	-0,714	-0,724	-0,714	-0,734	-0,743	-0,753	-0,763	<i>I</i> , мкА	0	-0,26	-4,8	-7,18	-9,31	-11,5	-13,5	-16,05	-18,8	-20,08
	Анодна	<i>E</i> , В	-0,694	-0,682	-0,672	-0,662	-0,652	-0,642	-0,632	-0,622	-0,612	-0,602	<i>I</i> , мкА	0	1,52	4,32	6,87	8,81	10,70	12,80	13,60	14,28	15,90
2	Катодна	<i>E</i> , В	-0,915	-0,925	-0,935	-0,937	-0,941	-0,951	-0,961	-0,971	-0,981	<i>I</i> , мА	0	-0,08	-0,18	-0,22	-0,3	-0,31	-0,31	-0,44	0,45	-0,62	
	Анодна	<i>E</i> , В	-0,901	-0,891	-0,881	0,871	-0,861	-0,851	-0,841	-0,831	-0,821	<i>I</i> , мА	0	0,24	0,27	0,76	1,42	2,75	6,41	9,95	13,54		
3	Катодна	<i>E</i> , В	-0,397	-0,407	-0,417	-0,427	-0,435	-0,445	-0,465	-0,476	-0,476	-0,485	<i>I</i> , мкА	0	-25,2	-45,1	-67,3	-85,1	-118,4	-148,2	-178,1	-208,3	-238,1
	Анодна	<i>E</i> , В	-0,379	-0,369	-0,359	-0,349	-0,338	-0,329	-0,318	-0,308	-0,298	-0,288	<i>I</i> , мкА	0	19,5	37,9	61,8	99,1	144,5	192,3	231,6	294,2	347,8
4	Катодна	<i>E</i> , В	-0,403	-0,412	-0,422	-0,432	-0,442	-0,452	-0,462	-0,472	-0,482	-0,492	<i>I</i> , мкА	0	-4,8	-11,3	-17,0	-22,8	-29,2	-34,9	-40,5	-45,7	-51,1
	Анодна	<i>E</i> , В	-0,409	-0,399	-0,389	-0,377	-0,369	-0,358	-0,348	-0,337	-0,327	-0,317	<i>I</i> , мкА	0	3,1	8,6	15,5	20,9	26,1	31,6	38,1	43,7	49,6

Продовження табл. 3.3

№	Полярність	Вольтамперні характеристики												
		$E, В$	$-0,560$	$-0,580$	$-0,600$	$-0,620$	$-0,640$	$-0,660$						
5	Катодна	$I, мА$	0	-0,01	-0,012	-0,016	-0,02	-0,025						
	Анодна	$E, В$	-0,520	-0,500	-0,480	-0,460	-0,440	-0,420						
6	Катодна	$I, мА$	0	0,01	0,02	0,05	0,09	0,13						
	Анодна	$E, В$	-0,650	-0,659	-0,669	-0,679	-0,689	-0,699	-0,709	-0,715	-0,729	-0,739		
7	Катодна	$I, мкА$	0	-0,50	-1,10	-1,92	-2,32	-2,73	-3,16	-3,56	-3,95	-4,45		
	Анодна	$E, В$	-0,641	-0,629	-0,619	-0,609	-0,599	-0,589	-0,579	-0,569	-0,559	-0,549		
8	Катодна	$I, мкА$	0	0,35	0,77	1,43	2,40	2,58	3,27	4,46	6,78	11,25		
	Анодна	$E, В$	-0,894	-0,904	-0,914	-0,924	-0,934	-0,944	-0,954	-0,964	-0,974			
9	Катодна	$I, мА$	0	-0,11	-0,21	-0,26	0,34	-0,39	-0,47	-0,54	-0,64			
	Анодна	$E, В$	-0,894	-0,884	-0,874	-0,864	-0,854	-0,844	-0,834	-0,824	-0,814			
10	Катодна	$I, мА$	0	0,25	0,51	1,22	2,14	5,42	10,15	18,25	25,67			
	Анодна	$E, В$	-0,952	-0,960	-0,980	-0,990	-1,000	-1,010	-1,020	-1,030	-1,040			
11	Катодна	$I, мА$	0	-0,91	-1,34	-1,52	-2,78	-4,25	-5,11	-7,96	-8,46			
	Анодна	$E, В$	-0,917	-0,907	-0,897	-0,887	-0,877	-0,867	-0,857	-0,847	-0,832			
12	Катодна	$I, мА$	0	0,32	0,541	0,912	1,43	1,52	2,86	3,74	6,75			
	Анодна	$E, В$	-0,917	-0,907	-0,897	-0,887	-0,877	-0,867	-0,857	-0,847	-0,832			

Продовження табл. 3.3

№	Поля- ризація	Вольтамперні характеристики																
		$\Delta E, \text{мВ}$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90						
9	Катодна	$I, \text{мкА}$	0	-5,1	-9,3	-15,4	-25,2	-34,8	-47,5	-60,0	-75,2	-92,5						
		$\Delta E, \text{мВ}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90						
	Анодна	$I, \text{мкА}$	0	30,3	60,1	82,5	115,3	134,9	162,3	193,4	210,5	230,1						
		$E, \text{В}$	-0,870	-0,890	-0,910	-0,930	-0,950	-0,970										
10	Катодна	$I, \text{мА}$	0	-0,3	-0,5	-0,7	-0,8	-1,0										
		$E, \text{В}$	-0,877	-0,857	-0,837	-0,817	-0,797	-0,777										
	Анодна	$I, \text{мА}$	0	0,9	3,6	9,7	19,2	32,3										
		$E, \text{В}$	-0,615	-0,623	-0,633	-0,643	-0,653	-0,663	-0,673	-0,683	-0,693	-0,703						
11	Катодна	$I, \text{мкА}$	0	-0,46	-0,87	-1,09	-1,41	-1,79	-2,05	-2,32	-2,53	-2,65						
		$E, \text{В}$	-0,616	-0,603	-0,593	-0,583	-0,573	-0,563	-0,553	-0,543	-0,533	-0,523						
	Анодна	$I, \text{мкА}$	0	0,11	0,21	0,87	1,21	1,64	2,13	3,19	4,14	4,62						
		$E, \text{В}$	-0,883	-0,903	-0,913	-0,923	-0,933	-0,944	-0,953	-0,953	-0,973							
12	Катодна	$I, \text{мА}$	0	-0,09	-0,25	-0,29	-0,43	-0,46	-0,57	-0,64	-0,78							
		$E, \text{В}$	-0,886	-0,876	-0,866	-0,856	-0,846	-0,836	-0,826	-0,816	-0,806							
	Анодна	$I, \text{мА}$	0	0,22	0,57	1,60	2,82	8,61	11,55	21,64	54,42							
		$E, \text{В}$																

Продовження табл. 3.3

№	Поля-ризація	Вольтамперні характеристики												
		$E, В$	$-0,470$	$-0,481$	$-0,490$	$-0,500$	$-0,510$	$-0,520$	$0,5301$	$-0,540$	$-0,550$	$-0,560$		
13	Катодна	$I, мкА$	0	-3,4	-6,1	-8,3	-10,1	-12,4	-14,2	-16,1	-18,2	-19,7		
	Анодна	$E, В$	$-0,468$	$-0,459$	$-0,449$	$-0,439$	$-0,428$	$-0,418$	$-0,407$	$-0,398$	$-0,388$	$-0,377$		
14	Катодна	$I, мкА$	0	0,7	4,1	6,6	9,7	12,2	14,9	16,9	19,7	22,2		
		$E, В$	$-0,562$	$-0,572$	$-0,581$	$-0,591$	$-0,601$	$-0,612$	$-0,622$	$-0,632$	$-0,642$	$-0,652$		
15	Катодна	$I, мкА$	0	-1,3	-3,0	-4,6	-6,2	-7,5	-9,1	-10,3	-11,6	-12,9		
		$E, В$	$-0,572$	$-0,563$	$-0,553$	$-0,543$	$-0,533$	$-0,523$	$-0,513$	$-0,503$	$-0,492$	$-0,483$		
16	Катодна	$I, мкА$	0	2,14	3,7	5,4	7,1	8,5	10,6	12,8	19,3	26,2		
		$E, В$	$-0,932$	$-0,942$	$-0,952$	$-0,964$	$-0,972$	$-0,988$	$-0,992$	$-1,016$	$-1,026$	$-1,036$		
17	Катодна	$I, мА$	0	-1,5	3,2	-5,2	-6,7	-10,2	-13,4	-16,5	-18,6	20,9		
		$E, В$	$-0,932$	$-0,922$	$-0,912$	$-0,908$	$-0,902$	$-0,896$	$-0,892$	$-0,888$	$-0,880$	$-0,876$		
18	Катодна	$I, мА$	0	3,3	5,2	8,5	10,3	15,6	20,4	25,7	30,5	50,2		
		$E, В$	$-0,701$	$-0,709$	$-0,719$	$-0,729$	$-0,739$	$-0,749$	$-0,759$	$-0,769$	$-0,779$	$-0,789$		
19	Катодна	$I, мкА$	0	-0,6	-1,2	-1,7	-2,2	-2,8	-3,5	-4,1	-4,8	-5,5		
		$E, В$	$-0,709$	$-0,698$	$-0,688$	$-0,678$	$-0,668$	$-0,658$	$-0,648$	$-0,638$	$-0,628$	$-0,618$		
20	Катодна	$I, мкА$	0	0,6	1,2	1,7	2,2	2,7	3,3	3,6	4,1	4,4		
		$E, В$	$-0,709$	$-0,698$	$-0,688$	$-0,678$	$-0,668$	$-0,658$	$-0,648$	$-0,638$	$-0,628$	$-0,618$		

Продовження табл. 3.3

№	Поля-ризація	Вольтамперні характеристики													
		$\Delta E, В$	0	-2	-6	-13	-23	-33	-43	-53	-63	-73			
17	Катодна	$I, мА$	0	-0,01	-0,03	-0,07	-0,13	-0,20	-0,27	-0,36	-0,46	-0,59			
		$\Delta E, В$	0	5	9	13	23	33	43	53	63	73			
18	Анодна	$I, мА$	0	0,3	0,06	0,85	0,14	0,28	0,68	1,22	2,20	3,00			
		$E, В$	-0,900	-0,910	-0,920	-0,930	-0,940	-0,950	-0,960	-0,970	-0,980				
	Катодна	$I, мА$	0	-0,06	-0,12	-0,15	-0,19	-0,21	-0,25	-0,28	-0,34				
		$E, В$	-0,884	-0,874	-0,864	-0,854	-0,844	-0,834	-0,824	-0,814	-0,804				
19	Анодна	$I, мА$	0	0,22	0,42	1,52	2,41	7,45	9,15	13,50	21,62				
		$E, В$	-0,360	-0,370	-0,380	-0,390	-0,400	-0,409	-0,419	-0,430	-0,440	-0,449			
	Катодна	$I, мкА$	0	2,3	5,0	7,6	10,1	12,8	15,6	18,9	21,8	24,9			
		$E, В$	-0,390	-0,380	-0,370	-0,360	-0,350	-0,339	-0,330	-0,320	-0,311	-0,300			
20	Анодна	$I, мкА$	0	0,7	2,7	5,0	7,1	9,7	12,1	14,6	17,1	19,9			
		$E, В$	-0,779	-0,787	-0,797	-0,807	-0,817	-0,827	-0,837	-0,847	-0,857	-0,867			
	Катодна	$I, мкА$	0	-0,8	-1,9	-2,9	-3,9	-4,9	-6,0	-7,1	-8,1	-9,2			
		$E, В$	-0,785	-0,773	-0,763	-0,753	-0,743	-0,733	-0,723	-0,713	-0,703	-0,693			
Анодна	$I, мкА$	0	1,2	2,2	3,2	4,1	4,8	5,6	6,3	7,0	7,7				
	$E, В$														

Список літератури.

1. *Антропов Л.І.* Теоретична електрохімія: Підручник. – Київ: Либідь, 1993. – 544 с.
2. *Акользин А.П., Жуков А.П.* Кислородная коррозия оборудования химических производств.– М.: Химия, 1985. – 240 с.
3. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 592 с.
4. *Воробьева Г.Я.* Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1975.– 816 с.
5. *Мелехов Р.К., Похмурський В.І.* Конструкційні матеріали енергетичного обладнання. Властивості, деградація. – К.: Наук. думка, 2003. – 384
6. *Новицкий В.С., Писчик Л.М.* Коррозионный контроль технологического оборудования. – К.: Наукова думка, 2001. – 172 с.
7. *Рачев Х., Стефанова С.* Справочник по коррозии: Пер. с болг. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
8. *Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П.* Основы теорії корозії та захисту металів: Навчальний посібник.- Харків: НТУ “ХП” , 2005. – 240 с.
9. *Туфанов Д.Г.* Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

Додаток 1

Підготовка зразків перед корозійними випробуваннями

1. Зачистити поверхню зразків шліфувальним папером 00 або 000.
2. Знежирити зразки суспензією кальцинованої соди.
3. Ретельно промити зразки проточною водопровідною, а потім дистильованою водою.
4. Просушити зразки фільтрувальним папером.
5. За необхідності зважити зразки.

Додаток 2

Обробка зразків після корозійних випробувань

1. Після випробувань зразки ретельно промити водою.
2. Видалити продукти корозії з поверхні досліджуваних зразків шляхом механічної обробки або канцелярською гумкою. Механічну обробку можна замінити на травлення в розчині складу, %:
сульфатна кислота – 10,
тіокарбамід - 0,5.
3. Промити проточною водопровідною, потім дистильованою водою.
4. Просушити зразки фільтрувальним папером
5. За необхідності зважити зразки.

Додаток 3

Інструкція до приладу Р-5035

3.1. Підготовка до роботи

3.1.1. Перед початком роботи з приладом ретельно і уважно ознайомтесь з описом, схемами і конструкцією вимірювача.

3.1.2. Відкрутіть гвинти на задній стінці. Вийміть кабель, призначений для підключення корозійного датчика. Підключіть корозійний датчик за допомогою кабеля. З'єднайте провід кабеля, позначений \perp , з загальним заземленням робочого місця.

3.1.3. Установіть ручки потенціометра “КОМПЕНСАЦІЯ E_H ”, “ТРУБО”, “ТОЧНО” в середнє положення. Кнопка E_H повинна знаходитися в верхньому положенні.

3.2. Порядок роботи

3.2.1. Включіть вимірювач натисканням кнопки ВКЛ.

3.2.2. Включіть перший піддіапазон вимірювання натисканням кнопки 0,1.

3.2.3. Проведіть компенсацію опору розчину R_p , для чого:

- а) натисніть кнопку ∞ ;
- б) шляхом обертання ручки R_p , досягніть нульових показань нуль-індикатора;
- в) відхилення стрілки нуль-індикатора співпадає з напрямком ручки R_p .

3.2.4. Проведіть компенсацію початкового значення ЕРС корозійного датчика, для чого:

- а) натисніть кнопки “+” або “-” (поляризація об’єкта позитивною або негативною напругою постійного струму);
- б) натисніть кнопку “КОМПЕНСАЦІЯ E_H ”. За допомогою ручок “ГРУБО” та „ТОЧНО” досягніть нульових показань нуль-індикатора.

3.2.5. Виконайте вимірювання опору поляризації R_{II} , для чого:

- а) поверніть кнопку “КОМПЕНСАЦІЯ E_H ” у вихідний стан повторним натисканням;
- б) шляхом обертання ручки R_{II} добийтесь нульового показання нуль-індикатора;
- в) проведіть відлік вимірюного опору поляризації за відліковим пристроєм $R_{II} \Omega$ з урахуванням множників піддіапазонів 0,1; 1; 10.

Оцифровані поділки від 1 до 5 на малому лімбі відлікового пристрою $R_{II} \Omega$ відповідають сотням одиниць вимірюної величини, а оцифровані поділки від 0 до 9 на великому лімбі і поділки між ними відповідають десяткам та одиницям вимірюної величини.

Примітка. Операції пп. 3.2.4. і 3.2.5. необхідно провести (поперемінно) декілька разів, доки показання нуль-індикатора не будуть дорівнювати нулю, як при натиснутій, так і відпущеній кнопці “КОМПЕНСАЦІЯ E_H ”.

3.2.6. Якщо не вдається досягти нульових показань нуль-індикатора обертанням ручок R_p і R_{II} , перейдіть на наступні піддіапазони натисканням конпок 1 або 10 і знову виконайте операції, наведені в пп. 3.2.3-3.2.5.

3.2.7. Після завершення роботи з вимірювачем необхідно:

- а) відключити вимірювач повторним натисканням кнопки ВКЛ;
- б) повернути кабель, призначений для підключення корозійного датчика, і завернути гвинти на задній стінці вимірювача.

Навчальне видання

Методичні вказівки до організації лабораторних, практичних занять та самостійної роботи за темою „ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ” для студентів спеціальностей „Технічна електрохімія” і „Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” та „Прикладне матеріалознавство” денної і заочної форм навчання

Укладачі

САХНЕНКО Микола Дмитрович
ШТЕФАН Вікторія Володимирівна
ВЕДЬ Марина Віталіївна

Відповідальний за випуск
Роботу до видання рекомендував

Б.І. Байрачний
Я.М. Пітак

В авторській редакції

План 2007 р., ____ п.

Підписано до друку Формат 60 x 84 1/16. Папір друк. №2.

Друк – ризографія. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 1,5. Обл.-вид. арк. 1,7.

Наклад 100 прим. Зам.№

Ціна договірна

Видавничий центр НТУ "ХП", 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.

Друкарня НТУ "ХП", 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21