

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання практичних і лабораторних занять
з дисципліни

"ЕЛЕКТРОХІМІЯ І ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ"

*(для студентів 4 курсу денної і заочної форм навчання
та слухачів другої вищої освіти за напрямом підготовки
0926 "Водні ресурси", 6.060103 "Гідротехніка (водні ресурси)"
спеціальності 7.092601, 7.06010108 "Водопостачання та водовідведення")*

ХАРКІВ – ХНАМГ – 2012

Методичні вказівки до виконання практичних і лабораторних занять з дисципліни "Електрохімія і захист від корозії" (для студентів 4 курсу денної і заочної форм навчання та слухачів другої вищої освіти за напрямом підготовки 0926 "Водні ресурси", 6.060103 "Гідротехніка (водні ресурси)" спеціальності 7.092601, 7.06010108 "Водопостачання та водовідведення") / Харк. нац. акад. міськ. госп-ва; уклад.: С. В. Нестеренко, Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева. – Х.: ХНАМГ, 2012. – 104 с.

Укладачі: С. В. Нестеренко, к. т. н., доц. – лаб. роб. 4 – 13, додаток;
Т. Д. Панайотова, к. х. н., доц. – лаб. роб. 1, 2;
І. С. Зайцева, к. х. н., доц. – лаб. роб. 3, 4;

Рецензент: проф. С. С. Душкін

Затверджено на засіданні кафедри хімії, протокол № 3 від 29.10.2010р.

ВСТУП

Дані методичні вказівки призначені для студентів, які навчаються за напрямом 0926 “Водні ресурси”, 6.060103 "Гідротехніка (водні ресурси)".

Для глибокого оволодіння дисципліною "Електрохімія і захист від корозії" недостатньо тільки теоретичної підготовки. Необхідною умовою засвоєння матеріалу є набуття студентами навичок експериментального дослідження, вміння обробляти результати експерименту і робити відповідні висновки. Наведений матеріал повинен бути базою для вивчення основних спецдисциплін відповідно до програми навчання студентів.

Методичні вказівки включають 13 лабораторних робіт. Кожній роботі передують скорочений теоретичний матеріал за темою роботи. Матеріал охоплює всі теми передбачені в курсі "Електрохімія і захист від корозії".

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1
ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ТА КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ
СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ ЗА
ЕЛЕКТРИЧНОЮ ПРОВІДНІСТЮ РОЗЧИНУ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: кондуктометричний метод аналізу; питома й молярна електропровідність; стала кондуктометричної комірки; вплив концентрації електролітів і температури на електропровідність розчинів; зв'язок між ступенем дисоціації та молярною електропровідністю.

II. Виконати вправи

1. Опір 0,1 н. розчину хлориду натрію в комірці з електродами площею $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ і відстанню між ними 0,0075 м дорівнює 46,8 Ом. Визначте питому й молярну електропровідність розчину хлориду натрію.

2. Молярна електропровідність $1,03 \cdot 10^{-3}$ н. розчину оцтової кислоти при 25°C дорівнює $48,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Визначте ступінь і константу дисоціації оцтової кислоти, якщо гранична молярна електропровідність оцтової кислоти при нескінченному розведенні дорівнює $390,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

3. Залежність питомої електропровідності водних розчинів фторидної кислоти від концентрації наведена в табл. 1.1:

Таблиця 1.1.

Концентрація HF, моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\kappa \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21	36

Побудуйте графік залежності питомої електропровідності від концентрації. Визначте за графіком молярну концентрацію HF в розчині, питома електропровідність якого дорівнює $11 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Скільки грамів HF міститься в 1 м³ стічної води?

Загальні положення

Розрізняють дві основні групи провідників електричного струму: **провідники першого роду**, електрична провідність яких обумовлена електронами, і **провідники другого роду**, які мають іонну провідність. Головну роль в електрохімії відіграють провідники другого роду – розчини і розплави електролітів.

У розчині електроліту сольватовані іони знаходяться в хаотичному тепловому русі. При накладанні електричного поля виникає дещо упорядкований рух іонів до протилежно заряджених електродів. Іони рухаються під дією сили, що надає їм прискорення, проте одночасно зі зростанням швидкості їх рух уповільнюється опором середовища. А тому через невеликий проміжок часу швидкість руху іонів стає постійною.

Мірою здатності електроліту проводити електричний струм є електрична провідність (W) – величина, що є зворотною електричному опору (R).

Відомо, що

$$R = \rho \frac{l}{S}, \text{ тоді } W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}.$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \text{ тому } W = \kappa \frac{S}{l},$$

де ρ – питомий опір, Ом·м;

l – довжина провідника, м;

S – поперечний переріз провідника, м²,

κ – питома електрична провідність, (Ом⁻¹·м⁻¹).

Питома електрична провідність розчину електроліту – це електрична провідність об'єму розчину, що міститься між двома паралельними електродами, які мають площу по 1 м², і розташовані на відстані 1 м один від одного.

Величина питомої електропровідності залежить від концентрації іонів, швидкості їх переміщення і заряду, що переноситься кожним іоном.

Виявити які-небудь прості загальні закономірності в залежності питомої електропровідності від концентрації електроліту не вдалося. Більших результа-

тів в цьому відношенні вдалося досягти для величини молярної електропровідності (λ).

Молярна електропровідність чисельно дорівнює електричній провідності об'єму розчину (м^3), що міститься між двома паралельними електродами, які розташовані на відстані 1м один від одного, причому кожний електрод має таку площу, щоб в цьому об'ємі містився 1 моль розчиненої речовини.

Молярна і питома електричні провідності зв'язані рівнянням

$$\lambda = \kappa / c, \quad (1.1)$$

де λ - молярна електрична провідність, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

c – молярна концентрація, моль/м^3 ,

або

$$\lambda = \kappa / (c \cdot 1000), \quad (1.2)$$

де c – молярна концентрація, моль/л .

Зі збільшенням розведення розчину λ зростає і в області великих розведень прямує до граничного значення λ_0 . Ця величина відповідає електропровідності гіпотетичного нескінченно розведеного розчину, що характеризують повною дисоціацією електроліту ($\alpha = 1$) і відсутністю сил електростатичної взаємодії між іонами.

Молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину бінарного електроліту може бути виражена рівнянням

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}, \quad (1.3)$$

де λ_{0+} та λ_{0-} - відповідно граничні рухливості іонів, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Це співвідношення відображає закон Кольрауша.

Для слабких електролітів відношення молярної електричної провідності (λ) для розчину певної концентрації до граничної молярної провідності за умов нескінченного розведення (λ_0) дорівнює ступеню дисоціації:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha, \quad (1.4)$$

Якщо схема дисоціації слабкого електроліту $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, то константа електролітичної дисоціації (K_d) дорівнює

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (1.5)$$

отже, застосовуючи (1.4) маємо

$$K_d = \frac{c \cdot \lambda^2}{\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda)}. \quad (1.6)$$

Таким чином, для розрахунку K_d необхідно знати граничну молярну провідність електроліту (λ_0) та для розчину з певною концентрацією визначити величину λ . При відсутності даних про λ_0 речовини, що досліджується, використовують рівняння Крауса та Брея

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{(\lambda_0)^2 K_d} \lambda c, \quad (1.7)$$

яке є лінійним у координатах $1/\lambda - \lambda c$. Це дає можливість провести графічну екстраполяцію для серії даних з електропровідності розчинів з різною концентрацією електроліту та одночасно знаходити і константу, і граничну молярну електропровідність.

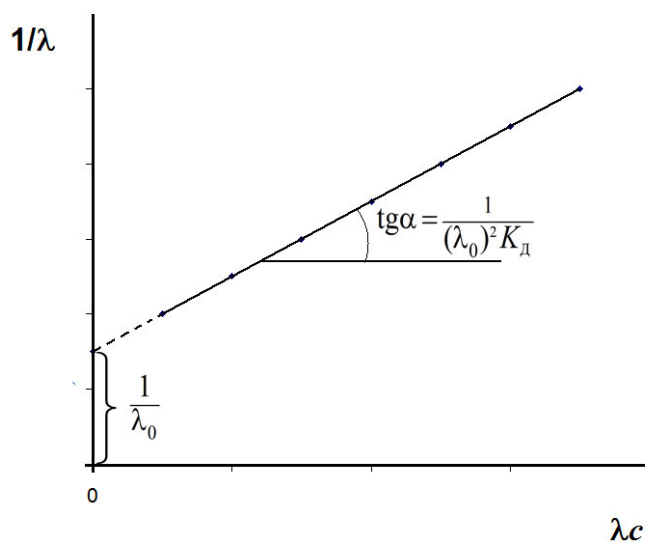


Рис. 1.1 – Визначення константи дисоціації слабкого електроліту за кондуктометричними даними відповідно до рівняння Крауса та Брея

Електричну провідність розчину визначають шляхом вимірювання його електричного опору, що здійснюється за допомогою кондуктометричної комірки. Вона виготовляється у вигляді скляної посудини з впаяними до неї платиновими електродами. Відстань між електродами (l) строго фіксується і за будь-яких умов має залишатися сталою. Точно визначити величину цієї відстані, як і площу електродів (S), практично неможливо. Але співвідношення між цими величинами, що отримало назву сталої кондуктометричної комірки $K_{\text{ком}} = \frac{l}{S}$, можна визначити експериментально.

Так як $W = \kappa \frac{S}{l}$, то $\kappa = W \frac{l}{S}$, або $\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot K_{\text{ком}}$, тобто

$$K_{\text{ком}} = \kappa \cdot R \text{ (м}^{-1}\text{)}. \quad (1.8)$$

Для визначення значення $K_{\text{ком}}$, яке буде суто індивідуальним показником будь-якої конкретної комірки, вимірюють опір 0,02 М розчину КСl, питома електрична провідність якого за умови різних температур наведена у табл. 1.2.

Таблиця 1.2.

t, °C	18	19	20	21	22	23	24	25
$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,2397	0,2449	0,2501	0,2553	0,2606	0,2859	0,2711	0,2765

Оскільки питома електрична провідність має адитивну властивість, вона складається з усіх компонентів розчину, отже

$$K_{\text{ком}} = R_{\text{КСl}} \cdot (\kappa_{\text{КСl}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (1.9)$$

але при концентраціях КСl більше за 0,001 моль/л, $\kappa_{\text{КСl}} \gg \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$, тому можна вважати

$$K_{\text{ком}} = R_{\text{КСl}} \cdot \kappa_{\text{КСl}} \quad (1.10)$$

Безпосередньо вимірювання електричного опору розчинів здійснюється, як правило, компенсаційним кондуктометричним методом. При цьому використовують змінний струм, що необхідно для унеможливлення явищ електролізу

розчину на електродах кондуктометричної комірки (при живленні сталим струмом внаслідок електролізу склад розчину змінюватиметься, що згубно позначиться на результатах дослідів).

III. Робота в лабораторії

1. Визначають сталу кондуктометричної комірки. Для цього її заповнюють 0,02М розчином KCl таким чином, щоб рівень розчину був на 1 см вище краю платинових електродів. Поворотом рукояток магазину підбирають таке значення R, при якому стрілка індикатора буде на нулі. За рівнянням (1.10), і користуючись даними табл. 1.2 обчислюють значення $K_{\text{ком}}$. Виміри здійснюють тричі і беруть середнє значення.

2. З вихідного розчину оцтової кислоти концентрацією 0,5 моль/л розведенням готують по 100 мл чотири розчини з концентраціями 0,25; 0,125; 0,0625; 0,03125 моль/л і вимірюють їх електричний опір. Перед кожним вимірюванням комірку з електродами ополіскують дистильованою водою, а потім розчином, що досліджується. Послідовність вимірів обирають від розчинів з меншою концентрацією до розчинів з більшою концентрацією. За даними експерименту обчислюють питому (1.8) і молярну (1.2) електричні провідності, ступінь дисоціації (1.4) та константу дисоціації електроліту (1.5).

Значення λ_{0+} та λ_{0-} , що відповідають температурі дослідів, знаходять відповідно рівнянню

$$\lambda_0 = \lambda_{0t} [1 + b(t - 25)]. \quad (1.11)$$

За стандартних умов ($t = 25^\circ\text{C}$) у водних розчинах

$$\lambda_{0\text{H}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \quad b=0,0142 ,$$

$$\lambda_{0\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \quad b=0,0206 .$$

Розрахункові й обчислені дані зводять до табл. 1.3.

Таблиця 1.3.

Розчин, що досліджують	$R, \text{ Ом}$				κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$K_{\text{ком}}$, м^{-1}	λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	λ_0 , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	α	K_D
	R_1	R_2	R_3	\bar{R}						
0,02М КСІ										
Розчини CH ₃ COOH										
$c = 0,5 \text{ моль/л}$										
$c = 0,25 \text{ моль/л}$										

Контрольні запитання

1. Що розуміють під електричною провідністю розчину? Сформулювати визначення питомої та еквівалентної електричної провідності та назвати чинники, що зумовлюють ці значення.
2. У чому сутність кондуктометричних вимірів, до чого вони зводяться?
3. Що таке кондуктометрична комірка? Що визначає стала кондуктометричної комірки? Як її визначають експериментально?
4. Чи доречно в кондуктометричних вимірюваннях застосовувати джерела сталого електричного струму?
5. Що розуміють під граничною еквівалентною електричною провідністю, яким чином її обчислюють?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

ВИЗНАЧЕННЯ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА І ОЦІНКА ВЕЛИЧИН КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ЗА ДОПОМОГОЮ ЛАБОРАТОРНОГО pH-МЕТРА

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: потенціометричний метод аналізу; поняття про індикаторні електроди й електроди порівняння; скляний електрод; хлоридсрібний електрод; водневий показник, його експериментальне визначення.

II. Виконати вправи

1. Різниця потенціалів між водневим електродом і насиченим каломельним електродом, зануреними в кислий розчин, становить 0,435 В при 25°C. Визначте pH розчину, якщо потенціал насиченого каломельного електрода дорівнює +0,2415 В.

2. Платиновий електрод, занурено в розчин, що містить 15,8 г KMnO_4 і 2,23 г MnCl_2 в 0,5 дм³ розчину; pH = 1. Розрахуйте потенціал платинового електрода відносно стандартного водневого електрода.

Загальні положення

Кількісною мірою кислотності середовища, тобто вмісту в розчині іонів водню, є величина

$$\text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} . \quad (2.1)$$

Це суто теоретична величина, бо експериментально визначити активність окремого іону $\text{p}a_{\text{H}^+}$ (або коефіцієнт активності) неможливо. Експериментально визначають тільки так зване “інструментальне” значення pH, яке умовно теж знаходять як

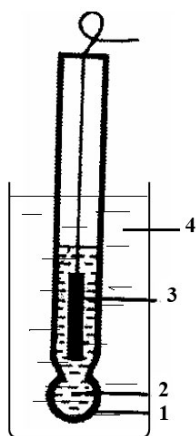
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} . \quad (2.2)$$

де a_{H^+} – рівноважна активність іонів H^+ , яка в розбавлених розчинах дорівнює концентрації: $pH = -\lg[H^+]$.

Експериментальні методи визначення pH відносяться до потенціометричних вимірів, які здійснюються за допомогою гальванічного елементу, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого є функцією концентрації іонів водню в розчині, та електрода порівняння, який має сталий і добре відтворюваний потенціал.

На цей час найбільш поширеним електродом порівняння є хлоридсрібний електрод, а індикаторним – скляний іон-селективний електрод (ІСЕ).

Скляний іон-селективний електрод виготовляють із спеціального сорту електропровідного скла у вигляді скляної кульки з порожниною, заповненою розчином HCl концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлоридсрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис. 2.1).



1 – скляна мембрана (кулька);

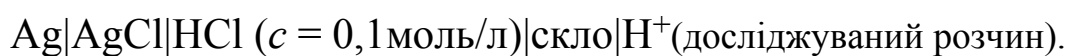
2 – 0,1 М розчин HCl ;

3 – внутрішній допоміжний хлоридсрібний електрод;

4- розчин, що досліджується на вміст іонів H^+

Рис. 2.1.

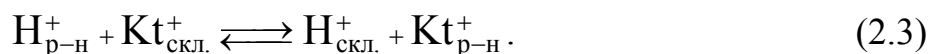
Схематично будова зображеного на рис. 2.1. скляного електрода має вигляд



Принцип дії такого електрода заснований на тому, що катіони (K^+) Na^+ , K^+ , Li^+ , які містяться у структурі скла, здатні до обміну з катіонами зовнішньо-

го розчину, тоді як аніони скла міцно пов'язані з його структурою і до обміну з іонами розчину не здатні.

Для скляного електрода з водневою функцією селективність до іонів водню забезпечується рівновагою обміну катіонів лужних металів скла на катіони водню досліджуваного розчину:



Для надання скляному електроду здатності до рівноваги за рівнянням (2.3) кульку скляного електрода занурюють спочатку в дистильовану воду, де витримують кілька годин (стадія гідратації скла), а потім – на 2-3 доби в 0,1 М розчин HCl. Після цього скляний електрод здобуває потрібну водневу функцію, а саме, потенціал такого електрода лінійно залежить від показника активності іонів водню зовнішнього розчину, тобто значення рН:

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^{+}}, \quad (2.4)$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \lg a_{\text{H}^{+}}, \quad (2.5)$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} - \theta \text{pH}, \quad (2.6)$$

де $\varphi_{\text{скл}}$ – потенціал скляного електрода (стрибок потенціалу, що виникає на межі фаз скло-зовнішній розчин), В;

const – певна стала (В). Це умовне значення потенціалу не можна уособлювати зі стандартним електродним потенціалом, бо ця стала зумовлена сортом скла і типом внутрішнього електрода;

$\theta = \frac{2,3RT}{F}$ - крутизна електродної функції. За умов $T = 298\text{K}$, $\theta = 0,059 \text{ В}$.

Рівняння 2.6 – це рівняння прямої в координатах $\varphi - \text{pH}$. Межа значень рН, де витримується така лінійна залежність, обумовлена сортом скла. У сильно кислих та сильно лужних розчинах спостерігається відхід від лінійної залежності (електрод не має водневої функції) - рис. 2.2. Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент із скляного та хлоридсрібного електродів і експериментально вимірюють його електрорушійну силу (Е) у буферних розчинах з відомим значенням рН.

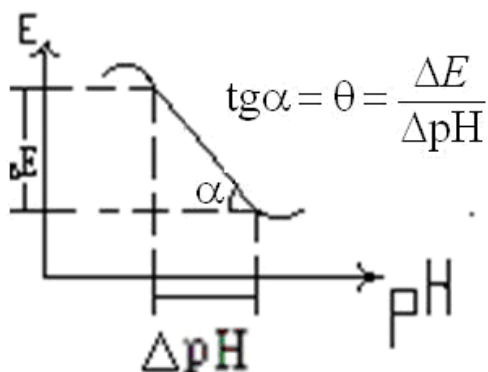
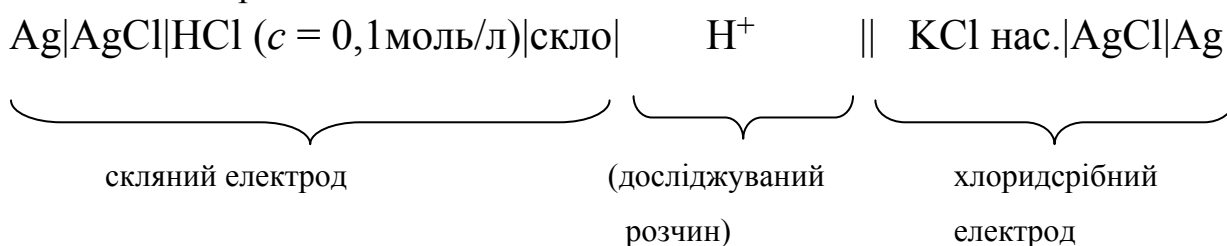


Рис. 2.2

Особливість буферних розчинів полягає в тому, що вони здатні залишатися сталим рН при їх розведенні або додаванні до них невеликої кількості кислоти або лугу.

Схема гальванічного елемента для потенціометричних вимірювань зі скляним електродом має вигляд



Електрорушійну силу такого елемента (E) визначають як різницю потенціалів хлоридсрібного $\varphi_{\text{х.с.}}$ і скляного $\varphi_{\text{скл}}$ електродів:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \text{pH}. \quad (2.7)$$

E лінійно залежить від рН, до того ж тангенс кута нахилу цієї прямої визначає крутизну електродної функції (див. рис.2.2):

$$\text{tg} \alpha = \theta = \frac{2,3RT}{F} = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$$

Оцінка константи дисоціації оцтової кислоти рН-метричним методом

Процес дисоціації оцтової кислоти $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ характеризують константою рівноваги, яку називають константою дисоціації:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Оскільки, $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, то припустивши, що $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c$, одержуємо вираз для розрахунку константи дисоціації кислоти:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c}, \quad (2.8)$$

де c – вихідна концентрація оцтової кислоти, моль/л.

Більш точне значення константи дисоціації одержують за умови, що рівноважна концентрація оцтової кислоти $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}^+]$:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}. \quad (2.9)$$

III. Робота в лабораторії

1. Ознайомитися з інструкцією до приладу.

2. Виміряти ЕРС ланцюга гальванічного елемента для потенціометричних вимірювань зі скляним електродом у стандартних буферних розчинах. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води видалити фільтрувальним папером. **Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна!** До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення E (мВ) у першому буфері, аналогічно – в подальших буферних розчинах.

3. За результатами вимірів ЕРС ланцюга зі скляним електродом у буферних розчинах, рН яких заздалегідь відоме, будують калібрувальний графік у координатах $E = f(\text{pH})$ (рис. 2.2). Роблять висновок про придатність вибраного електрода до подальших досліджень згідно з лінійністю водневої функції у бажаному діапазоні рН та крутизною.

4. Для визначення рН розчину, що досліджується, замірюють відповідне йому значення E (так само, як це робили з буферними розчинами) і за побудованим калібрувальним графіком встановлюють значення рН.

5. Для вимірювань рН в розчинах за допомогою шкали рН приладу, попередньо необхідно перевірити правильність настроювання приладу. З цією метою виміряють рН стандартного буферного розчину, для якого відомо значення рН. При необхідності калібрувальною ручкою встановлюють стрілку приладу на відповідне значення рН з урахуванням температури розчину. Потім перевіряють показання приладу в трьох стандартних буферних розчинах з різним значенням рН. Похибка при вимірюванні в кожному з буферів має бути в межах $\pm 0,05$ рН.

6. Виміряти значення рН в розчині, що досліджується. По закінченні роботи вимкнути всі кнопки приладу. Вимкнути його з мережі, промити електроди і залишити їх у склянці з дистильованою водою.

7. Приготувати три розчини оцтової кислоти таких концентрацій: 0,1; 0,01 та 0,001М.

Визначте рН кожного розчину. Складний електрод після кожного вимірювання промийте кілька разів дистильованою водою та висушіть шматочками фільтрувального паперу. Дані вимірювань рН розчинів запишіть у табл. 2.1. Значення константи дисоціації оцтової кислоти розрахуйте за формулою (2.9), враховуючи, що $[H^+] = 10^{-pH}$. Визначте середнє значення K_D як середнє арифметичне з трьох вимірювань та розрахуйте відносну похибку досліду як:

$$\Delta = \frac{K_{D(\text{теор.})} - K_{D(\text{експ.})}}{K_{D(\text{теор.})}} \cdot 100\%,$$

де $K_{D(\text{теор.})} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Таблиця 2.1.

Концентрація кислоти, моль/л	рН розчину	$[H^+]$	$[H^+]^2$	$c - [H^+]$	K_D

Контрольні запитання

1. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Які в нього недоліки й переваги?
2. Поясніть механізм виникнення стрибка потенціалу на межі скло – розчин.
3. Яким чином готують електрод до роботи?
4. У чому сутність калібрування скляного електрода. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?
5. Напишіть схему гальванічного елемента, що застосовується для вимірювання рН.
6. Як побудовано хлоридсрібний електрод? До електродів якого типу він відноситься? Чому саме цей електрод застосовують як електрод порівняння?

Лабораторна робота 3

ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: особливості будови і властивості металів, металічний зв'язок, хімічні властивості металів, поняття про електродні потенціали, стандартний електродний потенціал, залежність значення електродних потенціалів від природи металів, розчинників, концентрації іонів металу в розчині (рівняння Нернста), ряд стандартних електродних потенціалів (електрохімічний ряд напруг).

II. Виконати вправи

1. Пластинку з нікелю занурили в розчин хлориду натрію, сульфату міді, хлориду цинку і нітрату свинцю. З розчинами яких солей буде взаємодіяти нікель? Напишіть рівняння реакцій, зазначте окисники і відновники в цих реакціях.

2. Залізну пластину занурили в розчин сульфату міді. Коли пластина заліза вкрилася шаром міді, її вийняли з розчину, обмили, просушили і зважили. Маса пластини збільшилася на 2 г. Яка маса міді виділилася на пластині?

3. Обчислити значення електродних потенціалів залізного електроду, зануреного в 0,01М розчин сульфату заліза (II), й нікелевого електроду, зануреного в 0,001М розчин сульфату нікелю. Порівняти обчислені значення електродних потенціалів заліза й нікелю зі стандартними електродними потенціалами цих же металів.

Загальні положення

Переважає більшість елементів періодичної системи (83 з 117) - це метали. Проте в техніці як основні конструкційні матеріали використовують лише деякі з них, зокрема залізо, алюміній, мідь, нікель, титан. Хром і марганець через їхню недостатню пластичність, а молібден, тантал, ніобій і ванадій - через дефіцитність вживають, як легуючі добавки. Свинець, цинк, олово недостатньо міцні, тому їх застосовують як захисні покриття. Суттєво поліпшити властивості чистих металів можна якщо використовувати їх у вигляді сталей і сплавів.

Сплави - це складні системи, що утворюються при кристалізації розплавів декількох хімічних елементів, як металів, так і неметалів.

Властивості металів і сплавів можна умовно поділити на 4 групи: фізичні, хімічні, механічні, технологічні.

До фізичних властивостей металів відносять: металічний блиск, питому густину, температури плавлення та кипіння, теплопровідність, електропровідність, теплоємність, магнітні властивості та інше.

Для всіх металів характерним являється металевий блиск, висока тепло та електропровідність, що зумовлені особливим типом зв'язку в металах. Висока рухливість електронів у металах призводить до високої тепло- та електропровідності, які зменшуються зі зростанням температури. Такий характер температурної залежності електропровідності називають «металевим».

За густиною метали поділяються на важкі $\rho > 5 \text{ г/см}^3$ та легкі $\rho < 5 \text{ г/см}^3$. За температурою плавлення метали поділяють на тугоплавкі $T_{\text{пл}} < 1300^\circ\text{K}$ і легкоплавкі $T_{\text{пл}} > 1300^\circ\text{K}$. У широкому діапазоні змінюється і міцність металів: від достатньо м'якого літію до дуже твердих хрому, вольфраму.

Хімічні властивості металів це здатність металів до окислення, взаємодія з кислотами й лугами, простими і складними речовинами, корозійна стійкість.

Механічні властивості металів - їх міцність, пластичність, в'язкість, а також пружність і твердість. Технологічні властивості - ковкість, рідко текучість, здатність до зварювання й обробки різальними інструментами.

Таким чином, метали і сплави, що їх використовують як конструкційні матеріали, повинні мати певний комплекс властивостей. Густина більшості металів, як і твердість, є досить значною, що свідчить про щільну структуру їх кристалів, тоді як пластичність і ковкість вказують на відсутність жорсткості будови. Отже, наявність залежності властивостей металів від будови кристалів зумовлює необхідність розглянути їх структуру.

Структура металів

Метали і сплави - це тверді *кристалічні* речовини, атоми або іони яких розташовані впорядковано (мають просторову когерентність). Коли енергія хімічного зв'язку набагато перевищує енергію теплового руху частинок, вони займають у просторі фіксоване положення, хоча і зберігають здатність коливатись з невеликою амплітудою навколо цих положень. Унаслідок цього утворюється речовина, здатна зберігати свою форму, що є характерною ознакою твердого кристалічного стану. На відміну від кристалічних *аморфні тіла* характеризуються наявністю лише ближнього порядку, тобто узгодженістю взаємного розташування окремих частинок. Через відсутність дальнього порядку аморфні тіла є ізотропними, а їх макроскопічні властивості без зовнішніх впливів не залежать від напрямку. В порівнянні з кристалом тієї самої речовини аморфні тіла мають більший об'єм і ентропію, а характерною їх ознакою є плавлення в деякому температурному інтервалі.

Для опису внутрішньої будови кристалів застосовують поняття *кристалічних ґраток*, що являють собою просторовий каркас, у вузлах якого розташовані частинки (атоми, іони, молекули). У вузлах кристалічних ґраток металів знаходяться позитивно заряджені іони. При утворенні таких кристалів атоми настільки зближаються, що відбувається перекривання хмар валентних електронів, унаслідок чого останні стають узагальненими і набувають можливість вільно переміщуватися по всьому об'єму кристала. В ідеальному випадку метали, як і всі кристалічні тіла, мають дальній порядок; їм притаманна глобальна структура, тобто розташування частинок є цілком прогнозованим на великих відстанях (аж до межі кристала).

Вузли у будь-яких кристалічних ґраток розташовуються в різних площинах, які називають *кристалографічними* (рис. 3.1) Найменший об'єм металу, який характеризує атомно-кристалічну будову в цілому, носить назву *елементарної комірки*, що являє собою паралелепіпед, простим переміщенням якого вздовж трьох напрямків можна побудувати просторові кристалічні ґратки. Кі-

лькісними характеристиками елементарної комірки є розміри її ребер (так званий *період* або *стала ґраток* і *кути* між її гранями).

Якщо вузли кристалічних ґраток розташовані тільки у вершинах паралелепіпеда, то ґратки називають *простими*, а якщо, крім цього, вузли знаходяться і в центрі основ паралелепіпеда - *базоцентрикованими*. Якщо вузол присутній у центрі комірки, ґратки називають *об'ємноцентрикованими*, а в разі присутності вузлів у центрі кожної з бокових граней - *гранецентрованими*. Для металів найпоширеніші такі типи кристалічних ґраток як кубічна об'ємноцентрикована (ОЦК), кубічна гранецентрована (ГЦК) та гексагональна щільноупакована (ГЦУ).

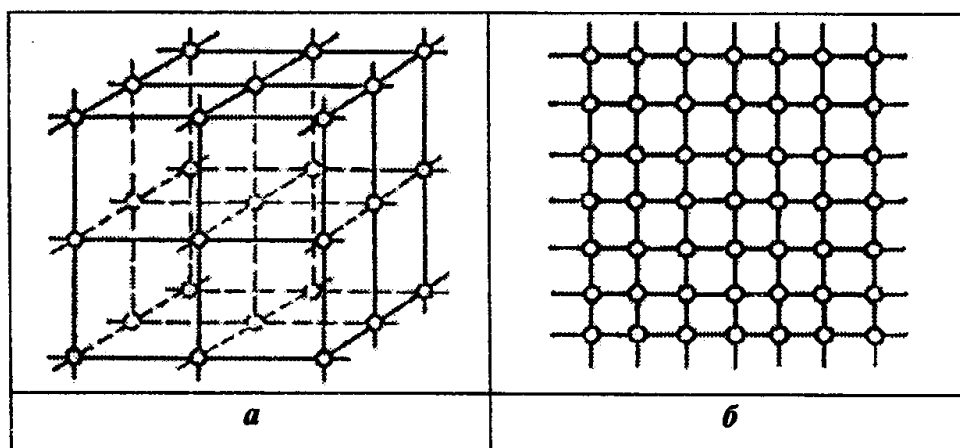


Рис. 3.1 – Модель просторових кристалічних ґраток металу (а) та розташування атомів у площині (б)

В об'ємноцентрикованих кубічних ґратках (рис. 3.2а.) усі атоми розташовані у вершинах куба і центрі його об'єму. ОЦК мають такі метали: літій, натрій, кальцій, ванадій, хром, α -залізо, рубідій, ніобій, молібден, вольфрам тощо. Кубічні гранецентровані ґратки (рис. 3.2б) при кристалізації утворюють алюміній, кальцій, γ -залізо, нікель, мідь, паладій, срібло, платина, золото та інші метали, атоми яких розташовуються у вершинах і центрах кожної з граней куба. Таким металам, як берилій, магній, кадмій, титан, кобальт, цинк, притаманне утворення гексагональних щільноупакованих ґраток (рис. 3.2в), елементарна комірка яких - шестигранна призма, у вершинах, центрах граней і всередині якої знаходяться атоми.

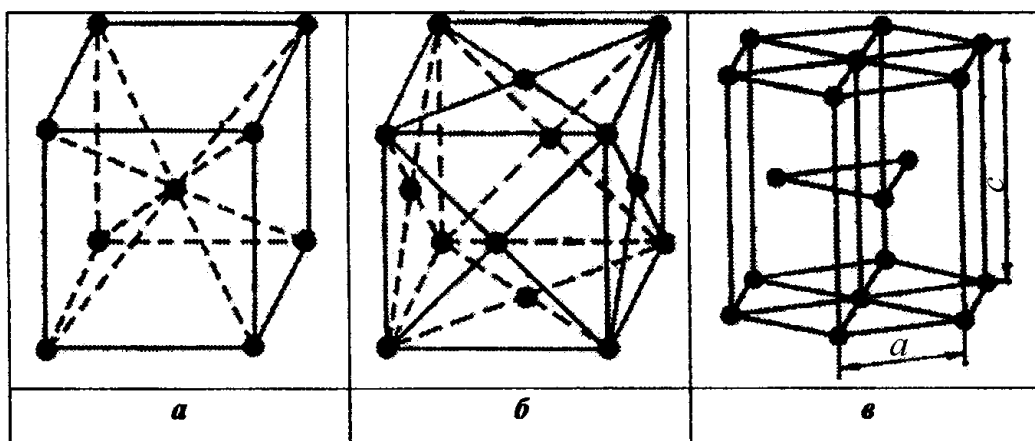


Рис. 3.2 – Розташування атомів у ґратках ОЦК (а), ГЦК (б) та ГЦУ (в)

Хімічні властивості металів

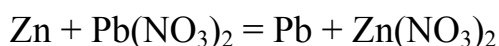
Основною хімічною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати свої валентні електрони і переходити в позитивно заряджені іони. Типові метали ніколи не приєднують електронів, їхні іони завжди заряджені позитивно.

Тому що метали легко віддають при хімічних реакціях свої валентні електрони, типові метали є енергійними відновниками.

Здатність віддавати електрони проявляється у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніше, тим він більш енергійно вступає у взаємодію з іншими речовинами.

Взаємодія металів з розчинами солей інших металів

Зануримо шматочок цинку в розчин якої-небудь солі свинцю. Цинк починає розчинятися, а з розчину виділяється свинець. Рівняння реакції:



З рівняння видно, що ця реакція є типовою окисно-відновною реакцією. Сутність її зводиться до того, що атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам двовалентного свинцю і перетворюються в іони цинку, а іони свинцю відновлюються і виділяються у вигляді металевого свинцю. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок свинцю в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, чим свинець, що його атоми легше віддають, а іони важче приєднують електрони, чим атоми та іони свинцю.

Витіснення одних металів з їхніх сполук іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим Бекетовим, який розташував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий “ряд витіснення”. В наш час ряд витіснення Бекетова має назву ряду напруг.

У табл. 3.1 наведені значення стандартних електродних потенціалів деяких металів. Символом Me^+/Me позначений метал Me , занурений у розчин його солі. Стандартні потенціали електродів, що виступають як відновники стосовно водню, мають знак “–”, а знаком “+” відзначені стандартні потенціали електродів, що є окисниками.

Якщо розташувати метали в ряд за зростанням їх стандартних електродних потенціалів, то ми одержимо електрохімічний ряд напруг металів: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Таблиця 3.1 – Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	E^0, V	Електрод	E^0, V
Li^+/Li	-3,02	Co^{2+}/Co	-0,28
Rb^+/Rb	-2,99	Ni^{2+}/Ni	-0,25
K^+/K	-2,92	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Sr^{2+}/Sr	-2,89	$H^+/1/2H_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	-2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	-2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	-1,67	Ag^+/Ag	+0,80
Mn^{2+}/Mn	-1,05	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Cr^{3+}/Cr	-0,71	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^{3+}/Au	+1,42
Cd^{2+}/Cd	-0,40		

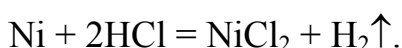
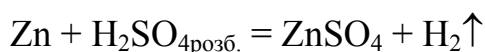
Ряд напруг характеризує хімічні властивості металів:

1. Чим менше електродний потенціал металу, тим сильніше його відновна здатність.
2. Кожен метал здатний витискувати (відновлювати) з розчинів солей ті метали, що розташовані в ряді напруг справа від нього.
3. Усі метали, що мають негативний стандартний електродний потенціал, тобто, що розташовані в ряді напруг зліва від Гідрогену, здатні витискувати водень з розчинів кислот (окрім сульфатної концентрованої та нітратної кислот).

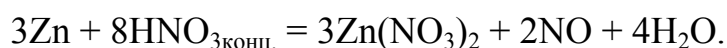
Необхідно відзначити, що представлений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах і за кімнатної температури. Окрім того, потрібно приймати до відома, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність. Наприклад, ряд напруг починається літієм, тоді як більш активні в хімічному відношенні рубідій і калій розташовані справа від літію. Це пов'язано з винятково високою енергією процесу гідратації іонів літію в порівнянні з іонами інших лужних металів.

Взаємодія металів з розчинами кислот і лугів

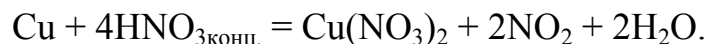
Метали, що розташовані в ряду напруг до Гідрогену витискують водень з розбавлених розчинів сильних кислот (HCl, H₂SO₄, HI, HBr):



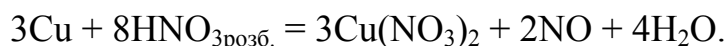
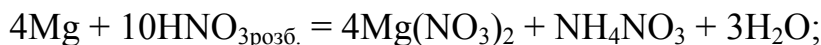
Метали, розташовані в ряду напруг після Гідрогену (Cu, Ag, Au), не взаємодіють з розбавленими розчинами кислот неокиснювального типу. Кислоти, що мають окиснювальні властивості (HNO₃, HClO₄, H₂SO_{4конц.}) при взаємодії з металами не виділяють водень, а відновлюються, в залежності від активності металу і концентрації кислоти, до різних продуктів. Так, нітратна кислота високої концентрації відновлюється активними металами (Mg, Zn та ін.) до оксидів Нітрогену NO, N₂O та Нітрогену (N₂):



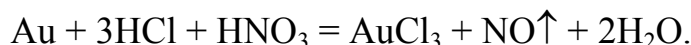
Неактивними металами (Cu, Ag та ін.) концентрована нітратна кислота відновлюється до оксиду Нітрогену(IV) (NO₂):



Розбавлені розчини нітратної кислоти відновлюються активними металами до N₂ і NH₃, а неактивними металами – до N₂O і NO:



Деякі метали, наприклад, Au, Al, Cr, у розчинах нітратної кислоти можуть пасивуватися (покриватися захисною плівкою). Такі метали розчиняються в розчинах нітратної кислоти з добавками хлоридної кислоти. Суміш нітратної і хлоридної кислот (складу в об'ємних частках 1:3) називають "царською водою".



Концентрована сульфатна кислота відновлюється неактивними металами (Cu, Ag та ін.) до SO₂:

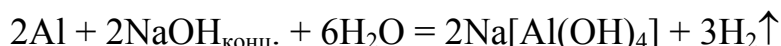


Активні метали відновлюють сульфатну кислоту до сульфору і, навіть, до сірководню:



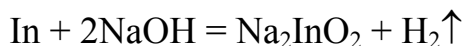
Метали головної підгрупи першої та другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва не взаємодіють з лугами.

Амфотерні метали III – VI груп реагують з лугами та розчинами луг з утворенням солей та водню:



d-метали в розчинах луг пасивуються.

d-метали, що проявляють амфотерні властивості, можуть реагувати з розчинами лугів:



Деякі метали можуть реагувати з лугами тільки в присутності окисників.

III. Робота в лабораторії

Дослід 1. Вивчення відновної активності металів

У п'ять пробірок вносять по 18-20 крапель таких розчинів солей: у першу – сульфат цинку, другу – сульфат заліза, третю – хлорид олова (II), четверту – нітрат або ацетат свинцю (II), п'яту – сульфат міді (II). Потім у розчини пробірок 2-5 занурюють на 2-3 хвилини по вузькій пластинці металевого цинку і спостерігають, що відбувається в кожній пробірці. Результати спостережень фіксують у табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Метали	ZnSO ₄	FeSO ₄	SnCl ₂	Pb(NO ₃) ₂ або Pb(CH ₃ COO) ₂	CuSO ₄
Цинк Zn					
Залізо Fe					
Олово Sn					
Свинець Pb					
Мідь Cu					

Виймають цинкові пластини з пробірок, у розчини 1, 3, 4, 5 занурюють залізні пластинки і спостерігають взаємодію заліза з цими розчинами. Аналогічно спостерігають взаємодію олова, потім свинцю і, нарешті, міді з указаними розчинами, маючи на увазі, що олов'яні пластинки занурюють у розчини пробірок 1, 2, 4, 5, свинцю – в розчини пробірок 1, 2, 3, 5, міді – в розчини пробірок 1, 2, 3, 4.

Результати всіх спостережень також фіксують у табл. 3.2. Отримані результати пояснюють відповідними рівняннями окисно-відновних реакцій, для чого застосовують ряд напруг металів.

Контрольні запитання

1. Чому мідь не взаємодіє з розведеною сульфатною кислотою?
2. Чому при взаємодії металів з нітратною кислотою газоподібний водень не утворюється?
3. Що називають стандартним електродним потенціалом?
4. Як впливає на значення електродного потенціалу металу концентрація його іонів у розчині?
5. Від чого залежить відновна здатність металів?
6. Яким чином можна дослідним шляхом визначити значення стандартного електродного потенціалу металу?

Лабораторна робота 4

ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: робота гальванічних елементів, різниця електродних потенціалів і електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента, поляризація електродів, концентраційні гальванічні елементи, хімічні джерела електричної енергії, малогабаритні джерела струму, паливні елементи.

II. Виконати вправи

1. Навести рівняння електродних реакцій і обчислити ЕРС елемента, який утворено з залізного і свинцевого електродів, занурених відповідно в 0,1М розчини азотнокислих солей цих металів.

2. Навести рівняння електродних реакцій і обчислити ЕРС елемента, який утворено зі стандартного водневого електрода і водневого електрода, зануреного в чисту воду.

3. Визначити напрямок руху електронів у зовнішньому ланцюзі гальванічного елемента, складеного з заліза й нікелю, занурених у розчини їх сульфатів. Скласти відповідні рівняння електродних процесів.

Основні принципи, що лежать у основі дії гальванічних елементів, тісно пов'язані з особливістю кристалічної структури металів. Якщо занурити активний метал, наприклад, цинк у водний розчин його солі (ZnSO_4), то іони цинку почнуть переходити в розчин під впливом електростатичних сил, що діють з боку полярних молекул води. В зв'язку з цим метал, у якому залишається надлишок електронів, заряджається негативно, а розчин довкола металу - позитивно. (рис. 4.1). Кількість іонів цинку, що переходять у розчин, дуже мала. Негативний заряд, який виникає на металі, починає притягувати назад іони цинку. Так, через деякий час настає рівновага: кількість іонів, що залишають гратку металу дорівнює кількості іонів, що повертаються на метал.

Цій рівновазі відповідає відповідний рівноважний електродний потенціал.

Іони, що перейшли до розчину не можуть розподілятися рівномірно в об'ємі розчину, а у наслідок електростатичного тяжіння до негативного зарядженого металу розташовуються близько до поверхні і утворюють подвійний електричний шар (рис. 4.1).

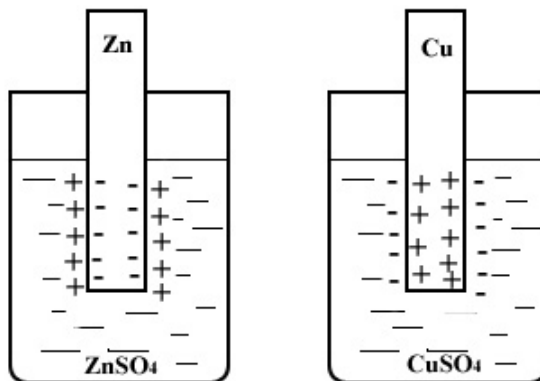


Рис. 4.1.

Для малоактивних металів рівноважна концентрація іонів набагато менша. Якщо занурити малоактивний метал (наприклад мідь) у розчин його солі (CuSO_4) з концентрацією більшою, чим рівноважна концентрація іонів міді, то частина катіонів перейде з розчину на електрод. Поверхня електрода заряджається позитивно, а розчин – негативно за рахунок залишкової кількості аніонів (рис. 4.1).

Для того щоб порушити рівноважний стан подвійних електричних шарів, треба щоб у процесі переходу іонів активного металу в розчин його електрони перетікали на неактивний метал. Такі умови можна забезпечити в гальванічному елементі (рис. 4.2).

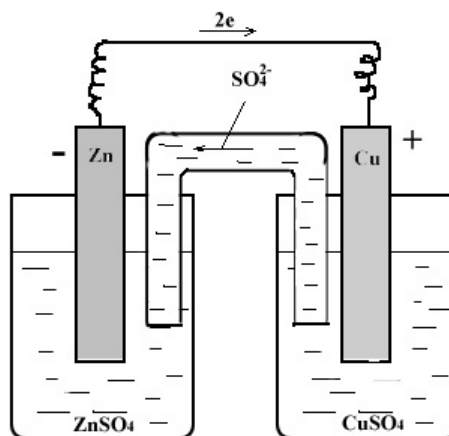
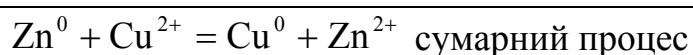


Рис. 4.2 – Мідно-цинковий гальванічний елемент

Якщо сполучити дві пластини (цинкову та мідну) провідником, то накопичені на цинку електрони будуть перетікати до мідної пластини. Таким чином цинк знову отримає можливість посылати все нові та нові кількості іонів цинку в розчин. На мідній пластині іони міді будуть розряджатися і виділятися у вигляді металічної міді. Цей процес відбуватиметься доти, доки не розчиниться весь цинк, або не буде використано всю мідну сіль (CuSO_4). Процеси, що відбуваються на мідно-цинковому гальванічному елементі можна відобразити такими рівняннями:

негативний електрод (анод) $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ анодний процес

позитивний електрод (катод) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ катодний процес



Таким чином за рахунок протікання цієї окисно-відновної хімічної реакції в мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний стум).

Гальванічним (електрохімічним) елементом називається прилад для отримання електричного струму за рахунок електрохімічних реакцій.

Електрохімічний ланцюг є рівноважним за умови, що електрохімічна рівновага спостерігається на кожній фазовій межі, а різниця потенціалів ланцюга скомпенсована різницею потенціалів від зовнішнього джерела струму.

ЕРС - електрорушійна сила E (В) дорівнює різниці, електродних потенціалів його півелементів

$$E = \varphi_K - \varphi_A$$

φ_K — потенціал катодного електроду (правий півелемент)

φ_A — потенціал анодного електроду (лівий півелемент)

Півелемент або електрод — це електрохімічна система, містить що найменше дві фази, одна з яких є провідником першого роду (металом), друга — провідником другого роду (розчином електроліту). В нашому випадку металева пластинка, занурена в розчин солі цього металу.

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самодовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$). ЕРС ланцюга вважається позитивною, якщо катіони під час роботи ланцюга переходять у розчин від електрода, що записаний ліворуч (анода), у напрямку до електрода, що записаний праворуч (катода). В тому ж напрямку рухаються й електрони в зовнішньому ланцюгу. Таким чином, при записі елемента, лівий електрод завжди має потенціал менший ніж правий, а для електрохімічного ланцюга: ліворуч розташовують електрод, що має негативний потенціал; розчини обох електродів відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий місток. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал) зведено до мінімального значення і він залишається сталим під час вимірювань. Отже, мідно-цинковий гальванічний елемент можна записати так:



За умовно-нульовий потенціал обрано потенціал стандартного водневого електрода (рис. 4.3):

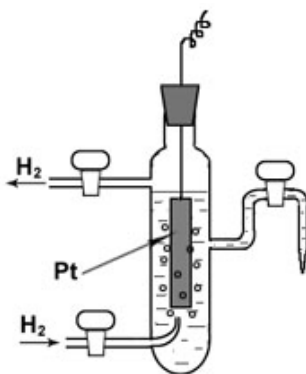


Рис. 4.3 – Стандартний водневий електрод

$\text{H}^+ | \text{H}_2 (p_{\text{H}_2} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}) \text{Pt}$ в якому активність (молярна концентрація)

іонів водню в розчині дорівнює одиниці. Електродна реакція $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Електродним потенціалом металу називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного во-

дневого електрода, що знаходиться в розчині з одиничною активністю (молярною концентрацією) іонів водню з тиском водню $1.013 \cdot 10^5$ Па.

Стандартний електродний потенціал металу відповідає потенціалу даного металу (електрода) в розчині з активністю (молярною концентрацією) іонів даного металу що дорівнюють одиниці. Наприклад для знаходження електродного потенціалу цинкового електрода треба скласти гальванічний елемент (рис. 4.4):

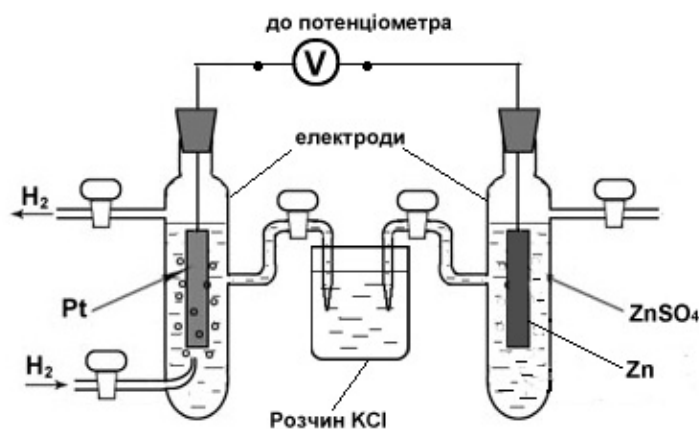
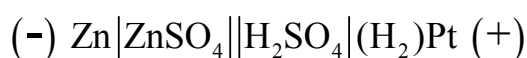


Рис. 4.4.



$$1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

ЕРС цього елементу, в якому відбувається реакція $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, дорівнює $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.762\text{В}$.

Електродний потенціал півелемента, в якому відбувається окисний процес, наприклад $\text{Me}^{n+} + 2e^- \rightarrow \text{Me}$ розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{Me}^{n+}), \text{ де}$$

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – електродний потенціал металу

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал

R – газова стала

T – температура в К

F – число Фарадея

n – кількість електронів, що беруть участь у елементарному електрохімічному процесі.

Якщо взяти $\theta = 2.303 \frac{RT}{F}$, то при активності металу (молярній концентрації), що дорівнює одиниці отримаємо спрощене рівняння:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0.059}{n} \ln c(\text{Me}^{n+}), \text{ або при } 25^\circ\text{C:}$$

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{\theta}{n} \ln c(\text{Me}^{n+})$$

Так, для гальванічного елемента з метою знаходження стандартного електродного потенціалу цинку запишемо:

$$E = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}), \text{ якщо}$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}, \text{ то маємо } E = 0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

Якщо розмістити стандартні електродні потенціали металів, виміряних відносно стандартного водневого електрода, в порядку збільшення значення електродного потенціалу, то утворюється ряд напруг металів (табл.1).

Теоретичне й практичне значення ряду напруг металів полягає в тому, що всі елементи в ньому розміщені в залежності від їх електрохімічних властивостей. Водень займає центральне положення. До нього зліва направо розміщені активні метали з негативними потенціалами. Після водню справа розміщені малоактивні метали з позитивними потенціалами. Основні висновки, які можна зробити виходячи з положення металу в ряді напруг:

1. Числові величини електродного потенціалу в ряді напруг для кожного металу є його стандартними потенціалами у вольтах, відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого прийнято вважати таким, що дорівнює нулю.

2. Кожен метал цього ряду, що стоїть лівіше витискує всі метали, що стоять справа, з розчинів їх солей.

3. Метали, що стоять у ряду до водню витискують водень з розчинів неокислювальних кислот.

Зробимо розрахунок ЕРС для гальванічного елемента:



$$0.1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 0.01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

$$E = \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} ;$$

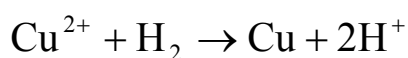
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = 0.34 - 0.059 = 0.28\text{В} ;$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.76 - 0.03 = -0.79\text{В} ;$$

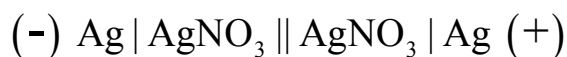
$$E = 0.28 - (-0.79) = 1.07 \approx 1.1\text{В}$$

Розрізняють гальванічні елементи:

а) хімічні, в яких ЕРС виникає внаслідок різної хімічної природи електродів. Під час їхньої роботи відбуваються хімічні перетворення компонентів. Наприклад, у гальванічному елементі



б) концентраційні елементи, що складаються з ідентичних за фізичним станом і хімічною природою учасників окисно-відновного процесу. Наприклад два, однакових метала, які занурено в розчин солі того ж метала, з різною концентрацією. Анодом є півелемент з меншою концентрацією розчину солі:



$$0.01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \quad 0.1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

ЕРС виникає за рахунок дифузії іонів, а не за рахунок хімічної реакції.

III. Робота в лабораторії

Дослід 1. Складання мідно-цинкового гальванічного елемента

Дві склянки місткістю 100 мл заповнюють наполовину: одну – 1М розчином сульфату міді, другу – 1М розчином сульфату цинку. Склянки ставлять поруч і з'єднують електролітичним ключем, тобто скляною П-подібною трубкою, заповненою розчином сульфату калію в агар-агарі. В склянці з сульфатом міді розташовують мідний електрод, у склянці з сульфатом цинку – цинковий електрод. Дроти від електродів замикають на гальванометр або вольтметр. Далі фіксують напрямок електричного струму, що виникає за рахунок різниці електродних потенціалів. Спостереження занотовують до лабораторного журналу, визначають анод і катод, наводять відповідні електродні реакції, обчислюють значення електродних потенціалів і ЕРС.

Дослід 2. Вплив концентрації розчину на ЕРС гальванічного елемента

Складають цинково-мідний гальванічний елемент так само, як і в досліді 1, але склянку з розчином сульфату міді заповнюють не 1М розчином, а розчином сульфату міді з концентрацією 0,1 моль/л.

Спостереження занотовують до лабораторного журналу, де наводять відповідні реакції, визначають анод і катод, обчислюють ЕРС елемента і порівнюють її з ЕРС елемента в досліді 1.

Дослід 3. Виготовлення залізно-цинкового і залізно-мідного гальванічних елементів

На лабораторному столі розташовують поруч склянки з 1М розчинами сульфату цинку, сульфату заліза (II) й сульфату міді (II) з відповідно цинковим, залізним і мідним електродами.

Спочатку утворюють **цинково-залізний** елемент, для чого електролітичним ключем з'єднують склянки з розчинами сульфату цинку й сульфату заліза,

а дроти від електродів замикають на гальванометр або вольтметр. Спостерігають напрямок струму.

Потім утворюють **залізно-мідний** елемент, для чого електролітичним ключем з'єднують склянки з розчинами сульфатів заліза й міді. Дроти від залізного й мідного електродів замикають на гальванометр або вольтметр й спостерігають напрямок електричного струму.

Спостереження занотовують до лабораторного журналу, порівнюють полярність залізно-цинкового й мідно-цинкового елементів, для вказаних елементів складають відповідні електродні реакції, розраховують ЕРС.

Контрольні запитання

1. Користуючись рядом напруг металів, виберіть два метала, здатні утворити гальванічний елемент з максимально можливою ЕРС.

2. Як пояснюється поляризація електродів навантаженого гальванічного елемента?

3. Чим відрізняються сучасні побутові гальванічні елементи від елемента Даніеля-Якобі? Які речовини використовують у таких елементах для виготовлення анодів і катодів?

4. Що таке паливні елементи, чим вони відрізняються від звичайних гальванічних елементів? Яке паливо і які окисники використовують у паливних елементах?

Лабораторна робота 5

КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: основні види корозійних руйнувань; хімічна й електрохімічна корозія металів; швидкість корозії; корозія під впливом зовнішнього електричного струму; виникнення корозійних пар; основні чинники, що впливають на швидкість електрохімічної корозії; деполяризатори в кислих та нейтральних середовищах; атмосферна й ґрунтова корозія металів.

II. Виконати вправи

1. Написати рівняння реакції анодного і катодного процесів, що відбуваються при корозії вуглецевої сталі у водопровідній воді.

2. Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів, які відбуваються при корозії нікелю, що контактує зі сріблом у водному розчині електроліту (рН=3).

3. Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів, що відбуваються при корозії сталі в атмосфері з відносною вологістю до 80%. Який хімічний склад продуктів корозії?

Загальні положення

Корозія – процес самодовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу (чи до втрати його функціональних характеристик).

Характерні ознаки:

процес самодовільний, завжди негативного забарвлення, пов'язаний з погіршенням властивостей металів і виробів;

відбувається на межі розділу фаз: метал – рідина; метал – газ.

Середовище, що викликає корозію, називають корозійним або агресивним. Унаслідок взаємодії металу й корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які називають продуктами корозії, зумовлені цією взаємодією зміни

стану або властивостей окремих складових цієї системи – корозійним ефектом. Чинники, що впливають на швидкість, вид і розподіл корозії, називають чинниками корозії (факторами корозії). Чинники, пов'язані з природою металу (хімічний склад, структура, стан поверхні), називають внутрішніми, зумовлені впливом корозійного середовища (склад, гідро– або аеродинамічні умови, тиск, температура, механічні навантаження) – зовнішніми чинниками. За характером пошкодження поверхні металу або порушення його фізико-хімічних властивостей корозійні руйнування поділяють на рівномірні і нерівномірні.

Види корозійних руйнувань приведені на рис. 5.1.

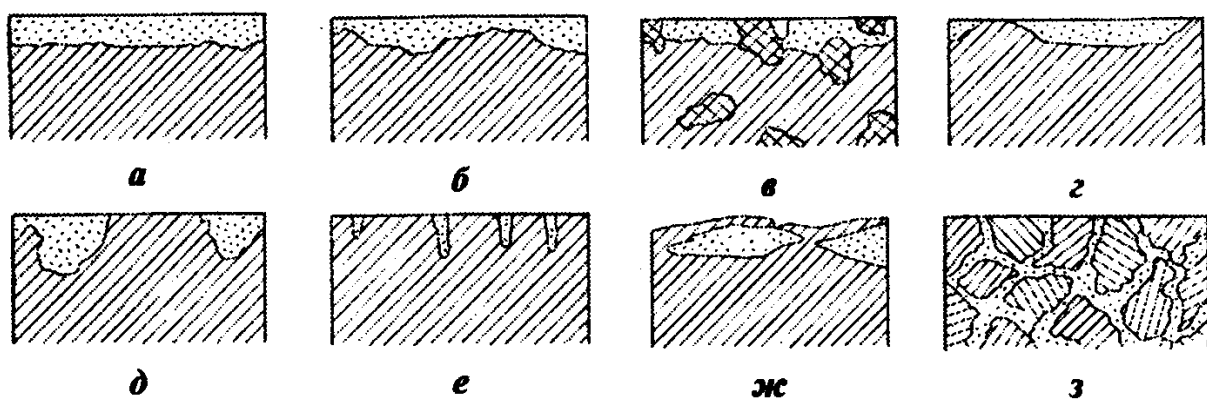


Рис. 5.1. – Види корозійних пошкоджень:

*а - суцільна рівномірна; б - суцільна нерівномірна; в - структурно-вибіркова;
г - плямами; д - виразкова; е - точкова (пітінгова); ж - підповерхнева;
з – міжкристалічна.*

Нерівномірна корозія (точкова або міжкристалічна) більш небезпечна, ніж рівномірна, тому що призводить до різкого зниження опору металу, або утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.

За умовами експлуатації та видом корозійного середовища розрізняють:

- атмосферну корозію;
- підземну корозію;
- морську корозію;
- корозія в розплавах електролітів;
- корозійно-механічне руйнування;
- корозія при терті;
- корозія під дією блукаючих струмів.

За механізмом протікання корозії розрізняють хімічну й електрохімічну.

Хімічна корозія це самодовільне руйнування металу в неелектропровідних середовищах. При хімічній корозії процес окиснення металу й відновлення окисника відбувається за одну стадію (хімічний процес).

До хімічної корозії відносять:

корозія в неелектролітах (бензин, бензол, бром);

газова корозія – корозія при контакті металу з сухими газами за високих температур (наприклад, корозія матеріалів двигуна внутрішнього згорання, лопаток газових турбін та інше).

Типовим процесом хімічної корозії є окиснення металів у атмосфері кисню.



Найбільш небезпечна газова корозія протікає за температури вище 600°C.

Електрохімічна корозія – це процес самодовільного розчинення металів у розчинах електролітів у процесі якого окиснення металів і відновлення окисника відбувається на різних стадіях і ділянках металу. Електрохімічна корозія виникає при контакті металу з електролітом.

Поверхня кожного металу гетерогенна (неоднорідна) і складається з багаточисленних короткозамкнутих мікроелектродних елементів. При контакті з розчином електроліту мікрогальванічні корозійні елементи починають функціонувати, що призводить до руйнування поверхні металу.

Причини, які зумовлюють гетерогенність у системі метал – електроліт різні. Найголовніші з них три: неоднорідність металевої фази, неоднорідність рідкої фази і неоднорідність викликана зовнішніми факторами.

Неоднорідність металевої фази викликана наявністю електропровідних включень (домішок або компонентів сталі); сплаву; наявністю поверхневих дефектів (дислокацій та інших); анізотропність металевого кристала; неоднорідність захисних оксидних плівок на поверхні металу.

Неоднорідність рідкої фази (електроліту) пов'язана з різною концентрацією іонів даного металу на різних ділянках контакту фаз; концентрацією розчиненого в електроліті кисню; відмінністю величини рН для різних зон об'єму електроліту.

Неоднорідність дії фізичних умов викликається нерівномірністю температури відповідних ділянок поверхні металу при контакті їх з електролітом або нерівномірністю дії зовнішнього електричного поля.

Принципова схема електрохімічного руйнування металу приведена на рис. 5.2.

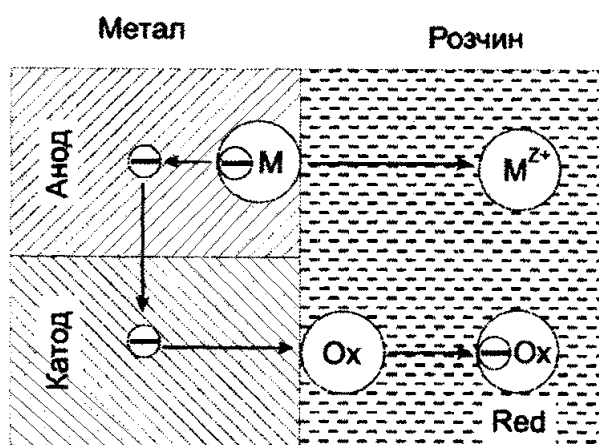
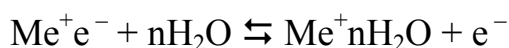


Рис. 5.2 – Схема процесу електрохімічної корозії

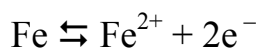
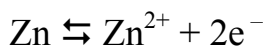
Анодний і катодний процеси в мікрогальванічному корозійному процесі взаємопов'язані, уповільнення одного з них веде до гальмування другого.

Таким чином при протіканні електрохімічної корозії одночасно протікають два електродних процеси.

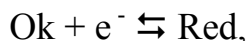
1. Анодний – перехід іонів металу в розчин і утворенням на анодній ділянці металу еквівалентної кількості електронів, що перетікають до катодної ділянки металу.



Прикладом таких процесів є реакції окиснення:



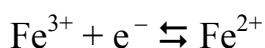
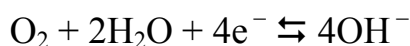
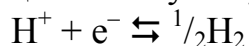
2. Катодний – зв'язування електронів атомами або молекулами електроліту (деполяризаторами) на поверхні металу, які при цьому відновлюються:



де Ok – окисник, що знаходиться в розчині електроліту;

Red – його відновна форма.

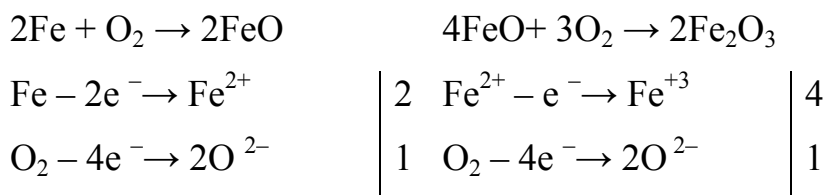
Прикладом катодних процесів можуть бути такі реакції відновлення:



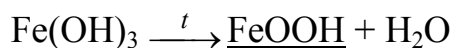
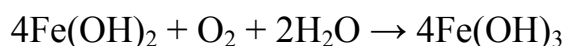
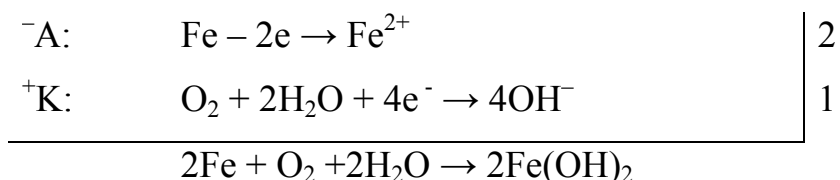
Анодний і катодний процеси, що наведені на схемі умовно називають первинними процесами, а продукти їх взаємодії первинними продуктами корозії. В процесі протікання електрохімічної корозії можуть відбуватися вторинні процеси: взаємодія первинних продуктів корозії між собою і електролітом, а також з газами, що розчинені в електроліті. При цьому можуть утворюватися вторинні продукти корозії (гідроксиди, фосфати, силікати металів), які є малорозчинними у водних середовищах. У загальному вигляді вторинні продукти гальмують швидкість протікання електрохімічної корозії. Утворення вторинних продуктів характерне для електрохімічної корозії, яка протікає в нейтральних або лужних середовищах.

Приклади протікання корозійних процесів

1. Хімічна корозія заліза в сухому повітрі:

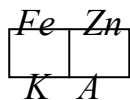


2. Електрохімічна корозія заліза у вологому повітрі:

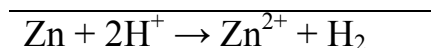
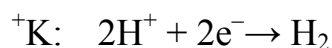
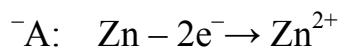


іржа

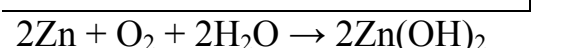
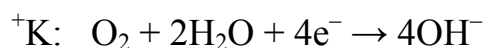
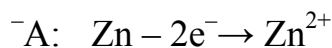
3. Електрохімічна корозія металів, які контактують у кислому й нейтральному середовищі:



кисле середовище



нейтральне середовище



2

1

III. Робота в лабораторії

Дослід 1. Вплив виникнення корозійних гальванічних пар на швидкість перебігу корозії металів

А. Виникнення корозійної гальванічної пари при контакті двох різних металів

У пробірку вносять 10-12 крапель 1М сульфатної кислоти й шматочок хімічно чистого цинку. Спостерігають, чи виділяється водень з кислоти? До лабораторного журналу занотовуються спостереження й рівняння анодного і катодного процесів.

Після цього до шматочка цинку в пробірці доторкуються мідним дротом. Як змінюється інтенсивність виділення водню, на якому з металів це відбувається? До лабораторного журналу занотовують спостереження й рівняння реакцій анодного і катодного процесів у парі цинк-мідь. Визначають напрям передачі електронів, який метал матиме негативний заряд.

Б. Виникнення корозійної гальванічної пари при зануренні одного (більш активного) металу в розчин другого (менш активного) металу

У дві пробірки вносять по 10-12 крапель ІМ сульфатної кислоти. В одну з пробірок додають 1-2 краплі розчину сульфату міді. В обидві пробірки занурюють по шматочку хімічно чистого цинку.

Спостерігають за інтенсивністю виділення водню в пробірках. Відзначають, що з'явилося на поверхні цинку в пробірці з добавкою сульфату міді.

До лабораторного журналу занотовують спостереження, складають рівняння реакцій анодного і катодного процесів.

Дослід 2. Вивчення впливу нерівномірної аерації поверхні металу на його корозію

Зачищають сталю пластинку наждачним папером. На чисту поверхню сталі наносять краплю спеціального розчину, утвореного з розчинів хлориду натрію з масовою часткою 3%, гексаціаноферату(III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ і фенолфталеїну (2-3 краплі фенолфталеїну на 10 мл розчину).

Спостерігають за появою різного забарвлення в центрі краплі і на її периферії.

До лабораторного журналу занотовують спостереження, рівняння реакцій анодного і катодного процесів у гальванічній парі, що виникла на поверхні сталі внаслідок нерівномірної аерації її поверхні під краплею розчину електроліту, визначають анодні і катодні ділянки металу.

Примітка: Гексаціаноферат(III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ додають до розчину як реактив на іони Феруму (II), що виникають у розчині внаслідок перебігу анодного окиснення металу. При цьому утворюється малорозчинна речовина синього кольору.

Дослід 3. Вивчення впливу прискорювачів корозії на швидкість корозійного процесу

У дві пробірки вміщують по шматочку алюмінієвого дроту (або пластинки). В одну пробірку додають розчин хлориду міді(II), а в другу – розчин сульфату міді(II). В якій пробірці спостерігається заміщення міді алюмінієм? Який газ виділяється? Як він утворюється?

До лабораторного журналу занотовують спостереження, складають рівняння реакції заміщення міді алюмінієм із розчину хлориду міді, реакції анодного і катодного процесів, роблять висновки.

Дослід 4. Корозія металів у лужному середовищі

У три пробірки налити по 2-3 краплі 30% розчину лугу. В першу пробірку помістити шматочок цинку, в другу – алюмінію, в третю - сталі. Для прискорення реакції пробірки злегка підігріти. Визначити, які метали кородують у лужному середовищі. Написати рівняння реакцій, маючи на увазі, що гідроксиди металів, які мають амфотерні властивості, розчиняються в лугах з утворенням гідроксокомплексів. Підвищення лужності середовища прискорює процес корозії. Що є деполяризатором у даному процесі? Чи зміниться електродний процес (який?) у слабколужному середовищу. Чому? Чи можна спостерігати явище пасивації алюмінію в сильноокислому середовищі?

Дослід 5. Корозія алюмінію в контакті з міддю

З'єднати попарно пластинки або стрижні алюмінію і міді. Ретельно очистити контакти. В хімічну склянку налити розчин хлористого калію і додати декілька крапель фенолфталеїну. Занурити в цю склянку пари алюміній-мідь. Місце контакту повинне бути поза розчином. Уважно спостерігати за розчином у склянці. Указати катод і анод, напрямок переміщення електронів. Чому в склянці з'являється фарбування? Написати рівняння реакцій, що протікають на аноді і катоді. В чому сутність хімічної й електрохімічної корозії металів? Написати рівняння реакцій, що протікають на анодних і катодних ділянках при корозії сталі в нейтральному й кислому середовищах.

Контрольні запитання

1. Дайте назву головним видам корозії металів залежно від механізму перебігу процесу й розподілу продуктів корозії на поверхні металу.
2. Суть хімічної й електрохімічної корозії металів.
3. Поясніть вплив гетерогенності металу (сталі) на корозійні процеси.
4. Перелічіть чинники, що впливають на швидкість перебігу електрохімічної корозії в нейтральних середовищах.
5. Наведіть приклади роботи макро- і мікрокорозійних пар, які утворюються на межі "метал – розчин".
6. У чому суть атмосферної і ґрунтової корозії металів?
7. В якій з приведених пар металів корозія у вологому повітрі буде більшою: 1)Mg–Fe; 2)Fe–Cu; 3)Fe–Zn?
8. Які метали будуть кородувати в лужному середовищі: 1)Mg; 2)Zn; 3)Cu; 4)Al; 5)Sn?
9. Чому термін "корозія" має негативне забарвлення?
10. Чи може бути корозія несамодовільним процесом?
11. Наведіть приклади зовнішніх і внутрішніх факторів корозії.
12. Які з наведених полів будуть прискорювати корозію: температурне, електричне, гравітаційне, магнітне?
13. За якими ознаками класифікують корозійні процеси?
14. Якими міркуваннями щодо вибору показників корозії ви скористаетесь при визначенні її швидкості?
15. Чому хімічну корозію описують одним рівнянням, а електрохімічну - двома?

Лабораторна робота 6

ВИВЧЕННЯ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: швидкість корозії металів у різних середовищах: кислотне, нейтральне й лужне; методика кількісного і якісного визначення продуктів корозії; явище пасивації металів; запобігання утворенню гальванічних пар; підбір сприятливих умов для правильної експлуатації конструкційних матеріалів і методів захисту металів від корозії.

II. Виконати вправи

1. При яких значеннях рН середовища корозії заліза, що знаходиться в контакті з міддю, протікає швидше?

1) рН = 2; 2) рН = 10; 3) рН = 7; 4) рН = 5; 5) рН = 12?

2. Визначте, який з наведених металів руйнується з найбільшою швидкістю: Al ($k_m = 0,2 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}$), Fe ($k_h = 0,2 \text{ мм/рік}$), Sn ($k_j = 2 \text{ А/м}^2$).

3. Припускаючи, що корозія трубопроводів має загальний рівномірний характер, визначте необхідну товщину стінок, якщо матеріалом буде сталь, цирконій і мідь, для яких швидкість корозії становить 0,2, 0,01 і 0,4 мм/рік, а термін служби - 20, 100 і 50 років відповідно. (Необхідно вважати, що мінімальна товщина стінки труби, яка відповідає повному вичерпанню ресурсу, становить 3, 0,5 і 1 мм відповідно).

III. Робота в лабораторії

Дослід 1. Визначення швидкості корозії сталі класу Ст. 3 тіюціанометричним методом

Пристрій для визначень швидкості корозії (рис. 6.1) циліндричний зразок зі сталі класу Ст. 3 (ДСТ 380-71) діаметром 10 і довжиною 35 мм; скляна склянка ємкістю 500 мл, ФЭК, кювети ємкістю 50 мл, піпетки ємкістю 1, 10, 15, 25 мл, штатив з пробірками, порцелянові чашечки, метали: сталь, залізо, покриті оловом, залізо, покриті цинком; розчин тіюціанату калію, персульфат амонію, розчин хлоридної кислоти (щільність 1,12), розчин розведеної сульфатної кис-

лоти (2н), розчин лугу (3,0 %), розчин гексаціаноферрату (III) калію, оцтова кислота (2н), індикаторний розчин ($K_3[Fe(CN)_6]$) - 10 г/л, NaCl- 20г/л, желатин - 10 г/л. фенолфталеїн -1 мг/л), уротропін – інгібітор корозії.

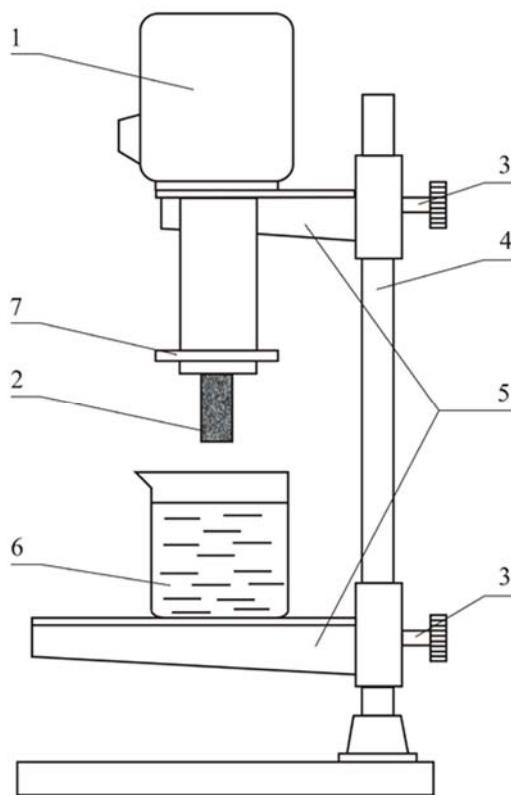


Рис. 6.1 - Схема корозиметра:

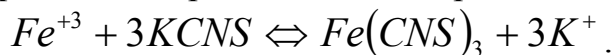
*1 - електродвигун; 2 - зразок; 3 - гвинт; 4 - штатив; 5 - кронштейн;
6 - склянка; 7 - фторопластове кільце*

Циліндричний зразок зі сталі зачистити наждаковим папером, знежирити спиртом або ацетоном. Для запобігання появи жирових забруднень на поверхні зразка його беруть за допомогою фільтрувального папера.

Налити воду в склянку ємкістю 0,6-0,8 л, додати 2 краплі оцтової кислоти CH_3COOH . Зразок занурити у воду так, щоб рівень її був вище нижнього торця фторопластового кільця. В такому положенні гвинт на стояку штатива, по якому переміщається кронштейн зі склянкою, щільно затиснути. Відразу натиснути кнопку ПУСК. Зразок обертається в досліджуваній воді протягом часу, заданого викладачем (5-30 хв). Після закінчення натиснути кнопку СТОП і досліджувати розчин, що утворився, на вміст іонів (яких?), що перейшли в нього в результаті корозії сталевих зразка під впливом розчиненого кисню в слабкокислому середовищі ($pH = 4$).

Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів корозії. Яка речовина в даному процесі виконує роль катода? Макро- чи мікрогальванічні елементи (пари) сприяють протіканню корозійних процесів? Розрахувати за рівнянням Нернста значення окислювально-відновного потенціалу сталі в досліджуваному розчині і на підставі його значення пояснити, чому корозія в даному випадку протікає з кисневою деполяризацією, а не з водневою.

Аналіз розчину на вміст заліза провести на фотоколориметрі тіоціанометричним методом. Для цього іони Fe^{+2} , що утворилися в результаті корозії сталевого зразка, окислити персульфатом амонію $(NH_4)_2S_2O_8$ до Fe^{3+} і додати в сильноокислому середовищі тіоціанат калію. В результаті утвориться тіоціанат заліза, забарвлений в червоний колір, відповідно до рівняння



Чи буде інтенсивність фарбування пропорційна концентрації іонів заліза (III) в розчині? Чому? Концентрацію іонів і заліза (III) потім визначити за допомогою калібрувальна кривої (рис. 6.2).

Виконання аналізу розчину на вміст іонів заліза здійснити в такій послідовності. В мірну колбу ємкістю 500 мл відібрати 50 мл досліджуваної води. Якщо інтенсивність фарбування тіоціаната заліза перевищує чутливість фотоколориметра, то можна взяти менше досліджуваної води. Довести об'єм у колбі до мітки дистильованою водою; потім додати 1 мл хлоридної кислоти; додати кілька кристалів персульфату амонію $(NH_4)_2S_2O_8$ і перемішати. Після цього додати 1 мл тіоціаната калію KSCN і перемішати. Одночасно виміряти оптичну щільність контрольної проби, приготовленої на дистильованій воді з додаванням тих же реактивів. Після цього виміряти оптичну щільність досліджуваного розчину. Одержавши показання приладу, знайти шукану концентрацію іонів заліза (III), мг/л, за калібрувальною кривою.

Швидкість корозії вуглецевої сталі знаходимо за формулою

$$III = Vna / S \cdot \tau,$$

де n - коефіцієнт, що залежить від ступеня розведення досліджуваної проби води;

a - концентрація іонів заліза (III), визначена за калібрувальною кривою, г/л;

S - площа поверхні зразка, m^2 ; V об'єм розчину, л; τ - час, год.

№	V, 0,001 мг/мл	C, мг/л	T, %	D=Lg(1/T)
1	0,5	0,02	96	0,018
2	2	0,2	91	0,042
3	5	0,5	85	0,07
4	10	1	68	0,168
5	20	2	46	0,347

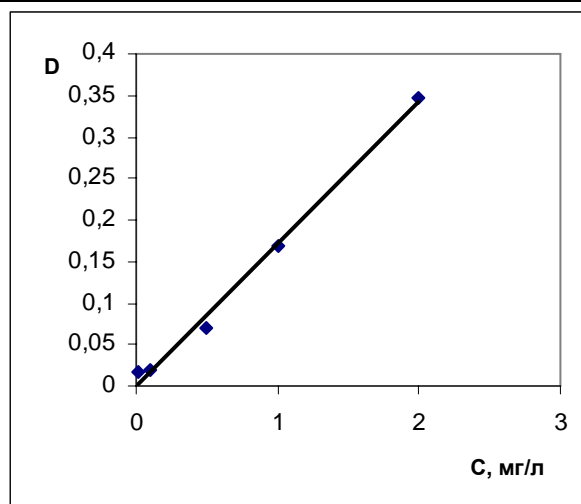


Рис. 6.2 – Калібрувальний графік визначення концентрації іонів заліза в досліджуваному розчині

Отримані дані занотовують у лабораторний журнал. Роблять висновки про корозійну тривкість досліджуваних матеріалів і ефективність інгібіторів корозії.

Контрольні запитання

1. Який механізм протікання (хімічний чи електрохімічний) має місце при корозії досліджуваного зразка?
2. Чи може залізо пасивуватися в таких умовах?
3. Який спосіб захисту сталі ви могли б запропонувати, щоб запобігти корозії зразка ?
4. Що таке “десятибальна шкала корозійної стійкості “? Яке її практичне застосування ?

Лабораторна робота 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТЕНЦІАЛІВ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ У ЕЛЕКТРОЛІТАХ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: потенціал вільної корозії, подвійний електричний шар, рівноважний потенціал, електрод порівняння, корозія в кислих, нейтральних і лужних середовищах, киснева і воднева деполяризація, потенціостат, катодний вольтметр.

II. Виконати вправи

1. Складіть рівняння реакцій, що проходять на аноді і катоді під час електролітичного нанесення на сталеві деталі покриттів з таких металів: 1) кадмію, 2) цинку, 3) міді, 4) олова. Який метал кородуватиме в середовищі з $\text{pH} = 6$, якщо суцільність покриття буде порушена? Складіть рівняння реакцій корозійного процесу.

2. Розшифруйте хімічний склад сталей: 15X25T, 08X18H10, 10X14AP5, 09X16H4B, 10X13H17M2T, 07X21Г7АН5.

3. У багатьох країнах, зокрема в Україні, в обігу знаходяться біметалеві монети, виготовлені переважно зі сплавів мідь-нікель. На вашу думку, випуск таких монет є інженерним прорахунком або, навпаки, наслідком глибокого розуміння механізму контактної корозії? Відповідь обґрунтуйте.

4. Чи можуть метали короткозамкненої контактної пари змінювати з часом свою електрохімічну „орієнтацію” - катод/анод? Якщо так, то чим це можна пояснити? Наведіть приклади такого явища.

Загальні положення

На поверхні металу, що занурений в розчин електроліту, який містить його катіони, протікають процеси взаємодії атомів металу з полярними молекулами води та іонами, що містяться в розчині. Атоми металу переходять у розчин у

вигляді катіонів, а на поверхні металу залишаються електрони. Метал заряджається негативно, розчин позитивно, і на межі метал - розчин виникає подвійний електричний шар.

Подвійний електричний шар утвориться також у тих випадках, коли позитивні іони з розчину переходять на метал, що заряджається позитивно, а біля позитивно зарядженої поверхні утвориться шар з негативних іонів розчину. Стрибок потенціалу, причиною якого є дифузія іонів з металу в розчин і назад, називається електродним потенціалом.

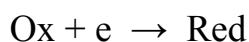
Залежно від характеру розчину розрізняють рівноважні, або оборотні, та нерівноважні, або необоротні, потенціали.

При зануренні металу в електроліт, у якому є його іони й відсутності побічних процесів взаємодії між металом і зовнішнім середовищем у системі швидко встановлюється між металевою й іонною фазою рівноважний стан за схемою.



Такий потенціал металу зветься рівноважним, тому що при цьому дотримується рівновага по масі й заряду. Якщо ж метал занурений в розчин, що містить чужорідні іони, то виникаючий потенціал зветься нерівноважним або потенціалом вільної корозії.

У цьому випадку втрата й придбання електронів здійснюються різними шляхами, а потенціал не характеризує настання рівноваги на електроді. Процес відрізняється рівністю за зарядом і зміною в масі, тобто



Отже, потенціал, що реалізується на металі, не може характеризувати настання рівноваги на електроді. Окислювачем у розчині можуть бути або іони водню в кислому середовищі, або кисню в нейтральному й лужному середовищах. Також окислювачами можуть бути молекули, що легко відновлюються на електроді й асимілюють електрони, що утворюються в процесі розчинення на металі. Під впливом різних факторів може відбуватися зміна потенціалу вільної корозії.

III. Робота в лабораторії

Опис установки

Установка для виконання роботи (рис. 7.1.) складається з наступних елементів: досліджуваного зразка 1; склянок з досліджуваними розчинами 2,3; електролітичних ключів 4; електрод порівняння (хлорид - срібний насичений) 5; потенціостата (катодного вольтметра) 6; мішалки 7; магнітної мішалки 8.

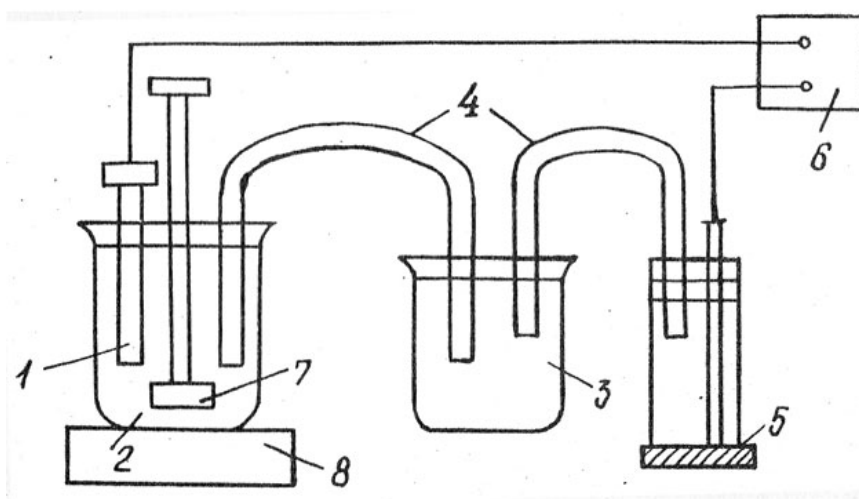


Рис. 7.1 – Установка для виміру потенціалів вільної корозії

Методика проведення досліджень і основні виміри

Зразок металу зачищають наждаковим папером, знежирюють, протираючи ватою або фільтрувальним папером, змоченими в органічному розчиннику і поміщають у склянку з досліджуваним розчином.

Гальванічний ланцюг збирають з електродів, досліджуваного й насиченого хлорид - срібного, з'єднують їх через проміжну посудину з насиченим розчином KCl електролітичними ключами, наповненими відповідно досліджуваним електролітом і насиченим розчином KCl (для електрода порівняння).

Після складання ланцюга в склянку з металевим електродом наливають досліджуваний електроліт, відзначають час початку досвіду й вимірюють катодним вольтметром потенціал металу. Тривалість досвіду - не менше 3 годин, інтервали між вимірами - 1, 5, 20, 60, 120 хвилин. Після встановлення постійного значення потенціалу в електроліті, що не перемішується, включають магнітну мішалку й вимірюють потенціал у електроліті, що перемішується.

Перед виміром потенціалу в новому розчині зразок (метал) промивають водою, зачищають наждаковим папером і знежирюють.

Дослідження проводять в три етапа:

- 2) визначення потенціалу вільної корозії вуглецевої сталі, сталі 12ХІ8НІОТ, міді й титану в розчинах електролітів (водопровідна вода) з різним значенням водневого показника (рН).
- 1) визначення потенціалу вуглецевої сталі, сталі 12ХІ8НІОТ у 3%-ному розчині $NaCl$ без перемішування, при перемішуванні й при додаванні 1-5 мл H_2O_2 ;
- 3) визначення потенціалу вільної корозії титану(ВТІ-О) в 20%-ному розчині HCl при додаванні $FeCl_3$

Результати дослідів записують у табл. 7.1.

Таблиця 7.1 .

Досліджуваний метал...

Електроліт ...

Водневий показник (рН)

Визначення потенціалу	без перемішування	З перемішуванням
Час		
Потенціал електрода відносно хлорид - срібного електрода, В		
Потенціал електрода віносно водневого електрода, В		

На підставі отриманих результатів роблять висновки про те, з якою деполаризацією протікає корозійний процес.

Зміст звіту:

назва роботи;

мета;

схема лабораторної установки, її опис;

обробка отриманих результатів;

висновки.

Контрольні запитання

1. Поясніть особливості корозії контактних пар Fe/Cu , Zn/Fe та Fe/Sn та обґрунтуйте їх взаємний вплив на перебіг анодних і катодних реакцій.
2. Чому швидкість корозії в зоні змінної ватерлінії відрізняється від інших ділянок поверхні металу?
3. Як впливатиме на корозійну поведінку автомобіля видалення з його поверхні сажі й бруду?
4. Які групи факторів впливають на перебіг морської корозії?
5. Що ми розуміємо під терміном „біологічна корозія”? Наведіть відомі вам приклади біокорозії, поясніть їх.
6. Які основні ознаки притаманні пітінговій корозії?
7. Яким чином вміст карбону в сталі впливає на її стійкість до міжкристалітної корозії?
8. Які фактори впливають на швидкість контактної корозії?

Лабораторна робота 8

ДОСЛІДЖЕННЯ ПАСИВНОСТІ МЕТАЛІВ, ДЕПАСИВАЦІЯ Й ПЕРЕПАСИВАЦІЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ У АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: явище пасивації, потенціал вільної корозії, явище перепасивації, пасивна плівка, активатори корозії, киснева й воднева деполяризація, потенціостат, катодний вольтметр.

II. Виконати вправи

1. Котрі з наведених речовин можна використовувати як пасивуючі інгібітори: $KMnO_4$, Ti^{2+} , $(Cr_2O_7)^{2-}$, NH_3 ? Відповідь обґрунтуйте.
2. Вироби з нікелю експлуатують у замкненій системі, рН корозійного середовища в якій становить 3. Визначте доцільні засоби впливу на середовище

для протикорозійного захисту нікелю. Чи можна в даному випадку використувати електрохімічний захист? Який саме?

3. У чому полягає дія активаторів корозійного процесу?

4. Які аніони руйнують пасивні плівки? Відповідь обґрунтуйте.

Загальні положення

Мета роботи - встановлення пасивного стану конструкційних матеріалів у окисному стані та при анодній поляризації.

Пасивністю металів називають стан високої корозійної стійкості, викликаний гальмуванням анодного процесу електрохімічної корозії на поверхні металу в певних умовах. Хімічна стійкість металів у даному випадку пояснюється утворенням на поверхні металів захисних пасивних плівок, що виникають у результаті окислювально-відновних процесів на поверхні металів.

Пасивний стан металів характеризується значним зменшенням швидкості його корозії та помітним зсувом потенціалу в позитивну сторону (збільшенням ступеня анодного контролю корозійного процесу). Факторами, що зумовлюють пасивацію металів, є:

1) окислювачі, наприклад HNO_3 , $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, O_2 та інші.;

2) анодна поляризація (тобто окиснення поверхні металу в електроліті постійним електричним струмом) від зовнішнього джерела постійного електричного струму або при роботі металу як аноду в парі з іншим металом, що є катодом. Це в сприятливих умовах, при досягненні певного потенціалу металу $V_{ME} = V_{H,П}$ та $i_a = i_{П}$ може викликати настання його пасивного стану.

Пасивність металів залежить як від внутрішніх (склад, структура й стан поверхні металу), так і зовнішніх факторів (склад і концентрація електроліту, температура, рух розчину, накладення постійного струму та ін.).

Про більшу або меншу схильність металу до пасивування судять по величині пасивуючих концентрацій окислювачів або анодної щільності струму.

Пасивний стан металу може в більшому або меншому ступені зберігатися після зміни зовнішніх умов пасивування. В такому випадку метал може знову перейти в активний стан, тобто депасивуватися або активуватися.

До факторів, що активують пасивний стан металів або утрудняють його настання, є наступні:

- 1) відновники, наприклад H_2 , Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$ і інші;
- 2) катодна поляризація (тобто відновлення поверхні металу в електроліті постійним електричним струмом) від зовнішнього джерела постійного електричного струму або при роботі пасивного металу як катода в парі з іншим металом, що є анодом;
- 3) деякі іони, наприклад H^+ , аніони (Cl^- , B_2 , I , SO_4^{2-} і інші.);
- 4) підвищення температури;
- 5) механічне порушення пасивної поверхні металу, наприклад дія абразиву, якщо пасивний метал не перебуває в середовищі, що пасивує.

Подряпина служить анодом і катодно поляризує пасивну поверхню.

Сильне уповільнення анодного процесу розчинення металів у пасивному стані відбувається внаслідок зміни заряду та властивостей поверхні металів, викликаних утворенням на ній адсорбційних, фазових або адсорбційно-фазових плівок.

При значному підвищенні анодного потенціалу або окислювально-відновного потенціалу середовища в деяких металів, наприклад Cr, Mo, Fe, Ni та інших., спостерігається порушення пасивності – перепасивація (або транс пасивація), що призводить до зростання швидкості корозії. Це пояснюється зміною характеру анодного процесу – утворюються іони металу вищої валентності, що дають розчинні або нестійкі сполуки (залізо й хром утворюють іони FeO_4^{2-} і CrO_4^{2-} , в яких Fe й Cr мають валентність шість), що призводить до порушення пасивного стану та збільшенню швидкості розчинення металу.

Корозійна стійкість багатьох технічних металів і сплавів часто буває обумовлена їхньою пасивністю. Її можна збільшити, легуючи їх іншими металами,

які легко пасивуються та введенням у електроліт пасиваторів або дією анодної поляризації від зовнішнього джерела постійного струму.

III. Робота в лабораторії

Методика проведення досліджень і основні виміри

1. Пасивування сталі в азотній кислоті

Чотири зразки з вуглецевої або низьколегованої сталі зачищають наждаковим папером і знежирюють органічним розчинником. У чотири хімічних склянки наливають розчини азотної кислоти HNO_3 концентрацією 20, 30, 40 % і концентровану.

Попередньо зважені й заміряні штангенциркулем зразки на фторопластовій стрічці опускають у склянки з розчинами HNO_3 й залишають протягом години. Занурюючи зразок у розчин, спостерігають за швидкістю розчинення в ньому сталі й відзначають концентрацію кислоти, при якій настає пасивність сталі - припинення виділення бульбашок газу та пофарбування продуктів реакції на поверхні зразка. Результати спостережень (помітне розчинення, інтенсивне, настання пасивності) записують у табл. 8.1. Після закінчення дослід зразки витягають з розчину, промивають водою, видаляють продукти корозії за допомогою чорнильної гумки, знежирюють, підсушують на повітрі протягом п'яти хвилин і зважують на аналітичних вагах.

Швидкість корозії сталі, $г/м^2$ год.

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau},$$

де

m_0 , m_1 - відповідно початкова й кінцева вага зразка, г;

S_0 - його поверхня, $м^2$;

τ - час корозії, ч.

Результати випробувань заносять у табл. 8.1.

Таблиця 8.1.

Марка сталі ...

Температура розчинів HNO_3

Тривалість випробувань ...

Концентрація, HNO_3 , %	Спостереження	Розміри зразка					Вага, г		Різниця ваги Δm	Швидкість корозії, г/м ² год.
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	початкова m_0	кінцева m_1		
20										
30										
40										
Концентрована										

2. Анодне пасивування сталі в сульфатній кислоті

Включають потенціостат і прогрівають його 30 хв. Приєднують електрохімічну комірку – тригорлу скляну колбу, в яку залито 1 Н H_2SO_4 . Робочий електрод у вигляді циліндра, який загвинчують на ніжку електродержача, зачищають наждаковим папером, знежирюють, поміщають у електрохімічну комірку. До його поверхні підводять електролітичний ключ, заповнений з однієї сторони розчином H_2SO_4 , а через одноходовий кран з іншого боку – насиченим розчином KCl (Рис.12) Відросток з цим розчином поміщають у склянку з тим же розчином, куди опущено хлорид - срібний електрод порівняння. Як допоміжний електрод (катод) застосовують платиновий електрод. Вимірюють стаціонарний початковий потенціал і знімають анодну поляризаційну криву зі швидкістю зміни потенціалу 1,8 В/ч. Через кожні 50 мВ фіксують значення анодного струму й записують їх у табл. 8.2.

Таблиця 8.2.

Марка сталі ...

Поверхня робочого електрода ...

Склад розчину

Початковий потенціал ...

Температура розчину ...

Швидкість зняття анодної кривої ...

потенціал анода відно- сно хлорид- срібного еле- ктрода φ , В	Показання милі ампер- метра	Струм J , А	Щільність струму $i = \frac{J}{S}$, А/см ²	$\lg i$	Примітки
---	-----------------------------------	---------------	--	---------	----------

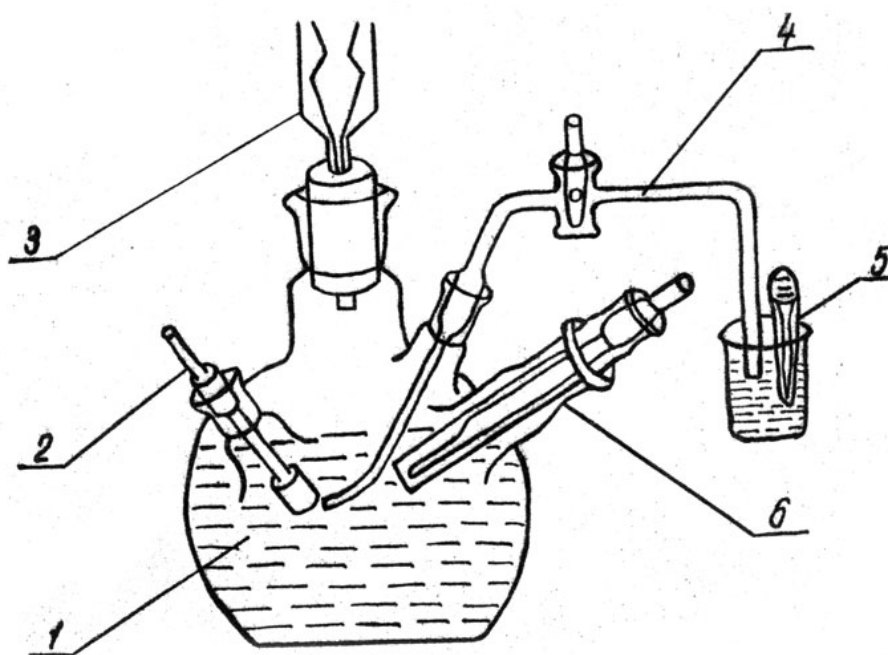


Рис. 8.1 – Установка для дослідження анодного пасивування:

- 1 - тригорла скляна колба, електрохімічна комірка;
- 2 - робочий електрод;
- 3 - холодильник;
- 4 - електролітичний міст;
- 5 - електрод порівняння (хлорид -срібний);
- 6 - допоміжний електрод (платина)

На підставі дослідних даних будують анодну поляризаційну криву - залежності $\lg i$ від заданого потенціалу φ , на якій відзначають щільність струму $i_{п.п.}$ і значення потенціалу $\varphi_{п.п.}$ анодного пасивування сталі.

Зміст звіту:

назва роботи;
мета;
схема лабораторної установки, її опис;
обробка отриманих результатів;
висновки.

Контрольні запитання

1. Наведіть класифікацію методів захисту металів від корозії.
2. Які технічні заходи є складовими раціонального конструювання?
3. З якою метою легують сталі? За рахунок яких ефектів ця мета досягається?
4. Наведіть основні принципи протикорозійного легування металів.
5. У чому полягає різниця між мартенситними, феритними й аустенітними корозійностійкими сталями?
6. Розшифруйте хімічний склад сталей: 15X25T, 08X18H10, 10X14AP5, 09X16H4B, 10X13H17M2T, 07X21Г7АН5.
7. З якою метою застосовують процеси азотування й ціанування?
8. Які способи металізації поверхні застосовують для підвищення корозійного опору?
9. У чому полягає різниця між хромуванням і хроматуванням поверхні?

Лабораторна робота 9

ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: захисні покриття (металеві, органічні, хімічні сполуки та ін.); електрозахист (анодний, катодний, протекторний); інгібітори корозії; леговані сталі; економічні аспекти захисту металів від корозії.

II. Виконати вправи

1. Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів, що відбуваються внаслідок виникнення пар залізо – нікель у вологій атмосфері на сталевій пластинці з пористим нікелевим покриттям.

2. Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів у вологому ґрунті сталевій пластині, що контактує зі свинцевим стрижнем.

Загальні положення

Найбільш надійний засіб боротьби з корозією – це виготовлення апаратів, машин та іншого обладнання з корозійностійких матеріалів. Однак, його не завжди можна використати з економічних, технічних, технологічних та інших міркувань, зокрема, через низьку пластичність і велику вартість таких матеріалів. Саме цьому більшість виробів виготовляють з дешевих і доступних матеріалів з наступним захистом їх від корозії.

Класифікацію способів протикорозійного захисту, наведено на рис. 9.1.



Рис. 9.1 – Класифікація способів захисту від корозії

До першої групи методів відносять ті, що впливають на метал:

- *раціональне конструювання* – видалення вузлів з агресивного середовища, виключення зон локального руйнування (ділянок накопичення вологи, щілин, зазорів, небажаних контактів металів і механічних напруг: при з'єднанні вузлів металоконструкцій слід віддавати перевагу зварним з'єднанням перед клепкою й болтовими);
- *легкування* – введення компонентів, що створюють об'ємний або поверхневий екрануючий шар, знижують катодну чи анодну активність сплаву, запобігають структурній корозії;
- *обробка поверхні* – термічна, механічна, хімічне або електрохімічне полірування;
- *нанесення захисних покриттів* постійної, короткочасної, періодичної дії.

До методів впливу на агресивне середовище й умови експлуатації відносять;

- *електрохімічний захист* (катодний, протекторний і анодний); герметизація обладнання;
- *осушення повітря* з використанням активованого вуглецю або силікагелю, підігрівом і додаванням нейтралізуючих речовин;
- *створення штучних середовищ* з леткими нейтралізуючими компонентами, інгібіторами; деаерація водних розчинів, застосування нейтральних або слаболужних середовищ.

До методів впливу на механізм і кінетику корозійних процесів належать *електрохімічний захист* (катодний, протекторний та анодний).

Окрему групу методів складають комбіновані, такі як:

- *Комплекс методів впливу на метал* (обробка поверхні й нанесення покриттів);
- *Комплекс методів впливу на середовище* (коригування pH розчинів і введення інгібіторів);
- *Комплекс методів впливу на метал і середовище* (нанесення покриттів і змінення pH);
- *Комплекс методів впливу на метал і механізм корозійного процесу* (нанесення покриттів і використання катодного захисту)

III. Робота в лабораторії

Дослід 1. Захист металів від корозії анодними й катодними металевими покриттями (корозія оцинкованого й луженого заліза)

У дві пробірки (або склянки) наливають на 1/3 ємкості розчин хлориду натрію з масовою часткою 3%. Додають у кожен пробірку по декілька крапель розчину гексаціаноферата(III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$, який є дуже чутливим реактивом на іони Fe^{2+} , з якими він утворює інтенсивне синє забарвлення. Вміст пробірок перемішують скляною паличкою.

У першу пробірку занурюють пластину оцинкованого заліза, на поверхні якого роблять глибокі подряпини, що руйнують покриття до основного металу

(який захищають), у другу – пластину лудженого заліза, на поверхні якого також заздалегідь зроблено подряпини. Спостерігають до появи синього забарвлення в одній із пробірок.

До лабораторного журналу занотовують спостереження, складають рівняння реакцій анодного і катодного процесів на поверхнях металів, утворених унаслідок руйнування захисних цинкового й олов'яного покриттів. Пояснюють вплив на швидкість корозії виникнення корозійних гальванічних пар залізо-цинк і залізо-олово. Відмічають напрямки руху електронів у зазначених корозійних парах, роблять висновки.

Дослід 2. Захист металів від корозії легуванням.

Вплив легування на швидкість корозії металів у розчині хлориду натрію

Три зразки вуглецевої і хромонікелевої сталі ретельно зачищають наждачним папером, промивають водою і сушать фільтрувальним папером. На чисту поверхню зразків наносять декілька крапель спеціального розчину складу: 3% – вий NaCl , гексацианоферат(III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, фенолфталеїн (2-3 краплі фенолфталеїну на 10 мл розчину).

У робочому журналі занотовують спостереження, складають рівняння реакцій анодного і катодного процесів на вуглецевій і хромонікелевій сталі, роблять висновки про вплив легування на швидкість процесу корозії.

Дослід 3. Вплив легування на швидкість корозії металів у кислих середовищах

Збирають водневий корозиметр. Прилад складається з хімічної склянки ємністю 250мл, спеціальної бюретки для збирання водню, що виділяється, штативу й касети для закріплення зразків. Схему приладу наведено на рис. 9.2.

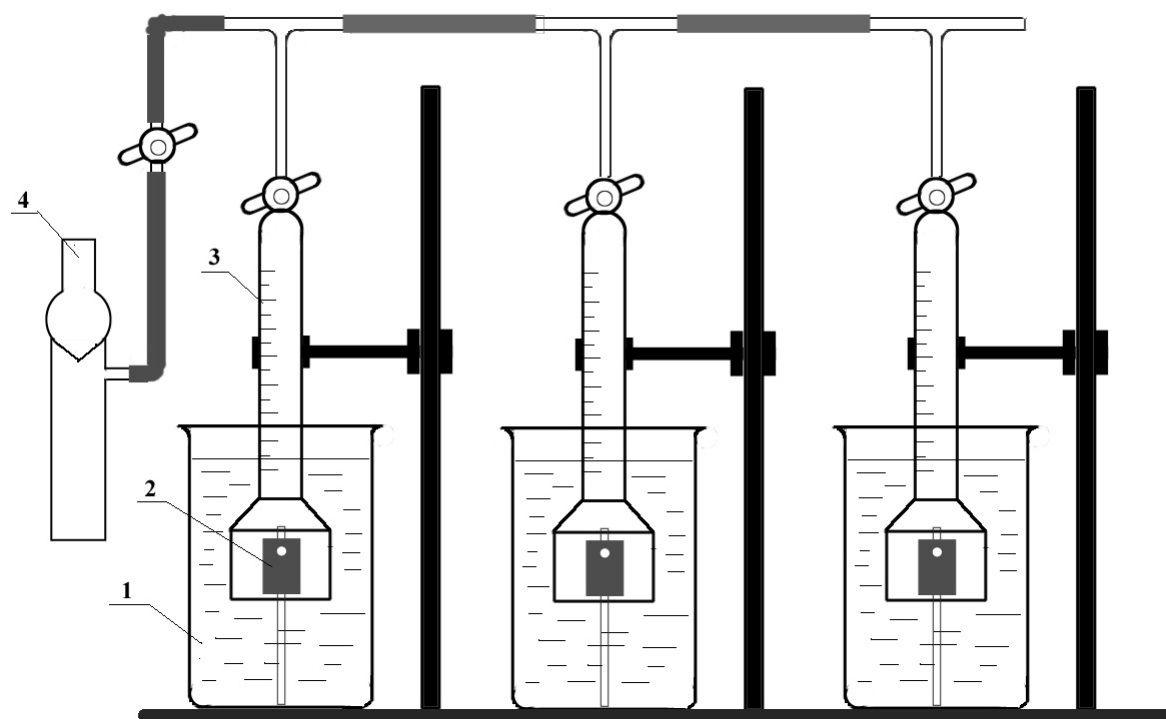
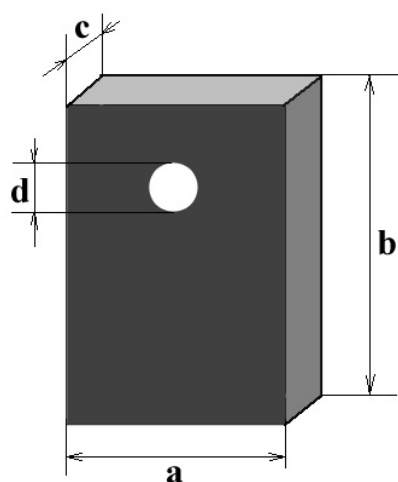


Рис. 9.2 – Схема водневого корозиметра:

1– склянка; 2– зразок; 3– бюретка; 4– водоструминний насос

Готують 20% - вий розчин сульфатної кислоти. Наливають цей розчин у дві хімічні склянки на 250мл. Ретельно готують зразки з вуглецевої і хромонікелевої (легованої) сталі (обробляють їх наждачним папером і гумкою). Роблять виміри загальної площі зразків (рис. 9.3).



a – довжина зразка;

b – ширина зразка;

c – товщина зразка;

d – діаметр отвору.

Рис. 9.3.

Повну поверхню зразка обчислюють за формулою

$$S = 2ab + 2bc + 2ac + \pi dc - \frac{\pi d^2}{2} . \quad (9.1)$$

Підготовлені зразки сталей закріплюють у касеті. Касети зі зразками занурюють у розчин 20% – вої сульфатної кислоти й покривають спеціальною бюреткою для збирання водню, що утворюється. Бюретку закріплюють у штативі, за допомогою водоструминного насосу заповнюють бюретку розчином кислоти. Об'єм утвореного водню вимірюють за поділками бюретки. Тривалість досліду складає 20-30 хв. Результати спостережень занотовують до робочого журналу. Об'єм водню, що утворився, приводять до нормальних умов (0°C, 760 мм. рт. ст.). Складають рівняння реакцій анодних і катодних процесів, що відбуваються на поверхні зразків сталей в розчині сульфатної кислоти. Розраховують швидкість корозійних процесів для наведених матеріалів у г/(м²·год.). Швидкість корозії зразка розраховують з використанням наступних даних:

Δm – втрата ваги (розраховують за об'ємом утвореного водню, мл за н.у.), г

S – площа поверхні зразка, яку розраховують за формулою (1), м²;

τ – час, год.

Розрахунок швидкості корозії (III) здійснюють за формулою

$$III = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} . \quad (9.2)$$

Всі дані занотовують у табл. 9.1.

Таблиця 9.1.

№ п/п	№ зразка	Матеріал	a , мм	b ,мм	c , мм	d , мм	S , м ²	V , мл	III , г/м ² ·год.
1	2	сталь вуглецева							
2	5	сталь вуглецева							
3	6	легована сталь							
4	8	легована сталь							

Дослід 4. Захист металів від корозії інгібіторами.

Знаходження захисної дії інгібіторів корозії та коефіцієнта гальмування корозії

Зразки вуглецевої сталі ретельно зачищають наждачним папером і гумкою. Проводять виміри площі повної поверхні. Розраховують її за формулою (1) – див. дослід 3.

Готують 20% - вий розчин сульфатної кислоти. В одну склянку (250мл) заливають 20%-ву сульфатну кислоту, а другу заповнюють тією ж кислотою з добавкою 1%-вого уротропіну.

Підготовлені зразки закріплюють у касети і занурюють у розчини сульфатної кислоти з інгібітором і без нього.

Роблять виміри об'єму водню, що виділяється в результаті реакції металу з кислотою за допомогою спеціальних бюреток (див. дослід 3). Тривалість досліду 20-30 хвилин. Об'єм водню при водять до нормальних умов. Розраховують швидкість корозії III (г/(м²·год.)) за формулою (2). Захисний ефект інгібітора (Z) розраховують за формулою

$$Z = \frac{III - III_{\text{інг.}}}{III} \cdot 100, \quad (9.3)$$

де III – швидкість корозії зразка сталі в 20%-вій сульфатній кислоті;

$III_{\text{інг.}}$ - швидкість корозії зразка сталі в 20%-вій сульфатній кислоті з інгібітором корозії.

Коефіцієнт гальмування корозії інгібітором знаходять за формулою

$$\gamma = \frac{III}{III_{\text{інг.}}}.$$

Результати досліду занотовують до лабораторного журналу у вигляді табл. 9.2.

Таблиця 9.2.

№ п/п	№ зразка	Матеріал	a , мм	b , мм	c , мм	d , мм	S_2 , м ²	V , мл	$\frac{III}{\Gamma/\text{м}^2 \cdot \text{год}}$	Z , %	Γ
1	5	сталь вуглецева									
2	6	сталь вуглецева									
3	7	сталь вуглецева									
4	8	сталь вуглецева									

Дослід 5. Електрохімічний захист металів від корозії (протекторний захист)

У дві пробірки (або склянки) наливають розведену оцтову кислоту (0,2-0,4М) і додають по 3-4 краплі розчину йодиду калію. Розчин перемішують паличкою. В одну пробірку занурюють зразок свинцю й цинку, що контактують, у другу – контрольний зразок чистого свинцю. Спостерігають, у якій пробірці з'явиться жовте забарвлення на поверхні свинцю, що свідчить про корозію свинцю.

До лабораторного журналу занотовують спостереження, рівняння реакцій анодного і катодного процесів на корозійній гальванічній парі (макропарі) свинець-цинк, а також на чистому свинці. Роблять висновки.

Контрольні запитання

1. Назвати способи захисту металів від корозії.
2. Які металеві покриття називають анодними, а які катодними? Який механізм їх захисної дії в кислих і нейтральних середовищах?
3. Що таке інгібітори корозії? Який механізм їх захисної дії?

4. Застосування інгібіторів корозії для захисту металів. Кислотне травлення.
5. Які сталі називають легованими? За рахунок чого вони мають значну корозійну стійкість в агресивних середовищах?
6. Навести приклади і пояснити суть механізму протекторного й катодного захисту металів від корозії.
7. Неметалеві покриття. Навести приклади їх застосування для захисту від корозії. Який механізм їх дії?
8. У присутності яких іонів оксидні плівки на металах будуть руйнуватися найбільш часто: 1) SO_4^{2-} ; 2) Cl^- ; 3) NO_3^- ?
9. Які з металів можна використовувати як протектор для захисту сталевих конструкцій: 1) Ni; 2) Cu; 3) Zn; 4) Sn?

Лабораторна робота 10

МЕТАЛОГРАФІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ І КОРОЗІЙНИХ РУЙНУВАНЬ

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: макроаналіз, макрошліф, макроструктура, дефекти макроструктури, контроль ліквації сірки й фосфору.

Загальні положення

У металографії структуру і властивості металів і сплавів вивчають за допомогою різних методів дослідження. Найпоширенішими є два метода: *макроаналіз і мікроаналіз*. Відповідно вивчають *макроструктуру і мікроструктуру металу*.

Макроаналізом називають вивчення будови металів у зламі або на спеціально підготовленій поверхні неозброєним оком чи при невеликих збільшеннях (до 30 разів). При цьому можна виявити: порушення суцільності металу (трі-

щини, пори, газові пухирі, раковини); орієнтацію кристалів, їх форму й розміри; хімічну й структурну неоднорідність (ліквацію); орієнтацію волокна в деформованих металах. У зварних з'єднаннях можна виявити зону наплавленого металу й зону термічного впливу. В зламах деталей і зразків визначають ознаки основних видів руйнування: в'язкий, крихкий, утомлений.

Поверхня зразка або деталі, яку спеціально готують до макроаналізу, називається *макрошліфом*. Будова металу, що виявляється на макрошліфі, називається *макроструктурою*.

При підготовці макрошліфа поверхню зразка або деталі, що підлягає макроаналізу, шліфують наждачними паперами, послідовно переходячи від грубого розміру до тонкого. При зміні паперу макрошліф повертають на $< 90^\circ$. Шліфування виконують вручну на пластинах товстого скла, на обертаючихся дисках або на шліфувальних верстатах. Чистота поверхні повинна бути 0,63 і вище. Потім макрошліф очищують від бруду і знежирюють бензином або спиртом. Для виявлення макроструктури й макродефектів поверхню макрошліфів піддають травленню спеціальними хімічними реактивами, котрі підбирають у залежності від складу сплаву й мети дослідження. Після протравлення поверхню макрошліфа промивають содовим розчином або просто водою й висушують. Мета травлення - приглушити металевий блиск, розтравити края тріщин і інших дефектів, виявити кристалічну структуру, ліквацію.

Для поверхневого травлення вуглецевих і низьколегованих сталей найчастіше застосовують 15-20%-й водяний розчин персульфату амонію $[(NH_4)_2S_2O_8]$. Для глибокого травлення (мета якого виявити орієнтацію волокна, дендритну будову, ліквацію) застосовують міцні кислоти, луги і їх суміші при $t=80-90^\circ C$ з витримкою 2-3 год. Високолеговані нержавіючі й кислототривкі сталі найчастіше травлять "царською горілкою" ($75\% HCl + 25\% HNO_3$).

Відповідно до правил, що діють на території України, для макроаналізу зварних з'єднань зразки треба вирізати поперек швів. При цьому до уваги беруть товщину стінки (t) зварного з'єднання. Якщо $t < 25$ мм то зразки для макроаналізу повинні включати весь перетин шва, обидві зони термічного впливу,

прилегли до них ділянки основного металу, а також підкладну обручку (якщо вона пристосувалась і не повинна видалятися на виробничих стиках).

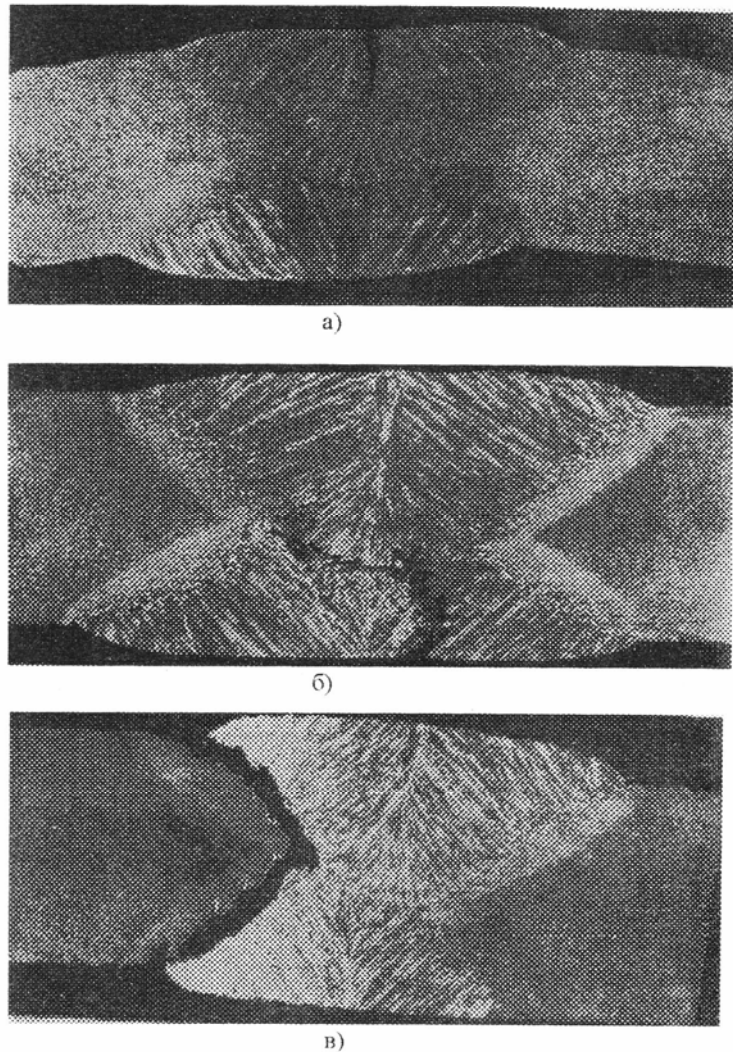


Рис. 10.1 – Макроструктура зварних швів труб зі сталі 17ГС

- а* – кристалізаційна тріщина. спричинена усадкою металу при обриві дуги;
- б* – шлакові канали і включення;
- в* – крихке руйнування на межі сплавлення

Зварні з'єднання бракують, якщо при дослідженні макроструктури хоча б на одному названому шліфі, вирізаному з контрольного зварного з'єднання, виявлені наступні дефекти:

- тріщини будь-яких розмірів, усіх видів і напрямків, розташовані в металі шва, вздовж лінії сплавлення і в пришовній зоні основного металу, в стиках труб зі сталей аустенітного й мартенситно-феритного класів. Допускається по-

одинокі надриви протяжністю не більше 0,3 мм у границях одного шару, спричинені усадкою металу при обриві дуги;

- непровари (несплавлення), розташовані на поверхні, і по перетину зварного з'єднання (поміж основним металом шва, а також поміж окремими валиками й шарами);

- пори, розташовані суцільною сіткою, незаварені (або ж неповністю заварені), пропалини, свищі, зміщення внутрішніх кромek зі стикованих деталей (труб), що перевищують норми;

- місцеві непровари, угнутість або перевищення проплаву в корені шва, шлакові й вольфрамові включення, що перевищують норми.

На рис. 10.1 показані фотографії макроструктур з дефектами зварних з'єднань труб зі сталі 17ГС.

Усі залізовуглецеві сплави (сталі й чавуни) містять невелику кількість таких шкідливих домішок, як сірка й фосфор. Вони можуть нерівномірно розподілятися по перетину заготовок і деталей внаслідок ліквації, що виникає при кристалізації литого металу. Після прокатування або кування ліквація сірки й фосфору може зберігатись, що є небезпечним під час роботи відповідальних вузлів, деталей, конструкцій.

Тому вводиться обов'язковий макроконтроль ліквації цих шкідливих домішок. Щоб його провести, готують макрошліф, який очищають від бруду але не травлять. На поверхню макрошліфа накладають фотографічний папір емульсією вниз, який попередньо замочують у 5-10%-ному водному розчині H_2SO_4 на протязі 10 хвилин. Папір на макрошліфі утримують 3-5 хвилин, потім акуратно знімають, промивають у воді, закріплюють у фіксажі й висушують. Сірчисті включення, що виходять на поверхню металу, реагують з сірчаною кислотою, якою змочено папір, наприклад:



Темно-коричневі плями сірчистого срібла (Ag_2S) на фотопапері вказують на форму й характер скупчення сульфідів.

Одержані відбитки порівнюють з п'ятибальною шкалою НКМЗ і встановлюють, до якого балу вони відносяться. Перший і другий бали вважаються задовільними, а інші (3, 4, 5) - незадовільними.

II. Робота в лабораторії

Проводять візуальний огляд зразків зварних з'єднань, які мали контакт з агресивним середовищем. Виготовляють макрошліф. За допомогою мікроскопа МІМ -7 проводять аналіз макроструктур до травлення і після травлення. Відмічають види корозійних руйнувань, а також дефекти макроструктури зварних з'єднань. Проводять контроль ліквацій сірки й фосфору. До лабораторного журналу заносять висновки аналізу і роблять зарисовки.

Контрольні запитання

1. Що називається макроаналізом?
2. Як приготувати макрошліф?
3. Які дефекти можна виявити при макроконтролі зварних швів?
4. Як контролюють ліквацію шкідливих домішок?

Мікроаналіз металографічних шліфів

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: мікроаналіз, мікроскопи, розрізнявальна здатність, оптична система лінз, довжина хвиль світла й електронних променів, збільшення мікроскопів.

Загальні положення

Мікроаналізом називається метод дослідження структури металів і сплавів за допомогою спеціального обладнання - мікроскопів. Для цього приготують мікрошліфи, які спочатку шліфують, полірують і травлять спеціальними реактивами. Мікроскопи бувають світлові (з оптичною системою світлових лінз) і електронні (з електромагнітною системою електронних лінз). Технічні

можливості цих мікроскопів (а отже і доцільність їх використання) дуже відрізняються через те, що їх розрізнявальна здатність різна.

Розрізнявальна здатність характеризується розрізнявальною відстанню, тобто тією мінімальною відстанню між двома сусідніми частинками, коли вони ще видимі роздільно. Так, розрізнявальна відстань для неозброєного людського ока складає 0,2 - 0,3 мм. Щоб збільшити розрізнявальну здатність мікроскопа, використовують складну систему лінз, які дозволяють одержати збільшене зображення за допомогою фокусування променів, що йдуть від об'єкта.

За допомогою оптичних світлових мікроскопів структуру мікрошліфів (і будова зламів) вивчають при збільшеннях від 50 до 2000 разів. Розрізнявальна здатність - 1750\AA (175 нм). Застосування більших збільшень не доцільне, тому що більш дрібні структурні складові не стають видимі (змінюється лише масштаб зображення тих елементів структури, які були виявлені раніше). Це пояснюється тим, що розрізнявальна здатність оптичних світлових мікроскопів залежить від хвильової природи світла, довжина хвилі якого $\lambda = 6000\text{\AA}$. За допомогою оптичних мікроскопів вивчають форму й розміри зерен, фазову і структурну будову металевих сплавів. Електронна мікроскопія і мікрофрактографія використовуює електромагнітну систему лінз, що дозволяє вивчати репліки (відбитки) від мікрошліфів і зламів або зрізи (тонку фольгу) металу при збільшеннях від 2000 до 200000 разів. Максимальна розрізнявальна здатність може досягти $5\text{--}10\text{\AA}$ (0,5-1 нм). При цьому вивчають дисперсні виділення окремих структурних складових, характер їх розташування, внутрішньо-кристалічну (тонку) структуру й дефекти кристалічної структури. Можливості різних систем мікроскопів і різних методів дослідження треба знати і правильно використовувати.

II. Робота в лабораторії

Виготовляють мікрошліф зразків металів, які мали контакт з агресивним середовищем. За допомогою мікроскопа МГМ -7 проводять аналіз мікроструктур до травлення і після травлення. Відмічають види корозійних руйнувань, а також дефекти мікроструктури зварних з'єднань при різному збільшенні. Види

корозійних руйнувань приведені в додатку. До лабораторного журналу заносять висновки аналізу і виконують зарисовки.

Контрольні запитання

1. Що таке мікроаналіз і з якою метою його проводять?
2. Що називається мікрошліфом?
3. Чим характеризується розрізнявальна здатність мікроскопа?
4. Від чого залежить розрізнявальна здатність мікроскопа?
5. У чому полягає принципіальна різниця між оптичною системою світлового мікроскопа й електронного?
6. Які елементи структури металів і сплавів можна виявити за допомогою світлового мікроскопа і електронного мікроскопа?
7. При яких збільшеннях вивчають структуру на оптичному і на електронному мікроскопах?

Лабораторна робота 11

ПРИНЦИПІАЛЬНИЙ УСТРІЙ СВІТЛОВОГО МЕТАЛОГРАФІЧНОГО МІКРОСКОПА

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: оптична система, об'єктиви, окуляри, фокусна відстань, апертурна діафрагма, польова діафрагма, освітлювальна система, механічна система, максимальне корисне збільшення, кутова апертура, числова апертура.

Загальні положення

На металографічному оптичному світловому мікроскопі вивчають непрозорі тіла у відображеному світлі.

Оптичний мікроскоп має три основні системи: оптичну, освітлювальну з фотографуючою апаратурою і механічну. Вони бувають вертикальними і горизонтальними.

Оптична система має дві головні, зйомні збільшуючі лінзи - **об'єктив і окуляр**, від комбінації яких залежить збільшення мікроскопа. Ці лінзи розділені значною відстанню, яка визначає так звану оптичну довжину тубуса - відстань від заднього головного фокуса об'єктива до переднього головного фокуса окуляра.

Об'єкт (мікрошліф) знаходиться поблизу передньої головної фокальної площини об'єктива таким чином, що об'єктив дає його збільшене дійсне зображення. Таке зображення називають **проміжним**. Воно розташовується в площині, яка є близькою до переднього головного фокусу окуляра. Збільшення об'єктива дорівнює відношенню

$$\frac{\Delta}{f_{об}}$$

де

$f_{об}$ – фокусна відстань об'єктива;

Δ - довжина тубуса.

Головна лінза окуляра діє як лупа і дає кінцеве (уявляємо) збільшення об'єкта, що розташована на відстані 250 мм від ока спостерігача.

Збільшення окуляра з фокусною відстанню $f_{об}$ визначають співвідношенням

$$\frac{D}{f_{об}},$$

де

D — 250 мм

Таким чином, у мікроскопі предмет збільшується двічі. Загальне зображення мікроскопа відповідає добутку збільшень окуляра й об'єктива:

$$N_{заг} = N_{об} \cdot N_{ок} = \frac{\Delta}{f_{об}} \cdot \frac{D}{f_{об}}$$

Головне збільшення забезпечується об'єктивом, воно може досягти 100; збільшення окуляра не перевищує 20-24.

У мікроскопах для освітлення об'єктива приладжують спеціальну освітлювальну систему, яка в загальному вигляді складається з джерела світла (електролампи) й системи лінз конденсора, який збирає і направляє світло на об'єкт.

Для покращення відображення дуже важливо пристосовувати спеціальні діафрагми, які обмежують світлові промені.

Діафрагма, обмежуюча пучок променів, що входять до системи мікроскопа, виконує роль *вхідної зіниці мікроскопа* і називається *апертурною діафрагмою*. Її зображення, обмежуюче пучок виходячих з мікроскопа променів (найвужче місце пучка), виконує роль *вихідної зіниці мікроскопа*. Через нього проходять усі промені, що утворюють зображення, і саме тут слід розташовувати вхідну зіницю ока.

Таким чином, око спостерігача є часткою оптичної системи мікроскопа.

Друга діафрагма обмежує розмір поля зору і тому називається *польовою діафрагмою*.

Під час роботи з мікроскопом буває необхідним змінювати ступінь відкриття цих діафрагм.

Крім того, оптична система має і допоміжні елементи (дзеркала, призми і т.д.), які орієнтують світлові промені в певному напрямку.

На рис. 11.1 показана оптична схема вертикального мікроскопа МІМ-7, який є універсальним, малогабаритним і широко застосовується в металографічних лабораторіях.

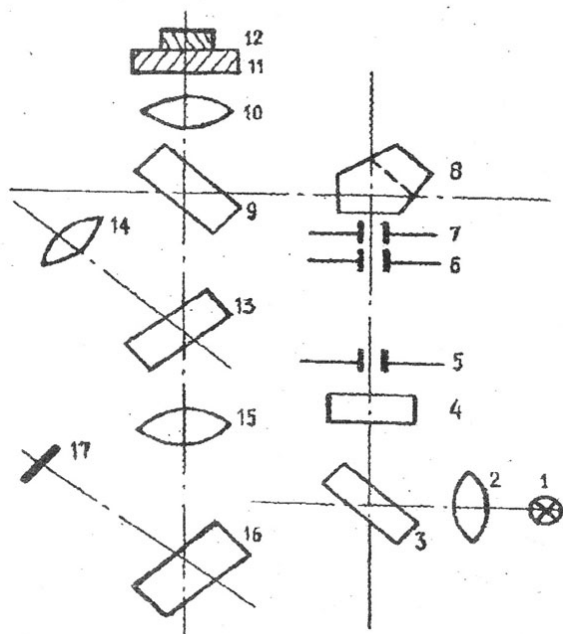


Рис. 11.1 – Оптична схема вертикального мікроскопа МІМ-7

У такому мікроскопі світло від лампи 1 проходить через колектор (збираючу лінзу) 2, відображується від дзеркала 3, проходить через світлофільтри 4, апертурну діаграму 5, фотозатвір 6, польову діафрагму 7, і після повного внутрішнього відображення в поворотній призмі 8 потрапляє на півпрозору плоско-паралельну пластину 9. Частина світлового потоку проходить через неї і розсіюється в мікроскопі, а інша частка відображується вгору від пластини, проходить через об'єктив 10, і через отвір у предметному столику 11 попадає на шліф 12.

Площина шліфа повинна бути перпендикулярна до головної оптичної осі мікроскопа. Для цього шліф ставлять над отвором предметного столика 11 полірованою і протравленою поверхнею вниз.

Відображені від шліфа світлові промені проходять знову через об'єктив 10, прозору плоско-паралельну пластину 9 і відображуються від дзеркала 13 у бік окуляра 14, через який спостерігається зображення структури.

Перед фотографуванням дзеркало 13 за допомогою тубуса окуляра висувається вперед, і промені проходять до низу через фотоокуляр 15, відображуються від дзеркала 16 і попадають на матове скло фотокамери 17 (або на фотопластинку в касеті, яку вставляють замість матового скла).

В освітлювальній системі мікроскопів є можливість використовувати різні способи освітлення і пристосовувати різні типи електричних джерел світла: лампи накаливання, лампи газосвітільні (ртутні) й дугові лампи (вуглецеві).

Однак, при багатьох роботах доцільно використовувати лампи накаливання великої потужності (наприклад, типу К-30). При візуальному дослідженні мікроструктури через автотрансформатор, увімкнений в електромережу з 220 В, лампа може мати напруження 6-7 В, а при фотографуванні напруження підвищують до 6-18 В.

У мікроскопі світлові промені проходять через кольорові світлофільтри 4, які служать для зміни контрастності зображення об'єкта завдяки виборчому поглинанню світла з різною довжиною хвиль. Світлофільтри також використовують для зменшення яскравості зображення. Слід мати на увазі, що при цьому знижується розрізнявальна здатність, і зменшується яскравість зображення.

За допомогою польової діафрагми 7 регулюють розмір освітленого шліфа і до деякої міри усувають розсіяне світло, яке зменшує чіткість зображення. На мікроскопі МГМ-7 для посилення оптичного контрасту можна встановлювати

косе, темнопольне освітлення, а також поляризатор і аналізатор. Мікроскоп дає збільшення в 60-1440 разів.

До механічної системи мікроскопа відносяться, перш за все, макро- і мікро-гвинти, які дозволяють одержати чітке зображення структури вивчаємого мікрошліфа. Спочатку наведення на фокус проводять за допомогою макрогвинта, який переміщує (уверх або униз) предметний столик зі шліфом відносно нерухомого об'єктива. Перед обертанням макрогвинта слід відпустити стопор. Тонку наводку чіткості зображення виконують обертанням мікрогвинта, який переміщує об'єктив по відношенню до нерухомого предметного столика. Необхідно знати, що обертання гвинтів треба виконувати повільно, не прикладаючи великих зусиль і штовхань.

Предметний столик також має два гвинта, за допомогою яких його можна переміщати разом зі шліфом (управо, вліво, вперед, назад), змінюючи поле зору на мікрошліфі.

Максимальне корисне збільшення мікроскопа, тобто збільшення, при якому максимально виявляються дрібніші структурні складові, визначають за формулою

$$M = \frac{d_1}{d}$$

де

d_1 — максимальна розрізнявальна здатність людського ока, 0,3 мм;

d — максимальна розрізнявальна здатність оптичної системи.

При освітленні об'єкта білим світлом

$$d = \frac{0,5 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha},$$

де

λ — довжина хвилі світла (6000Å); $\text{Å} = 10^{-8}$ см

n — коефіцієнт переломлювання променів середовища, що знаходиться поміж об'єктом і об'єктивом (для повітря $n = 1$);

α — кутова апертура, яка дорівнює половині кута розкриття пучка променів, що входять у об'єктив і виходять, передаючи зображення, рис. 11.2.

Деталь структури об'єкта розміром d з'являється в зображенні мікροструктури через об'єктив, якщо кутова апертура об'єктива дорівнює або більша кута φ , що визначає напрямок першого дифракційного максимуму (в умовах освітлення паралельними променями вздовж осі системи):

$$\alpha \geq \varphi_1$$

Добуток $n \cdot \sin \alpha = A$ зветься числовою апертурою об'єктива. Числова апертура - важливіша характеристика об'єктива мікроскопа, бо співвідношенням поміж довжиною хвилі світла й числовою апертурою визначається розрізняльна сила об'єктива.

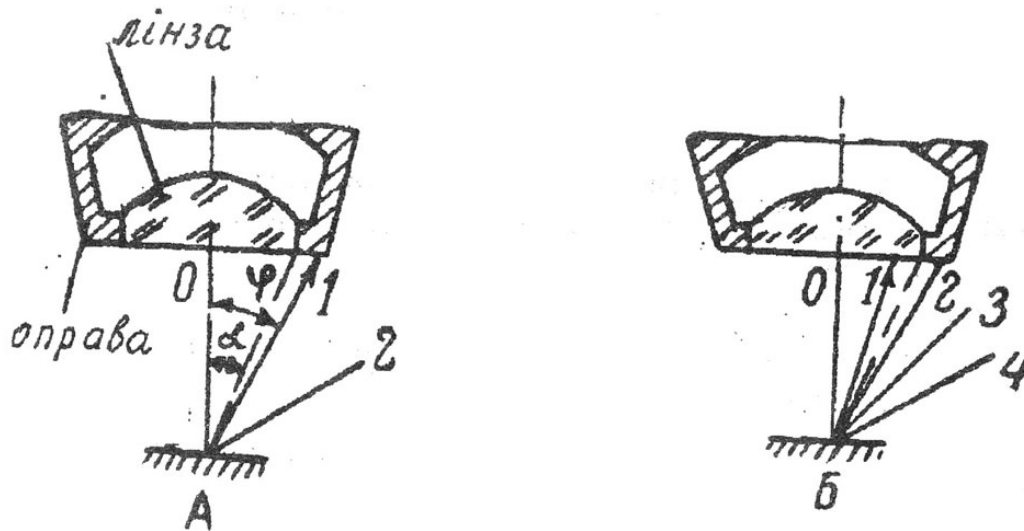


Рис. 11.2 – Схема дії апертури об'єктива; пунктиром показано апертурний кут об'єктива (α):

1,2,3,4 – напрямки дифрагованих променів;

А – дрібні структурні складові мікрошліфа не будуть виявлятися ($\alpha < \varphi_1$);

Б – дрібні структурні складові мікрошліфа будуть видимі ($\alpha > \varphi_1$).

Ця найважливіша характеристика об'єктива вигравірувана на його оправі. В кращих об'єктивів максимальний апертурний кут

$$\alpha = 70^\circ \text{ і } \sin \alpha = 0,94 \approx 1,0.$$

Для того, щоб зменшити розрізнявальну відстань, використовують імерсійні об'єктиви. Просторинь між об'єктом (мікрошліфом) і об'єктивом заповнюють

ють прозорою рідиною (імерсією) з показником переломлювання світлових променів більше 1. Звичайно використовують каплю кедрового масла ($n=1,51$).

Тоді розрізнявальна здатність оптичної системи досягає.

$$d = \frac{0,5 \cdot 6000 \text{ Å}}{1,5 \cdot 1} = 0,2 \text{ мкм } (0,0002 \text{ мм})$$

Максимальне корисне збільшення оптичної світлової системи:

$$M = \frac{0,3}{0,0002} = 1500$$

Присутність у структурі мікрошліфа більш дрібних частинок (фаз) може бути встановлена, коли прямі промені повністю усуваються з поля зору, і зображення формується лише діафрагованими променями. Такий спосіб дослідження називається способом *темного поля*. При металографічних дослідженнях спосіб темного поля часто використовують для підвищення контрастності зображення.

II. Робота в лабораторії:

Проводять ознайомлення з металографічним мікроскопом. До лабораторного журналу заносять висновки і виконують зарисовки.

Контрольні запитання

1. Опишіть устрій металографічного горизонтального мікроскопа МІМ-7.
2. Як визначають максимальне корисне збільшення оптичного світлового мікроскопа, від чого воно залежить?
3. Що таке кутова апертура?
4. Яке значення має добуток $n \cdot \sin \alpha$ для збільшення розрізнявальної здатності мікроскопа і як він називається?
5. Яке може бути максимальне корисне збільшення оптичної системи світлових мікроскопів?

Лабораторна робота 12

ПРИГОТУВАННЯ МІКРОШЛІФА І КОНТРОЛЬ ЙОГО ЯКОСТІ В НЕТРАВЛЕНОМУ ВИГЛЯДІ

І. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: мікрошліф, шліфування зразка, полірування механічне й електролітичне, вивчення поверхні нетравлених шліфів.

Загальні положення

Вивчати структуру металів і сплавів у світловому мікроскопі можливо лише при відображенні світлових променів від плоскої поверхні, яка ретельно оброблена до дзеркального блиску. Зразок з такою поверхнею називається *мікрошліфом*.

Для приготування мікрошліфів із заготовок (або деталей), що підлягають дослідженню, вирізають зразки. При виборі місця вирізки зразків треба керуватись наступними міркуваннями:

1. Зразок треба брати від тої частини виробу, яка представляє в даному випадку найбільший інтерес. Після зварювання зразки, як правило, вирізають поперек швів.

2. Загальна кількість зразків, взятих від одного об'єкта, повинна бути мінімальною, але достатньою, щоб проведені дослідження були надійними.

3. Зразки повинні мати форму й розміри, зручні для приготування шліфів і проведення дослідження їх на мікроскопі.

Найбільш зручними для виготовлення шліфів і мікроаналіза є зразки висотою 15—20 мм круглої або прямокутної форми. При виготовленні мікрошліфів зварного з'єднання треба брати до уваги товщину стінки (t). Якщо $t < 25$ мм, то зразки повинні включати весь перетин шва, обидві зони термічного впливу, прилеглі до них ділянки основного металу, рис. 12.1.

Вирізати зразки з виробів можна механічним способом. При вирізанні зразків з крупних виробів можна допускати вогневе різання, але при цьому ви-

никає небезпека перегріву металу в площині шліфа. В такому разі місце різання повинне бути значно віддалене від площини шліфа (до 50-100 мм).

При дослідженнях тонких або дрібних виробів механічну обробку проводять у спеціальних приладах, наприклад, у гвинтових струбцинах.

Дрібні зразки заливають легкоплавкими сплавами, сіркою, пластмасами, знаходячись в оточенні металевих кілець.

Поряд з високою зносостійкістю, добрим зчіплюванням і низькою температурою плавлення матеріали, що застосовуються для монтажу, повинні бути стійкими проти травлення і мати невелику густину.

Монтаж можуть здійснювати також запресуванням у реактопласти (фенольні смоли) або термопласти (полістирол, акрилова й метакрилова смоли).

Запресування виконують при температурах від 130 до 180°C протягом 10 - 30 хвилин під тиском.

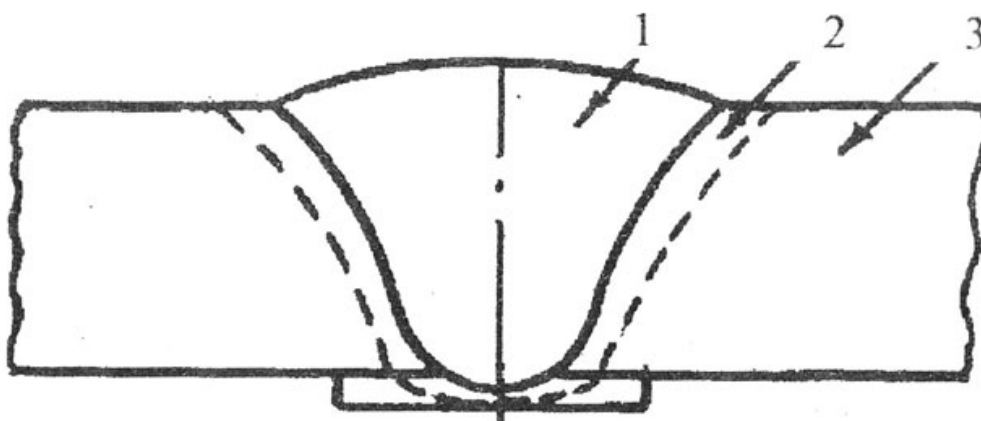


Рис. 12.1 – Основні ділянки мікрошліфа поперечного зразка зварного з'єднання:

1 - метал шва; 2 - зона термічного впливу; 3 - основний метал.

Щоб виготовити мікрошліф, поверхню зразка треба піддати спочатку шліфуванню, а потім, поліруванню. Але спочатку вирізаний зразок заточують на абразивному камені з обох сторін, щоб мати дві плоскі паралельні поверхні (це є обов'язковою умовою для правильного вимірювання твердості).

Шліфування проводять на одній із плоских сторін зразка наждачними паперами вручну (на пластинах з товстого скла) або механізовано на шліфувальних дисках з закріпленим на них наждачним папером.

Спочатку шліфують на крупнозернистих паперах, поступово переходячи до дрібнозернистих і мікронних. При переході необхідно ретельно мити водою руки й шліф а також здмухувати абразивний пил з приладів шліфування.

На кожному папері зразок шліфують у одному напрямку, щоб вивести риси від попереднього паперу. При цьому зміну наждачного паперу супроводжують зміною напрямку шліфування. Тобто кожного разу зразок повертають на 90°. Якщо шліфування виконане правильно, то на поверхні зразка залишаються лише тонкі паралельні риси від останнього паперу. Якість шліфування контролюють вивченням поверхні шліфа на мікроскопі при невеликих збільшеннях.

Такий спосіб шліфування називають *сухим*.

Існує й *мокре шліфування*. Для цього зразки шліфують під струмом води, використовуючи карборундовий папір. Цей спосіб має деякі переваги: вода діє як охолоджуюче середовище і запобігає нагріву зразка, а сам зразок і папір завжди залишаються чистими.

Після шліфування виконують **полірування**, щоб остаточно усунути риси і додатково згладити поверхню. **Способи полірування** застосовані на механічному або електрохімічному видаленні матеріалу, а також на комбінації обох процесів.

Найбільш поширеним є **механічне полірування**. Його виконують на обертальному диску, обтягнутому сукном, фетром або шовком. На поверхню диска подають водну суспензію частинок поліруючої речовини (окису хрому, окису алюмінію або окису магнію), і зразок вручну притискають до неї. При цьому зразок періодично повертають, щоб не було переважного напрямлення полірування. Це особливо важливо для шліфів, в структурі яких є тверді включення (карбіди, нітриди) або пори, на яких з поліруючого матеріалу можуть утворюватись так звані «кометні хвости».

Полірують недовго (~ 10 хв.) до утворення дзеркальної поверхні, після чого промивають у воді і сушать фільтрувальним папером або феном. Фільтрувальний папір слід прикладати до дзеркала шліфа, а не протирати ним.

Замість механічного шліфування можна використовувати *електролітичне полірування*. Воно базується на анодному розчиненні матеріалу в гальванічній ванні. При електролітичному поліруванні шліф ставлять у якості анода у ванну з електролітом (рис. 12.2). При відповідно підбраному складі електроліту, виборі густини струму й температури відбувається переважне розчинення виступів на шліфі й утворюється дзеркальна поверхня. Перед електрополіруванням зразок шліфують механічним способом.

Особливо важливим є застосування електрополірування при виготовленні шліфів з м'яких металів і сплавів, тому що під час механічного полірування метал наклепується, а частинки металу розмазуються по поверхні шліфа, що заважає виявленню істинної структури при травленні.

Існують також особливі способи полірування, наприклад: електролітично-механічне полірування, хімічне та інші. Вони поєднують механічне полірувати з електролітичним або хімічним травленням; при цьому затрати часу на виготовлення мікрошліфів значно скорочуються.

Відполірований зразок, перш за все, треба дослідити на мікроскопі в нетравленому вигляді. Для цього поверхню шліфа треба промити, знежирити і висушити. Для знежирювання використовують чистий спирт етиловий (C_2H_5OH), спирт метиловий (CH_3OH), ефір етиловий $[(C_2H_5)_2O]$, бензол (C_6H_6) і ацетон $[(CH_3)_2CO]$.

Розглядають нетравлені шліфи при малих збільшеннях (50-100) для того, щоб визначити якість поверхні шліфа. В полі зору мікроскопа допускається присутність декількох рисок, а також виявляються мікропори, тріщини, неметалеві включення (рис. 13.1 а). Будову неметалевих включень та інших твердих фаз необхідно вивчати при великих збільшеннях.

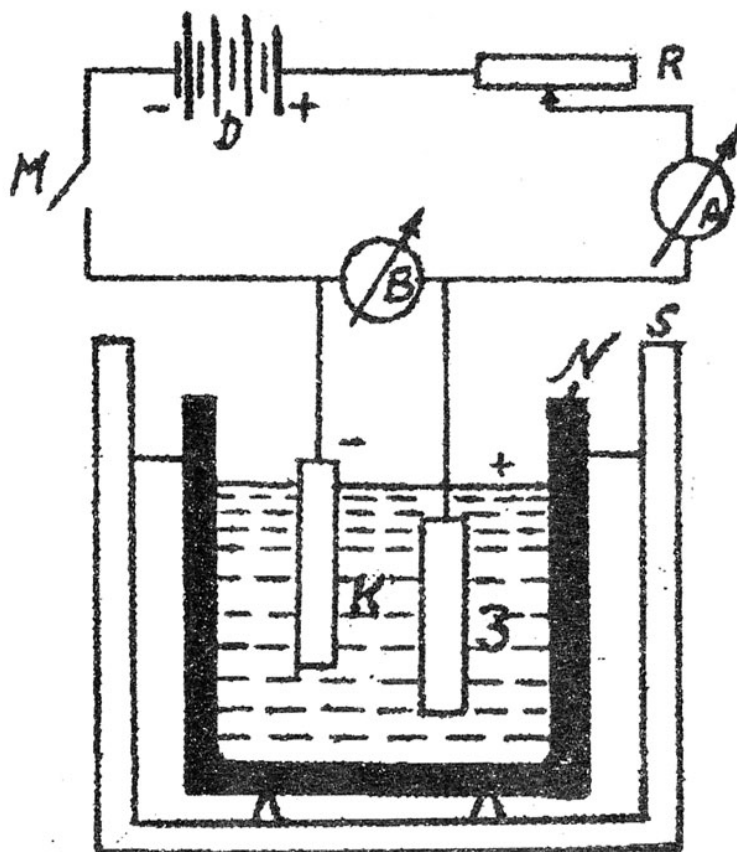


Рис. 12.2 – Схема установки для електролітичного полірування й травлення мікрошліфів:

- Z – зразок (анод),
- K – катод;
- N – ванна з електролітом;
- S – термостат;
- R – реостат;
- M – ключ;
- D – джерело струму;
- B – вольтметр;
- A – амперметр

II. Робота в лабораторії

Проводять приготування мікрошліфів зразків зварних з'єднань та зразків металів, які контактували з агресивним середовищем . Проводять спостереження виглядів корозійних руйнувань за допомогою металографічного мікроскопа. Види корозійних руйнувань приведені в додатку. До лабораторного журналу заносять висновки і виконують зарисовки.

Контрольні запитання

1. Що називається мікрошліфом?
2. Як вирізаються зразки для приготування мікрошліфів?
3. Які розміри зразків є найбільш зручними для виготовлення й дослідження мікрошліфів?
4. Як вирізають зразки для мікрошліфів зі зварних з'єднань?
5. Які існують способи монтажу тонких і дрібних зразків при виготовленні мікрошліфів?
6. Як виконують шліфування зразків?
7. З якою метою виконують полірування зразків?
8. Які існують способи полірування шліфів?
9. Як підготувати мікрошліф до вивчення його на мікроскопі в нетравленому вигляді?
10. Які включення й дефекти можна виявити на нетравлених мікрошліфах?

Лабораторна робота 13

ВИЯВЛЕННЯ СТРУКТУРИ МІКРОШЛІФІВ ВУГЛЕЦЕВИХ І ЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ. ВИВЧЕННЯ ВИГЛЯДУ КОРОЗІЙНИХ РУЙНУВАНЬ ЗА ДОПОМОГОЮ СВІТЛОВОГО МІКРОСКОПА

I. Самостійна підготовка

Засвоїти поняття й визначення: травлення шліфів хімічне й електролітичне, структура сталей, виявлення зерна аустеніту в мартенситній структурі, виявлення структури сталей феритного й аустенітного класів.

Загальні положення

Для виявлення і вивчення мікроструктури й зеренної будови мікрошліфи піддаються *хімічному або електролітичному травленню*. Реактивами для травлення служать розчини кислот, луг і солей у воді або спирті. Склад деяких найбільш поширених реактивів наведений в табл. 13.1.

При травленні відбувається виборче розтравлення фаз. Ті ділянки шліфа, що сильно розтравлюються, при вивченні в мікроскопі виглядають темними, тому що розтравлена поверхня більше розсіює падаючі на неї світлові промені і менше світла поступає в об'єктив, (рис. 13.1 б і рис. 13.2).

Після травлення шліф промивають водою або спиртом, сушать фільтрувальним папером і ставлять на предметний столик мікроскопа протравленою поверхнею донизу. Дуже важливо ретельно висушувати шліф, щоб залишки рідини не потрапляли на мікроскоп. Щоб уникнути подряпин, фільтрувальний папір, як і після полірування, треба прикладати до шліфа, а не витирати ним його.

Зеренна будова металів і сплавів також виявляється за допомогою травлення. Межі зерен витравлюються сильніше самих зерен, утворюючи канавки, в яких світлові промені частково гасяться (рис. 13.2), тому вони під мікроскопом мають вигляд темної сітки.

У разі дендритної ліквідації в кожному кристалі твердого розчину через перемінну концентрацію компонентів виявляються ділянки, які травляться по-

різному. Підбираючи спосіб травлення, можна чітко виявити дендритну будову зерен (рис. 13.3).

У зварних швах через хімічну неоднорідність можна виявити первинну структуру, шаруватість і всі інші види ліквіації.

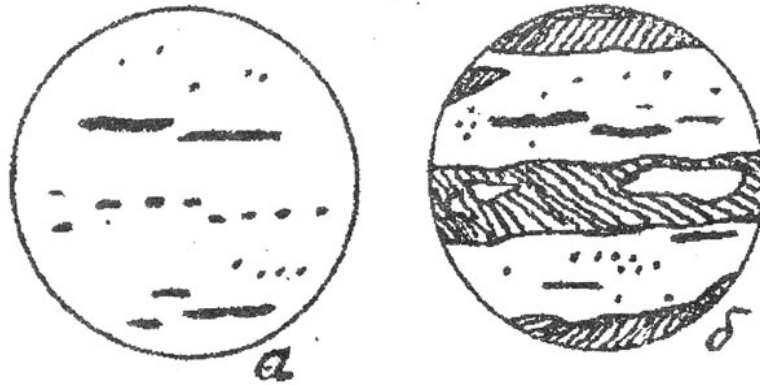


Рис. 13.1 – Мікроструктура гарячекатаної вуглецевої сталі звичайної якості:

- a* – шліф до травлення, помітні неметалеві включення;
б – шліф після травлення

Структура ферит + перліт |х 200|

Таблиця 13.1 – Найбільш розповсюджені реактиви для хімічного травлення мікро шліфів

№ п/п	Склад реактиву	Спосіб застосування	Призначення
1	2	3	4
1.	Азотна кислота 2-5 мл, етиловий спирт 100 мл	Занурити шліф на 3-10с. Іноді час витримки збіль- шується до 1 хв.	Виявлення структури вуг- лецевих і низьколегованих сталей, чавунів
2.	Пікринова кислота 2- 4г., етиловий або мети- ловий спирт 100 мл	Занурити шліф на 3-10 с. Інколи час витримки збільшується до 1 хв.	Виявлення структури вуг- лецевих і низьколегованих сталей. Травить чіткіше за реактив № 1.
3.	3 мл азотної кислоти, 10 мл соляної кислоти, 100 мл етилового спир- ту	Час витримки в розчині може досягти декілька хвилин	Виявлення структури висо- ко хромистих нержавіючих сталей.

1	2	3	4
4.	10 мл азотної кислоти, 20 мл соляної кислоти, 20 мл гліцерину, 10 мл перекису водню (30%- ного)	Якість виявлення структу- ри підвищується після ба- гаторазового полірування й травлення	Виявлення структури хро- монікелевих і хромо- марганцевих сталей за Villela
5.	3 частини соляної кис- лоти, 1 частина азотної кислоти, 1-3 частини гліцерину, ("царська горілка")	Перед застосуванням реак- тив треба відстоювати 20- 30 годин: Занурювати на 5- 10 с. Структура краще ви- дновляється після багато- разового полірування й травлення	Для виявлення структури залізо-нікелевих сплавів і сплавів на основі нікелю, а також нержавіючих хромо- нікелевих сталей

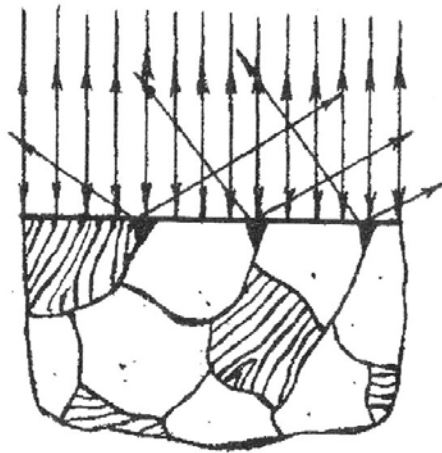


Рис. 13.2 – Межі зерен і канавки травлення на шліфі,
які відбивають світлові промені

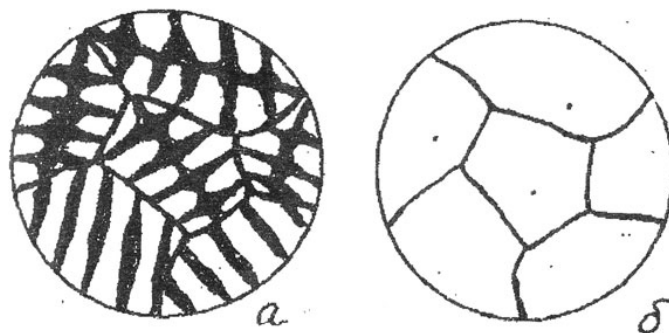


Рис. 13.3 – Дендритна ліквіація в зернах твердого розчину (а),
однорідні за складом зерна після відпалу (б)

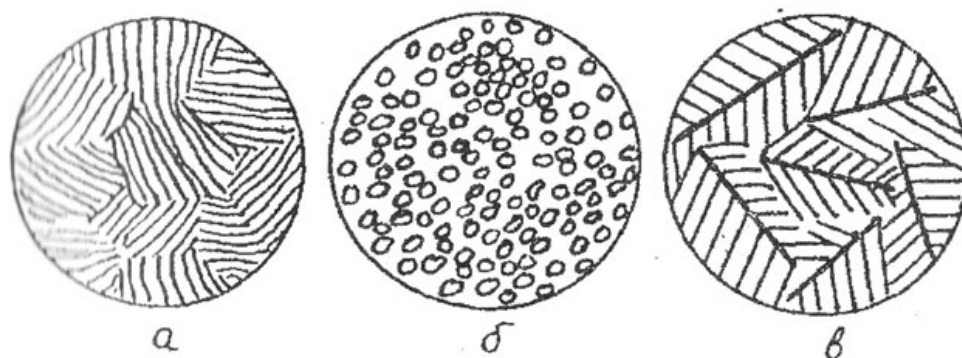


Рис. 13.4 – Різновиди евтектики металічних сплавів:

- a* – пластинчаста;
- б* – зерниста;
- в* – скелетна.

Часто при кристалізації сплавів утворюється суміш двох фаз, яка називається **евтектикою**. Евтектика може мати пластинчасту, зернисту або скелетну будову; відповідно при вивченні в мікроскопі ці структури мають вигляд, показаний на рис. 13.4.

Подібні будови мають **евтектоїдні суміші**, тобто такі, що утворюються при кристалізації з твердої фази, наприклад, перліт у сталях.

У доевтектичних і заевтектичних сплавах перед початком евтектичної кристалізації виділяються первинні кристали (твердих розчинів або хімічних сполук), тому під мікроскопом спостерігаються дві структурні складові – світлі первинні кристали і евтектика (рис. 13.5).



Рис. 13.5 – Структури з евтектикою й первинними кристалами:

- a* – дендритної форми;
- б* – у формі багатогранників.

Первинні кристали твердих розчинів частіше мають форму дендритів (рис. 13.5 а), а хімічні сполуки мають форму багатогранників (рис. 13.5 б) або голок.

На рис. 13.6 представлені мікроструктури сталей з різним вмістом вуглецю. Структура вуглецевих сталей добре виявляється реактивами 1 і 2 табл. 1. Однак, кращим вважають 1,5%-ний розчин пікринової кислоти у воді або спирті. При вивченні структури сталей на мікроскопі чітко виявляються межі зерен світлого фериту й темні ділянки перліту пластинчастого (рис. 13.6 а,б,в,г). При невеликих збільшеннях пластини цементиту й фериту в перліті окремо не розрізняються, і ми бачимо темні ділянки. Але при збільшеннях у 300 і більше разів у перлітній структурі пластинки цементиту на фоні фериту можна бачити окремо. В середньовуглецевій сталі 45 кількість перліту значно збільшується, і ферит розташовується навкруги перлітних зерен у вигляді сітки (рис. 13.6 д). У структурі високовуглецевої сталі кількість фериту значно зменшується і він має вигляд розірваної сітки. Сталь з 0,8%С (У8) має структуру перліту без надлишкових фаз (фериту або цементиту). На рис. 13.6 е бачимо структуру пластинчастого перліту й цементиту вторинного. Для виявлення крупно пластинчастого перліту краще за все використовувати 3-4%-ний розчин пікринової кислоти в етиловому спирті, а тонкопластинчастого перліту (сорбіту) - в аміловому спирті. Суміш пікринової і азотної кислоти дає більш контрастну картину, ніж одна пікринова кислота. Для травлення високовуглецевих сталей застосовують 1-5%-ну азотну кислоту. Цементит в структурі заевтектоїдних сталей, як і ферит, має світле забарвлення (рис. 13.6 е).

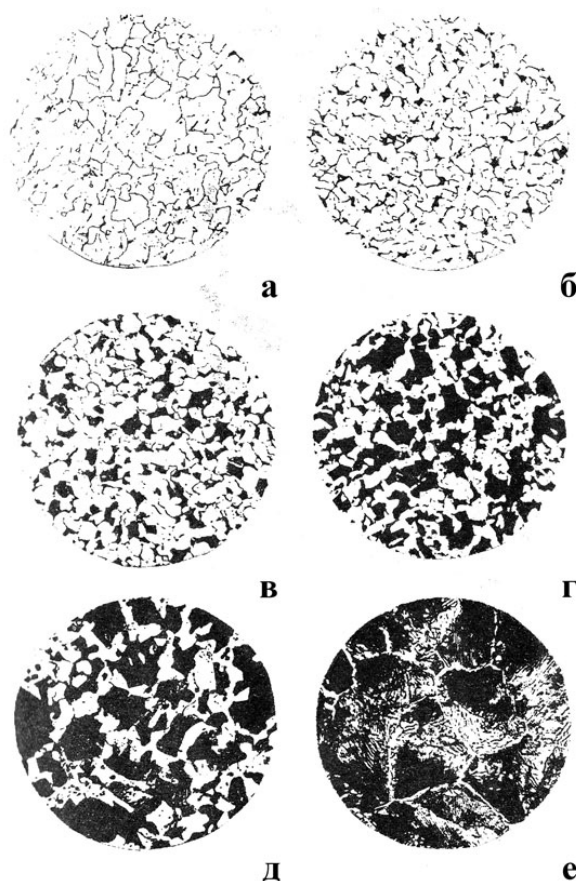


Рис. 13.6 – Мікроструктура вуглецевих сталей з різним вмістом вуглецю в рівноважному стані:

- а – 0,10%С(х100);
- б – 0,15%С(х134);
- в – 0,25%С(х100);
- г – 0,35%С(х230);
- д – 0,45%С(х300);
- е – 1,0%С(х230);

Для того, щоб відрізнити цементит від фериту, використовують спеціальні реактиви, які надають цементиту інший колір (бурий, чорний). Існують також реактиви, які навпаки висвітлюють цементит і надають фериту темний відтінок.

Контрастна картина утворюється на шліфах зварних швів мало вуглецевих легованих сталей (рис. 13.7). Феритні ділянки у вигляді сітки масивних виділень витягнутих кристалів розташовуються у кристалографічних напрямках

аустенітних зерен, виступаючи у вигляді світлої, яскравої структурної складової. Перліт або бейніт у зварних швах відрізняються тонкою будовою і тому травляться в темно-сірий, або чорний колір за 3-5 с.

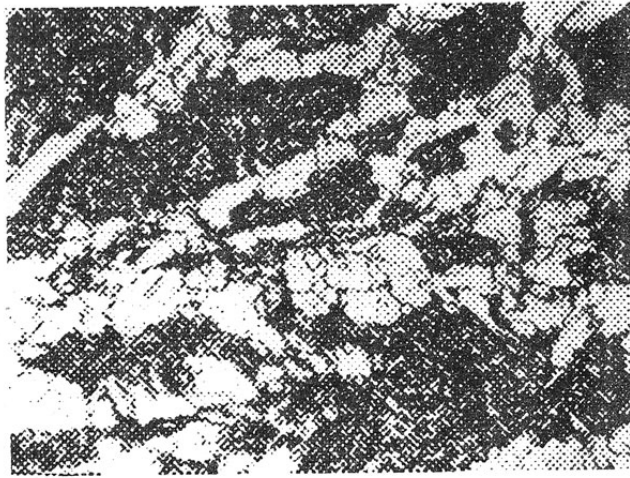


Рис. 13.7 – Мікроструктура металу шва труби зі сталі 17ГС (х300)

Нерівноважна структура термічно оброблених сталей або зварних швів може бути ферито-сорбітною, бейнітно-трооститною, троосто-мартенситною, мартенситною зі залишковим аустенітом або змішаною (ферит + бейніт + мартенсит). У високовуглецевих сталях поряд з основною структурою бувають присутніми карбіди (цементит, спеціальні карбіди).

Мартенсит після травлення має сірувату (або темну) голчасту структуру. Інтенсивність потемніння голок мартенситу залежить від термічної обробки: мартенсит відпущеної сталі - темніший, ніж мартенсит загартованої сталі. Аустеніт (залишковий) не обособлюється як окрема складова з чіткими межами, а виявляється у вигляді світлих ділянок основного поля, на фоні якого помітна голчаста будова мартенситу (рис. 13.8 а). Однак, структура мартенситу може бути різною в залежності від вмісту вуглецю й легуючих елементів у сталі, а також від величини зерна аустеніту. Ріст мартенситних кристалів відбувається в межах аустенітних зерен, тому якщо має крупне зерно аустеніту при нагріві, то й мартенсит буде **крупноголчастим**. Якщо зерно аустеніту буде дрібним, то й мартенсит буде мати дрібноголчасту або **скритнокристалічну** будову.

Від вмісту в сталі вуглецю залежить, який тип мартенситу утворюється взагалі - пластинчастий або рейковий. **Пластинчастий** мартенсит утворюється в сталях високовуглецевих, які мають низьку температуру мартенситного перетворення. Пластини мартенситу лінзоподібні, а на мікрошліфі мають голчастий вигляд. **Рейковий мартенсит** - це широкопоширений морфологічний тип, який можна спостерігати в загартованих маловуглецевих і середньовуглецевих сталях, у конструкційних легованих сталях, а також у безвуглецевих залізонікелевих сплавах при концентрації $N_i < 28\%$. Кристали цього мартенситу мають форму рейок (планок), витягнутих у одному напрямку. Рейки утворюють пакети в кожному аустенітному зерні, але ширина самих рейок дуже мала (0,1-0,2 мкм), в зв'язку з чим рейкові кристали майже неможливо побачити в світловому мікроскопі.

Якщо в структурі сталі окрім мартенситу присутнім є троостит, то під час травлення він темніє значно раніше, ніж виявиться мартенсит. Таку структуру слід вивчати двічі: 1 - після 2-3 секундного травлення азотною або пікриновою кислотою, коли мартенсит ще не виявляється, а троостит стає бурим (рис. 13.8 б); 2 - після більш тривалого травлення, коли виявляється сіра структура мартенситу. Структура бейніту (рис. 13.8 в) виявляється тими ж реактивами й способами, що й перліт, сорбіт.

Мікроструктура сорбіту, фазові складові якого розрізняють при збільшеннях у 250-400 разів. Для виявлення потребує більшого часу витримки в тому ж реактиві, що використовувався для травлення трооститу. Чим більша дисперсність фаз сорбіту, -- тим менше часу потрібно для виявлення структури і тим більша небезпека перетравлювання шліфа. Сорбіт відпуску травиться не так інтенсивно, як сорбіт нормалізації: для останнього використовують більш слабкі розчини кислот. Сорбіт після високого відпуску має зернисту структуру (рис. 13.8 г).

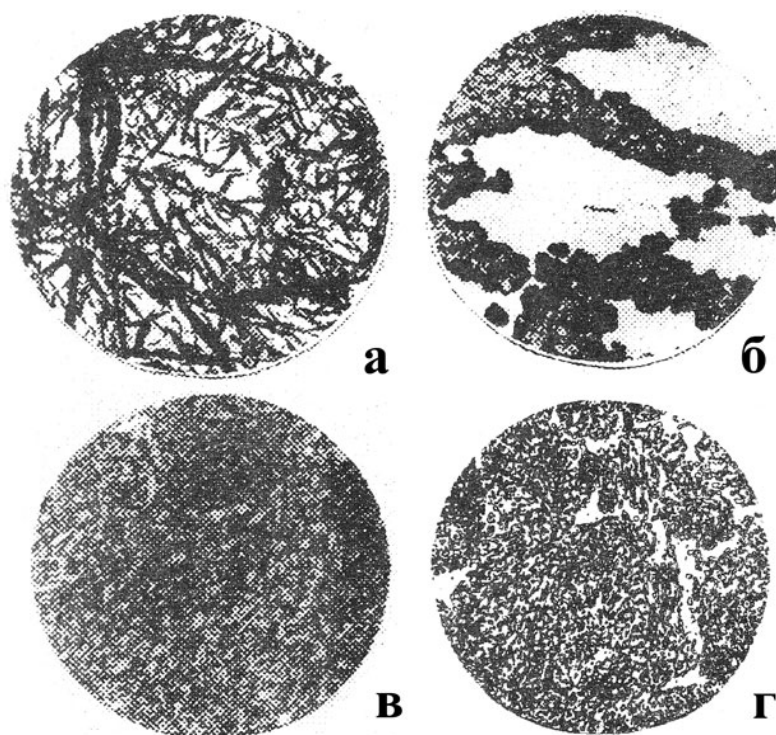


Рис. 13.8 – Нерівноважні структури сталей (x450)

- А – голчастий мартенсит і залишковий аустеніт;
- Б – невитравлений мартенсит і троостит темний;
- В – бейніт;
- Г – зернистий сорбіт і ферит ($\sqrt{340}$).

Мікроструктура низьколегованих сталей перлітного класу виявляється тими ж реактивами, що й подібні структури вуглецевих сталей. Але хімічна стійкість легованих сталей підвищується, тому час витримки шліфів у реактивах треба збільшувати. При багаторазовому переполіруванні й травленні шліфів фази різної твердості стають рельєфними, а включення твердих і крихких фаз (карбідів, нітридів) можуть викришуватись, тому приготування мікрошліфів з легованих сталей і їх травлення потребує більшої уваги й майстерності.

Сталі високолеговані (феритного, феритно-аустенітного, аустенітного класів) травлять реактивами з метою виявлення чітких меж зерен. Такі реактиви представляють собою суміші концентрованих або малорозбавлених кислот, а також кислі розчини добре дисоційованих солей. Орієнтування площин криста-

лів, що виходять на поверхню шліфів різне, тому зерна однофазної структури можуть мати різні забарвлення, рис. 28.

Ферит високохромистих сталей - хімічно стійка фаза і для виявлення меж зерен треба проводити перемінне травлення й полірування. Для травлення рекомендують застосування розчинів персульфату амонію, хлорного заліза або азотнокислої ртуті в соляній кислоті і та ін. Мікроструктуру сталі феритного класу показано на рис. 13.9 а.

Сталі феритно-аустенітні травлять міцними кислотами (азотною й соляною) з перекисом водню й гліцерином, а також солянокислим розчином мідного купоросу або пікриновою кислотою з хлорною міддю. При такому травленні ферит швидше забарвлюється, а аустеніт залишається світлим.

Аустенітну структуру виявляють спеціальними реактивами при перемінному травленні й поліруванні зразків. Частіше за все використовують кислотні розчини сірчанокислої міді, хлорного заліза, азотнокислої ртуті і «царську горілку» з додаванням гліцерину. Аустенітну структуру показано на рис. 13.9 б.

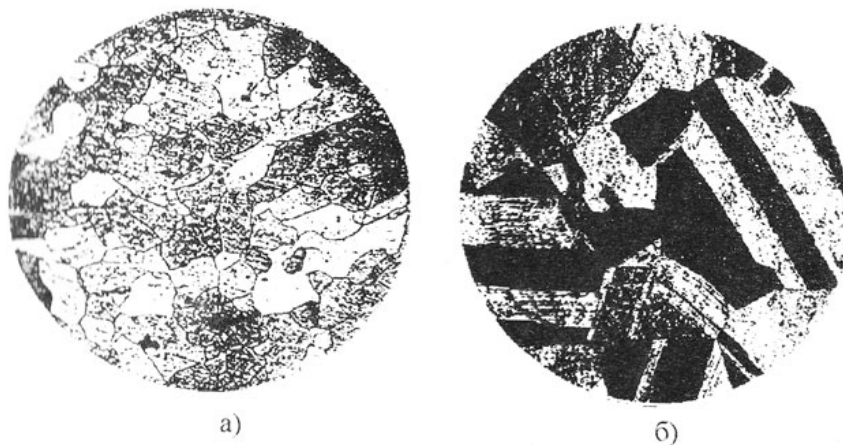


Рис. 13.9 – Мікроструктура сталей

а) – феритного класу; б) – аустенітного класу X 100

Вона відрізняється від феритної тим, що в зернах аустеніту відбувається двійникування, яке ми можемо спостерігати через різну інтенсивність травлення площин кристалів, що виходять на поверхню мікрошліфів.

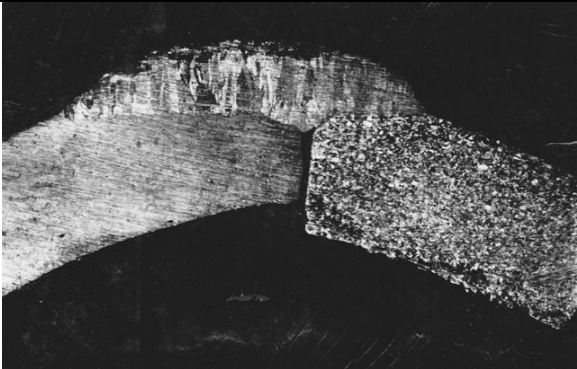
II. Робота в лабораторії

Проводять приготування мікрошліфів зразків зварних з'єднань і зразків металів, які контактували з агресивним середовищем . Проводять спостереження виглядів корозійних руйнувань за допомогою металографічного мікроскопа. Види корозійних руйнувань приведені в додатку. До лабораторного журналу заносять висновки й виконують зарисовки.

Контрольні запитання

1. Які реактиви найчастіше вживають для хімічного травлення шліфів із вуглецевих і низьколегованих сталей?
2. Із яких кислот утворюється реактив, що має назву «Царська горілка», для травлення яких сталей і сплавів він призначається?
3. Чому в світлових мікроскопах можна спостерігати структури різних сталей і сплавів?
4. Чому трооститна структура швидко травиться й темніє?
5. Який вигляд під мікроскопом мають пластинчастий і рейковий мартенсити?

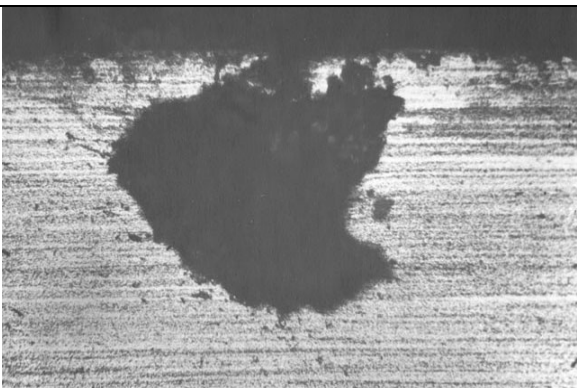
Види корозійних руйнувань зразків металу



Непровар зварного з'єднання



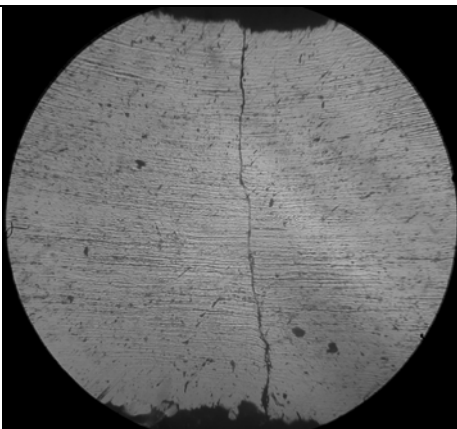
Непровар зварного з'єднання з тріщиною



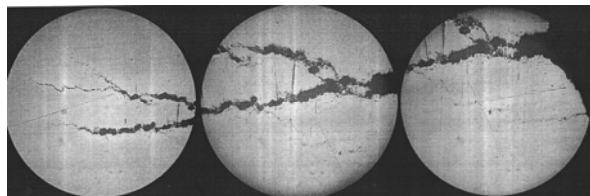
Підповерхнева корозія



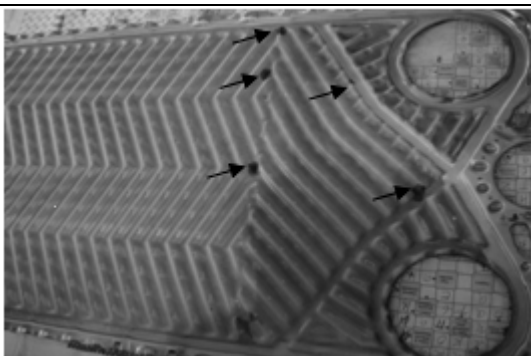
Тріщина в зоні термічного впливу



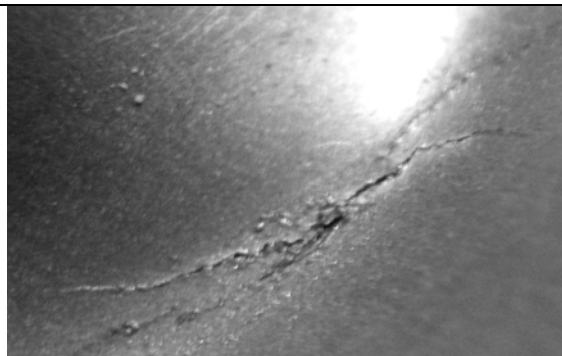
Наскрізна тріщина



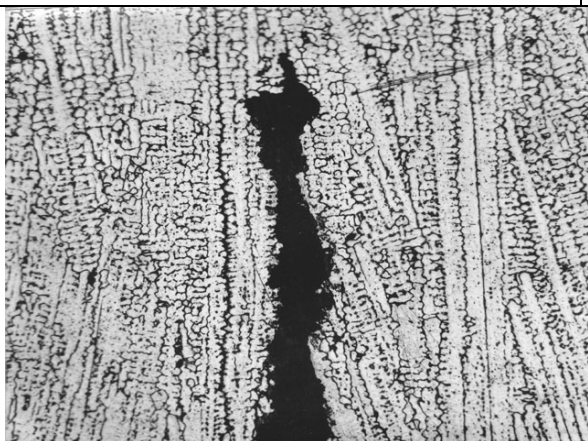
Транскристалітне руйнування



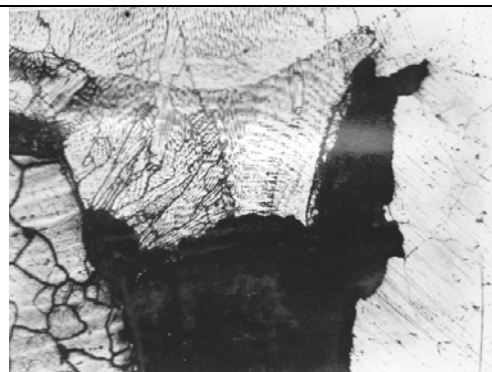
Пітингова корозія



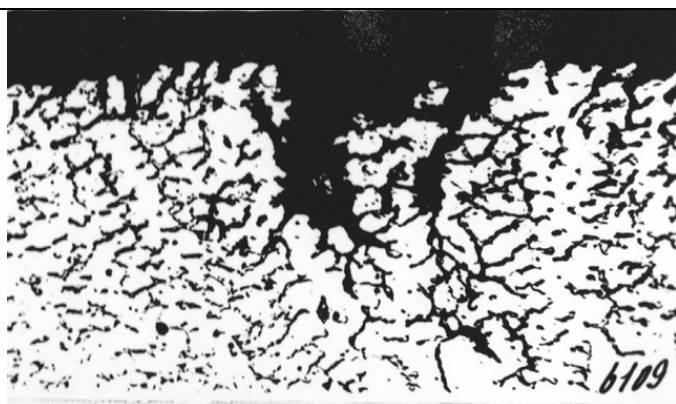
Наскрізна тріщина



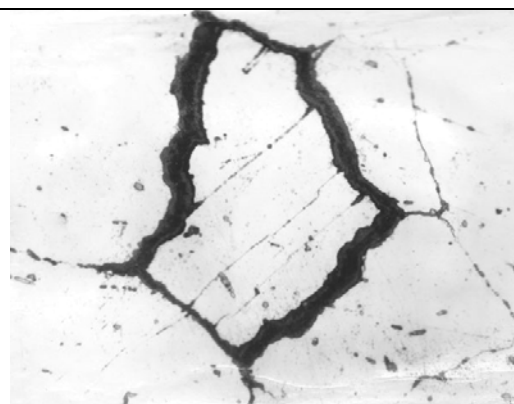
Міжкристалічне руйнування



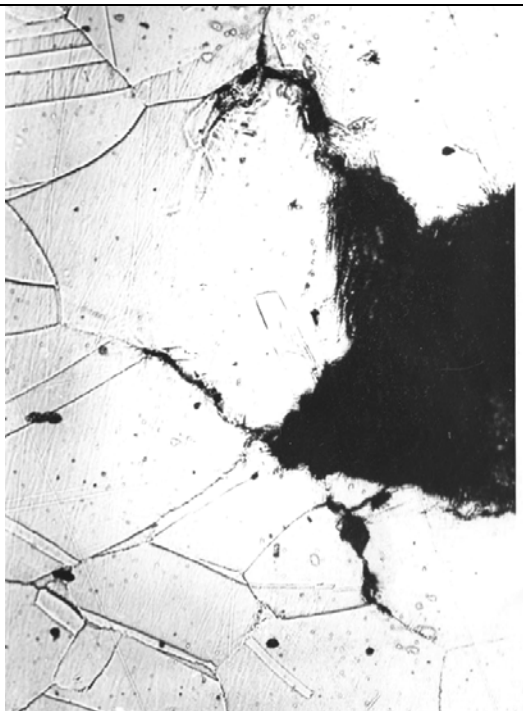
Непровар зварного з'єднання



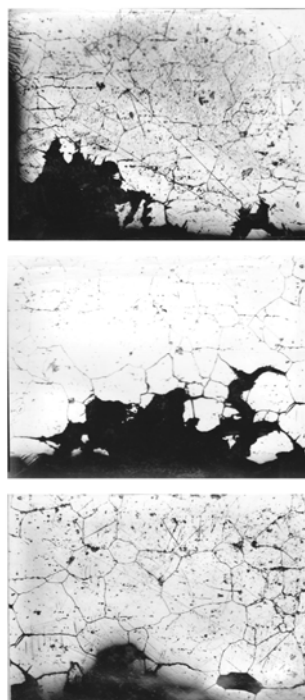
Міжкристалічна корозія



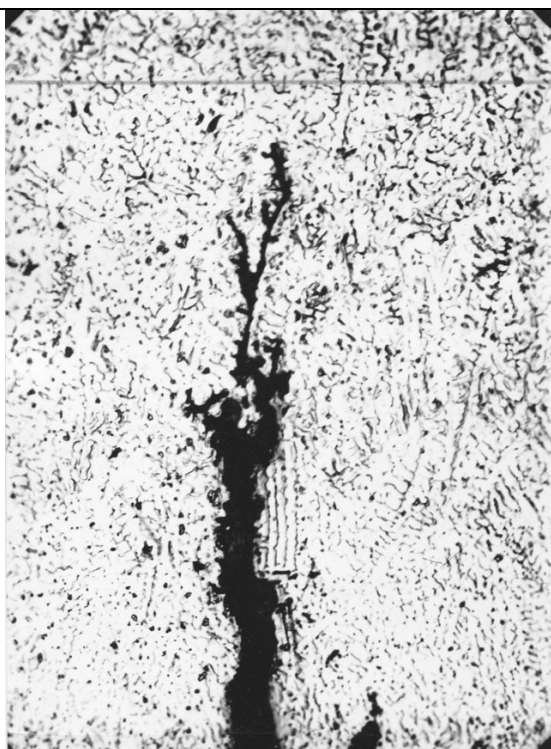
Міжкристалічна
корозія



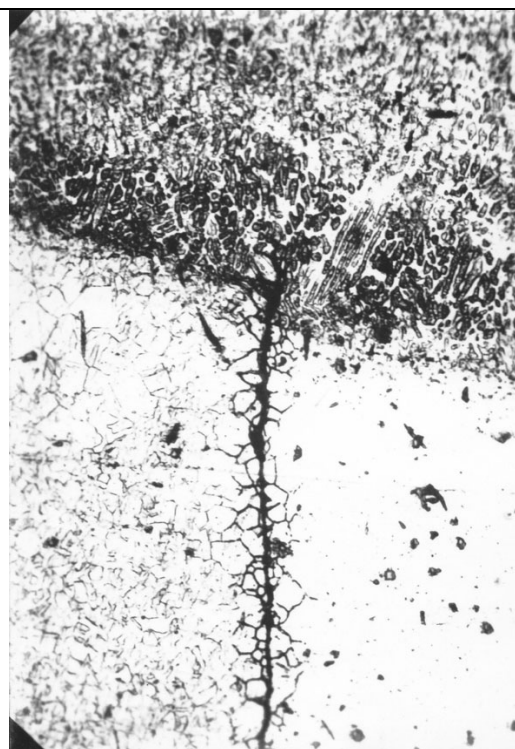
Міжкристалічне руйнування легованої сталі



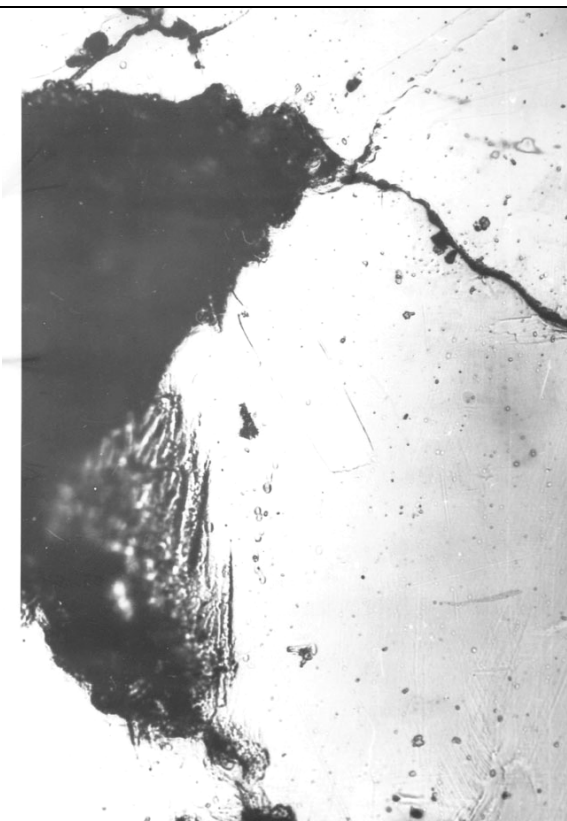
Міжкристалічне руйнування легованої сталі



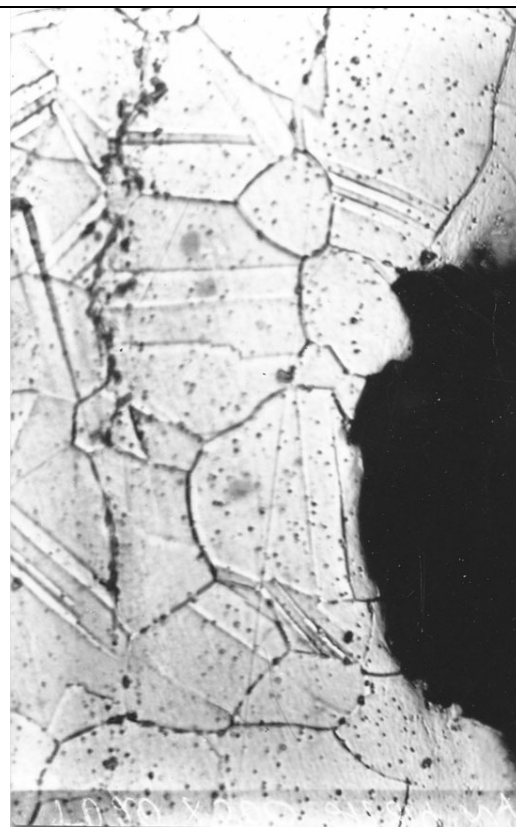
Корозійне розтріскування



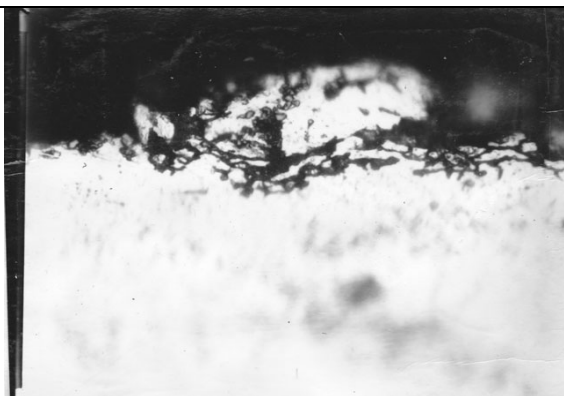
Корозійне розтріскування зварного з'єднання



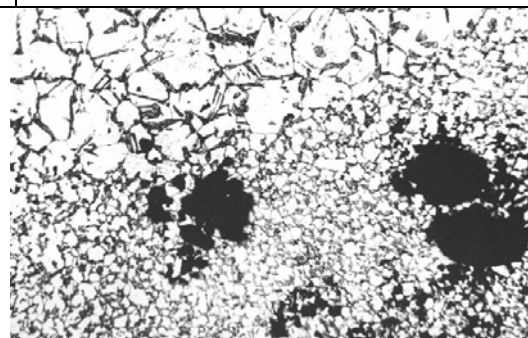
Корозійне розтріскування сталі



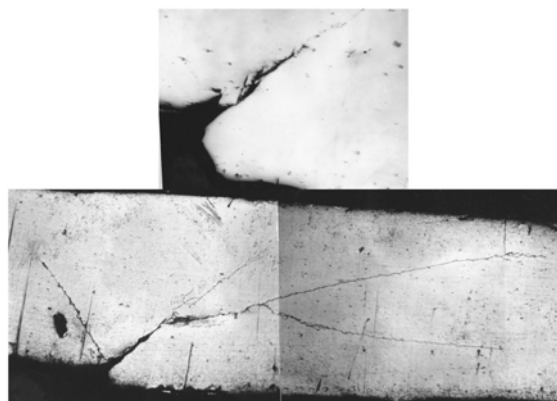
Нерівномірна корозія металу



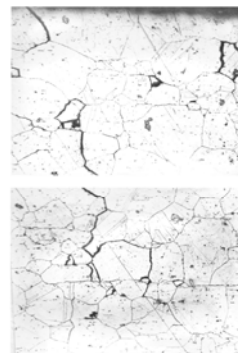
Міжкристалічне руйнування



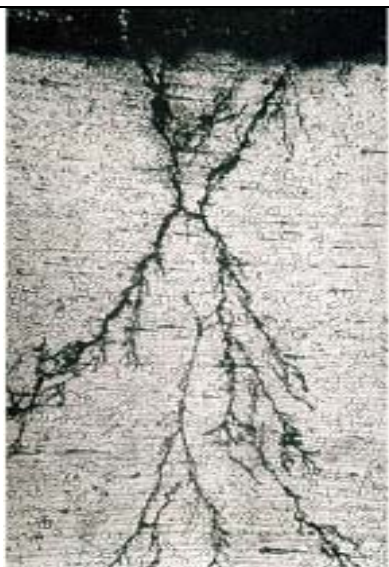
Пітингова корозія



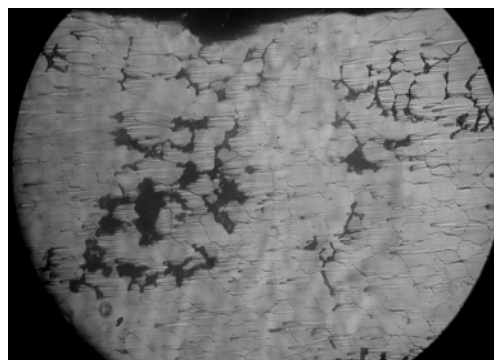
Корозійне розтріскування



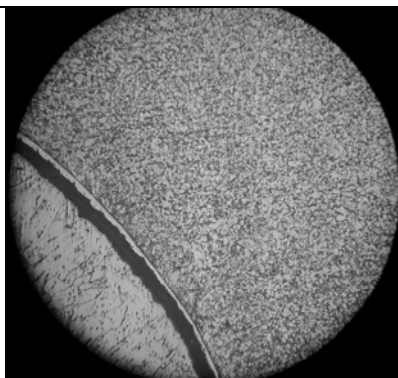
Міжкристалічне руйнування
легованої сталі.



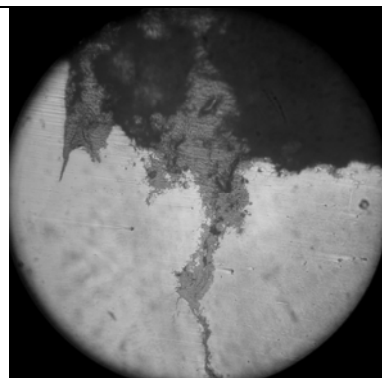
Наскрізне корозійне розтріскування



Газова міжкристалічна корозія



Ножова корозія



Міжкристалічне корозійне руйнування

Зміст

ВСТУП.....	3
Лабораторна робота 1. Визначення ступеня та константи дисоціації слабкого електроліту за електричною провідністю розчину	4
Лабораторна робота 2. Визначення водневого показника і оцінка величини константи дисоціації оцтової кислоти за допомогою лабораторного рН-метра.	11
Лабораторна робота 3. Властивості металів	17
Лабораторна робота 4. Гальванічні елементи	27
Лабораторна робота 5. Корозія металів	36
Лабораторна робота 6. Вивчення швидкості корозії металів	45
Лабораторна робота 7. Дослідження потенціалів вільної корозії металів і сплавів у електролітах	49
Лабораторна робота 8. Дослідження пасивності металів, депасивація та перепасивація конструкційних матеріалів у агресивних середовищах	53
Лабораторна робота 9. Захист металів від корозії	60
Лабораторна робота 10. Металографічні методи дослідження будови металів і сплавів, корозійних руйнувань	68
Лабораторна робота 11. Принципіальний устрій світлового металографічного мікроскопа	78
Лабораторна робота 12. Приготування мікрошліфа і контроль його якості у нетравленому вигляді	81
Лабораторна робота 13. Виявлення структури мікрошліфів вуглецевих і легованих сталей. Вивчення вигляду корозійних руйнувань за допомогою світлового мікроскопа	87
Додаток. Види корозійних руйнувань зразків металу	98

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Методичні вказівки

до виконання практичних і лабораторних занять

з дисципліни

"ЕЛЕКТРОХІМІЯ І ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ"

*(для студентів 4 курсу денної і заочної форм навчання
та слухачів другої вищої освіти за напрямом підготовки
0926 "Водні ресурси", 6.060103 "Гідротехніка (водні ресурси)"
спеціальності 7.092601, 7.06010108 "Водопостачання та водовідведення")*

Укладачі: **НЕСТЕРЕНКО** Сергій Вікторович
ПАНАЙОТОВА Тетяна Дмитрівна
ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2011, поз. 137 М

Підп. до друку 24.10.2011

Формат 60 x 84/16

Друк на ризографі

Ум. друк. арк. 5,0

Зам. №

Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4064 від 12.05.2011р.