

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)**

Институт машиностроения и автомобильного транспорта

Кафедра технологии функциональных и конструкционных материалов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к практическим работам по дисциплине
«Коррозия и защита материалов»
для направления подготовки
22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Составитель:
Л.В. Картонова

Владимир – 2022 г.

УДК 620.193

Рецензент:

Кандидат технических наук, доцент кафедры
«Автомобильный транспорт, безопасность и управление качеством»

Худякова Екатерина Олеговна

Методические указания к практическим работам по дисциплине «Коррозия и защита материалов» для направления подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» / Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых; Сост.: Л.В.Картонова. – Владимир. 2022. – 21 с.

Содержат методические указания к практическим работам по дисциплине «Коррозия и защита материалов» для направления подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

ВВЕДЕНИЕ

Цель освоения дисциплины «Коррозия и защита материалов» – приобретение профессиональных компетенций (ПК-1), предусмотренных требованиями ФГОС ВО, связанных с формированием инженерных знаний и навыков в области защиты материалов от коррозии.

Задачи:

получение обучающимися знаний физических основ процесса коррозии металлов и оборудования для последующей эффективной борьбы с данным процессом;

принципов применения технологий получения и нанесения защитных покрытий, влияние их на свойства материалов;

практическое применение этих технологий в промышленности для достижения эксплуатационных и технологических свойств, необходимых для машиностроения.

В табл. 1 указан перечень тем практических занятий.

Таблица 1

Перечень тем практических занятий

№ п/п	Наименование практических занятий
1.	Расчет термодинамической возможности газовой коррозии металлов
2.	Расчет защитной атмосферы для защиты конструкционных металлов и сплавов от газовой коррозии
3.	Изучение газотермических покрытий
4.	Изучение гальванических покрытий

Методические указания составлены так, чтобы, ознакомившись с целью работы и заданием, изучив рекомендуемую литературу, студенты могли самостоятельно выполнять работы.

На первом занятии преподаватель знакомит студентов с задачами практикума, требованиями, предъявляемыми к отчетам по форме и содержанию. При необходимости преподаватель напоминает студентам некоторые теоретические положения, непосредственно относящиеся к выполняемым работам.

Приступая к выполнению работы, студент должен заранее, при подготовке к работе, ознакомиться с методическими материалами по данной работе и с рекомендованной литературой, изложенными в практикуме по заданной тематике.

В течение очередного занятия студенты должны защитить оформленный отчет по предыдущей работе и выполнить следующую работу.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1

Расчет термодинамической возможности газовой коррозии металлов

Цель работы: изучение процессов разрушения металлов под действием внешней среды, вступающей с ними в химическое взаимодействие.

Задание

1. По литературным источникам изучить механизм химической коррозии.
2. Определить влияние температуры на возможность самопроизвольного окисления железа на воздухе.
3. Ответить на контрольные вопросы.
4. Составить отчет.

Общие положения

Химическая коррозия металлов протекает в коррозионных средах, не проводящих электрический ток, т.е. она не связана с образованием, а также воздействием электрического тока. Химическая коррозия – это самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором одновременно окисляется металл и происходит восстановление данной среды.

По виду агрессивной среды, в которой протекает процесс химической коррозии, различают:

- коррозию в жидкостях – неэлектролитах;
- газовую коррозию.

Причиной химической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов, которые могут самопроизвольно переходить в более устойчивое состояние в результате процесса:

Металл + Окислительный компонент среды = Продукт реакции.

Возможность самопроизвольного протекания химической коррозии можно определить по знаку изменения термодинамического потенциала. В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии металлов служит изобарно-изотермический потенциал G .

Под изобарно-изотермическим потенциалом G понимается характеристическая функция состояния системы, убыль которой в обратимом процессе при постоянных давлении и температуре равна максимальной полезной работе. Любой самопроизвольный изобарно-изотермический процесс сопровождается убылью изобарно-изотермического потенциала, поэтому, если:

$\Delta G_T = 0$, то система находится в равновесии;

$\Delta G_T < 0$, то процесс химической коррозии возможен;

$\Delta G_T > 0$, то процесс химической коррозии невозможен.

Порядок выполнения работы

Первое задание студенты выполняют при подготовке к работе.

Второе задание выполняется всей группой под руководством преподавателя. Задание заключается в изучении влияния температуры на возможность самопроизвольного окисления железа на воздухе.

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

Для этого сначала определяют разность сумм модульных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Температурные зависимости модульной теплоемкости для веществ, участвующих в реакции, описываются следующими зависимостями ($C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}$):

$$C_p(Fe_3O_4) = 167,03 + 78,91 \cdot 10^{-3} T - 41,82 \cdot 10^5 T^{-2};$$

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

$$C_p(O_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Далее рассчитывается стандартное изменение энергии Гиббса при температурах, указанных преподавателем.

После приведенных расчетов необходимо сделать вывод о влиянии температуры на возможность самопроизвольного окисления железа.

Содержание отчета

1. Название, цель работы и задание.
2. Основные положения.
3. Расчеты с пояснениями.
4. Вывод по результатам расчетов.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Что такое химическая коррозия?
2. Назовите виды химической коррозии.
3. Дайте характеристику процессам газовой коррозии.
4. Что является основной причиной газовой коррозии?
5. Каким образом можно оценить возможность протекания процессов окисления?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №2

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

Цель работы: изучение методов оценки защитной атмосферы для защиты конструкционных металлов и сплавов от газовой коррозии.

Задание

1. По литературным источникам изучить механизм химической коррозии.
2. Определить состав защитной атмосферы по заданным условиям.
3. Выяснить пригодность указанной атмосферы заданным условиям.
4. Ответить на контрольные вопросы.
5. Составить отчет.

Общие положения

Наиболее часто химическая коррозия наблюдается, когда коррозионная среда не является электролитом, и коррозионное разрушение происходит в результате взаимодействия металлов с сухими газами при высоких температурах.

Процесс производства большинства конструкционных металлов и сплавов при выполнении различных технологических операций, в частности, при термической обработке, сопряжен с нагревом (на воздухе) до высоких температур, а в следствие этого происходит существенное окисление металла, что отрицательно оказывает на эксплуатационных свойствах изделий и полуфабрикатов, а также технико-экономических показателей производства металлопродукции.

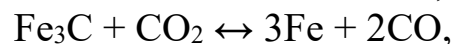
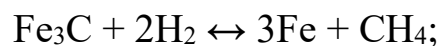
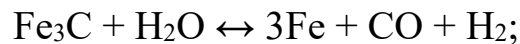
Окислительными компонентами, наиболее часто встречающимися в атмосферах промышленных нагревательных устройств, являются O_2 , CO_2 , H_2O и другие соединения.

Один из наиболее эффективных методов уменьшения или предотвращения подобных явлений заключается в создании защитных атмосфер.

Следует иметь в виду, что в сложных газовых смесях возможно протекание реакций, которые способны заметно изменить условия безокислительного нагрева. Например, при снижении температуры в атмосфере, состоящей из CO и CO₂, усиливается процесс диссоциации окиси углерода по реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, что повышает содержание CO₂ в газовой фазе, а в следствие этого повышается и окисляющая способность атмосферы. Для определения условий безокислительного нагрева удобно пользоваться кривыми равновесия металла с соответствующей атмосферой, построенными на основании известных термодинамических данных.

В некоторых атмосферах при повышенных температурах может наблюдаться не только окисление, но и науглероживание или обезуглероживание стальных деталей, а также может происходить насыщение металлов водородом и образование нитридов.

Обезуглероживание стали возможно на основе реакций:



что соответствует следующим константам равновесия:

$$K_p = (P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}});$$

$$K_p = (P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}^2);$$

$$K_p = (P_{\text{CO}}^2/P_{\text{CO}_2}).$$

Протекание реакций в обратном направлении будет вызывать науглероживание металла. Таким образом, в процессе нагрева необходимо обеспечить условия, точно отвечающие состоянию равновесия металла с данной атмосферой.

Порядок выполнения работы

Первое задание студенты выполняют при подготовке к работе.

Второе и третье задание выполняется всей группой под руководством преподавателя.

Задача 1 (второе задание): При нагреве стальных заготовок для последующей прокатки широко используется защитная атмосфера, состоящая из смеси CO и CO₂. Определить состав атмосферы (отношение об% CO/ об% CO₂), устраняющей окисление стали при 1000К, если свободные энергии образования веществ, участвующих в реакции, при этой температуре составляют:

$$\Delta G_{\text{FeO}}^0 = -200,5 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{\text{CO}}^0 = -200,9 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{\text{CO}_2}^0 = -396,4 \text{ кДж/моль}.$$

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

Задача 2 (третье задание): Выяснить пригодность защитной атмосферы 2 об% CH_4 + 98 об% H_2 , присутствие метана в которой объясняется попаданием паров масла для нагрева стали, не приводящего к изменению исходного содержания углерода в ней, равного 0,4 масс% С при 1123К.

Использовать диаграмму равновесия сталей с указанной атмосферой (рис. 2.1). Общее давление принять равным $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм).

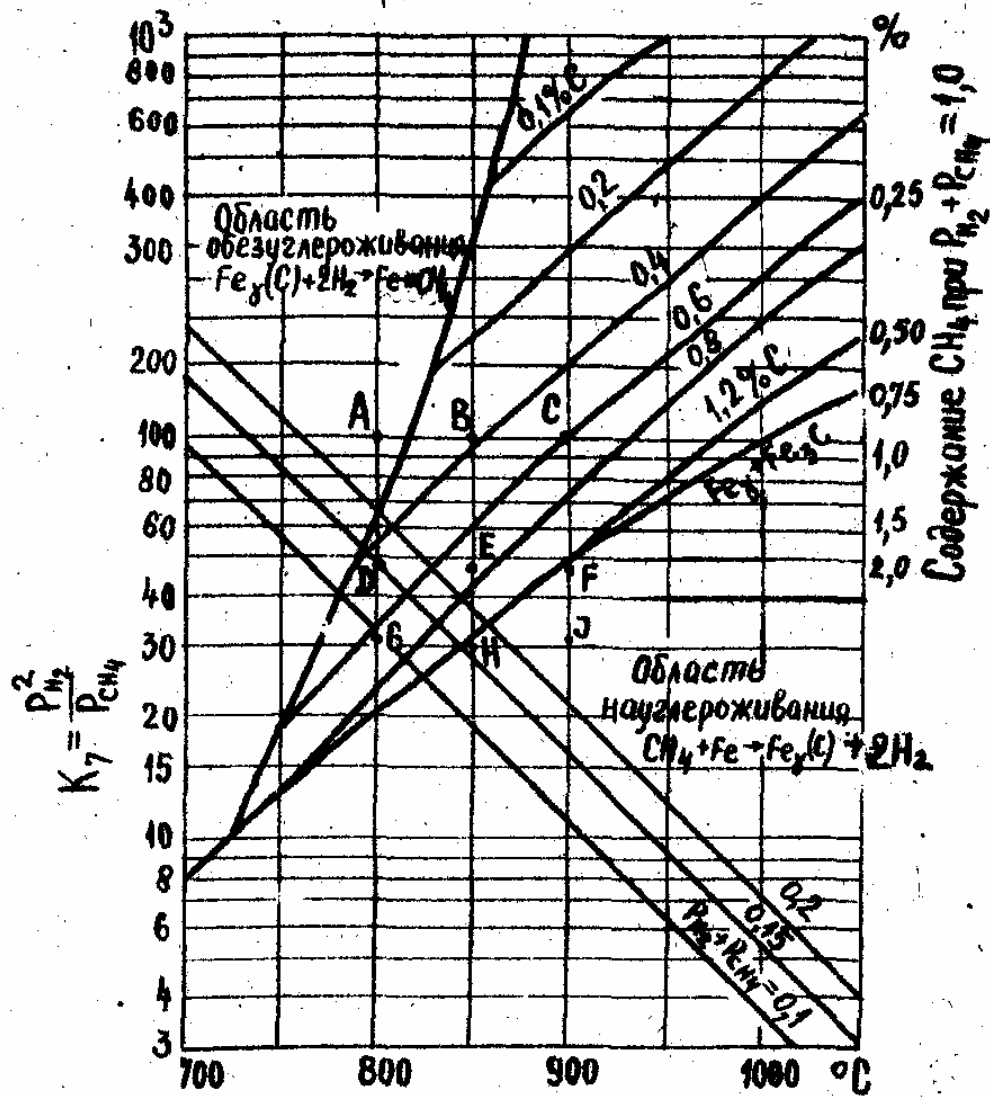


Рис. 2.1. Кривые равновесия сталей с атмосферой $\text{CH}_4 + \text{H}_2$

Содержание отчета

1. Название, цель работы и задание.
2. Основные положения.
3. Выполненное задание 2 с необходимыми расчетами и пояснениями. Заключение по составу атмосферы.
4. Выполненное задание 3 с необходимыми пояснениями. Заключение о пригодности атмосферы.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Какие методы применяются на производстве для защиты от газовой коррозии?
2. Приведите примеры защитных сред.
3. Напишите реакцию окисления железа в низколегированной стали парами воды, содержащимися в атмосфере $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{N}_2$.
4. Что представляет собой константа равновесия соответствующая указанной реакции $\text{Fe}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Fe} + \text{CO} + \text{H}_2$?

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

Изучение газотермических покрытий

Цель работы: изучить технологию нанесения газотермических покрытий.

Задание

1. Используя литературные источники, изучить технологию нанесения газотермических покрытий.
2. Ознакомиться с характеристиками напыляемого слоя, преимуществами и недостатками, областью применения различных типов напыления газотермическими способами.
3. Выполнить индивидуальное задание по варианту, предложенному преподавателем.
4. Ответить на контрольные вопросы.
5. Составить отчет.

Общие положения

Покрyтия – искусственно созданные поверхностные слои, которые могут отличаться от материала основы химическим и фазовым составом, структурой и свойствами.

Классифицируют покрyтия по принципу взаимодействия с поверхностью:

- 1) изменение химического состава поверхности (химико-термическая обработка);
- 2) нанесение нового материала на поверхность (напыление, осаждение, наплавка, нанесение эмалей и лакокрасок).

На рис. 3.1. представлена классификация покрyтий по материалам.

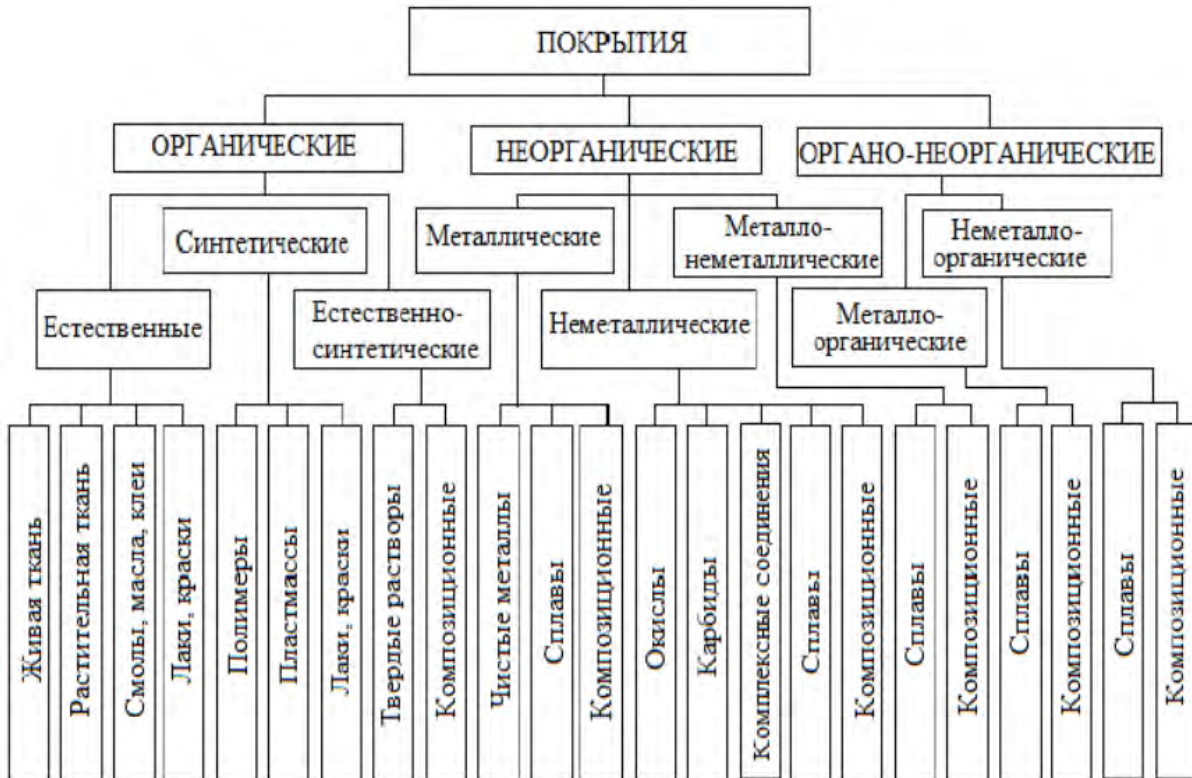


Рис. 3.1. Классификация покрyтий по материалам.

По способу нанесения различают следующие виды покрyтий:

- диффузионные;
- термомеханические;
- химические;
- наплавочные;
- газотермические;

- гальванические;
- контактные;
- эмалевые;
- лакокрасочные;
- комбинированные.

Целью данной работы является изучение газотермических покрытий.

Сущность процессов газотермического нанесения покрытий заключается в образовании направленного потока дисперсных частиц напыляемого материала, обеспечивающего перенос их на поверхность обрабатываемого изделия и формирование слоя покрытия. Покрытие создается за счет адгезии, возникающей при соударении частиц на поверхности основания. Напыляемые частицы могут представлять собой порошок или могут быть получены расплавлением и газовым дроблением исходного материала – проволоки, стержней, пластифицированной массы и т. д.

Единой классификации способов газотермического напыления нет. В соответствии с ГОСТ 28076–89 газотермические покрытия делятся на классы по функциональному назначению (рис. 3.2) и энергетическому признаку (рис. 3.3).

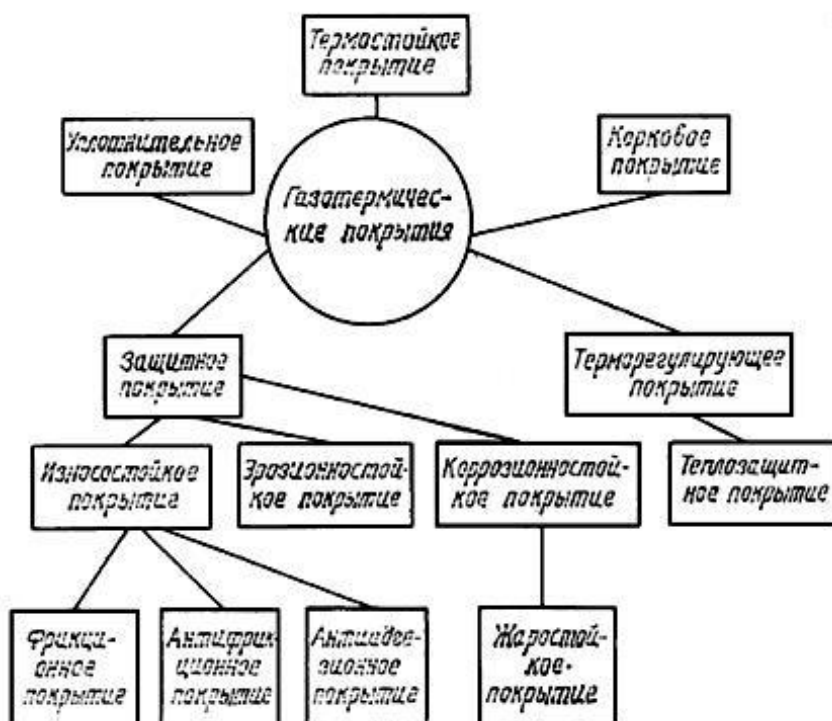


Рис. 3.2. Классификация газотермических покрытий по функциональному назначению



Рис. 3.3. Классификация газотермических покрытий по энергетическому признаку

Порядок выполнения работы

Первое задание студенты выполняют при подготовке к работе.

Второе задание выполняется всей группой под руководством преподавателя. По результатам работы необходимо заполнить табл. 3.1.

Таблица 3.1

Тип напыления	Характеристика напыленного слоя	Преимущества	Недостатки	Практическое применение
Газопламенное напыление				
Плазменное напыление				
Электродуговая металлизация				
Детонационный метод				

Выполнить индивидуальное задание.

Содержание отчета

1. Название, цель работы и задание.
2. Основные положения.
3. Заполненная табл. 3.1.

4. Индивидуальное задание.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют покрытия по принципу взаимодействия с поверхностью?
2. Опишите принцип нанесения газотермических покрытий.
3. Как классифицируют газотермические покрытия по функциональному назначению и энергетическому признаку?
4. Опишите процесс газопламенного напыления.
5. В чем заключаются преимущества и недостатки плазменного напыления?
6. Опишите процесс дуговой металлизации. Каковы недостатки данного способа?
7. Опишите рабочий цикл детонационной пушки.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА N 4

Изучение гальванических покрытий

Цель работы: изучить технологию нанесения гальванических покрытий

Задание

1. Используя литературные источники, изучить технологию нанесения гальванических покрытий.
2. Ознакомиться с характеристиками напыляемого слоя, преимуществами и недостатками, областью применения различных типов напыления гальваническими способами.
3. Выполнить индивидуальное задание по варианту, предложенному преподавателем.
4. Ответить на контрольные вопросы.
5. Составить отчет.

Общие положения

Одним из самых распространенных способов нанесения покрытий является электрохимический (электролитический или гальванический) способ осаждения металлов и сплавов. Он характеризуется сравнительной простотой процесса электроосаждения и относительно невысокой себестоимостью. Данным способом можно получить покрытия, которые нельзя нанести другим путем.

На рис. 4.1 показана схема процесса электроосаждения металлов.

При гальваническом осаждении в качестве электролита обычно используют соли осаждаемого металла. С целью улучшения свойств покрытий, увеличения электропроводности электролита и т.п. в электролит вводят дополнительные компоненты.

Катодом служат детали, подлежащие покрытию, предварительно очищенные и подготовленные; а анодом являются пластины из осаждаемого металла. В некоторых случаях используют аноды из металла или сплава, которые в данном электролите не растворяются, например, свинец), или нерастворимые аноды из графита. При электролизе на таких анодах обычно выделяется кислород.

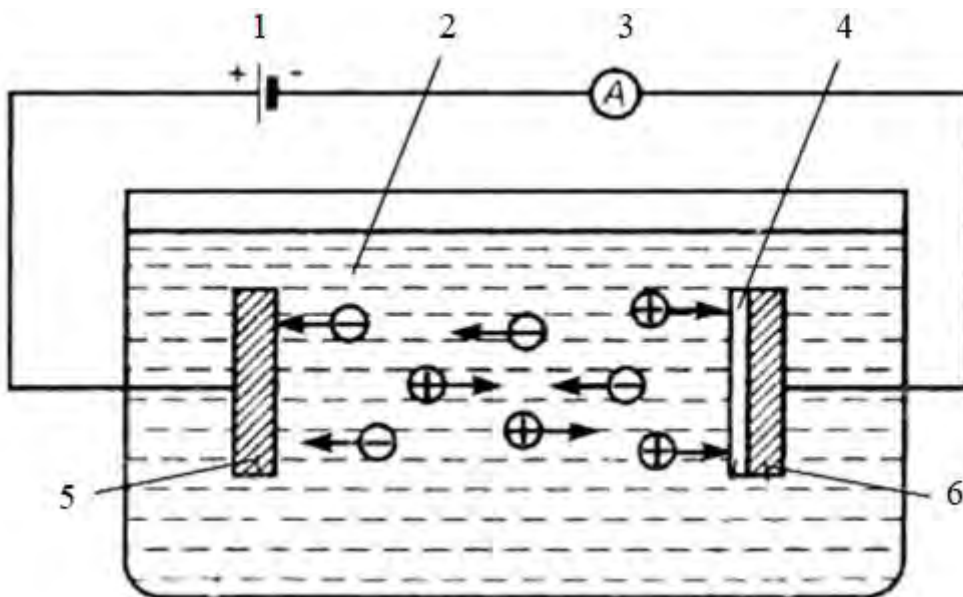


Рис. 4.1. Схема процесса электроосаждения металлов:
1 – источник тока; 2 – раствор электролита; 3 – амперметр;
4 – осаждающий металл; 5 – анод; 6 – катод

Электролиз сводится к тому, что находящиеся в электролите ионы металла разряжаются на катоде, переходя в атомарное состояние.

Атомы осаждаются на поверхности катода, формируя покрытие. В случае электролиза с растворимым анодом анод растворяется, образуя новые ионы металла взамен выделившихся на катоде, тем самым поддерживая концентрацию электролита при электролизе. Режим электролиза при заданном составе электролита характеризуется катодной плотностью тока, кислотностью электролита, температурой электролита ($^{\circ}\text{C}$).

При электролизе любой процесс представляет собой сложную реакцию, которая состоит из ряда последовательных стадий: перенос ионов к поверхности электрода, разряд иона, образование нового вещества и т.д. Природа и число стадий зависят от характера реакции.

Порядок выполнения работы

Первое задание студенты выполняют при подготовке к работе.

Второе и третье задание выполняется всей группой под руководством преподавателя. По результатам работы необходимо заполнить табл. 4.1.

Таблица 4.1

Тип напыления	Характеристика напыленного слоя	Преимущества	Недостатки	Практическое применение
Кобальтирование				
Хромирование				
Меднение				
Цинкование				

Выполнить индивидуальное задание.

Содержание отчета

1. Название, цель работы и задание.
2. Основные положения.
3. Заполненная табл. 4.1.
4. Индивидуальное задание.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Какова область применения гальванических покрытий?
2. Чем объясняется широкое применение гальванического способа нанесения покрытий?
3. Каковы параметры электроосаждения?
4. Нарисуйте схему процесса электроосаждения.

Приложение 1

Термодинамические величины для некоторых простых веществ и соединений

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

Приложение 2

Величины M_0 , M_1 , M_2 , M_2 для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцман

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Защитные покрытия: учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардонина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с. ISBN 978-5-7996-1101-9 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/28992/1/978-5-7996-1101-9_2014.pdf, свободный
2. Неверов А. С. Коррозия и защита материалов: Учебное пособие / А.С. Неверов, Д.А. Родченко, М.И. Цырлин. – М.: Форум: НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 224 с., ISBN 978-5-91134-733-8, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=488262>
3. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учеб. пособие / Л.Г. Петрова, Г.Ю. Тимофеева, П.Е. Демин, А.В. Косачев; под общ. ред. Г.Ю. Тимофеевой. – М.: МАДИ, 2016. – 148 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lib.madi.ru/fel/fel1/fel16E421.pdf>, свободный
4. Перельгин Ю. П. Коррозия и защита металлов от коррозии: учеб. пособие для студентов технических специальностей / Ю. П. Перельгин, И. С. Лось, С. Ю. Киреев. – 2-е изд., доп. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2015. – 88 с. ISBN 978-5-906831-37-8 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elib.pnzgu.ru/files/eb/u36mWX4yGz0I.pdf>, свободный
5. ГОСТ 28076-89. Газотермическое напыление. Термины и определения.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1.	
Расчет термодинамической возможности газовой коррозии металлов	4
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2.	
Расчет защитной атмосферы для защиты конструкционных металлов и сплавов от газовой коррозии	7
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3.	
Изучение газотермических покрытий	10
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4.	
Изучение гальванических покрытий	14
Приложение 1	18
Приложение 2	19
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	20