Н. П. ЖУК канд. хим. наук КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ РАСЧЕТЫ МАШГИЗ ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ Москва 1957

В книге изложены основные аналитические и графические методы коррозионных расчетов. Расчеты охватывают наиболее существенные разделы учения о коррозии и защите металлов и связаны главным образом с кинетикой коррозионных процессов. Приведены необходимые для расчетов справочные данные. Книга предназначена для широкого круга научных и инженерно-технических работников, работающих в области коррозии и защиты металлов. Рецензент канд. техн. наук П. А. Акользин Редактор канд. техн. наук Ф. Б. Сломянская Редакция литературы по машинострсению и приборостроению Зав. редакцией иною. Н. В. ПОКРОВСКИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ Учение о коррозии и защите металлов достигло такой стадии развития, когда возможны и необходимы-все более широкие обобщения с применением математических формулировок и количественных расчетов. Основы таких расчетов, изложенные в теоретических курсах коррозии и защиты металлов [1], [2], требуют дальнейшего развития. Цель настоящей книги — показать применение теоретических положений учения о коррозии и защите металлов для решения конкретных вопросов коррозионных процессов, дальнейшее углубление теоретических положений на основании разбора и решения этих практических вопросов коррозионных процессов, конкретизация количественных величин и характеристик коррозионных процессов, привитие необходимых расчетных навыков и навыков пользования справочной литературой. Чтобы сделать книгу полезной самому широкому кругу лиц, работающих в области коррозии и защиты металлов, автор счел необходимым привести, наряду с рассмотрением важнейших вопросов коррозии и защиты металлов, и некоторые элементарные расчеты, наиболее часто встречающиеся на практике. Примеры расчетов составлены с использованием данных опубликованных работ, монографий и справочников. Все отправные и справочные данные сопровождаются подробными ссылками как на первоисточники, так и на наиболее распространенные монографии и справочники, в которых они цитируются. В качестве основных справочников приняты [3], [4]. Данные этих справочников в приложениях не дублируются, кроме случаев их недостаточной полноты или новизны. Книга знакомит как с аналитическими, так и графическими приемами расчетов. Так как применение последних занимает значительное место в расчетах, автор счел полезным привести вкратце 1\* 3

в приложениях основные приемы графического анализа опытных данных. При создании книги автор принял во внимание ряд ценных указаний д-ра хим. наук проф. Н. Д. Томашова, а также ценные советы канд. техн. наук П. А. Акользина, канд. техн. наук Ф. Б. Сломян- ской и канд. хим. наук М. X. Карапетьянца, данные ими при просмотре рукописи. Автор надеется, что его книга поможет желающим более глубоко ознакомиться с учением о коррозии и защите металлов. За все критические замечания и пожелания по улучшению книги автор будет весьма признателен читателям. Я. 77. ЖУК

ГЛАВА I - ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ Химическая коррозия представляет собой разрушение металла вследствие химического взаимодействия его с внешней средой, не сопровождающееся появлением электрического тока. Этот вид коррозии наблюдается при действии на металлы сухих газов (воздух, сернистый газ, сероводород и др.) и жидких неэлектролитов (бензин, смола и др.) и является химической гетерогенной реакцией жидкой или. газообразной среды или их компонентов с поверхностью металла.. Большое число металлических конструкций подвергается разрушению вследствие газовой коррозии — химической коррозии металлов в газах при высокой температуре и коррозии в жидком топливе при наличии в нем коррозионноактивных составляющих. 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ Принципиальная возможность или невозможность самопроизволь\* ного процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала [5], [6]. Для этих целей в качестве критерия более удобно пользоваться изобарно-изотермическим потенциалом Z \*. Любой самопроизвольный изобарно-изотермический процесс сопровождается убылью изобарного потенциала. Таким образом, если при данных условиях AZ<0, то процесс химической коррозии возможен, если AZ>0 — коррозионный процесс невозможен; при AZ = 0 система находится в равновесии. Для решения вопроса о возможности или невозможности протекания какого-либо коррозионного процесса следует воспользоваться справочными данными или произвести соответствующий расчет. Наиболее важным и общим методом расчета изменения изобарного потенциала является его определение из данных химического равновесия. . Если при Р, Т — const протекает реакция \* Изобарно-изотермическим потенциалом Z, именуемым в дальнейшем, для краткости изобарным потенциалом, называется характеристическая функция состояния системы, убыль которой в обратимом процессе при постоянных давлений и температуре равна максимальной полезной работе, &

то изменение изобарного потенциала определяется [5], [6] уравнением Д2Г= tfTln R s «Ус #Т In 44 abBcfc. равн в ЛГ In «а. а„а) КТ1пКа = №\пЩ^-+Ь?т, A-1) вис "Ьв"с где Д2Г — изменение изобарного потенциала в кал. R — газовая постоянная, равная 1,987 кал/град; Т — абсолютная температура в °К; а#, as и т. д. — активности реагентов, соответствующие исходному состоянию системы; равн — равновесные активности реагентов; [aR, a^ и т. д. Ка arRass abBacc — термодинамическая константа равновесия; ра\*н Ь2Т = — RT ln/Ca — стандартное изменение изобарного потенциала: изменение изобарного потенциала при условии, что исходные и конечные вещества находятся при активностях, равных единице, в кал. Для реакции окисления металла кислородом m Me {m) + ^ 02 (г) = МешОга„ (т), тп Л т протекающей при Р, T=const, уравнение A-1) может быть представлено следующим образом: AZr = #T2,3031g- Рог - ЯГ2,303 lg ?0, 4 ). = 4.575Г X равн xig- "о, тп Т • 4,5757" lg Кр = 4.575Т lg —^ + AZT, (Ь2) "¦о. тп 4 где AZ°r=, роъ — парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, в атм\ (Ро2)Равн — парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы, в атм\ т — число атомов металла в молекуле окисла; п — валентность металла; Кр — константа химического равновесия; -4,575Tig Кр — стандартное, изменение изобарного, по- \*те\*щиала (Д?г при pot^ l атм) в кал.

Из уравнения A-2) следует, что реакция возможна (AZ<0), если при данных условиях парциальное давление кислорода р0л больше давления диссоциации окисла (ро2)Равн- Об осуществимости коррозионного процесса при данной температуре можно судить и по значению стандартного изменения изобарного потенциала kZr. Независимо от того, насколько условия реакции близки к стандартным, при kZ°r <С 0, т. е. в соответствии с уравнением (Ы), при очень большой константе равновесия процесс принципиально осуществим (не только в стандартных, но и в любых условиях), так как для перекрывания знака Д2? надо увеличить абсолютное значение первого члена правой части уравнения A-1), изменяя давления и соотношения между реагентами, на величину, практически недостижимую При Д2г >0 реакция не будет протекать в какой-либо заметной степени. Если числовое значение Д?^ невелико, то, независимо от знака этой величины, для заключения о возможности или невозможности процесса необходимо определить знак изменения изобарного потенциала Д2^. При Д,7г = 0 исходные вещества должны для достижения равновесного состояния в системе претерпевать значительное превращение. Проведение определенных границ для значения Д2т\ вне которых можно установить возможность или невозможность процесса е заданных условиях, затруднительно [5]. Некоторые указывают на ориентировочную величину |Д7г] < 10 000. Для реакций окисления металлов кислородом можно принять —11,4Т <ДЯг < 4,5871 Эти граничные значения AZ§- (в кал/г-экв металла) получены исходя из примерных границ возможного изменения парциального давления кислорода p0t от 10~~10 до 104 апгм. Зависимость изменения стандартного изобарного потенциала от температуры выражается [5], [6] уравнением т т т т AZ° = ДЯ0 - Тf-fj jACjdT + IT = ДЯ0-Г j\*^- j X 0 0 0 0 X (Да + Д6Г + ЬсГ +Щс1Т + 1Т==Ш0 — ЬаТ\пТ-±ыт% — 4 . — 4"ЛсГЗ ~ Т АсТ~1 + 1Т' A ) где ДЯ0 — постоянная \* интегрирования (гипотетический тепловой эффект реакции при абсолютном нуле) в кал; ДСР — разность сумм мольных изобарных тепло- емкостей продуктов реакции и исходных веществ, взятые с учетом стехиометриче- ских коэффициентов, в кал/град; I — постоянная интегрирования в кал/град;

Да, Д6, Дс и Дс' —разность сумм соответствующих коэффициентов в уравнениях теплоемкостей Ср = а + ЬТ + ОГ\* + -?г A-4) для продуктов реакции и исходных веществ, взятая с учетом стехио- метрических коэффициентов. Для вычисления AZ° по уравнению A-3) необходимо знать: а) зависимость Ср от Т для всех реагентов; б) величину Д#0, определяемую [5], 16] по уравнению АНТ = Д#0 + ДаГ + \ Д&Г + ± ДсГ\* - -^ • (Ь5) для чего должно быть известно по крайней мере одно значение тепло- вЬго эффекта реакции Д#г; в) постоянную интегрирования / уравнения A-3), для чего необходимо знать Д2г (или Кр) хотя бы при одной температуре. Величина Д2]э8 может быть также рассчитана из значений стандартного теплового эффекта реакции и стандартного изменения энтропии реакции [5], [6] по уравнению дг^дя^-гд^, A-6) где Д2298 — стандартное, изменение изобарного потенциала при 298° К; Д#298 — стандартный тепловой эффект реакции при 298° К; AS298 — стандартное изменение энтропии реакции при 298° К. В приложении 4 приведены теплоемкости, стандартные величины теплоты образования, изобарные потенциалы и энтропии некоторых элементов, простых веществ и соединений, которые могут быть использованы при определении термодинамической возможности химической коррозии металлов. Значение hZr может быть найдено [5], [6] по уравнению т т Д20=ДЯ0,8-ГД5^-Г f|l ("ДС^Г. A-7) 298 298 последний член которого вычисляется по зависимости Ср = f(T). Если она выражена степенным рядом Ср = Да + ^ЬТ + ДсГ2 + + w > то для упрощения расчета можно воспользоваться методом М» И. Темкина и Л. А. Шварцмана [7], по которому при введении величин и и \_ Т" , 298,2"+\* 298,2" , . , f л, ^"°^+ЧТ+ -<» + Цг ^-(прип^О), 8

где п — 1,2 и •2, уравнению A-7) можно придать следующий вид: (М 0Да + МгЬЬ + М 2Дс + М \_2Дс') Т. A-8) TkS° 1 ао298 G Значения М0, Мх, Мъ и М\_2 при различных температурах приведены в приложении 5. Изменение изобарного потенциала может быть в рйде случаев определено по э. д. с. гальванического элемента [5 ], [6 ] по уравнению Ь2Т = —FnE = — 23062лЕ = Шт — 23062/гГ [^ , A-9) где п — число грамм-эквивалентов; F=23062 — постоянная Фарадея в кал/г-экв; Е — максимальная э. д. с. элемента в в; Д#г — тепловой эффект токо- образующего процесса в кал/моль. М. X. Карапетьянц [8] предложил новый приближенный метод расчета значений изобарных потенциалов и теплоты образования различных веществ. Им установлено существование параллелизма между теп- лотами ДЯг и изобарными потенциалами Д2г образования различных веществ. Этот параллелизм находит свое выражение в приближенном Г 4 1 А 0 АН'Ш Фиг. 1. Взаимосвязь между стандартными изобарными потенциалами и тепловыми эффектами в однотипных реакциях образования различных веществ. соотношении В, (МО) постоянные для данной группы соединений при условии, AZ°r: :ЛД#о где Л и В что Д2г и ДЯ-г сопоставляются в однотипных реакциях (например, в реакции образования сульфатов или хлоридов и т. д.) и отнесены к одному и тому же количеству простого вещества, общего для всех соединений (соответственно кислорода, хлора и т. д.). Уравнение (Ы0) может быть с успехом применено для вычисления значений AZ^s образования соединений, для которых отсутствуют в литературе данные по стандартным изобарным потенциалам; так, стандартная теплота образования известна примерно для 2500 неорганических веществ и лишь примерно для одной трети из них известны и тепловые эффекты, и изобарные потенциалы. Для определения постоянных А и В уравнения A-10) нужно Д2г и Д#т- для данной группы соединений отнести к одному и тому же количеству простого вещества, общего для всех соединений, и построить график Д2т- = ДДЯг) (фиг. 1). Такой график может быть построен по двум точкам. Из тангенса угла наклона прямой находим значение постоянной А =» tg <\*, а величина отрезка, отсекаемого прямой до осяг ординат, дает значение постоянной В \*» Д2г цри Д#? \*¦» 0. 9

ПРИМЕРЫ Пример 1. Определить, возможно ли окисление палладия в воздухе и кислороде при 850° С, если давление диссоциации его окисла при этой температуре (ро2)равн = 500 мм рт. ст. [9]. Решение. Давление диссоциации окисла палладия по реакции PdO (m) = Pd (m) + -±- 02 (г) при Т = 850 + 273 = 1123°K; (Ро,)Равн = Tgo = °'658 arnMt Следовательно, процесс окисления Pd в воздухе при этой температуре невозможен, так как (ро2)равн > Рог = 0,21 апгм. К такому же результату приводит и расчет изменения изобарного потенциала для этой реакции. По уравнению A-2) имеем Мт = AZo + RT2,WZ\g-± = -№,303 flg—p" ~ lgil = Р02 L (PoJpaeH Рог J ¦=—1,987-1123-2,303 (lg\_I\_ —lg\_^ = =s 1140 кал\моль, т. е. AZr > 0. В кислороде этот процесс возможен, так как {рог)Равн < Ро2 =\* = 1 атм. К такому же результату приводит и расчет изменения изобарного потенциала реакции: AZr = — 1,987.1123-2,303 lg l Q 5 = — 420 кал\мольу т. е. AZ7<0. Пример 2. Определить, при каком парциальном давлении кислорода и температуре 25° С не может происходить окисление серебра, если изменение стандартного изобарного потенциала реакции 2Ag (m) + -j- 02 (г) = Ag20 (т) при этой температуре kZm = = —2590 кал/моль (приложение 4). Решение. Процесс станет термодинамически невозможным, если изменение изобарного потенциала будет положительным, т.. е. если МТ = AZO + #T2,303 lg 4б > °- Рбг Находим, при каком парциальном давлении кислорода соблюдается это условие: 0 « - 2590 + 4,575 B5 4- 273,2) lg 4в • p6t 10

Решаем уравнение относительно Igpo\*' \* \*>• в - 0>5.4255795°298,2 ~ >797 ~ \*>Ш> откуда /?о« = 0,000160 атм, или 0,00016-760 = 0,122 мм рт. ст. Таким образом, окисление серебра кислородом при 25° С невозможно при p0i < 0,4H016 атм, или 0,122 мм рт. ст. Пример 3. Определить на основании данных по влиянию температуры на давление диссоциации окислов металлов, окисление каких металлов кислородом воздуха термодинамически невозможно и при каких температурах. Решение. Термодинамически невозможно окисление кислородом воздуха таких металлов, давление диссоциации окислов которых больше парциального давления кислорода воздуха, т. е. (рог)Равн> Ро> = 0,2 i атм или lg ро2 > —0,68. Из графика на фиг. 2, а следует, что этому условию (пунктирная линия) удовлетворяют только серебро при Т>400° К, палладий при Т>1000°К и иридий при Г>1200°К. Пример 4. Определить на основании данных А. Н. Вольского [11 ] по давлениям диссоциации сульфидов металлов при различных температурах, образование каких сульфидов при взаимодействии металлов с парами, серы (ps8 = 1 атм) термодинамически невозможно и при каких температурах. Решение. Термодинамически невозможно образование сульфидов таких металлов, давление диссоциации которых больше парциального давления паров серы, т. е. {pst)PaeH > Pst = 1 атм или lg ps2 > 0. Из графика на фиг. 2, б следует, что этому условию удовлетворяют CuS при f>600°C, FeS2 при \*>700°С и NiS при \*>850°С. Пример 5. Определить на основании тех же данных (фиг. 2, б), какие металлы не подвержены коррозии в парах серы (ps2 = 1 атм) и при каких температурах. Решение. Термодинамически невозможна коррозия парами серы таких металлов, давление диссоциации сульфидов которых больше парциального давления паров серы. Из фиг. 2, б следует, что этому условию не удовлетворяет ни один металл, в том числе медь,- железо, никель, так как для всех приведенных металлов в пределах рассматриваемых температур существуют устойчивые сульфиды (Cu2S, FeS, Ni3S2 й др.), для которых lgps, < 0. Пример 6. Определить, возможна ли при 831° К коррозия серебра с образованием его сульфида в газовой смеси, состоящей из равных объемов водорода и сероводорода. По данным А. А. Воеводского и К. А. Гольберта [12], константа равновесия реакции Нъ(г) + Ag2S (m) =2 Ag (m) + #2S (г) при этой температуре Кр = =\*-?5hL = 0,288. Решение. Процесс термодинамически возможен, если Д2Г<0; pis с для этого необходимо соблюдение условия ¦¦ \* ¦]> Кр =» 0,288, " Нг " и

2000 1500 1200 WOO 800 700 600 п—г W 300 \*K , - то 1000800 600 500 Wfc (атл Фиг. 2. Влияние температуры на давление диссоциации: а) — окислов металлов (рассчитано по [10]): !— Ag20; 2—PdO [81; 3 — IrO\* [9j; 4— РЬО\*; 5- CuO; 5- CuaO; 7- Bi208; 8 — Co804; 9 — As2Oa (орторомбич.) //--NiO; /2-CoO; /4 — Mn02;i( 15-МоОг; 17 - Fe804; /5 - FeO; 20-Mn2O8; 21 — V8Oe; 2S-Mn8o4; 24-Cr208; 25-V204; 25-MnO; 27 — V208; 28 - ТЮ2; 2P- A1208; 30 - Zr02; «?/ — BeO; 32 — MgO; 33 — CaO; пунктирная линия (lg pq2 = — 0,68) соответствует парциальному давлению кислорода воздуха Ро8=0'21 атм\ б) — сульфидов металлов [IJ]: / —CuS; 2 —FeS2; 5 — NiS; 4-Sb2S8 5—Ag2S; tf-FeS; 7-Ni8$8;$ — Cu2S; 0-MnS. v-u8w4, /0-Sb2O8; /5—CdO; /5- WOs; 7P-Fe2Os; 22 — ZriO;

Коррозия cepedpa в указанной газовой бмеси терШДийаМиЧе&Ш Ри я 0 5 возможна, так как —— — тге: — 1, т. е. это условие соблюдено; Рн9 и»|э учитывая, что рНв + Pnus = 1, коррозия серебра в газовой смеси водорода и сероводорода будет невозможна при , ?-< 0,288, или 1~"Ph2s Pn2s < 0,224 атм, т. е при содержании сероводорода в смеси меньше 0,224 объемных долей. Пример 7. Определить влияние температуры на возможность самопроизвольного окисления железа в воздухе по реакции 3Fe- -a(m) + 202(г) = Fe304 (m), для чего найти стандартное изменение изобарного потенциала реакции при температурах 450 и 550° С на основании данных приложения 4. Решение. Для вычисления AZr по уравнению A-3) необходимо знание величин ДСР, Д#0 и I. Находим разность сумм молярных изобарных теплоемкостей продукта реакции и исходных веществ ДСр =\* (С>еао4 (т) - [3 (Cp)Fea - о») + 2 (Ср)о, (г)] = = Да + Д6Г + ДсТ-2 = C9,92 — 3-3,37 — 2-8,643) + + A8,86 - 3-7,10 - 2-0,202) 10~3Г + (—10,01 + 3-0,43 -f 2-1,030) X X Ю6Г-2 = 12,524 - 2,844- 10-\*Г — 6,66- 105Г~2. Определяем постоянную интегрирования ДЯ0 по уравнению A-5), подставив в него значение теплового эффекта реакции при температуре 298° К. Д#0 = Д#г - ДаГ — ~ Д6Т2 + ~- = —267 000 - 12,524.298 + + -тг2»844' Ю-8.2982 — ^|^ = —272850 кал\моль. Находим затем постоянную интегрирования / уравнения A-3), подставив в него значения изобарного потенциала реакции при температуре 298° К: / „ -^( Д20 - Д#0 + ДаГ 1ц Т + -^Д&Г + ~~ AcT~X) " = \_\*\_ (\_242 400 + 272 850 + 12,524 - 298 - 2,303 - lg 298 — — -у.2,844-10-8.2982 — у .6,66-105-298~x= 169,48 кал/моль-град. 13

Ёычисляем теперь Д^° при температурах 4^0 + 2?3 = 723° К и 550 + 273 = 823° К по уравнению A-3): LZ% - Д#0 \_ ДаГ In Т — \ ЬЬТг — \ Дс'Г-1 + IT; д??2з = —272850— 12,524-723-2,303-lg 723 + i- 2,844- 10-8V7232 + f-p -6,66.10в.723-1 +169,48-723 = — 208830 кал/моль; Д2^3-—272850- 12,524.823-2,303 lg 823 + ~~ 2,844-10~3.8232-|- + -^6,66-Ю^.вгз-1 + 169,48-823 — —201 350 кал/моль. Таким образом, значение изменения стандартного изобарного потенциала реакции окисления железа воздухом с повышением температуры становится положительнее: чем выше температура, тем меньше сродство железа к кислороду. Следовательно, термодинамическая возможность самопроизвольного окисления железа в воздухе уменьшается с повышением температуры среды. Повышение температуры влияет не только на термодинамическую возможность самопроизвольного протекания процесса, но в еще боль\* шей степени и на его скорость. В связи с этим окисление железа в воздухе при 550° С, несмотря на некоторое уменьшение термодинамической возможности этого процесса, протекает быстрее чем при 450° С. Пример 8. Определить на основании приведенных в графе 6 приложения 7 значений стандартных изменений изобарных потенциалов окислов металлов, окисление каких металлов термодинамически невозможно при 298° К. Решение. При 298° К термодинамически невозможно окисление таких металлов, изменение стандартных изобарных потенциалов окислов которых AZ298 > 1,4 ккал/г-экв металла. Из данных графы 6 приложения 7 следует, что этому условию удовлетворяет только золото, стандартное изменение изобарного потенциала окисла которого (AZ298)au2Os (m) = 3,12 ккал/г-экв Me. Окисление же осмия термодинамически возможно с образованием Os04 (г), для которого (A2298)oso4 (г) = —3,5 ккал/г-экв Me. Заключение о возможности или невозможности окисления серебра по значению стандартного изобарного потенциала его окисла сделать нельзя вследствие относительно небольшого численного значения последнего. Пример 9. Определить на основании приведенных в приложениях 4 и 5 дайных, возможна ли при температуре 127° С коррозия стали парами серы по реакции Fe-« (m) + -у- S2 (г) = = FeS-a (m). 14

Решение. Йайдем стандартное изменение изобарного потей- циала. Расчет последнего удобнее произвести по уравнению A-8), для чего необходимо предварительно найти AS^s и ДСр. Находим стандартное изменение энтропии реакции при 298° К: Д5298 = («b298JFeS e a (m) (^298) Fe - а {т) «Г ( 298Js2 (г) == = 16,1 — 6,49—^--54,41 -=—17,60 кал1моль-град и разность сумм молярных изобарных теплоемкостей продукта реакции и исходных веществ: ДСр т= (Cp)BeS \*а(т)— [(Ср)ре - . (т) + -у (Cp)Sa (e)J = = Да + Д6Т + ДсТ-2 -- B,03 — 3,37 \_ -1-8,64) + + C9 —7Л0--g-0,28) 10-\*Т + (о,43 +-g-0,79) 10\*Г-2=—5,61 + , + 31,76- 10-3Г + 0,825- 105Г-2. Рассчитываем теперь по уравнению A-8) стандартное изменение изобарного потенциала при 127 + 273 = 400° К: AZ°r = ДЯ298 - ГД5°98 - (М0Да + МХЬЬ + М\_2Дс') Г, для чего используем значения ^величин постоянных уравнения М0У Mi и М\_\_2 при 400° К, приведенные в приложении 5: AZ4oo = —22 720 + 400-17,60 — (—0,0392 + 0,0130-108.31,76- 10-\* + + 0,0364-10-\*.0,825-105L00 ==—15770 кал\мольу т. е. bZ°m€0, следовательно, коррозионный процесс термодинамически возможен. Примерю. Определить, возможен ли процесс коррозии свинцовой обкладки аппарата в сероводороде при 100° С. А. Ф. Капустинский и И. А. Маколкин [13] нашли, что для цепи, в которой протекает реакция Pb + H2S = PbS + H2> зависимость а. д. с. от температуры выражается уравнением Е = 0,28501 — 0,3325- Ю-8(t - 25) + 6,15-10-\*{t - 25J. Решение\* Находим э. д. с. цепи при температуре 100° С: Е - 0,28501 - 0,3325-10"» A00 — 25) + 6,15-10-«A00 - 25)а = = 0,29467 в 15

й ОйреДелйем затем по уракнению A4) изменение изобарное йбтёй\* циала: AZ378 = —23062п? = — 23062.2.0,29467=—13590 кал, т. е. <0, следовательно, данный коррозионный процесс термодинамически возможен. ккал/г-атомО ¦ \_\_\_ Фиг. 3. Взаимосвязь между стандартными изобарными потенциалами и тепловыми эффектами (при t = 25°C) в реакциях -? Ие(т) + 4"°2 (\*) ~ ~~МеяР\*(т)' Пример 11. Вычислить на основании данных приложения 4 отсутствующие в справочной литературе значения hZm образования Li20 и Ge02, для которых Д#298 соответственно равны — 142,4 и —128,3 ккал/моль [1Й]. Решение. Для определения Д2гэ8 образования окислов металлов необходимо получить уравнение (МО) для реакции -?- Me ()п) + -102 (г)« -i. МеяОт (т). 16

Для этого относим значения Ь2°ж и Д#298 образований окислов металлов (приложение 4) к 1 грамм-атому кислорода и строим график в координатах AZ^s = /(АЯгэз) (фиг. 3), который представляет собой прямую. Из графика находим постоянную А = tg а = 0,990 и В = 6,1. Таким образом, получаем искомое уравнение: дг^о.ээодя^+бл. Рассчитываем теперь по этому уравнению искомые значения стандартных изобарных потенциалов образования окислов. Так, для окисла Li20 bkZm = —0,990-142,4 + 6,1 = —134,88 ккал/моль, или —67,44 ккал/г-экв Me. Для окисла Ge02 AZ298 = (—0,990-64,15 + 6,1J « — 114,82 ккал/моль, или . — 28,71 ккал\г\*эт Me. В приложении 6 приведены постоянные А и В уравнения A-10) для реакций образования некоторых веществ [8]. 2. УСЛОВИЕ СПЛОШНОСТИ ПЛЕНОК В большинстве случаев продукты химической коррозии образуются и остаются на металле в виде пленки, что приводит к самоторможению коррозионного процесса, если возникающая пленка продук\* тов коррозии обладает защитными свойствами. Заметными защитными свойствами могут обладать только сплошные, т. е. покрывающие всю поверхность металла пленки. Возможность образования окисной пленки, покрывающей всю поверхность металла при окислении кислородом воздуха, определяется условием сплошности, сформулированным Пиллингом и Бедворсом [16]. Условие сплошности состоит в том, что объем окисла, возникающего из металла и кислорода, должен быть больше объема израсходованного металла, так как в противном случае пленки окисла не хватит, чтобы покрыть весь металл, в результате чего она получается рыхлой. Это может быть выражено следующими отношениями: а) если ~- = тА < 1, пленка не может быть сплошной; У ме Хаокл б) если т~ = —--—< > 1, пленка может быть сплошной; V ме ' ХаокЛ здесь V0K — объем окисла; VMe — объем металла, израсходованного на образование окисла; М —молекулярный вес окисла; А — атомный вес металла; d0K — плотность окисла; dMe — плотность металла; х — число атомов металла в молекуле окисла. 2 Жук 2304 17

Защитные свойства пленки обусловлены рядом факторов, из кото\* рых сплошность является необходимым, но недостаточным условием В реальных условиях роста пленки в ней могут возникнуть такие внутренние напряжения, которые разрушат ее и тем самым значительно уменьшат ее защитные свойства. В частности, у пленок У с т~^> 1 не следует ожидать высоких защитных свойств [17]. Уме . В качестве такой границы, по-видимому, можно указать ориентировочную величину j~ = 2,5 ч- 3,0. Уме Таким образом, ориентировочно можно считать, что защитными свойствами обладают пленки на металлах при 1 < ^р\* < 2,5 ч- 3. Уме Хотя условие сплошности выведено для окисных пленок, оно может быть распространено и на другие виды пленок на металлах. ПРИМЕРЫ Пример 1. Определить, может ли магний давать сплошную окисную пленку, если плотность магния равна 1,74 г/смв7 а плотность окисла магния MgO—3,65 г/см3. Решение. Находим соотношение объемов окисла и металла, используя приведенные данные и атомные веса из приложения 1: ' Уок \_ Шм \_ B4,32+16) 1,74 \_ n 7Q - . Vm ~ xd0\*A ~~ 3,65.24,32 — «,'»\* т. e.^i, следовательно, окисная пленка на магнии не может быть сплошной. П р и м е р 2. Определить, удовлетворяют ли условию сплошности =/?- > 1 пленки окислов на железе, плотность которого составляет Ме тт 7,86 г/см2. При нагревании в воздухе железо покрывается продуктами газовой коррозии, так называемой окалиной, состоящей из окислов железа FeO, Fe304 и Fe2Q3, плотности которых соответственно равны 5,7; 5,2 и 5,24 г/смв. Решение. Используя данные приложения 1, находим соотношение объемов окисла и металла для каждого .окисла: 1) для окисла FeO Уок \_ Mdm „ E5,85+16O,86 \_\_ . \_ - Уме "" хйоКА ~~ 5,7-55,85 -1>и> т' ^^^ 2) для окисла Fe304 Уок \_ Шт \_\_ E5.85.3+16.4O,86 0 АП , Уме ~~xd0KA "" 3-5,2.55,85 • — Z,U\*' T\* е\*^Х' 3) для окисла Fe208 Уок \_^ MdMe \_ E5.85.2+16.3O,86 \_\_ 0 н - Уме xd0KA 2.5,24-55,85 —^1\*» \*• е-^'- Таким образом, пленки всех трех окислов железа удовлетворяют условию сплошности. 18

Пример 3. Указать, исйоЛьЗуя данные, приведённые в графе 4 приложения 7, у каких окисных пленок, удовлетворяющих условию сплошности (т. е. при -^- > 1), не следует ожидать высоких защит- Уме НЫХ СВОЙСТВ. Решение. Высоких защитных свойств не следует ожидать у окисных пленок, для которых тт55- > 2,5 -5- 3,0. Уме Из данных графы 4 приложения 7 следует, что к таким окислам могут быть отнесены Au20, Zn02, В203, V205, Nb205, CrOs Mo03, W03, U03, U308, Mn207, Re03, Re04, Rea07> Ru04,Os02, Os04, Ir02. 3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ Знак AZ (или значение давления диссоциации соединения, для случаев газовой коррозии металла) показывает, возможен ли при определенных условиях данный коррозионный процесс. Этим, собственно говоря, и исчерпывается роль термодинамики при изучении реальных коррозионных процессов. Хотя величина AZ и показывает, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия, однако она не дает ответа на весьма важный как с теоретической, так их практической стороны вопрос, —с какой скоростью будет протекать термодинамически возможный коррозионный процесс. Решением этого вопроса занимается кинетика (учение о скоростях) коррозионных процессов. Для количественного выражения скорости коррозии служат показатели коррозии: весовой, объемный, глубинный, механический и др. [1], [18]. Весовой показатель коррозии — изменение веса образца в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла и к единице времени. Изменение веса образца определяется как разность между весом образца до испытания и его весом после испытания со снятием продуктов коррозии (убыль веса металла): К7ес = М^г1м2™> <Ы2) где К7ес — отрицательный весовой показатель коррозии в г/м2 час; g0 — начальный вес образца в г; gi — вес образца после коррозии по удалении продуктов коррозии в г; S0 — поверхность образца в мг\ т — время коррозии в час. В случае увеличения веса образцов показатель коррозии определяется как разность между весом образца с продуктами коррозии после испытания и весом образца до испытания (привес): Ki = §st?-elM'Hac, (I-13) 2\* 19

где Кш — положительный весовой показатель коррозии в г/м\* час; gi — вес образца с продуктами коррозии в г. Если известен состав продуктов коррозии, можно сделать пересчет положительного весового показателя коррозии в отрицательный весовой показатель коррозии и обратно. Объемный показатель коррозии — объем поглощенного в процессе коррозии газа, отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени: Кобъемн =-5-7 см31см2час, ^ A-14) где Кобъемн — объемный показатель коррозии; VQ — объем поглощенного газа, приведенный к нормальным условиям, т. е. t = 0° G и р = 760 мм рт. ст., в смв; S0 — поверхность образца в см2; т — время коррозии в час. Если известен состав продуктов коррозии, объемный показатель коррозии может быть пересчитан в весовой показатель коррозии. Глубинный показатель коррозии —уменьшение толщины металла вследствие коррозии, выраженное в линейных единицах и отнесенное к единице времени. Этот показатель весьма удобен при сравнении различных металлов с разными удельными весами. Переход от весового показателя коррозии к глубинному показателю может быть сделан в случае равномерной коррозии по формуле Й = К««8Ж Мм1год, A-15) <\*ме где Я — глубинный пок&затель коррозии в мм/год; К7ес — отрицательный весовой.показатель коррозии в г/м- час; dMe — плотность металла в г/см3. Механический показатель коррозии —изменение одного из основных показателей механических свойств металла за определенное время коррозионного процесса, выраженное в процентах. Если в качестве механического показателя коррозии используется предел прочности, то прочностный показатель определяется по а0 — о1 Ко =' в 0 в 'Ю00/о за время х, A-16) ав прочностный показатель коррозии; предел прочности металла до коррозии; Р0— разрушающая нагрузка до коррозии; S0 — начальная площадь сечения образца; фиктивный предел прочности металла после коррозии в течение времени т; Pi— разрушающая нагрузка после коррозии. \* Коэффициент 8,76 рассчитан из количества часов в год (8760), деленного на 1000. 20 формуле где 0 ов 1 од к„ рп So Л So

Одним из показателей коррозии является изменение электрического сопротивления образца: KR~ ^^UOO0/, за время т, A-17) где R0 — электрическое сопротивление до коррозии; Ri — электрическое сопротивление после коррозии в течение времени т. При определении изменения электрического сопротивления образцов площадь их сечения должна быть одинаковой во всем цикле испытаний. Поскольку это условие не всегдаг может быть сбблюдено, на практике чаще применяют определение изменения удельного электрического сопротивления, т. е. изменения электрического сопротивления на единицу (см2 или мм2) площади сечения образца при длине, равной единице (см или м). Необходимо отметить, что определение изменения электрического сопротивления или удельного электрического сопротивления имеет ограниченное применение. Так, этот метод применим при исследованиях тонкого (до — 3 мм) листового материала и проволоки. Метод неприменим при исследованиях толстолистового материала (более 3 мм) и для сварных соединений. Прочностный показатель коррозии и изменение электрического сопротивления в ряде случаев применимы при определении межкристал- литной коррозии, наличие которой не может быть установлено и выражено с помощью других перечисленных нами показателей коррозии. При качественной и количественной оценке коррозионной стойкости металлов рекомендуется пользоваться десятибалльной шкалой (см. приложение 2). Следует отметить, что хотя эта шкала оценки коррозионной стойкости металлов и получила наибольшее распространение, особенно в химической промышленности, но она не является универсальной. Котлостроенйе, приборостроение и др. имеют свои допуски на коррозию, которыми и надлежит руководствоваться в соответствующих случаях. Кроме того, понятие стойкости материала является относительным: для резервуара с толщиной стенки 10—15 мм допустима скорость 1—2 мм/год; для прецизионных приборов, запорной аппаратуры и запорных сифонов максимально допустимая скорость коррозии -— 0,01 мм/год. Скорость коррозии, выраженная количественно с помощью одного из приведенных выше показателей, является средней скоростью за время т. Истинная скорость в момент времени т может быть определена графически дифференцированием по тангенсу угла наклона касательной к кривой коррозия — время (см. приложение 47). ПРИМЕРЫ Пример 1. Оценить коррозионную стойкость цинка на воздухе при температуре 400° С. Образец цинка с поверхностью, равной 30 см2, весил до испытания 21,4261 г. После 180-часового окисления на воздухе при температуре 400° С он весил 21,4279 г. 21

Решение. Находим из опытных данных положительный весовой показатель коррозии: „+ g2-g0 \_ 21,4279 ^ 21.4261 n AnQa , 2 КТес = ~V e 0,0030.180 \* °'0033 г1м НаС- Так как при окислении кислородом воздуха цинк образует окисел ZnO, отрицательный весовой показатель коррозии находим по уравнению -Кйс - К%€ ^ - 0,0033 -^ = 0,01362 г1м2час. Определяем теперь глубинный показатель коррозии: Я = -^ 8>76 = -2Г^8,76 - 0,0167 \*\*/год, что по десятибалльной шкале коррозионной стойкости (приложение 2) соответствует стойким металлам (балл 4). Пример 2. Определить объемный показатель коррозии и оце-' нить коррозионную стойкость меди против окисления в кислороде црц 700° С. Медный образец с. поверхностью 20 см2 после 2-часового окисления при 700° С поглдтил 13,6 см3 кислорода при нормальных условиях \*. / Решение. Находим объемный показатель коррозии: Кобами = -|~ = -^ = °>34 смЮ%1см2ча?, что соответствует положительному весовому показателю: К%с « Кобъемн 4^" 1° 00° - О'3\* -Щоб" 10 00° = 4>9 ^ЧОС. Так как при окислении кислородом медь образует окисел Cu20, отрицательный весовой показатель коррозии будет равен КГес - fifc-^ = 4,9 ^|5i - 38,92 г1м\*час. Находим глубинный показатель коррозии: Я \* -^ 8,76 = -S-8,76 - 38,3 млЦгод, аме о\* У что по десятибалльной шкале коррозионной стойкости (приложение 2) соответствует нестойким металлам (балл 10). Пример 3. Сопоставить на основании данных табл. 1 среднюю и истинную скорости коррозии при т = 0,5; 1 и 5 час. 1 Нормальные условия: температура 0°С; давление 760 мм рт. ст.

Таблица 1 Привес образцов латуни 70/30 при температуре 775° С в воздухе [19] Время в час. Привес в г/ж2 0 0 0.5 5,25 1 6,15 2 7,2 3 7,9 4 > 8.4 5 ' 8,7 ; 6 9,0 Решение. Значения средней скорости коррозии: а) при длительности испытания 0,5 час. находим по'уравнению г/м\ \*» ^ ГЛ" W V 0Г2 --< \^ «-"З^ /Г час. Фиг. в 4. Окисление латуни 70/30 воздухе при 775° G [19]. Д? \_ 5,25 \*\вес — ^Г^ Г с 1100\ мот 900\ МО 700 600 то 0,5 = 10,5 г1м2час; // > & л ^ <1 /\* 10 15 20 25 7оСг Фиг. 5. Влияние хрома на жаростойкость стали [20]: . / — ферритные стали? 2 — аустенитные стали (кривые соответствуют баллу 7 десятибалльной шкалы коррозионной стойкости металлов). б) при длительности испытания 1—6 час. результаты соответствуют табличным данным, деленным на время испытания. Затем строим график kg = /(т) и определяем истинные скорости графическим дифференцированием (см. приложение 47) по тангенсу углов наклона касательных в точках т = 0,5; 1 и 5 час. (фиг. 4): tga1 = 3;0; tga2=l,4; tga3 = 0,30. Полученные данные сводим в табл. 2. Пример 4. Указать, используя график зависимости жаростойкости сталей от содержания в них хрома (фиг. 5): а) допустимую температуру эксплуатации хромистой стали типа Х13 A2—14% Сг); 23

б) марку аустенитной хромоникелевой стали для эксплуатации при температуре 1050° С. Р е ш е н и е. Из графика на фиг. 5 следует: а) хромистую сталь типа Х13 можно эксплуатировать при температурах до 900° С; б) при температуре 1050° С достаточной жаростойкостью обладает хромоникелевая сталь, содер- Средние и истинные скорости окисления латуни 70/30 при температуре 775° С в воздухе жащая не менее 17% Сг, т. е. для этих целей пригодны стали типа Х18Н9 A7—20% Сг, 8—11% Ni). 4. ЗАКОНЫ РОСТА ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ Скорость химической коррозии металла определяется или скоростью самого кристаллохи- мического процесса образования пленки, или скоростью встречной двусторонней диффузии через пленку действующего реагента и металла. Зависимость толщины пленки от времени в общем виде определяется следующим уравнением, предложенным Эвансом [21 ]: К+с в г/м2 час средняя . . истинная . . х в час. 0,5 10,5 3,0 1 6,15 1,4 5 U5 0,3 A-18) где у — толщина пленки; kD — коэффициент диффузии; kc — постоянная скорости химической реакции образования пленки (соединения металла с действующим реагентом); с0 — концентрация действующего реагента на внешней поверхности пленки г; т — время; В — постоянная интегрирования. Для очень тонких пленок и пленок с весьма малой защитной способностью, например несплошных пленок (когда г~<1I Уме член jp-мал по сравнению с членом ¦—-, и первым можно пренебречь. Уравнение в этом случае принимает вид krB Обозначая fzcc0 через kx и -| через Вг получим у =: k^ + Bl9 A-19) 1 Эванс при выводе уравнения исходил из диффузии реагента (кислорода), однако вывод уравнения существенно не изменится, если исходит^ из диффузии через окисную пленку главным образом ионов металла,

т. е. линейное уравнение. Таким образом, при малой толщине пленки скорость роста пленки контролируется кристаллохимическим превращением. Если пленка достаточно толста, то член j~ будет велик по срав- нению с членом -^, и последним можно пренебречь. Выражение в этом случае принимает вид параболического уравнения у2 = 2kDc0x + kDB, или, обозначая 2kDcQ через k2 и kDB — через В2, y\* = k2x + B2. (I-20) Таким образом, при очень большой толщине пленки скорость роста пленки контролируется диффузией. Для средней толщины пленок применимо уравнение A-18), которое с учетом принятых выше обозначений kcc0 = kx и 2kDcQ = k2 имеет вид kiV2 + k2y = kxk2x -f В. A-21) Опытные данные роста пленки для ряда случаев химической коррозии охватываются параболическим уравнением л-го порядка [22]: yn = k2x + B2t (I-22) где показатель п может быть и больше 2, в отличие от уравнения A-20), которое эквивалентно уравнению A-22) при п = 2, и уравнения A-21), которое применимо при 1<п<2, или уравнением логарифмического вида, например: y=kz\gx±ki. (I-23) Таким образом, рост пленок на металлах идет обычно по линейному, параболическому или логарифмическому закону (фиг. 6, а). В большинстве экспериментов значения постоянных В, Вх и В2 малы или равны нулю. Для установления закона роста пленки на металле на основании опытных данных по наблюдению химической коррозии металла во времени строится график в координатах у = Дт) (см. приложение 47) и на основании вида кривой делается суждение о законе, которому подчиняется в данном конкретном случае рост пленки на металле. В случае линейного закона, т. е. если график представляет собою прямую у = kxxy где kt == tg а (фиг. 6, а), значение постоянной kx находится из графика. В случае, если кривая имеет вид параболической зависимости уп = k2x (фиг. 6, а), для подтверждения справедливости установленной зависимости и нахождения показателя и постоянной уравнения спрямляют кривую (см. приложение 47) строя график в координатах

Ig У = /Og т)> который должен для параболической зависимости давать прямую '1§0 = -^ + ^(фиг.6,б), где — = tg a; (lgT = 0). lgfea отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат v-Ы 1 \- >- ¦ ¦¦ т О Igt г) Фиг. 6. Законы роста пленок на металлах: а — линейный, параболический и логарифмический законы в координатах у—х\ 6 — параболический закон в координатах Igy — lgt; в — параболиче- х ский закон в координатах у; г — логарифмический закон в координатах у — lg т. Значение показателя п и постоянной k2 находятся из графика: 1) п = ctg a; 2) 2\* =\*= lg # при lg т =¦ 0 или \g k2 ^ nlgy при lg т = 0, откуда при известном л рассчитывается значение постоянной k%. Для параболических кривых при 1<п<2 может быть получено уравнение типа КУг + КУ = М2 x построением графика — — /(г/), который должен давать прямую. i=i+i(\*Hr-6'e)' 26

где-^- = tg a; -j отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (у = 0). Значения постоянных kx и k2 находятся из графика: 1) k2 == = ctg а; 2) -г- = -?- при г/ = 0, откуда рассчитывается значение постоянной &х. Если кривая имеет вид логарифмической зависимости у = ft3lg т+ + &4 (фиг. 6, а), то для подтверждения справедливости установленной зависимости и нахождения постоянных уравнения спрямляют кривую (см. приложение 47), строя график в координатах у = /(lg т), который должен для логарифмической зависимости давать прямую у = k3\g т + &4 (фиг. 6, г), где &3 == tg a; &4 — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (lg т = 0). Значения постоянных ks и kA находятся из графика: 1) kz = '= tg а; 2) &4 = г/ при lg т = 0. Если по внешнему виду кривой у = /(т), вычерченной на основании опытных данных, составить суждение о законе роста пленки во времени трудно, все перечисленные выше операции спрямления кривой с помощью функциональных сеток lg у = /(lg т), — = /(\*/), У = /(lg t) производят последовательно, до получения положительного результата, т. е. до спрямления кривой. Затем находят из графика постоянные коэффициенты соответствующего эмпирического уравнения. С помощью спрямленных кривых с достаточной точностью может быть проведено графическое интерполирование. В реальных процессах химической коррозии металлов часто наблюдаются как нарушения в ходе приведенных выше кривых у = /(т) вследствие ряда факторов, осложняющих процесс (нарушение сплошности пленки из-за роста внутренних напряжений и др.), так и более сложные зависимости, по которым идет процесс роста плецки, ПРИМЕРЫ Пример 1. На основании данных табл. 3 найти уравнение зависимости увеличения веса от времени. Решение. Строим по опытным данным график в координатах Ag = /(т) (фиг. 7). График представляет собой прямую Ag = kxxf' где Ag1 — увеличение веса; kx ~ tg а — постоянная; т — время. Таблица 3 i Таблица 4 Увеличение веса образца кальция Увеличение веса образца железа при 500° С на воздухе [16] при 700° С на воздухе [23] Время в час. Увеличение веса в г/м2 0 0 1 19 2 38 3 58 4 77 5 96 6 116 7 135 Время в час. Увеличение веса | в г/м2 0 0 1,26 47,9 16,67 190,5 41,87 302 72,75 398^ 27.

Из графика определяем \*! « tg a == -у- 19,3 г\м2часу следовательно, зависимость увеличения веса от времени для окисления кальция в воздухе при температуре 500° С выражается уравнением Д&=\* 19,3 т г1м\ где т — время в час. Пример 2. Найти по данным табл. 4 зависимость увеличения веса от времени. Решение. По опытным данным строим график в координатах Ag = Дт) (фиг. 8, а). Сравниваем полученный график с кривыми. на фиг. 6. По внешнему виду опытная кривая более всего походит на параболическую кривую Agn = \*Л где Ag — увеличение веса; п — показатель зависимости; k2 — постоянная скорости окисления; ! т — время. Для подтверждения справедливости установленной зависимости и нахождения показателя и постоянной уравнения строим график в координатах lg Д# = = /(lg т) (фиг. .8, б). Из графика определяем: 1) п = = ctga = 1,9; 2) lg?2=lgAg л 3,097, откуда k2 = 1250. Следова- 6 час. Фиг. 7. Окисление кальция в воздухе при 500° С [161. при т = 1; lg k2 = 1,63-1,9 тельно, зависимость увеличения веса от времени для окисления железа в воздухе при температуре 700° С выражается уравнением Д?!'9= 1250т, где Д# — увеличение веса в г/ж2; т — время в час. Так как п = 1,9, может быть найдено уравнение типа A-21). Для этого строим график в координатах ^ = /(Д#) (фиг. 8, в) и определяем . из графика: 1) k2 = ctg a = 2240; 2) -г- = 0,005, откуда kx 200. Следовательно, зависимость увеличения веса от времени для окисления железа в воздухе при температуре 700° С может быть выражена также и уравнением 200Д?2 + 2240Д# - 448 000т, 28

ИЛИ V-f-11.2A?=J&240ff Где д^ — увеличение веса в г/ж2; т — время в час. Пример 3. Найти на основании данных табл. 5 уравнение зависимости толщины пленки от времени. Решение. Строим по опытным данным график в координатах У = /(т) (фиг. 9, а)т Сопоставление полученного графика с кривыми 300 ^200\ 100 I: О- 10 20 30 40 SO 60 70 час. а) час. 3.0 ^2,5 2.0 1,5 ос 0,5 1>°,«-г 1-S I) 2,0 0,1В ^0,1 0,05 \/ос 6) Фиг. 8. Окисление железа в воздухе 2 при 700° С [23]: а— в координатах Д?— т; б—в координатах Ig д?\_ igT; e—в координатах Д? ¦Д\*. на фиг. б показывает, что опытная кривая очень сходна с логарифмической кривой У =- A8tgt + К, где у — толщина пленки; k8 и &4 — постоянные; т — время. Для подтверждения справедливости установленной зависимости и нахождения постоянных уравнения строим график в координатах У = /Gg \*) (фиг. 9» б). . Из графика определяем: 1) К~ у (при lg т = 0) = 53 ммк; 2) k3 = tg a = 17- ммк/мин\ 29

Таблица S Толщина пленки при окислении железа в воздухе при Время в мин. Толщина пленки в ммк 0 0 1,12 54,2 2,51 59,8 307( 3,16 62,1 5 С [24] 5,62 65,8 22,3 76,0 Таблица 6 Увеличение веса образца цинка при 390° С в воздухе [25] Время в час. Увеличение веса в мг/см2 2 0,1456 4 0,2$4 6 0.2589 8 0,2913 10 0,3156 Таким образом, зависимость толщины пленки от времени для окисления железа в воздухе при температуре 307° С может быть представлена уравнением у = 17 lg т + 53 ммк, где т — время в мин. ими ммк 70 S0 SO \~s ос г \* Ofi 1,0 1,5 Lgx Ь) Фиг. 9. Окисление железа в воздухе при 307° С [24]: а — в координатах у — х; б — в координатах у — lgт'. Пример 4. Найти на основании данных табл. 6 зависимость увеличения веса цинка от времени. Решение. Строим по опытным данным график в координатах Ag — т (Фиг- Ю» я)- По внешнему виду полученной кривой составить суждение о законе окисления цинка во времени трудно: опытную кривую можно принять и за параболическую кривую, и за начальный участок логарифмической кривой. Строим по опытным данным график в координатах lg'Ag — lg т, в которых должна спрямляться параболическая зависимость (фиг. 10, б). Из графика видно, что опытные данные даю? плавную кривую, расположенную выпуклостью вверх, т. е. зависимость между увеличением веса и временем не является параболической.. 30

Строим теперь по тем же опытным данным график в координатах Д# — lg т> в которых должна спрямляться логарифмическая зависимость (фиг. 10, в). Из графика видно, что опытные данные могут быть представлены прямой с некоторым незначительным и естественным для экспериментальной работы разбросом точек. Тангенс угла наклона этой кривой tg а = 0,23, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (lg т = 0), составляет 0,082 мг/см2. Таким образом при 390° С цинк окисляется в воздухе по логарифмическому закону Д# = 0,23 lg\* + 0,082 ме1см29 где т — время в час мг/см2 •ад- о,з\ 1/ ^ 0 5 Ючас. 0 0,5 1,0 0 0,5 1,0 t 1дЦчас) Lg-фас) а) д) б) Фиг. 10. Окисление цинка в воздухе при 390° С: а — в координатах Ag — т; б — координах lg Ag — lg х; в — в координатах Д? — lg т. Пренебрежение математической обработкоМРЪпытных данных может привести к неправильным выводам. Приведенные на фиг. 10, а опытные данные исследователь [25 ] принял за кривую типа параболы и в выводах по своей работе пишет: «Показано, что алюминий и цинк в кислороде воздуха окисляются по параболическому закону» [25]. В примере 4 нами показано, что, вопреки мнению самого экспериментатора, при 390° С окисление цинка кислородом воздуха протекает по логарифмическому закону, и получено эмпирическое уравнение, охватывающее опытные данные. Пример 5. Найти по приведенным данным (фиг. 11) показатель параболической зависимости п для всех материалов и темпера\* тур. 1 1 Перелрц прямой.lg Д#== f (lg т) для эвтектоидной стали У9'при 750° С еле-;, дует отнести за счет кинетики перлитного превращения: при температуре 750° С перлит превращается в аустенит. Нарушение линейного хода прямой для стали 20X3 при температуре 800° С связано с нарушением сплошности окалины в процессе окисления. 31

-1 . 0,8 f,2 1,6 ip LgtMUH) tgug -f 0,8 1,2 16 2fi 1дг(мин.) Lg&g\ (г/мЧ 1100 Qfi 1,2 1,8 2,0 LgtfMUH) Of 1^2 If 2,0 LgtfMUH.) ~ 0,8 1,2 1,6 2,Q LgzfMUH.) ~0,8 1,2 1,6 2,0 Сдх(мин) \*l e) Фиг. 11. Окисление в воздухе при разных температурах: а — электролитического железа; б — железа армко; в — стали Ст.З; г — стали ДС; а — стали У9; е — стали 20X3 [22]. 32

Решение. Значение показателя п находим из графика: п = = ctg а. Так, для электролитического железа при 550° С п = = ctg a = 2,2. Результаты графических расчетов п сводим в табл. 7. Таблица 7 Значения показателя параболической зависимости bgn — kz для окисления железа и сталей в воздухе при разных температурах о о ю С0 ату] а. Темпе 400 500 550 600 700 750 800 Показатель параболической зависимости п для железа is о о электр тическ — 2,2 j 2,2 2,6 2,1 2,1 армко 2,4 2,0 — 2,3 I 2,2 — 1.5 стали Ст. 3 3,9 4,0 — 4,1 2,6 — . 2,7 5,4 5,3 — 2,8 1,9 — — S 3,6 — 2,3 2,0 1,6 — 1,5 20X3 1 2,4 2,4 2,5 — 1 1,7 1,4 о а ев ату| а. Темпе 850 900 950 1000 1050 1100 Показатель параболической зависимости п для железа 5 ь- о о электр тическ ^\_ 2,5 1,7 1,7 армко \_ 1,7 2,0 2,0 стали Ст. 3 \_ 1,9 2,0 2,0 1,1 1,8 2,1 1,9 >> 1,7 1,9 1,9 1,6 20X3 —— 1 — 1,9! — 1,8 — i 2,0 К N ^ \ 500 700 Из таблицы следует, что показатель параболической зависимости для каждого из исследованных материалов изменяется в довольно широких пределах с изменением температуры опыта. Таким образом, квадратичная парабола A-20), следующая из обычного диффузионного механизма окисления металлов, является лишь частным случаем при окислении железа и стали. Окисление последних во времени идет по параболическому закону A-22), показатель которого л изменяется с изменением температуры (фиг. 12). В связи с этим представляется произвольным истолкование некоторыми исследователями опытных данных по окислению железа как всегда подчиняющихся уравнению Д#2 = kr. Так, Хейндль- гофер и Ларсен [23 ] проводят прямые lg Д# = /(lg т), соответствующие п = 2, несмотря на значительное отклонение опытных данных от этой зависимости при температурах 500, 600,900 и 1000° С (фиг. 13). Опытные данные Т. Н. Крыловой [26] по окислению железа в воздухе, вопреки высказанному ею мнению, также не охватываются квадратичной параболой. 3 Жук 2304 33 Фиг. 12. Влияние температуры на среднее значение показателя параболической зависимости при окислении железа и сталей в воздухе [22].

,igAg\* Lgz(fiw) Фиг. 13. Окисление мягкой стали @,04% С, 0,06% Мп, 0,01% Si) в, воздухе при разных температурах [23]. Пример 6. Проверить соответствие приведенных в табл. 8 данных закону квадратичной параболы. Решение. Строим по опытным данным график в координатах lg У — lg т (Фет. 14, а) и вычисляем из наклона полученных пря- Mbixlgy = ^ + !iW чения показателя параболической зависимости п = = ctg а для каждой прямой. Найденные значения показателя параболической зависимости п колеблются в пределах от 2,5 до 5,2. На графике пунктиром дан теоретический наклон прямых, следующий из обычного диффузионного механизма окисления металлов и соответствующий квадратичной параб(?ле (п = 2). Строим затем по опытным данным график в координатах Ту — lg т (фиг. 14, б), из которого видно, что опытные данные могут быть охвачены и логарифмической зависимостью. Следовательно, опытные данные могут быть представлены логарифмическими уравнениями или параболическими уравнениями, заметно отличающимися от квадратичной параболы. Таким образом, процесс реактивной (или реакционной) диффузии, каковым является окисление металлов при повышенных и высоких\* температурах, не всегда может быть количественно описан обычным диффузионным механизмом, из которого следует квадратичная парабола. Упрощенный подход при истолковании опытных данных только затрудняет выяснение истинного механизма окисления металлов и факторов, влияющих на негб, Наблюдающиеся значительные отклонения от закона параболы при окислении железа и сталей не могут быть объяснены с позиций более общего уравнения Эванса A-18), учитывающего скорость реакции и скорость диффузии, так как из него вытекает для очень 34 Таблица 8 Толщина окисной пленки на железе армко в воздухе при различных температурах [26] Время в час. 0,5 1 2 3 4 5 6 Толщина окисной пленки о в А при температуре в вС 20 4 6 7 8 9 10- 11 75 9 11 12 13 14 15 17 100 16 22 24 25 26 27 28 150 34 48 57 60 65 70 74,5 175 56 73 87 94 103 112 120 200 901 122 154 176 196 216

•Гонких пленок линейный закон й Дли Средний плёйбК — параболй\* ческий закон с показателем п = 1 ~- 2, в то время как для низких температур, для которых возможно допущение образования достаточно тонких или средних пленок, опыт дает значения показателя, намного превосходящие 2 (фиг. 12), Из обычного диффузионного механизма не следует и логарифмический закон рост^ окисной пленки во времени A-23), который > а) д) Фиг. 14. Окисление железа армко (99,87% Fe) в воздухе при разных температурах: а — в координатах \gy— lg г; б — в координатах у — lg i. наблюдается 124 ] при низких температурах для железа (до 375° С), никеля (до 650° С) и для ряда других металлов и сплавов. Пример 7. На основании данных табл. 9 проверить, правы ли исследователи [27] в сделанном ими выводе о законе коррозии стали в сероводороде. Исследователи ([27], стр\* 71) приводят зависимость Д#2 = /(т) (фиг. 15, а), на основании которой делают вывод о том, что «начало опыта не дает прямой, однако по истечении некоторого времени кривая квадрат привеса — время переходит в прямую. А это говорит о том, что на участке кривой от А до В скорость процесса подчиняется уравнению параболы». Постоянство константы скорости, начиная с некоторого момента времени, вычисленной по' уравнению k «= —2 . г , говорит, по мнению авторов, о следовании процесса закону параболы. 3\* 35

Таблица 9 Привес образца стали в чистом сероводороде при температуре 250° С [27] Продолжительность от начала опыта х в мин. 15 30 90 180 , Привес на единицу поверхности | Ag в мг/смг | 0,186 1,550 7,200 13,400 Продолжительность от начала опыта х в мин. 1 270 1 360 1 450 540 Привес на единицу поверхности Ag в мг/см\* 16.700 21.500 25,500 27,000 Решение. Строим по данным табл, 9 график в координатах kg = /(т) (фиг. 15, б). График представляет собой кривую, состоящую из двух параболических участков. Это указывает на то, что после 600 См 200 о \Aj 1 °/ рй мг/см\ 20 Ъч ^ to и в г а) В час. 200 WQ мин. г 6) \*S\* 1 П 0 j -ш ^ 1 2 LgtfMUH.) б) Фиг. 15. Коррозия стали @,15% С, 0,35% Мп, 0,20% Si) в чистом HaS при 250° С: а — в координатах Ag2 — т [27]; б— в координатах Ag — х; в— в координатах 270 мин. коррозии произошло нарушение сплошности пленки продуктов коррозии. Внутренние напряжения, сопровождающие рост пленки (образование сульфида железа сопровождается увеличением объема в 2,6 раза), превысили механическую прочность последней. Только с некоторым приближением можно описать все опытные точки плавной параболической кривой. 36

Попробуем теперь спрямить опытную кривую исследователей с помощью функциональной сетки lg kg = /(lg т), для чего строим по опытным данным график в координатах lg Ag— lg т (фиг. 15, в). Из графика видно, что коррозия стали во времени следует сложной зависимости, которая, начиная с т % 90 мин., дает в принятых координатах прямую. Из угла наклона прямой находим показатель параболической зависимости п = ctg а = 1,3, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, — постоянную k2 = 0,14, так как ^-2 = 18Д?при lgt = 0. Таким образом, коррозия стали в сероводороде при достаточно больших значениях времени коррозии идет не по квадратичной параболе, а по параболическому закону Ag1-» ^ 0,14 т, где Д# — привес в мг/см2; т — время коррозии в мин., т. е. контролируется не только диффузией, но и протеканием самой реакции A<п<2). Стремясь получить ожидаемую ими зависимость (квадратичную параболу), исследователи [27] допустили при обработке опытных данных ряд погрешностей. В частности, для подтверждения найденной графически зависимости Ag\*2 = kx они при вычислении постоянной скорости окисления вместо уравнения и. \*3-Ц? /с —- . ошибочно применили уравнение Дт Пример 8. На основании данных табл. 10 проверить, правы ли исследователи в сделанном ими выводе о законе коррозии стали в сероводороде. Постоянство константы скорости реакции (начиная с некоторого момента времени), вычисленной по уравнению трактуется исследователями [27] как соблюдение закона параболы при взаимодействии сероводорода со сталью при температуре 340° С. Отклонение от установленного закона исследователи отмечают лишь в начале процесса. Решение. Строим по данным табл. 10 график в координатах &g = Дт) (фиг. 16, а). График представляет собой сложную кривую (сплошные линии), состоящую из трех участков и свидетельствующую о периодическом нарушении сшюпщооти пленки продуктов коррозии в процессе ее роста вр зремени. 37 \* = ]/

Таблица 10 Привес образцов стали в чистом сероводороде при температуре 340° С [27] Продолжительность опыта т в мин. 15 30 90 180 270 | 360 Привес на единицу поверхности Lg в мг/см\* 5,0 6,4 13,7 1 20,0 38,9 1 55,8 Продолжительность опыта х в мин. 480 540 600 660 690 Привес на единицу поверхности tg в мг/см\* 66.8 76,3 84,9 93,9 97,1 ! Такое поведение пленки, как указывалось в предыдущем примере, обусловлено возникновением в ней больших внутренних напряжений и ее малой механической прочностью. Интересно отметить, что йервое нарушение сплошности пленки, Л^1 I I 2П связанное с ее разрушением,. происходит примерно при том же значении Д#, что и для 250° С 2JB\ «о мин. W 0,5 Jod J\<\*2 \* 1дт(мт) 8) Фиг. 16. Коррозия стали @,15% С, 0,35% Мп, 0,20% Si) в чистом HoS при 340° С: а — в координатах Ag — т; б — в координатах lg Ag — lg xt (фиг. 15). Для практических целей приближенного количественного расчета можно описать опытные данные прямой Д# = 0,14т (пунктирная кривая на фиг. 16), на которую довольно хорошо укладывается большинство опытных точек. Построим теперь по опытным данным график в координатах lg &g — lg т. График (фиг. 16, б) представляет собой ломаную прямую. Нетрудно заметить, что в этих координатах спрямляется каждый из 38

tpex: параболических участков предыдущей кривой. Из угла наклона прямых определяем показатели соответствующих параболических зависимостей: пх = ctg аг = 1,8; ^2 = ctg a2 = 0,7; Пг = ctg а3 = 1,0. Таким образом, закон квадратичной параболы (диффузионный контроль) соблюдается приближенно (п = 1,8, т. е. <2) как раз только в начале процесса. При достаточно больших значениях т коррозия протекает во времени по линейному закону (п = 1), т. е. контролируется протеканием химической реакции. Таблица 11 Привес образцов стали У6 при нагревании в сухом воздухе и в воздухе, насыщенном водяным паром, при 800° С [1] Привес в г/мг в воздухе сухом , ¦ . насыщенном водяным паром . . Время в час. 2,5 40 90 5 50 135 20 90 25 340 Данный пример, так же как и предыдущий, показывает, как несовершенная обработка опытных данных может привести к неверным выводам. 0,5 1,0 tgt(mc) 1,5 Фиг. 17. Коррозия стали У6 @,6% С) в воздухе без пара и в воздухе, насыщенном водяным паром. Пример 9. Установить на основании данных табл\* 11 различие в кинетике газовой коррозии стали У6 в сухом и влажном воздухе. Решение. Строим график в координатах lg Ag — lg т, который для обеих воздушных атмосфер дает прямые (фиг. 17). Из углов наклона прямых к оси абсцисс определяем показатели параболических зависимостей пг = ctg аг = 2,5; п2 = ctg а2 = 1,7, а из о!рез- ков, отсекаемых прямыми на оси ординат, — постоянные кх = = 3870; k2 = 860. Таким образом, зависимость привеса образцов от времени при коррозии стали в сухом воздухе может быть представлена уравнением Д#2'5 = 3870т, а в воздухе, насыщенном водяным паром, Agi,7 = 860т. Из сопоставления этих уравнений следует, что ускорящее действие паров воды сказывается через изменение показателя п: в отсутствии паров воды образующаяся на поверхности стали окалина тормозит процесс коррозии больше, чем это следует из обычного диффу- 39

знойного механизма процесса, описываемого квадратичной параболой Ag2 = kx\ в присутствии паров воды торможение процесса коррозии окалиной меньше, чем это следует из обычного.диффузионного механизма процесса, что указывает на соизмеримость скоростей диффузии и кристаллохимического превращения. \* 5. ПОСТОЯННАЯ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ Рассмотрение механизма диффузии в ионных кристаллах и электропроводности позволило Вагнеру [28 ] дать ионно-электронную теорию роста пленок и количественный расчет скорости окисления металлов из электродвижущей силы гальванического элемента, в котором обратимо осуществляется данная реакция, и электрохимических свойств окисной пленки Г ,я«М>(|. + + Оу+в>> A-24) ndQKF где у -— толщина окисной пленки в см; Е = — 23 QJ2 максимальная э. д. с. элемента в в\ AZr — стандартное изменение изобарного потенциала в кал/моль; п — число граммэквивалентов; М — молекулярный вес окисла; х —удельная электропроводность йленки в омг%смг1; п+ — число переноса катиона; я\_ — число переноса аниона; пе — число переноса электрона; d0K — плотность окисла в г]см\*\ F — постоянная Фарадея; т — время в сек.; В2 — постоянная, равная у2 при т = 0. Нетрудно заметить, что уравнение A-24) эквивалентно уравнению A-20): y2 = k2T + B2y где \* 2ЕЛ4х(л++л\_)л« &2 = nd0KF Таким образом, ионно-электронная теория роста пленок дает возможность рассчитать постоянную скорости окисления k2- ПРИМЕРЫ Пример 1. Найти на основании приведенных опытных данных [2J, [28], [29], постоянную скорости окисления меди 2Cu +-g-02 = = Cu20 при 1000°С и ро8=Ю0 мм рт. ст; п+ + л\_ = 4-10-4; \*си,о = 4,8 омгхсмг1; э. д. с. ячейки Ag@2) |бура| Си2Опри 1000° С и ро3 ~ 1 атм Е° = 0,367в. 40

Решение. Находим необходимые для расчета величины. Э. д. с. элемента, в котором осуществляется реакция окисления меди, для заданных условий (р0, = ^ = 0,1316 атм} : Е = Е> + f 2,303 lgpo.5 « о,367 + \*14<™?^2,\*Я X X lg0,131605 — 0,367 — 0,054 = 0,313 в; М = 2 Л си + А о = 2-63,54 + 16,00 - 143,08; пе= 1 - (п+ + nj) - 1 —4. Ю-4 = 0,9996; dOK = 6,0 г/см\*. Рассчитываем теперь постоянную скорости окисления меди: fc 2ДМх(щ-+й\_)^\_2-0Л3.148,0В-4^4> 10^-0.9996 и жЛ0-\*см2,СЙК 2~~ nd0KF ~ 2.6,0-96493 -14f60.IU СМ \СвКу что довольно хорошо согласуется с опытным значением k2 = = 16,43:10-8сж2/сг/с [30]. 6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В зависимости от толщины пленки на металле и ее защитных свойств скорость образования пленки определяется или скоростью самого кристаллохимического процесса образования пленки, или скоростью диффузии через пленку реагирующих веществ. \* Температурная зависимость постоянной скорости химической реакции образования пленки может быть представлена уравнением кс = Агег<Ы\*Т, A-25) где kc — постоянная скорости гетерогенной химической реакции образования пленки; Ах — постоянная; Qx — кажущаяся энергия активации реакции; R — газовая постоянная; Т — абсолютная температура. Допущение о том, что величины Ах и Qx не зависят от температуры, не совсем точно, однако их изменение с температурой не играет существенной роли по сравнению с влиянием температуры на величину фактора e-QIRT, в показатель которого она входит в явном виде. Температурная зависимость коэффициента диффузии может быть выражена сходным уравнением kD = Af-<U\*T9 (I-26) где kD — коэффициент диффузии; Л 2 — постоянная; Q2 — эффективная энергия активации диффузии (энергия разрыхления). 41

Таким образом, температурная зависимость скорости химической коррозии может быть написана в общем виде: л\*вес — \*\*с » или, обозначая -— через Ь II], кл Ае-Ь<т. A-27) A-28( Графическое изображение этой зависимости дано на фиг. 18, а. Это уравнение хорошо оправдывается во многих случаях химической коррозии, в том числе и при газовой коррозии металлов. Если прологарифмировать уравнения A-27) и A-28), получим kKtec^lgA- Q -'-- '-- \* ' 2.303RT и Weic = \gA 2.303Г A-29) Фиг. 18. Температурная зависимость скорости коррозии: а — в координатах Квес —Г; б— в координатах \lg Keec — -~г > График в координатах lg Keec = / (f) дает прямую с угловым коэффициентом 23qL? (фиг. 18, б). Эта зависимость чрезвычайно удобна для графического нахождения отсутствующих значений скорости химической коррозии при каких-либо интересующих температурах; она же может быть использована и для определения постоянных А и Q из опытных данных: 2,303/? — 4,575 ¦ = -\*a = fefc ЫА^кКеес (при^ = 0). A-30) Однако графический метод не дает достаточной точности при определении Л, ввиду того что опытные точки лежат на большом расстоянии от начала координат. Для определения постоянной А рекомендуется опытные данные охватить примой у = а + Ьк методом наименьших квадратов (см. приложение 47)f 42

Значение Q может быть найдено аналитически с помощью уравнения 18 КТх 2,303/? \Тг Тг)' A-31) где Кта и Krt — скорости коррозии' при температурах Т2 и 7\. Приведенное соотношение между скоростью химической коррозии и температурой может быть осложнено или нарушено, если с изменением температуры происходят изменения структуры или других свойств металла и образующейся на нем пленки. Влияние температуры представляет большой теоретический и практический интерес для процессов, протекающих во времени. Температурный ход коэффициента диффузии, связывающий подвижность атома с его состоянием в решетке металла, является одним из основных вопросов при изучении процессов диффузии в твердых телах. \* Как показал ряд исследований, результаты которых обобщены в книге В. И. Архарова [32], посвященных механизму окисления металлов при высоких температурах, роль диффузии металла и кислорода сквозь пленку окислов очень велика. Окисление металлов при высоких температурах следует рассматривать как процесс реактивной (или реакционной) диффузии. При этом кислородные атомы и металл (по-видимому, в виде ионов и электронов) диффундируют навстречу друг другу через кристаллические решетки твердых фаз, образующих пленку окислов, ПРИМЕРЫ Пример 1. Найти на основании приведенных в табл. 12 опытных данных энергию активации процесса в исследованном интервале температур. Решение. Строим по опытным данным график в координатах lg# = / (—\ (фиг. 19). График представляет собой прямую lg# = lgA Q 2,303/? Т ' Из графика находим, учитывая масштабы, Q 2,303/? = tgp-1330, откуда Q = 2,303i? tg р = 4,575-1330^6000кал/моль. . Пример Й. Найти уравнение температур- фиг. 19. Температурная ной зависимости постоянной скорости окис- зависимость окисления ления магния kx в чистом кислороде по железа армко (99,87/0 Fe) 1 \* \* о в воздухе, приведенным в табл. 13 данным. J Решение. Строим по опытным данным график в координатах lg kx — / I -уЛ > в которых обычно спрямляется температурная зави- 43

Таблица 12 Толщина слоя окисла при окислении железа армко в воздухе [26] Температура в °С Толщина слоя 1 окисла за0 х = 1 час в А 75 11 100 22 150 48 175 73 200 122 Таблица 13 Постоянная скорости окисления магния в чистом кислороде [31] Темпера- | тура в °С i \*i в г/м\*час 503 0,26 526 0,86 551 2,13 575 5,71 симость скорости химических реакций (фиг. 20, а, верхняя линия). График представляет собой прямую lg kx ^ lg A — 2 3Q3RT ' Из графика находим: lgi4=15,5; -2^- = tgp=12500, откуда Q = 2,303/? tg p — 4,575 • 12 500 = 57 200 кал\моль. to < 5 0 -2 J ( 1 IS' T a) 4\*i OS 0.4 ?0.2 \* 0 -0.2 fS f. 2 V >S f.3 }f0' 6) Фиг. 20. Температурная зависимость окисления магния в кислороде: а — определение постоянных А и Q; б— графическое определение постоянной kt при температуре 540э С {-~г = 1.23-10~8) . Таким образом, уравнение температурной зависимости постоянной скорости окисления магния в чистом кислороде можно представить следующим образом: ли tec 57 200 t ¦ - t - - 12 500 lgfe1=15,5— 23Q3RT , или lg/^i^= 15,5 jr-. Однако графический метод в данном случае не дает достаточной точности, ввиду того что опытные точки лежат на большом рас- 44

стоянии от начала координат. Следует опытные Данные охватить прямой у = а + Ьх методом наименьших квадратов (см. приложение 47). В нашем случае х = — ~ ; у0 = lg кг. Вычислив х2 и произведения ху0, находим суммы 2\*» S#o> 2\*2 и %ху0 (результаты вычислений сведены в табл. 14). Таблица 14 Данные расчета по методу наименьших квадратов t в »С 503 526 551 575 Е в г/м\* нас 0.26 , 0,86 2.13 5,71 — — \_ JL — 1 /-1-273,2 —0,001288 —0,001251 -^0,001213 —0,001179 —0,004931 Уо = 10 \*1 —0,5850 —0,0655 0,3284 0.7566 - 0,4345 \*2-10\* 1,6589 1,5650 1,4714 1,3900 6,0853 хуоЛЪ\* 753,4800 81,9405 —398,3492 —892.034 —454,96 J Подставляя полученные значения в уравнения (П-51) и (П-52) приложения 47, находим значения а и Ь уравнения прямой: а = п%х\* - B\*J F,0853- 10-в) @,4345)—(—0,004931) (—454,96- 1Q—•) i с i con. 4F,0853-Ю-6) - (—0,004931J — ID,ЮЗУ, ft = ftS\*#o - E\*S#o \_ 4 (—454.96» !Q-e) - (—0.004931) @,4345) Отсюда получаем 4 F.0853-10-\*) - (—0,004931)\* у =15,1539+ 12204,7л:. -12204,7. Вычисляем теперь значение 2Д\*/2 для уравнения, найденного графически, и полученного методом наименьших квадратов (табл. 15). Таблица 15 Результаты расчетов 2Д#2 для уравнения, найденного графически и полученного методом наименьших квадратов X —0,001288 —0,001251 —0.001213 —0,001179 у = 15.5+12 500\* У —0,6000 —0,1375 0.3376 0.7727 У — Уо —0,0150 —0.0720 0.0092 0,0161 2 (У-УоУ 0Л00225 0.005184 Q.000085 0,000259 0,005753 # = 15,1539+12204,7\* У —0.5658 —0.1142 0,3496 0,7646 У- У о 0,0192 —0,0487 0,0212 0,0080 2 (У ~ Уо)\* 0,000369 0.002372 0,000449 0,000064 0,003254 45

Ёторое уравнение, действительно, является более точным @,003254<0,005753). Искомое уравнение температурной зависимости будет 16^=15,1539-1^. Эта прямая приведена на фиг. 20, а (нижняя линия). Пример 3. Найти на основании данных предыдущего примера графически и аналитически увеличение веса магния после 20 час. окисления в чистом кислороде (которое идет по линейному закону) при температуре 540° С. Решение, а) Строим для этой цели по опытным данным график lg fa = / Г-угЛ , в котором обычно спрямляется температурная зависимость скорости химических реакций, в масштабах, обеспечивающих необходимую точность (фиг. 20, б). Температура 540° С соответствует Г= 540 + 273,2 - 813,2° К, а -1- = -^2 = 1>23' 10~3-- Находим из графика (фиг. 20, б) соответствующее данной температуре значение lg fa = 0,15, откуда fa = 1,413 е/м2 час. Находим теперь увеличение веса магния после 20 час. окисления: Ag = fax = 1,413-20 = 28,26 г1м\ б) Используем для расчета fa найденное в примере 2 уравнение: )Д539 — ~ = 0,1457, откуда fa = 1,399 г/м2час. Находим теперь увеличение веса магния после 20 час. окисления: Ag = fax = 1,399 • 20 = 27,98 г/м\*. Пример 4. На основании опытных данных примера 2 определить аналитически энергию активации процесса окисления магния в чистом кислороде. Решение, Для аналитического расчета энергии активации по уравнению A-31) выбираем опытные точки, хорошо укладывающиеся на прямой lg k = / \-f} (третья и четвертая опытные точки, фиг. 20, б): 0 \_ (lg\*«- \gfa) 2,303/? \_ @,7566-0,3284L,575 \_ -- адо кал1молъ ~ fj 1\ @.001213-0.Q01179) ~ 57 5UU кал1М0АЬ- \TS 7W Пример 5, На основании опытных данных, приведенных на фиг. 21 \*, проверить правильность ^вывода исследователя об уменьшении энергии активации процесса окисления! железа при переходе температурной границы, выше которой в окалине появляется вюстит. \* В книге В. И. Архарова на фиг. 21 ([32],;стр. 84) имеет место опечатка: обоз-; начения А и Б следует поменять местами, что и сделано нами на фиг. 21. 46 lgA1 = 15a539 —i^^ = 15Л 539 —ig^== 15,1539-15fQ082 =

Из графика следует, что Превышение некоторой температурной границы F10° С для сорта А и 625° С для сорта Б) обусловливает начало более быстрого роста скорости окисления с температурой, чем до этой границы; излом прямых lgAg=/ (-уЛ . Рентгеновский контроль структуры окалины показал, что при переходе этой температурной границы в окалине появляется вюстит, т. е. наблюдается корреляция между образованием вюстита в окалине железа и усилением окисляемости последнего. По мнению исследователя, при <с 700 ^- возникновении вюститного слоя (Fe|Fe304|Fe203-\* ^Fe|FeO|Fe304|Fe203) высокий энергетический барьер на пути перехода от металлического железа к слою Fe304 разбивается на две меньшие ступени, что требует меньших затрат энергии на активацию атомов и облегчает переход ионов из металлической фаг зы в наружные слои окалины ([32 ], стр. ПО, 134—135). Решение. Производим расчет кажущейся энергии активации процесса из угловых коэффициентов прямых для двух сортов железа по уравнению A-30) Q == 4,575 tg p, определяя значения tg p из\гра- фика. Результаты расчета приведены в табл. 16. Таблица 16 \ Расчет кажущейся энергии активации процесса окисления двух сортов железа в воздухе Фиг. 21. Температурная зависимость окисления двух сортов железа (А и Б) в воздухе [32]. I ! Сорт железа А Б При отсутствии вюститного слоя ttf'pl 1400 1300 <?i=4,575 tg pt в кал/моль 6400 6000 В присутстэии вюститного слоя tgp, 5000 4800 <?2« 4,575 tgpa в кал/моль 23 000 1 22 000 1 Таким образом, объяснение исследователя противоречит его опыт- j ным данным: при отсутствии вюститного слоя в окалине кажущаяся энергия активации процесса Qi = 6000 ч- 6400 кал/моль, а в его присутствии Q2 = 22 000 ч- 23 000 кал/моль, т. е. имеет место повышение энергии активации процесса. Пример 6. Рассчитать из приведенных на фиг. 22, а — ж опытных данных по исследованию влияния температуры на скорость 47

.5\* «J 3 2 / i A/\ 1 1 1 o« 1 aK i 1 —' I 2 1 0<S 1,0 If 0,5 1,0 1,5 0,5 1,, 0 10J T г) 1Л OJ 1,0 to3 T i) 1Л 0,5 1,0 10i T 'J 5>ч 0,5 1,0 1,5 f M) 0,5 1,0 Г 10\* 3) V Фиг 22. Температурная зависимость окислейия в воздухе сталей: а — сталь А; б— сталь В; в— сталь И; г— сталь ШХ; д— сталь Ш; е — сталь Т; ж — сталь Ф; з—сталь с повышенным содержанием марганца (/) и медистая сталь B)[32]. 48

окисления семи марок стали в воздухе кажущуюся энергию активации процесса окисления при отсутствии вюститного слоя в окалине и в его присутствии для этих семи марок стали. Решение. Расчет кажущейся энергии активации процесса производим из угловых коэффициентов ломаных прямых, йолучен- ных для первых семи марок сталей (сплошные линии на фиг. 22, й — ж), по уравнению Q = 4,575 tg P, определяя значения tg p из графика. Результаты расчета приведены в табл. 17. Таблица 17 Расчет кажущейся энергии активации процесса окисления сталей в воздухе Обозначение стали А В 1 и ШХ ш т ф При отсутствии вюститного слоя t&pt 2500 2700 1600 3600 2200 630 1400 Qt ==4,575 tg ^ в кал/моль 11000 12 000 7 000 16000 10 000 3 000 6000 В присутствии вюститного слоя tg(\*\* 8 500 11000 8000 5 200 4 500 6 200 5 300 Q2 =4,575 tg p2 в кал/моль 39 000 50000 37 000 24000 21 000 28000 24000 Таким образом, расчет показывает, что с появлением в окалине заметного слоя вюстита имеет место повышение энергии активации процесса. Представление о том, что при сопоставлении двух скорЪст- ных процессов большей скорости всегда отвечает меньшее значение кажущейся энергии активации процесса 132], [34], [35], является ошибочным. Из уравнений A-27) и A-29) видно, что на величину скорости химической коррозии влияет как значение постоянной Л, так и значение постоянной Q. При этом энергия активации характеризует изменение скорости с температурой, но ничего не говорит о ее абсолютной величине. Это справедливо и для рассматриваемого случая реактивной диффузии — окисления железа и стали. Вопреки мнению ряда авторов [20 ], [32 ], [34 ]— [36 ], скорость диффузии железа в FeO не всегда выше скорости его диффузии в других окислах. Пример 7. На основании графиков на фиг. 22 по окислению марганцовистой, медистой и других сталей при разных температурах: а) проверить правильность вывода [32], о том, что образование вюститной фазы в окалине, которому способствует присутствие в стали марганца и меди, всегда сказывается неблагоприятно на жаростойкости стали; б) сопоставить значения энергии активации процесса окисления разных сталей с их жаростойкостью. Решение, а) Находим из угловых коэффициентов прямых lg kg = f \-f J Для окисления марганцовистой и медистой сталей кажущуюся энергию активации процесса их окисления Q = = 4,575 tg p, определяя значения tg p из графика (табл. 18). 4 Жук 2304 49

Из полученных данных видно, что значений энергии активаций окисления этих сталей близки к таковым у других сталей при температурах, соответствующих присутствию в окалине вюститного слоя (табл. 17). Сопоставление данных (фиг. 22) показывает, что медистая сталь при температурах выше 800° С более жаростойка, чем все остальные исследованные стали (А, В, И, ШХ, Ш, Т, Ф) \*; в районе температур 600—800° С она ведет себя лучше, чем стали ШХ, Ш, Т; при температурах ниже 600° С она более жаростойка, чем стали А, И, Ш, Т и Ф. Марганцовистая сталь в районе температур 600—800° С также ведет себя лучше, чем стали ШХ, Ш и Т. е\*# Из фиг. 22 следует, что исследованная [32] марганцовистая сталь Таблица 18 Расчет кажущейся энергии активации процесса окисления сталей в воздухе Сталь Марганцовистая .... Медистая . . teP 5200 3900 (?=4,575tg p в кал/моль 24 000 18 000 при температурах ниже 700° С более жаростойка, а при температурах выше 700° С менее жаростойка, чем исследованная [32] медистая сталь. Сопоставление значений энергии активации Q процесса окисления всех марок стали с их жаростойкостью Ag при одинаковых температурах показывает, что энергия активации не определяет абсолютную величину жаростойкости, характеризуя только ее изменение с температурой. Ясно, что вся аргументация, приводимая исследователем ([32], стр. 109—110, 134—135, 162) и другими авторами для объяснения высокой скорости диффузии железа в FeO, нуждается в коренном пересмотре для объяснения низких значений этой скорости при низких температурах и быстрого ее увеличения с ростом температуры, а сформулированный «принцип жаростойкости при данной температуре» требует внесения соответствующих исправлений. Естественно, что некоторые выводы, сделанные из этого принципа его автором, находятся в явном противоречии с опытными данными. В частности, нет никаких оснований ожидать, что свинец, находясь в стали, будет способствовать повышенному ее окислению сравнительно со сталью, не содержащей свинца, и при температурах ниже 5709 С, как это полагает исследователь ([32 ], стр. 95). Его собственные опытные данные по окислению марганцовистой и медистой стали, упомянутые выше, говорят об обратном. Надо полагать, что изменения в механизме процесса реактивной диффузии в общем случае могут сопровождаться и более резкими изменениями постоянной Л уравнений A-27) и A-29), нежели это имеет место при изменении угла наклона прямых lg К (или lg Ag) = ===/f-y-j. Такой ход этой зависимости найден [37], например, \* Обозначения сталей даны по номенклатуре, приводимой в цитируемой работе [32]. 50

для превращения Fe-a-> Fe-f при коррозии железа в С02, насыщенной парами воды (фиг. 23). С этой точки зрения представляется совершенно неоправданной стандартная трактовка исследователем ([32 ], стр. 89) хода этих зависимостей. Так, для стали ШХ (фиг. 22, г) в области температур, соответствующей отсутствию заметного слоя вюстита в окалине, правдоподобнее более пологий ход прямой через три опытные точки (с соответственно меньшим значением энергии активации Q ===== 10 000 кал, более близким к ее значению для других марок стали в этой области) с последующим скачкообразным переходом к новой, более крутой прямой (фиг. 22, г, пунктирная линия). Насколько об этом позволяют судить приведенные исследователем опытные данные по зависимости увеличения веса образцов от температуры при окислении различных марок стали ([32], стр. 88), можно заключить, что довольно заметные и представляющие теоретический и практический интерес изменения хода процесса окисления железа и стали имеют также место при температурах порядка 800 и 900° С. Эти изменения весьма явственно выражены в данных Г. В. Акимова ([1 ], стр. 77) для коррозии стали с 0,6% С при температуре порядка §00° С (фиг. 24, а) и в данных Гадфиль- да [38] для коррозии углеродистой стали с 0,17% С при температурах 800—900° С (фиг. 24, б). Данное Г. В. Акимовым объяснение наблюдаемого перелома кривой, как соответствующего предполагаемым им различным скоростям коррозии «-железа и ^-железа представляется правдоподобным и лля отклонений, наблюдаемых ([32], стр. 88) для некоторых марок стали при температуре порядка 900° С (фиг. 25), которая соответствует переходу Fe-a ^ Fe-f при низком содержании углерода в стали. Для коррозии железа в С02, насыщенной парами воды, такое влияние аллотропического превращения на скорость процесса наблюдается при температуре около 960° С (фиг. 23). Изменения хода процесса окисления некоторых марок стали (фиг. 25) при температурах порядка 800° С, которые соответствуют точке Кюри G70° С), позволяют высказать предположение о том, что, по-видимому, на скорость этого процесса оказывает влияние не только кристаллическая решетка железа (Fe-a ч^ Fe-^), но и магнитное превращение (Fe-a +? 5± Fe-p). Пример 8. Определить на основании данных табл. 19, как сказывается степень чистоты никеля на энергии активации процесса окисления никеля в кислороде. Решение. Строим по опытным данным график в координатах lg kg = У (-jt-J (фиг. 26) и, находим Qx = 4,575 tgPi = 4,575 5300 = 24000 кал!моль и Q2 = 4,575 tg p2 =f 4,575-4400 = 20000 кал/моль. Таким образом, наличие примесей в никеле сорта А понижает энергию активации процесса на 4000 кал. 4\* 51

щ I о -ол -1.0 WOO 900 800 700 \ \- к ь '" 1 1 N 0 —1— гУо о —, 1 «7 0$ 0,0 1,0 1,1 1000 Т Фиг. 23. Влияние а -\* 1 -превращения на температурную зависимость реакции железа с С02, насыщенной водой [37]. \*г/смг 22\ 20 18 16 Г ^ 12 к I-1 In-M\* |||у i I I I II I w I I I'M ff Я У ±1JLU 100 300 500 700 900"С 300 500 700 900 1100 С t t a) 6) Фиг. 24. Влияние температуры на скорость коррозии в воздухе: а— стали с 0,V6%C [1]; б— стали с 0.17°/0С 138]. 52

мг 1 дм2Ьчас 5000 Зшо . ъ зооо 2000 1000 0 ' ^ArJ 1 1 —г 1 '¦ /о- f I \ 400 еда too % мг дмг4 час 5000 4000 ^ 3000 2000 1000 0 1 -J L-4-o ,f / у с# \ / 400 600 В00 °С 1 4 t t I мг н\* дм'4 час 6000 5000 ъ» 4000 ^ 3000 2000 1000 0 ' 400 л t j X BOO BOO \*C V ом\* \* час 4000 ^ 3000 ^ 2000 /000 0 "Г -U и 4- \* \- 400 600 BOO \*C L 1 г) \* 1 мг а .9. ... , \* f ам ччас А1 -7/1ЛА мг дм\*4 час 5000 4000 ч 3000 2000 1 1000 0 v/ /e ,vvv / 1 < а 400'$1 If 70 BOO 4 6000 ^ 5000 ^ 4000 3000 2000 1000 0 400' 61 1 1 1 U го боо х t t j мг дм7 4 час 5000 4000 Ъ 3000 2000 'моо\ о\ д) ¦ . ¦ е) -J | 400 ' \/ J ^Ju\* ; / / l i 6 j f •600 BOO \*C t Фиг. 25. Зависимость увеличения веса образцов от температуры при окислении в воздухе: в—стали И; г—стали ШХ; д— стали Ш; «—стали Т\ ж— стали Ф [32]. 1 • ' m i 53

Таблица 19 Увеличение веса никеля двух марок при окислении в кислороде [16] Марка никеля Увеличение веса в г/м2 час при t 800° С 3,05 900° С 8.72 13,78 950е С lcU4 1,000° С 18.44 26.08 1100е С 36,47 2,0 V 0.5 Пример 9. Оценить на основании данных табл. 20 зависимость значений энергии активации процессов окисления металлов и сплавов от закона роста пленок окислов и сопоставить эти значения со значениями энергии активации других химических реакций. Решение. Из данных, приведенных в табл. 20, следует: 1. Процессам окисления металлов, протекающим во времени по логарифмическому закону, соответствуют, как правило, низкие значения энергии активации. 2. По значениям энергии активации процессы окисления металлов, контролируемые скоростью кристал- лохимического процесса образования окисной пленки (окисление металлов по линейному закону: магний, сплав МЛ-4), не отличаются от процессов окисления, контролируемых скоростью диффузии через окисную пленку реагирующих веществ (окисление металлов по параболическому закону). 3. Энергия активации процессов окисления металлов и сплавов (от 5000 до 50 000 кал/моль) — порядка энергий активации других обычных химических реакций. В связи с этим аргументация «Процесс окисления в зависимости от температуры следует часто температурному коэффициенту для диффузионного процесса, а не температурному коэффициенту для химической реакции» [42], [2] в пользу теории, объясняющей независимость скорости роста пленки от толщины последней у ряда металлов существованием псевдоморфных слоев окисла, представляется недостаточно обоснованной. Пример 10. На основании данных табл. 21 рассчитать значения энергии активации процесса» окисления железа и сталей во всем 54 \1 VKJ X 1 f ю' < 10 Фиг. 26. Температурная зависимость окисления в кислороде двух марок никеля: / — электролитический никель; 2 — сорт А,

ь Таблица 20 Значения энергии активации процессов окисления металлов и сплавов Материал Магний (?плав МЛ-4 Железо Сталь | @,6% С) То же Никель Кобальт Медь Медь Латунь (90,37% Си) Железо | Никель Цинк Условия испытаний Характеристика среды Сухой воздух Воздух С02, насыщенная Н20 Воздух » я я Кислород » Воздух и Интервал • температур в °С 475—575 400—460 620—960 960—1070 400—685 685—800 1000—1170 700—1000 700—1000 400—700 580—880 242—318 485—595 325-400 Закон роста окисла Линейный я Параболический То же я я Логарифмический я Литературный источник [31] [25] [37 42 16! 16 19 [24] [24] [43] Энергия активации в кал/моль 49 000 34 000 26 000 44 000 6 000 34 000 19 000 20 000 21000 13 000 22 000 5 000 7 500 15 000 Таблица 21, Увеличение веса за первый час окисления железа и сталей в воздухе при разных температурах [22] /в°С 400 450 500 550 600 650 700 750, 800 850 900 950 1000 . 1050 1100 Железо электролитическое 1,38 2,13 3,23 4,46 7,40 16,2 N 33,1 63,0 112 200 282 363 500 630 760 Железо армко 1,82 2,82 4,46 4,66 10,0 15,8 25,7 44,6 87,0 138 229 331 467 \* 630 831 Ag в г/м2 Сталь Ст. 3 0,81 1,00 1,28 1,51 2,29 3,38 4,67 6,30 15,8 39,8 112 174 282 457 630 час Сталь ДС 0,72 0,93 1,26 1,90 2,76 3,54 4,56 6,02 15,9 44,6 79,0 141 224 340 512 Сталь У9 0,85 1,12 1,48 1,86 2,63 4,16 6,16 11,5 28,8 56,6 105 191 332 Ъ36 890 Сталь 20X3 0,33 0,54 0,81 1,15 1,78 2,82 4,46 6,75 15,1 43,6 77,6 1 100 151 204 275 55

исследованном интервале температур и дать объяснение полученным данным. Решение. Для всех исследованных материалов график температурной зависимости окисления в координатах lg Д§ = f(-^A представляет собой ломаную прямую (фиг. 27, а). Это указывает на то, что линейная зависимость между логарифмом скорости процесса и величиной, оЬратной абсолютной температуре, соблюдается во всем исследованном интервале температур, но с различными коэффициентами пропорциональности на отдельных участках этого температурного интервала, которым соответствуют разные значения энергии активации. Строим по опытным данным трафик в координатах IgAg lr с более удобным для производства графических расчетов масштабом (фиг. 27, б) и по углам наклона прямых к оси абсцисс находим значения энергии активации процесса на отдельных участках графика lg^g=f^±^ (табл. 22). Таблица 22 Энергия активации процесса окисления желе за и сталей в воздухе на отдельных участках графика lgAg\*-f(;5r) Материалы Железо электролитическое Железо армко Сталь Ст. 3 Сталь ДС Сталь У9 Сталь 20X3 | Среднее значение ' Энергия активации в кал/моль \ До возникновения FeO Qi 9000 9500 4600 4300 6000 9000 7000 От точки образования FeO до точки Кюри Q\* 25000 16 000 12500 10 000 15500 16 000 16000 Q2/Q1 2.8 1,7 2,7 2,3 2,6 1,8 2,3 От точки 1 Кюри до точки перехода Fe-a-»Fe.T Qz 29 000 30 000 49 000 46 000 34 000 50 000 40 000 Q\*/Q\* 1,2 1,9 3,9 4,6 2,2 3.1 2,5 Выше точки перехода Fe-a->Fe-Y <?4 1700Q 20 000 30 000 28000 34 000 20 000 25 000 QjQz 0,6 0,7 0.6 0,6 1.0 0,4 0,6 Первое изменение угла наклона прямых lg Ag = / (J\_\ в сторону более сильного ускорения окисления с ростом температуры (повышение энергии активации Q) наблюдается в интервале температур 500— 600° С и происходит, как это было показано В. И. Архаровым [32], вследствие появления в окалине вюстита. У железа (электролитического и армко)\* стали Ст» 3, стали У9 и стали 20X3 этот излом имеет место при температуре 570—580° С, у стали ДС — при температуре 480° С, что связано с повышенным содержанием в этой стали мар- 56

Z? g я ~ w » Sg? Sgg es 1 » 3 g •gSg S°o H 8 S Я 9 9 lgAg[t/ff\*<tQc) 1дДд(\*/»гчас) is r PS Ja S I- Й s ±3 s to s CO 3 И /III 4. ^ -«4 No 4i ^-«\*Kabo \*4K 1дДд(г/м\*час) ^j «^, rsa Cy> / и .. ^ -^ r^ ill arm Сдйд(\*/м2час) 1дДд(г/м7час) ^K /1 / г ^ ^ 7Н 1дйд(\*/мгшс)

ганца и меди, которые понижают температуру образования вюстита [32]. Энергии активации процесса окисления исследованных материалов до появления в окалине вюстита колеблются от 4300 (сталь ДС) до 9500 кал/моль (железо армко), составляя в среднем 7000 кал/моль (табл. 22). Значения энергии активации после появления в окалине вюстита возрастают, колеблясь от 10 000 (сталь ДС) до 25 000 кал/моль (электролитическое железо) и составляя в среднем 16000 кал/моль (табл. 22). [ Следующее изменение угла наклона прямых IgAg = / (-~-), соответствующее более сильному ускорению окисления с ростом температуры, наблюдается при 730—770° С. У электролитического и армко-железа это изменение может быть объяснено влиянием магнитного превращения. У стали У9, очень близкой по составу к эвтектоидному сплаву, излом прямой при 730° С связан, по-видимому, с эвтектоидным превращением; перлит -> аустенит эвтектоидной концентрации. Излом прямой у стали Ст. 3, сталей ДС и 20X3 может быть вызван как магнитным превращением, так и появлением новой фазы (аустенита) в структуре данных сталей. Значения энергии активации на новом участке прямых возрастают, колеблясь от 29 000 (электролитическое железо) до 50 000 кал/моль (сталь 20X3)\* и составляя в среднем 40 000 кал/моль (табл. 22). Последнее изменение угла наклона прямых lg Ag = / \~х~) на^" людается при температурах 850—880°С, соответствующих появлению чисто аустенитной структуры, и сопровождается более медленным ростом скорости окисления с дальнейшим увеличением температуры. Это обстоятельство позволяет отдать предпочтение магнитному превращению для объяснения предыдущего, излома прямых у стали Ст. 3, сталей ДС и 20X3. Одновременно это указывает также на то, что аустенитная структура при этих температурах является более благоприятной в смысле жаростойкости. Энергия активации на новом участке прямых колеблется в пределах от 17 000 (электролитическое железо) до 34 000 кал/моль (сталь У9), составляя в среднем 25 000 кал/моль. Для стали У9 последнего излома прямой не наблюдается, так как эта сталь уже после второго перегиба прямой G30° С) имеет чисто аустенитную структуру. Приведенные в примере 10 опытные данные по влиянию температуры на скорость окисления железа и стали при температурах 400— 1100° С могут быть дополнены данными других исследователей для железа при более низких температурах. Исследование кинетики взаимодействия порошка железа с сухим воздухом, выполненное А. А. Кочетковым [39], показало, что при комнатной температуре A7° С) на железе образуются оксидные пленки предельной толщины, в то время как во влажном воздухе толщина пленки со временем возрастает. Вид кинетической кривой во влажном воздухе очень близок к виду кривой, полученной при 20° С Т. Н. Крыловой [26], которая производила свои опыты по окислению железа при данной температуре в атмосфере комнатного (т, е. влажного) воздуха. 58

Обработка опытных данных Т. Н. Крыловой [26] по окислению железа в воздухе при температурах 20—200° С дает для т = 60 мин. и t = 75 -г- 200° С значение энергии активации Q = 6000 кал/моль. Обработка данных Таммана [24], установившего логарифмический закон роста пленки на железе при его окислении в воздухе при температурах 242 —375° С, дает для т = 60 мин, и t = 242 ч- 307° С значение энергии активации Q = 5000 кал/моль. Рассмотрение температурной зависимости скорости окисления железа и стали указывает на сложность этого процесса. Существенное влияние на его ход оказывает ряд изменений, происходящих как в самом металле, так и в прилегающем к нему слое окалины. В связи с этим можно указать, по крайней мере, на следующие ступени этого процесса: Ь Образование первичной окисной пленки из 7-Fe203 при соприкосновении железа с воздухом при температурах, близких к комнатной, в течение 15—20 мин. Толщина пленки остается постоянной в сухом воздухе и медленно увеличивается во влажном воздухе. 2. Рост окисной пленки во времени по логарифмическому закону при нагревании железа вплоть до температур порядка 400° С Этому процессу соответствуют низкие значения энергии активации порядка 5000—6000 кал/моль. До температур порядка 200° С окисная пленка состоит из f-Fe203, а выше этой температуры на внешней стороне окисной пленки имеет место возникновение слоя a-Fe203, что, по-ви- Димому, не сказывается существенно на изменении энергии активации процесса. 3. Возникновение на внутренней стороне окисной пленки слоя Fe304 при температурах выше 400° С, что сопровождается некоторым ростом энергии активации процесса окисления железа E000— 6000 кал/моль -» 9000—9500 кал/'моль). Рост окисной пленки во времени начиная с этих температур подчиняется уже параболическому закону. 4. Возникновение между металлом и слоем Fe304 слоя FeO при температурах, соответствующих границам устойчивости FeO, что сопровождается ростом энергии активации процесса окисления. 5. Протекание эвтектоидного превращения в сталях, близких йо составу к эвтектоидному сплаву, при температурах 723—730° С, что сопровождается ростом энергии активации процесса окисления. 6. Протекание магнитного превращения в железе и стали при температурах 750—770° С, что приводит к возрастанию энергии активации процесса окисления. 7. Протекание аллотропического превращения в железе при температуре около 900° Сив доэвтектоидных сталях при соответствующих температурах, затормаживающее рост скорости окисления при дальнейшем увеличении температуры, что проявляется в снижении энергии активации процесса окисления. Выше указывалось, что показатель «параболического уравнения Д^« = kx> количественно описывающего процесс окисления во времени, изменяется в довольно широких пределах с изменением температуры (фиг\* 12)\* 59

4\*1 E s^. •J ^ \*f v\*> о ,.'"' 'Л 7 8 9 10 f // /2 tf /4 /5 На фиг. 28 дана температурная зависимость среднего значения показателя параболической зависимости в координатах lg ncpedti = = /(-у)- Как видно из фиг. 12, средний показатель л с увеличением температуры вначале уменьшается от значения 3,6 (при 400° С) до 1,75 (при 800РС), затем возрастает до значения 2,0 (при 1000° С) и вновь несколько уменьшается (при 1100° С) до значения 1,8. График п = f(t) (фиг. 12) представляет собой ломаную прямую, которая сохраняется и в координатах lg п = / (-f-) (фиг. 28). Изменения угла наклона,прямых на фиг. 12 и 28, т. е. закона изменения показателя с температурой, имеет место при температурах 600,800 и 900° С, что отвечает точкам излома прямых lgAg= /(у-) (фиг. 22) и вызвано, очевидно, теми, afe причинами. Уменьшение показателя при 1100° С (фиг, 12 и 28) может быть вызвано , частичной диссоциацией 'фазы cc-Fe2Os при этой температуре ([32], стр. 24), которая .приводит к увеличению градиента концентрации кислорода в окалине и увеличению . скорости диффузии кислорода через, окалину. . \*\* Тот факт, что изменения энергии активации процесса соответствуют изменениям, происходящим в самом металле и в прилегающем к нему слое окалины, указывает на то, что, по-видимому, лимитирующим скорость всего процесса окисления в течение нескольких часов является процесс реактивной диффузии в зоне, расположенной, у поверхности соприкосновения металла с окалиной: выход ион-атомов железа из кристаллической решетки последнего и их вхождение в кристаллическую решетку окисла с последующей диффузией через некоторый слой окалины и эти же стадии для движущихся навстречу атомов кислорода. Изменение скорости окисления во времени и изменение энергии активации при соответствующих изменениях в металле и в прилегающем слое окалины указывают на соизмеримость скоростей этих элементарных стадий процесса. При этом следует отметить, что изменение энергии активации процесса отвечает полному завершению соответствующего превращения (появление новой фазы FeO в окалине у поверхности металла, потеря металлом магнитных свойств, переход Fe-a в Fe-f и т. п.). Тот факт, что закон роста окалины на железе во времени соблюдается в течение очень длительных отрезков времени (до 150 час. [23]), за которые успевает образоваться настолько толстая окалина, что ёозникающие в ней большие внутренние напряжения нарушают ее сплошность, указывает на то, что в диффузионном торможении 60 Фиг. 28. Температурная зависимость среднего значения показателя параболи- • ческой зависимости при окислении железа ' й сталей в воздухе 122].

продесса участвует только определенный, находящийся возле металла слой окалины. Рост толщины (или веса) этого слоя во времени пропорционален росту толщины (или веса) всей окалины. При сильных нарушениях сплошности окалины при некоторых условиях происхо дит повреждение и этого слоя. В этом случае на величине суммарной скорости процесса сказывается и скорость химической реакции между железом и кислородом в местах нарушения сплошности первичного слоя окалины, что приводит к низким (между 1 и 2) значениям показателя параболической зависимости /г. Рассмотрение табл. 21, 22 и фиг. 27 подтверждает высказанное выше положение о том, что энергия активации процесса не определяет абсолютную величину скорости окисления данного металла или сплава, т. е. его жаростойкость, а только характеризует изменение скорости процесса с температурой. Поэтому при рациональном выборе материала для работы в определенных температурных условиях и при оценке жаростойкости данного металлического материала всегда следует учитывать как абсолютную величину скорости газовой коррозии, так и характер изменения этой скорости с температурой. Так, сталь 20X3 обладает лучшей жаростойкостью во всем интервале исследованных температур (фиг. 27). Для температур до 500° С сталь ДС может быть использована с большим успехом, чем сталь Ст. 3. При высоких, температурах более благоприятной является аустенитная структура. Стали,близкие по составу к эвтектоидным сплавам, обладают низкой жаростойкостью. Самая низкая жаростойкость наблюдается у железа: при температурах до 650° С — у железа армко, а при температурах выше 650° С — у электролитического железа. 7. РАСЧЕТ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ Если закон роста пленки продуктов коррозии во времени и энергия активации этого процесса известны и сохраняют постоянство в широком интервале температур, может быть получено уравнение, которое дает возможность рассчитывать коррозионное разрушение как функцию времени и температуры. Для металлов и сплавов, корродирующих во времени по линейному закону, это условие соблюдается и искомое уравнение имеет следующий вид: у == kxx = Агег<\*г№х= Ахе-ытх = Аг10-Ь'1тх, A-32) где V = 6/2,3. Из работ. В. В. Ипатьева, В. И. Тихомирова и^р. [27] следует, что для ряда металлов и сплавов, корродирующих во времени по параболическому закону, это условие начинает соблюдаться спустя некоторый период времени. В этом случае искомое уравнение действительно только для достаточно больших значений т (длительная эксплуатация металлических конструкций при высоких температурах) и имеет следующий вид: у = (А4ВтЫ\*тт)Ч\* = (i4f10-\*«/2'\*\*\*T)i/» \_ (Д2. io-\*'/rT)i/nf (ЬЗЗ) 61

или при \<п<2 = (л2.10-&г/гт+ ЛМ0~\*1,Г)°'5- Л".1(Г\*\*,Г, A.34) Если металл подвергается коррозии при высокой температуре периодически, то, учитывая, что во время охлаждения металла окалина может частично или полностью отскочить или значительно разрушиться, глубину коррозионного разрушения следует рассчитывать для каждого периода работы отдельно. Однако, поскольку невозможно учесть периодичность разрушения окалины, расчет коррозионных разрушений ведется на металл, не покрытый окалиной. В приложении 8 приведены данные для расчета коррозионного разрушения металлов и сплавов, корродирующих по линейному закону, а в приложении 9 — то же для металлов и сплавов, корродирующих по параболическому закону. ПРИМЕРЫ Пример 1. Определить на основании данных приложения 8 глубину коррозионного разрушения магния за 10 час. окисления в сухом воздухе при температуре 551° С. Решение. Для расчета коррозионного разрушения магния, окисление которого протекает по линейному закону, подставляем в уравнение A-32) значения постоянных Лх = 9,2-1010 мм/час и Ъ' = 10 730 (см. приложение 8): 10 730 у = Аг• Ю-ь'1Тк = 9,2-1010.10 55Н-273.10 = 0,085 мм. Пример 2. Определить глубину коррозионного разрушения железа армко за 500 час. в сухом воздухе при температуре 600° С на основании данных приложения 9. Решение. Для расчета коррозионного разрушения железа, окисление которого протекает по закону параболы, подставляем в уравнение A-33) значения постоянных Л2 = 200 мм2/мин и Ъ' = = 7833 (см. приложение 9): / 7833 \0,5 #= V200-10 600+273.30000) =0,08 мм. ПримерЗ. Используя данные приложения 9, определить глубину коррозионного разрушения железа армко после двух циклов эксплуатации в водяном паре, по 100 час. каждый, при температуре 400° С. 62

Решение. Для расчета коррозионного разрушения Железа, окисление которого протекает по параболическому закону, подставляем в уравнение A-34) значения постоянных Л2, Л', А", Ь\ &ь b2 и умножаем на 2 для определения глубины коррозии за оба цикла; у = [(л2.10^'/гт + Л'- 10~6l/7,H,5 — Л".10~\*2/г] 2 = = [A,2-10\*. Ю-8730^40^273) 6000 + 1,81 • 104. ю-7800/^0^273)I^ \_ —134,7- ю-39оо/Dоо+273)].2 = 0,0051 мм.

ГЛАВА U ЗАЩИТА ОТ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ Борьба с химической коррозией металлов в жидких неэлектролитах осуществляется подбором устойчивых в данной среде металлов, сплавов или защитных покрытий (алюминий и его сплавы, нержавеющие стали в крекинг-бензинах, покрытие стали алюминием в атмосфере сероводорода). Для защиты металлов от газовой коррозии существуют следующие основные методы: 1. Жаростойкое легирование, т. е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость. 2. Защитные покрытия, т. е. нанесение на поверхность металлического изделия защитного металлического или неметаллического \*- слоя. К металлическим покрытиям, в частности, относятся и термодиффузионные покрытия, т. е. создание на поверхности металла, путем диффузии другого металла в изделие, Слоя жаростойкого сплава. 3. Защитные или контролируемые атмосферы, т. е. изменение состава газовой атмосферы в целях понижения ее агрессивных свойств. Этот метод защиты применяется в основном при термической обработке металлов. 1. ЖАРОСТОЙКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ Одним из основных методов защиты металлов от окисления при высоких температурах является жаростойкое легирование, т. е. получение сплавов, более стойких против газовой коррозии,, чем обычные, не легированные специально сплавы. Следует отметить две наиболее обоснованные теории. жаростойкого легирования. Согласно первой теории [21, легирующий компонент образует на поверхности сплава защитный окисел, препятствующий окислению более легко окисляющегося основного металла. По этой теории легирующий компонент должен обладать по крайней мере следующими основными свойствами: 1. Окисел легирующего компонента должен удовлетворять условию сплошности, т. е. отношение объема окисла к объему металла, израсходованного на его образование, должно быть больше единицы. 2. Размер ионов легирующего компонента должен быть меньше, чем размер ионов основного компонента. 64

3. Изменение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) реакции образования окисла легирующего компонента должно быть более отрицательно, чем изменение свободной энергии реакции образования окисла основного компонента. Это условие эквивалентно требованию низкого давления диссоциации окисла легирующего компонента или большего сродства к кислороду легирующего компонента по сравнению с основным металлом. 4. Легирующий компонент должен давать окисел высокого омического сопротивления. 5. Высокая температура плавления и сублимация окисла легирующего компонента, а также отсутствие низкоплавких эвтектик в смеси с другими образующимися окислами. 6. Необходимо образование твердых растворор при данном проценте легирования между легирующим компонентом и основным металлом. Некоторые свойства элементов и их окислов приведены в приложении 7. Согласно второй теории [32], легирующий компонент дает с основным металлом смешанные окислы, обладающие повышенными защитными свойствами по сравнению с окислами из чистых компонентов\* Оптимальными, по этой теории, являются такие легирующие компоненты, которые уменьшают возможность образования вюститной фазы в окалине на стали (этим, в частности, объясняется эффект, наблюдаемый при низком легировании стали хромом, кобальтом, кремнием и алюминием) и благоприятствуют образованию окислов шпинельной структуры с возможно меньшим параметром решетки (Cr, Ni и др.). Это положение справедливо, по-видимому, для достаточно высоких температур [33]. Изложенные выше принципы жаростойкого легирования позволяют не только дать теоретическое обоснование существующих жаростойких сплавов, но и более рационально подойти к разработке рецептуры новых жаростойких сплавов. Естественно, что при жаростойком легировании должно быть обращено внимание на доступность легирующего компонента и экономичность легирования, а также на получение требуемых свойств сплава, в том числе и необходимой жаропрочности. ПРИМЕРЫ Пример t. Установить, удовлетворяет ли бериллий, применяемый для уменьшения газовой коррозии магния, основным требованиям, предъявляемым к легирующему компоненту теорией жаростойкого легирования. Решение. Образующийся при окислении бериллия окисел удовлетворяет условию сплошности, так как для него ~- = 1,67 (приложение 7). Сопоставление ионных радиусов бериллия и магния (графа 5 приложения 7) показывает, что ион бериллия имеет размер в 2,3 раза меньше, чем ион магния. 5 Жук 2304 - 65

Как это следует из графы 6 приложения 7 (Д^вЬео < (Д2ив)м^» т. е. бериллий имеет несколько большее сродство к кислороду,лчем магний. Из данных графы 8 приложения 7 окисел ВеО обладает высоким омическим сопротивлением (р — 10й ом-см при 20° С и 10° ом-см при 1000° С), которое больше омического сопротивления MgO (р = 5^ 10\* ом-см при 20° С и 5- 10б ом-см при 1000° С). Температура плавления ВеО весьма высока и близка к температуре плавления MgO. Последнему требованию, предъявляемому к легирующему компоненту, — образование твердого раствора с основным металлом — бериллий плохо удовлетворяет, так как во многие технические сплавы его можно ввести только в количестве 0,01—0,03% [20]; сплав магния с 8—10% А1 может растворить не более 0,15% Be. Опыт, однако, показывает, что даже в весьма малых количествах бериллий очень сильно снижает газовую коррозию магния. Незначительные количества Be в некоторых сплавах магния полностью препятствуют окислению последних на воздухе при температурах, вплоть до начала плавления [45], [46]. Таким образом, бериллий довольно хорошо удовлетворяет большинству основных требований, предъявляемых к легирующему компоненту теорией жаростойкого легирования. Пример 2. Проверить, удовлетворяют ли хром, алюминий и кремний, сильно снижающие газовую коррозию сталей, основным требованиям, предъявляемым к легирующему компоненту теориями жаростойкого легирования. Решение. Данные приложения 7 и справочника [3] для железа и легирующих компонентов Сг, А1 и Si сводим в табл. 23. Из приведенных данных следует, что Сг, А1 и Si относительно хорошо удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к легирующему компоненту теориями жаростойкого легирования. Пример 3% На основании основных положений теорий жаростойкого легирования сделать приближенную оценку элементов периодической системы с точки зрения их пригодности для легирования стали (без учета ее технологических свойств) в целях повышения жаростойкости х. Решение. Для приближенной оценки пригодности элементов периодической системы для жаростойкого легирования стали воспользуемся данными о некоторых свойствах элементов и их окислов (условие сплошности, ионные радиусы, изобарные потенциалы, температуры плавления и возгонки, удельное электросопротивление, растворимость в железе), приведенными в приложении 7. Щелочные металлы первой группы периодической системы элементов (U, Na, К, Rb и Gs, см. приложение 7) дают окисды с т— < 1. 'Мб Элементы второй подгруппы (Си, Ag, Au) имеют слищком малое сродство к кислороду. Таким образом, элементы первой группы 1 Впервые такая оценка произведена В. В. Герасимовым.

Таблица 23 Характеристики железа, хрома, алюминия, кремния и их окислов Элемент К 1 Fe Сг А1 Si Окисел О/с FeO Fe304 Fe203 Cr203 A1203 SiOB > 1.77 2,09 2,14 2,02 1,31 1,94 5 о Ш О о Ю-2 10 107 10« .со 0,83 0,67 0,64 | 0,57 0,39 \*— ^ 03 —29,2 -30;32 -29,85 -41.27 -62,81 —48,1 о A 1420 1538 1565 1990 2050 1425 Растворимость К в Fe при высоких t Неограниченная 36 о/0 18,5% Влияние К на/ устойчивости FeO Повышает » » Кристаллическая решетка окисла Кубическая, типа каменной соли Кубическая, типа шпинели a-Fe208 ромбическая; 7-Fe203, кубическая, типа шпинели Гексагональная: 7-Сг203 кубическая, типа шпинели Гексагонал ьная; ромбическая; 7-А1203 кубическая, типа шпинели Гексагональ- 1 ная, кубическая, ромбическая периодической системы непригодны для целей жаростойкого легирования стали. Щелочноземельные элементы второй группы периодической системы (Mg, Са, Sr, Ва, Ra), за исключением бериллия, дают окислы V V с-г—-< 1. Бериллий\* для окисла которого -т^- = 1,67, р = V ме Уме = 1011 ом-см, rt = 0,34 A, AZ298 = —69,5 ккал/г-экв Me, tnA = 2520° С, по-видимому, представляет некоторый интерес для жаростойкого легирования стали. У элементов второй подгруппы (Zn, Cd, Hg) т~- > 1, но сродство к кислороду меньше, чем у железа (за исклю- \* ме чением цинка), и ионные радиусы больше, чем у железа (только у цинка он равен радиусу иона Fe2+). Таким образом, из элементов второй группы периодической системы для целей жаростойкого легирования стали представляет некоторый интерес бериллий и, возможно, цинк, учитывая, что окисел ZnO«Fe2Os имеет шшшель; ную структуру [32]. У элементов первой подгруппы третьей группы периодической системы—европия, эрбия и иттербия-^ < 1, а у иттрия, лантана, Уме 5\* 67

церия, празеодима, гадолиний, тербия, лютеция, тория и урана ионные радиусы больше, чем у железа. Отсутствие данных об ионных радиусах неодима, самария, диспрозия, гольмия и тулия, изобарных потенциалах окислов скандия, самария, диспрозия, гольмия и тулия и температурах плавления окислов скандия, самария, диспрозия, гольмия и тулия не позволяет сделать вывод о их пригодности для жаростойкого легирования стали. Учитывая редкость этих элементов, их применение большого практического значения, по- видимому, не имеет. У элементов второй подгруппы третьей группы периодической системы (В, Al, Ga, In, Tl) •—$- > 1, но у индия и V ме таллия велики ионные радиусы, а у бора отношение ~^- слишком \*ме велико, а температура плавления окисла низка. Алюминий по всем показателям подходит для жаростойкого легирования стали. Галлий, сродство которого к кислороду велико, может представить некоторый -интерес для жаростойкого легирования, учитывая высокую температуру плавления Ga203 и шпинельную структуру его смешанных окислов (приложение 7 и [47]). Таким образом, из элементов третьей группы периодической системы для целей жаростойкого легирования стали представляют интерес только алюминий и галлий. У элементов первой подгруппы четвертой группы периодической системы (Ti, Zr, Hf) -^ > 1, но у циркония и, по-видимому, гафния Уме велики ионные радиусы. Только титан может представлять серьезный интерес для жаростойкого легирования стали, особенно учитывая шпинельную структуру его смешанных окислов FeO-Ti203 и Ti0-Fe203 [32] и высокое удельное электросопротивление окисла Ti02 (приложение 7). У элементов второй подгруппы четвертой группы периодической системы (Si, Ge, Sn, Pb) ~- > 1, но у свинца \* ме велик ионный радиус, мало сродство к кислороду и слишком низки температуры плавления окислов. Олово, по-видимому, может давать довольно устойчивый защитный окисел Sn02, который в комбинации с окислами других металлов может давать шпинель [47]; по-видимому, это справедливо и в отношении окисла германия Ge02. Кремний довольно хорошо удовлетворяет требованиям, предъявляемым к легирующему компоненту. Таким образом, из элементов четвертой группы периодической системы для жаростойкого легирования стали, помимо кремния, серьезный интерес представляет титан, и возможно, некоторый интерес — германий и олово. У элементов первой подгруппы пятой группы периодической системы (V, Nb, Та) -—$- > 1 и сравнительно небольшие ионные \* ме . радиусы. Довольно полные данные по окислам ванадия (приложение 7) позволяют оценить его как элемент, интересный для целей жаростойкого легирования стали. Сходные свойства можно предположить у ниобия и тантала. У элементов второй подгруппы пятой группы периодической системы (As, Sb, Bi) очень низки температуры плавления окислов и мало сродство к кислороду. Таким образом, из 68

элементов пятой группы периодической системы для целей жаростойкого легирования стали представляют интерес ванадий, ниобий и тантал. У элементов шестой группы периодической системы (Сг, Mo, W) ~- > 1. У некоторых окислов (W08, Mo08, Сг08) это отношение Уме даже слишком велико. Окислы молибдена летучд [1 ]. Можно предположить, что следующий за молибденом вольфрам тоже не является достаточно подходящим компонентом для жаростойкого легирования. Таким образом, из элементов шестой группы периодической системы только хром, дающий при окислении защитный окисел Сг203, является подходящим для жаростойкого легирования стали. У элементов седьмой группы периодической системы (Mn, Re) jP- > 1; у высших окислов (Mn2Oj, ReOs, Re04 и Re207) это отно- vме шение даже слишком велико. У марганца велик ионный радиус @,91 А), а температура плавления высших окислов мала (Мп203, Мп02, Мп03 и Мп207, приложение 7). Для полной оценки пригодности рения для целей жаростойкого легирования стали данные недостаточны. Сродство к кислороду у него невелико, а удельное электросопротивление окисла Re02 очень мало (приложение 7). По аналогии с марганцем можно предположить, что и рений вряд ли достаточно пригоден для целей жаростойкого легирования стали. Таким образом, оба элемента седьмой группы периодической системы не представляют особенного интереса для целей жаростойкого легирования стали. У элементов восьмой группы периодической системы (Со, Ni, Ru, Rh, Pd, Gs, Ir, Pt) мало сродство к кислороду, поэтому все элементы не представляют большого интереса в качестве легирующих компонентов для повышения жаростойкости стали. Таким образом] жаростойкое легирование стали не исчерпывается хромом, алюминием и кремнием. Определенный интерес представляет ряд. металлов второй-пятой групп периодической системы элементов: Be, Zn, Ga, Ti, Ge, Sn, V, Nb, Та. Несомненный практический интерес представляет одновременное введение нескольких легирующих компонентов, когда такое дополнительное легирование преследует наряду с повышением жаропрочности (введение Ni, W, Mo и др.) и улучшение жаростойкости (например, за счет образования смешанных окислов типа шпинели). Однако оценка эффективности применения в этом случае отдельных компонентов пока затруднительна. 2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ На практике находит применение ряд защитных покрытий, как-то: плакировка, наварка жаростойкими сплавами,, термодиффузионные покрытия, жаростойкие неметаллические обмазки, специальные цементы, эмали и т. п. Однако для большинства этих покрытий нет достаточного количества данных, необходимых для расчетов. По- 69

этому ниже рассматриваются лишь основные положения и расчеты для одного из видов защитных покрытий — алитирования, поскольку этот вид защиты достаточно теоретически разработан. Алитирование. Алитирование — создание на поверхности стального изделия жаростойкого спл:ава с алюминием. Существует несколько вариантов этого процесса, наилучшие результаты из которых дает способ с применением алюминиевого порошка. По этому методу стальные изделия загружаются в железный ящик и засыпаются смесью, состоящей из 49% алюминиевого порошка, 49% окиси алюминия и 2% хлористого аммония. Ящик герметически закрывают и помещают на несколько часов в печь при температуре 900—1050° С. Ящик снабжен клапаном, позволяющим воздуху и избытку паров NH4C1, а также продуктам его разложения НС1 и NH3 свободно выходить из ящика, но не пропускающим в ящик воздух. Для алитирования применяют и иные составы порошка, в частности иногда вместо алюминиевого порошка применяют порошок железоалюминиевого сплава. В результате диффузии алюминия в железо при алитировании на изделии образуется слой жаростойкого железоалюминиевого сплава, поверхностная зона которого состоит из Fe2 А15 [48 ], что отвечает содержанию алюминия в ней 55%. За последнее время получило распространение алитирование с помощью электрометаллизации [49 ]. По этому методу на опескостру- енную поверхность наносят с помощью электрометаллизатора слой алюминия толщиной 0,3—0,7 мм, который затем покрывают флюсом (обычно жидким стеклом) и отжигают по особому режиму. Таким образом, в обоих описанных методах алитирования основным процессом является диффузия алюминия в железо. Распространение концентрации, алюминия по глубине слоя можно найти с помощью частного решения уравнения, выражающего второй закон диффузии [36]: i^ = i\_o(-A=), (ii-i) где су, х — концентрация диффундирующего компонента на глубине у через время т после начала диффузии в %; с0 — концентрация диффундирующего компонента на внешней поверхности, неизменная во времени, в %; - так называемая трансцедентная функция Крампа; ' kDx I у— глубина в направлении диффузии в см.; kp — коэффициент диффузии в смУсек; т — время диффузии в сек. В приложении 48 приведены значения — = 1 — Ф (—т==) для • ?о ^2ykDi/ различных значений j=-. Рассчитанное распределение удовле- 2 у kDx творительно совпадает с имеющимися опытными данными [48] для т < 6 час. Уравнение (П-1) может быть испрльзовано для расчета необходимого времени диффузия илц толщины ^сдоя, 70

ПРИМЕРЫ Пример 1. 'Найти распределение концентрации алюминия в стали по глубине слоя после 6 час. алитирования при 900° С в порошкообразной смеси, если коэффициент диффузии алюминия в'(-железе при этой температуре kD = 33- 10~б смУсутки [36]. Решение. Полагая концентрацию алюминия на поверхности изделия во время алитирования постоянной и равной 55%, рассчитываем значения —J! для различных глубин [и по таблице приложения 48 находим соответствующие значения с^рТ. а) у = 0,005 см: у 0005 0,005 , \_ П97Я 2 УТ^Г ~ , -,/33.10-^6.3600 ~~ 1.817-10-\*' ~ и,^°' V 24-3600 что соответствует -^-=0,7, или с= 0,7со=»0,7-55==38,5°/о; б) у = 0,01 сл«: у 0,01 2]/k^~~ 1,817.10-2 с -0,55, что соответствует — ^ 0,44 или с = 0,44с0 — 0,44 • 55 — 24,2 %; Ct в) г/ = 0,02 еж: \* ^ \_ о,02\_ —2 lilvJ9 2\k^x 1,817.10-^ что соответствует — = 0,12, или с=.0,12св = 0,12-55 = 6,6%; с0 г) i/ = 0,03 см; У 0,03 2 VJfe^i 1.817-Ю- 1,65, что соответствует -?- = 0,02, или с = 0,02с0 = 0,02.55=1,1%; С0 Д) У = 0,04 см: у ОМ 2Vlk^~ 1.817.10-\* -=г = 2,20, что соответствует 4- = 0,002, или с = Q,002cQ = 0,002 • 55 = 0,11 %. 71

На фиг. 29 сплошная\* кривая соответствует рассчитанному распределению концентрации алюминия по глубине слоя, а пунктирная кривая — опытным данным, полученным И. Ф. Зудиным [48]. Пример 2. Найти распределение концентрации алюминия в железе по глубине слоя после электрометаллизации и последую- 7т f/г—I 1—I—I eo\ 30 20 10 О 0,1 OJL 0,3 ММ Глубина слоя Фиг. 29. Распределение концентрации алюминия в железе по глубине слоя фиг. 30. Алитирование железа с помощью элек- после 6 час. алитирова- трометаллизации: к \* П Ш~ а—графическое определение коэффициента диффузии алю- КОООразнои смеси: миния в f-железе при 95СИ С; б —рассчитанное распределение /\_ пяргиитаишо- 9 «пмтопр концентрации алюминия в железе по глубине слоя после i рассчитанное, ^ — опытное. электрометаллизации и последующего 3-часового отжига при 950° С. Ml N L' к I ЪштшО ш 1 I I I I. I л>^—j) 0,8 i 103 Т а) V 0 0,01 0,02 0.03 W см У \* ь) щего 3-часового алитирования при 950° С, если коэффициент диффузии алюминия в ^-железе при 900° С kD = 33- Ю~б см21сутки, а при 1150° С kD= 170- 10~5 см21сутки [36]. Решение/Для определения нужного для расчета коэффициента диффузии алюминия в у-железе при 950° С воспользуемся линейной зависимостью lg kD от -~-. На графике с координатами lg&z>—y наносим Два известные значения kD, соответствующие температурам 900 и 1150° С, и соединяем их прямой (фиг. 30, а). Находим, теперь из графика для температуры 950° С (-у- = = 0,000817^ lg kD =? — 3,30, что соответствует kD = 50 • ГО-6 см21сутки. Полагая концентрацию алюминия на поверхности изделия во время алитирования постоянной и равной 100%, рассчитываем значения —~L= для различных глубин у и <щ> ха&шце приложе- 2VkD\* ния 48 находим соответствующие ^значелия- Л2

а) у = 0,005 см: у 0005 °.°05 -ПЯ1Й 2Vk^~ g1/SO-10-^-3-3600' 1,58-10-2 U'0XD' V 24-3600 что соответствует — = 0,655, или с = 0,655с0 = 0,655 • 100 = 65,5 %; б) у = 0,01 см: у ..\_ 0,01 2Vk^ 1.58-10-\* -, = 0,633, что соответствует с = 0,37, или с = 0,37с, = 0,37-100 = 37%; "О в) у = 0,02 см: 2Vk^x~ 1,58-10-2 °-°2 1,27, что соответствует — = 0,075, или с = 0,075с0 = 0,075-100 = 7,5%; со г) у = 0,03 см: у = 0-03 ^ t go 2^^ 1,58-10-2 1>уи' что соответствует ^- = 0,0073, или с = 0,0073с0 = 0,0073 • 100 = 0,73 %; Д) У = 0,04 еж: i/ \_\_ 0.04 \_\_ 9 со 2 №~т~ 1,58-10-2 -^о, что соответствует — = 0,00036, или с = 0,00036с0 - 0,00036-100 - 0,036°/0. со Результаты расчетов приведены на фиг. 30, б. Пример 3. Найти на основании данных табл. 24 уравнение зависимости глубины алитированного слоя от времени алитиро- вания Решение. Наносим опытные данные на график в координатах: время актирования — глубина алитированного слоя (фиг. 31, а). 73

Таблица 24 Глубина алитированного слоя стали при температуре 950° С [48] Таблица 25 Глубина алитированного слоя стали при температурах 900—1050° С [48] Время алитирования в час. Глубина алитированного слоя в мм 3 0,17 6 0,26 12 0,37 Температура тирования в °С Глубина алитированного слоя в мм 900 0,17 950 0,26 1000 0,385 1050 0,63 Проведенная по опытным данным кривая имеет вид параболической зависимости, которая спрямляется в координатах \gy— lgx (фиг. 31, б). Из графика находим: n = ctga=l,7; lg&2 = = — 1,04.1,7 = —1,768, или 2,232, откуда fe2 = 0,017. 'ОМ ос -ОМ ^ •од -0.8\ о ft75 0,8 Л 0,85 ±103 6) 0.9 0,Ь 0,8 1,2 Lgx f Фиг. 31. Алитирование стали 10 в смеси 99,5% железоалюминиевого сплава и 0.5% NH4C1: а —• зависимость глубины алитированного слоя у от продолжительности алитирования т при «950° С D8]; б —то же в координатах Ig #— Ig t;e— температурная зависимость глубины алитированного слоя. Таким образом, зависимость глубины алитированного слоя от времени алитирования при \* = 950° С может быть выражена уравнением: I/1'7-0,017т, где у — глубина алитированного слоя в мм; т — время алитирования в час. Пример 4. Найти на основании приведенных в табл. 25 данных энергию активации процесса алитирования, • 74

Решение. Для. определения энергии активации процесса строим график в координатах lgу ^ (фиг. 31, в). Из угла наклона полученной прямой находим энергию активации процесса Q = tg р -4,575 = 5900'4,575 \* 27 000 кал/г-атом. 3. ЗАЩИТНЫЕ АТМОСФЕРЫ Применение защитных (контролируемых) атмосфер при термической обработке стали [50], [51 ] ликвидирует трудоемкие и вредные операции очистки деталей от окалины, дает большую экономию металла, снижает себестоимость и повышает качество продукции. Установки с защитной атмосферой для термической обработки стальных полуфабрикатов и деталей представляют собой обычно электрические или муфельные печи, снабженные специальной аппаратурой для получения защитного газа и для автоматического контроля состава газовой атмосферы. Задача состоит в подборе такой атмосферы в печи, которая бы не окисляла, не обезуглероживала и не науглероживала поверхность стального изделия. При нагреве металла в печах, если металл реагирует с атмосферой печи, обычно не создаются условия для полного равновесия между металлом и окружающими его газами. Однако знание условий равновесия позволяет судить о возможном направлении реакции, хотя часто приходится прибегать к опытной проверке действия той или иной печной атмосферы на нагреваемые изделия. На фиг. 2, а дан график давления диссоциации окислов при различных температурах, а на фиг. 90—96 (приложение 10) — кривые равновесия различных атмосфер с металлами. На основании этих данных можно точно определять условия окисления и обезуглероживания стали в печах для некоторых простейших случаев по составу печной атмосферы, а для более сложных составов печной атмосферы иметь приблизительное суждение об окислении или обезуглероживании стали. ПРИМЕРЫ Пример 1. Подобрать состав атмосферы для безокислительного нагрева хромистых сталей типа Х13 при температуре 1050° С (см. фиг. 2, а и приложение 10). Решение 1. Рассмотрим условия безокислительного нагрева данных, сталей в атмосфере воздуха. При температуре Г = = 1050 + 273 = 1323° К давление дисеоциадии FeO равно 10~14 атм, а Cr203 — 3,2-10""0 атм (фиг. .2, а). Таким образом, безокислительный нагрев хромистых сталей в атмосфере воздуха может быть осуществлен при создании в печи вакуума порядка 10~20 атМу что в практических производственных условиях пока невозможно. 2. Оценим пригодность технического азота (содержание кислорода > 6?1%) для указанных целей. Содержание 0,1% О? отвечает 75

Парциальному давлению ро2 = Ю~8 атм, т. е. > 10~20 атм, что указывает на непригодность технического азота для безокислительного нагрева хромистых сталей. 3. Оценим пригодность для заданной цели атмосферы СО + С02. Из фиг. 90 (приложение 10) следует, что весьма высокое, требуемое условием равновесия Сг203 + ЗСОт^йСг + ЗС02, содержание окиси углерода и наличие реакции диссоциации окиси углерода с образованием двуокиси углерода (кривая 2) делает атмосферу СО + С02 непригодной для безокислительного нагрева высокохромистой стали. 4. Оценим пригодность атмосферы Н2 + Н20 ¦+- N2 для безокислительного нагрева хромистой стали. Из фиг. 91 (приложение 10) Ри следует, что при —^- > 103. в области высоких температур атмо- Рн2о сфера является восстановительной и, следовательно, вполне пригодной для безокиелительного нагрева хромистой стали. 5. Оценим пригодность для заданной цели атмосферы продуктов реакции водяного газа (СО 4- С02 4- Н2 + Н20). Из фиг. 93 (приложение 10) следует, что безокислительный нагрев хрома, а следовательно и хромистой стали, возможен при 1100° С при Реп Ри условии —— > 5-104 и \* > 2-103. При более; низких темпера- 1 Рсо2 Рн2о турах эти требования еще более жесткие и не обеспечиваются промышленными методами получения данной атмосферы (генераторные газы и продукты частичного сжигания газов, [51], стр. 24), что делает ее непригодной для безокислительного нагрева хромистой стали. \* % Таким образом, пригодной для безокислительного нагрева xpoi мистых сталей является только атмосфера Н2 -ь Н20 4 N2. Пример 2. Установить возможность окисления и обезуглероживания стали с содержанием углерода 0,4%, при нагреве в печи с температурой 900° С и составе газов: 25% С02; 75% СО. Решение. Окисление стали в атмосфере смеси газов С02 и СО происходит по реакции Fe + С02 = FeO + СО: Константа равновесия этой реакции при температуре 900° С равна д- = (Рсо>Ра\*« \_ 2 20 V^C02 /равн (фиг. 90, приложение 10). Для указанной атмосферы Рсо \_ 075\_ PCv. 0,25 3,0, следовательно, сталь окисляться не будет. Обезуглероживание'стали в см^си газов С02 и СО происходит по реакции Fe^C +- С02 = 3Fe + ?СО. Константа равновесия этой реакции для стали с содержанием 0,4% С и температуры 900°С равна к \_\_ (р™Jравн \_\_ 0,91\* \_\_0о р ~~ iPrn) ^ -Д09 ~~ ' . • 76

(см,, фиг. 94, а, приложение 10). Для указанной атмосферы Рсо \_ 0,75\* \_ 9 9- следовательно, сталь будет обезуглероживаться. Из графика на фиг. 94, а (приложение 10) видно, что данная атмосфера обезуглероживает сталь до содержания 0,08% С. Пример 3. Определить, используя данные приложения 10, будет ли обезуглероживаться сталь с содержанием углерода 0,8% при нагреве в печи с температурой 850° С в атмосфере газов: 3% С02, 37% СО и 60% N2. Решение. При температуре °850° С и р = рсо2 + Рсо = = 1 атм со сталью, содержащей 0,8% С, находится в равновесии атмосфера с константой равновесия (Рсо)равн (РсО^равн (см. фиг. 94 б, приложение 10). Для указанной атмосферы, при суммарном давлении Р = Рсо2 + Рсо = 0,03 + 0,37 - 0,4 атм, ig- = ^ = 4,56, следовательно, сталь будет обезуглероживаться до содержания Рсо углерода, соответствующего этому значению при темпера- ^соа туре 850°С, т. е. до содержания—0,3% С (см. фиг. 94,6, приложение 10). Для расчета состава\* атмосфер С02 + СО и Н2 + СН4 с суммарным давлением компонентов (Р = рСо2 + Рсо и Р = рн2 + Рсн4) отличающимся от 1 атм (например, при давлениях больше атмосферного или при разбавлении компонентов азотом) могут быть предложены следующие уравнения: где р — парциальные давления компонентов (С02 и СО; Н2 и СН4); Р — суммарное давление этих компонентов; Кр — константа равновесия атмосферы, находящейся в равновесии со сталью при Р = 1 атм. Для расчета состава атмосфер С02 + СО и Н2 + СН4, которые будут находиться в равновесии со сталью при суммарном давлении компонентов (Р = рсо3 + Рсо и Р = рн2 + Рсн4), отличающимся от 1 атму могут быть предложены следующие уравнения: Кр = \Р СО) равн (РС02)равн \Рцл)равн (Рси4)рат (Рсо)равн \_ Кр Р ~~ (Рсо)равн Р (Рн2)равн ^р Р'-(Рнш)рат " Р (Н-З) 77

Wte (p)pam — равновебйУё парциальные Давлений компонентов (Сбг и СО; Н2 и СН4); Кр — константа равновесия атмосферы при суммарном давлении компонентов Р в атм. Предложенные нами уравнения (Н-2) и (П-3) позволяют обходиться без построения на кривых равновесия атмосфер СО + С02 и Н2 + СН4 со сталью вспомогательных линий для пересчета атмосферы на различные (меньше и больше 1 атм) суммарные давления компонентов рСо2 + Рсо и /?на + Рсн4. На приведенных в литературе [51] кривых равновесия эти вспомогательные линии построены в случае атмосферы СО + С02 только для Р = рСо2 + Рсо = 0,4 и 0,2 атм, а в случае атмосферы Н2 + СН4 — только для Р = /?ня + + Рсн4 =?= 0,2; 0,15 и 0,1 атм. Пример 4. Каков должен быть состав атмосферы, чтобы при Р = Pnt + Рсн4 = 0,2 атм не происходило науглероживание и обезуглероживание стали с содержанием углерода 0,4% при нагреве в печи с температурой 850° С в атмосфере газов Н2 + СН4 + N2. Решение. При температуре 850° С и рн8 + Рсн4 == 1 атм со сталью, содержащей 0,4% С, находится в равновесии атмосфера с константой равновесия Кр = . ат = 95 (фиг. 95, приложе- ние 10). При пониженном суммарном давлении компонентов Р = рц2 + + Рсн4 = 0,2 атм с данной сталью будет находиться в равновесии атмосфера, у которой Кр — ~4 = чгх- ^ 475. Рн Теперь можно найти состав атмосферы из уравнения Q 2 \_\_' = = 475, решая которое находим рпя = 0,199916 атм и рсн4 = = 0,000084 атм. Таким образом, искомый состав атмосферы: 19,9916%Н2; 0,0084% СН4; 80% N2. Пример 5. Указать атмосферу СО + С02 + Н2 + СН4, в которой при температуре 850° С не происходило бы науглероживание и обезуглероживание стали с содержанием углерода 0,6%. Решение. При температуре 850° С со сталью, содержащей 0,6% С, находится в равновесии (не науглероживает и не обезугле- роживает сталь) атмосфера, у которой -—— = 40 и =9 я '"СН4 "СО\* (фиг. 96, приложение 10).

ГЛАВА 111 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ Электрохимическая коррозия представляет собой разрушение металла, сопровождающееся появлением электрического тока. Этот вид коррозии наиболее распространен и наблюдается при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (например, водой, водными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами). Корродирующая поверхность металла является короткозамкну- тым многоэлектродным гальваническим элементом. Материальный эффект электрохимического разрушения (растворения) сосредоточен на анодных участках корродирующего металла. Анодное растворение металла возможно при одновременном протекании катодного процесса — ассимиляции освободившихся электронов на катодных участках металла. Согласно классической теории электрохимической коррозии, участки анодной и катодной реакции пространственно разделены и для протекания процесса коррозии необходим переток электронов в металле и ионов в электролите. Первопричиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в данных коррозионных условиях. Однако пространственное разделение анодной и катодной реакции оказывается энергетически более выгодным, так как анодные и катодные реакции могут локализоваться на тех участках, где их протекание более облегчено. Поэтому в большинстве практических случаев протекание электрохимической коррозии обычно характеризуется локализацией анодного и катодного процессов на различных участках корродирующей поверхности металла. Электрохимическое растворение металла является, таким образом, сложным процессом, состоящим из трех основных процессов: 1) анодного процесса—возникновения некомпенсированных электронов около анодных участков металла и гидратированных ионов металла в электролите: Me + mH20 -\* Ме^-Ь/яНгО + пе\ 2) процесса перетекания электронов по металлу от анодных участков к катодным и соответствующего перемещения катионов и анионов в растворе; 3) катодного процесса — ассимиляции электронов какими-либо ионами или молекулами раствора (деполяризаторами), способными к восстановлению на. катодных участках: D + пе -\*> [D-яе]. 79

При замыкании в электролите двух электродов с разными потенциалами происходит перетекание электронов от более отрицательного электрода к менее отрицательному электроду. Это перетекание электронов выравнивает значения потенциалов замкнутых электродов. Если бы при этом электродные процессы (анодный на аноде и катодный на катоде) не протекали, потенциалы электродов сравнялись бы и наступила бы полная поляризация. В действительности анодный и катодный электродные процессы не прекращаются, а продолжают протекать, препятствуя наступлению полной поляризации, т. е. действуют деполяризующе. Отсюда, в частности, происходит и название ионов или молекул раствора, обеспечивающих протекание катодного процесса, — «деполяризаторы». На практике преобладающее большинство металлических конструкций подвергается разрушению вследствие электрохимической коррозии: разрушение металлических изделий в пресной и морской воде, в атмосфере и почве, разрушение машин и аппаратов в химической промышленности, потери металлов при удалении с них окалины в травильных растворах и др. 1. ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ При соприкосновении двух электропроводящих фаз между ними возникает разность электрических потенциалов, что тесно связано с образованием двойного электрического слоя, т. е. несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз. Избыток положительных зарядов у этой границы со стороны одной фазы сообщает последней положительный потенциал; избыток отрицательных зарядов у границы со стороны второй фазы сообщает последней отрицательный потенциал. 1) Потенциалы металлов При погружении металла в электролит между поверхностью металла и электролитом возникает разность электрических потенциалов, называемая потенциалом электрода. Если при этом взаимодействии фазовую границу пересекают только ионы металла, то протекают два процесса: 1) переход этих ионов из металла в раствор с образованием гидратированных ионов (анодный процесс): Me + тН20 == Меп+ X X mH20 + пе\ 2) разряд этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов (катодный процесс): Меп+ X X mH20 + пе = Me + mH20. Когда двойной электрический слой достигает разности потенциалов, при которой энергетический уровень ионов в металле и растворе сравняется, процесс перехода ионов прекращается (устанавливается динамическое равновесие, при котором скорости анодного и катодного процесса равны). Металлы, находящиеся в равновесии с собственными ионами в растворе, называются электродами первого родаи Так как эти 80

электроды обратимо обменивают катионы с раствором, то их потенциалы называют электродными потенциалами обратимыми (или равно\* весными) относительно катиона. Их величина выражается [52] уравнением X/ Ф-ТР Ф-1Го . RT ч /ттт 14 У = 9ме —?р-р —-\_\_ e ^ +lsr]naMI+t (ИМ) где У — обратимый электродный потенциал (разность электрических потенциалов металла <рМе и раствора <fp-p); Ф — разность энергетических уровней свободного иона и иона, связанного с поверхностью металла; W — разность энергетических уровней свободного и гидратиро- ванного иона, причем W = W0 — RT In aMen+; W0—энергия гидратации ионов при бесконечном разведении; п — валентность ионов, пересекающих фазовую границу; F — число Фарадея; R — газовая постоянная; ' Т — абсолютная температура; аме>И- — активность ионов металла в растворе, Причем flWe«+==mMe'H-'TMe»f» r^e тМел+ модальность, т. е. концентра- фиг 32. Обратимый ция ионов металла в растворе в г- электродный потен- ионвя 1000 г растворителя; . J^eT^JS ДмеИ- — коэффициент активности ионов ме- ^тивн6сти ионов металла, талла в растворе. Уравнение (III-1) совпадает по форме с обычным термодинамическим уравнением, полученным из уравнения (Ы) и выражающим зависимость обратимого электродного потенциала от активности ионов в электролите: V = V° +IFln %e»+ = ^ + -Ж 2.303 lg тМеЛ+..ТмеП+, (Ш-2) где V0—стандартный (или нормальный) потенциал: потенциал металла при активности его ионов в растворе, равной единице. \* Вычерчивание этой зависимости в координатах V— lg aMen+ Дает прямую линию V = а + Ь lgaMert\_j- с угловым коэффициентом 6 = = tg ос = -|~-2,303 и постоянной а = V0 при lg aMe„+ = 0 (фиг.32). Абсолютные значения стандартных потенциалов до сих пор не удалось определить экспериментально и вычислить теоретически. В свя^и с этим их определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого при всех температурах условно принят равным нулю. 6 Жук 2304 81

Стандартные потенциалы являются стандартными изменениями изобарного потенциала электродных процессов, отнесенными к 1 г-иону и выраженными в вольтах: v°= 23ШГ «Р\* (\*2Щн,+н++\* - °- ¦ <Ш-3> Допущение, что температурный коэффициент потенциала водородного электрода равен нулю произвольно и объясняется только отсутствием рассчитанной величины (^) Для водородного электрода. Этот недостаток свойственен и стандартным электродным потенциалам всех электродов, так как строго говоря, V0 = / (Т). Значения стандартных электродных потенциалов металлов при 25° С приведены в приложении 16. При 25р С коэффициент •—2,303 = 0,0591 в; при 20° С он равен 0,0581 е. Значения коэффициентов активностей сильных электролитов приведены в приложении 11. Коэффициент активности в очень разбавленных растворах равен единице (а = пг)\ с увеличением концентрации величина его сначала уменьшается, затем возрастает и может быть больше единицу» $ приложении 12 даны значения констант диссоциации некоторых слабых электролитов в воде. Потенциалы некоторых металлов (Hg, Ag и др.) в широком диапазоне концентраций их ионов довольно хорошо подчиняются уравнению (III-2). Если же наряду с разрядом ионов данного металла протекает необратимо какой-либо другой катодный процесс (например, разряд водородных ионов, ионизация кислорода и др.), то начинает идти растворение металла и потенциал последнего перестает быть обратимым. 2) Водородный электрод Электрод, обратимый относительно водородного иона, получают насыщая водородом платину (или палладий, золото и др.), погруженную в растйор, содержбщий ионы водорода. Этот электрод условно записывают следующим образом: Pt, Н2|Н+(тн+\*Тн+)- На водородном электроде идет реакция Н2 + 2Н20 ^ 2Н+. Н20 + 2е. Потенциал водородного электрода выражается уравнением V = V° -Ь^ 2,303 )g^- = V° + + ^2,3031g^±^V (ИМ) 82

где /)н8 — парциальное Давление водорода, насьпЦакЗДёГО Маму. V \*= V° = 0 при ан+ = я\*н+\*7н+= 1 и рНя = 1 ятл\*. Во многих случаях (при записях и вычислениях) удобнее пользоваться не самой величиной активности водородных ионов, а ее логарифмом. Это, в частности, необходимо для графической интерпретации явлений, связанных с изменением активности водородных ионов в растворе. Активность водородных ионов может изменяться в пределах более чем 14 единиц отрицательной степени числа 10, и потому ее изменения нельзя изобразить не прибегая к пользованию логарифмом активности водородных ионов. Так как отрицательными числами пользоваться неудобно, то принято брать не логарифм, а отрицательный логарифм активности водородных ионов, который обозначается символом рН и называется водородным.показателем: pH\*-lgaH+. . (Ш-5) 3) Электроды второго рода (каломельный электрод) Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли и погруженного в раствор какой-нибудь легкорастворимой соли с тем же анионом. Такие электроды обратимы относительно этого аниона. Особенно большое распространение в качестве электрода сравнения получил каломельный электрод Hg|Hg2Cl2; RC1 (/п), в котором, протекает реакция 2Hg + 2Cl~^ ^Hg2Cl2 +2e. Потенциал этого электрода выражается уравнением У'\*иам - У\*калом - Щ-2,303 lgaCi- (IH-6) где Уралом = 0,268 в[3]. Электроды второго рода можно формально рассматривать и как электроды, обменивающие катион металла с раствором. В каломельном электроде 1 = ^+4,-, " <Ш-7) где L — произведение растворимости. Вводя эту величину в уравнение (II1-6), получаем VKaMM = V°KaMM - \*? 2,303 lg -i\_ = V» + §- 2,303 lg a ,+, (II1-8) где V° = Уралом 2p 2,303 IgL. В приложении 14 приведены значения произведения растворимости труднорастворимых электролитов при 1 атм. Каломельный Электрод отличается хорошей воспроизводимостью, большим постоянством потенциала и легко может быть изготовлен. Поэтому он часто применяется в качестве эталонного вместо, водородного электрода для измерения потенциалов разных электродов. 6\* 83

В практике применяются каЛомельйые электроды с Децййбрмаль- ным, нормальным и насыщенным растворами хлористого калия. Их потенциалы относительно стандартного водородного электрода приведены в справочнике [3]; там же указаны значения их потенциалов при некоторых температурах. Наибольшее распространение получил каломельный электрод с насыщенным раствором хлористого калия. При пересчете на водородную шкалу потенциалов, измеренных к каломельному электроду, следует к значениям последних (U) прибавлять значение потенциала каломельного электрода (Укалом), V = U + VKajl0M. (III-9) 4) Кислородный электрод Кислородный электрод представляет собой электрод, обратимый относительно аниона. Потенциал этого электрода, на котором идет реакция 02 + 2Н20 + 4 в з± 40Н-, может быть выражен уравнением v = v°+4f 2>3031§ -^- > A1Ы0) Ы аон- парциальное давление кислорода; активность гидроксильных ионов, или при ро2 = 1 атм у^уо\_ ЯГ 2,303lgaoH". (III-11) Вычислено, что при 25° G V° = 0,401 в [53]. Активности водородных и гидроксильных ионов в водных растворах связаны соотношением ан+аон- = Кв, (Ш-12) где Кв — постоянная, называемая ионным произведением воды. При t = 25° С Кв = 1,008- Ю-14 ^ Ю-14. Значения этой постоянной при различных температурах приведены в приложении 13. Уравнение (III-11) может быть преобразовано:' V = V0 + -^ 2,303 lg -^ = 1,229 + ^ 2,303 lgaH-f. (НИЗ) Получить экспериментально достаточно надежный обратимый кислородный электрод до сих пор не удалось. Поэтому необходимые его значения приходится рассчитывать из уравнения (III-10) или др. На фиг. 33 дана зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от рН при 25° С д/я разных давлений водорода и кислорода. Прямыедлярн2=10~27атжиро2==0,5- 10~"7атжнафиг. 33 соответствуют потенциалам водородного и кислородного электродов для водного раствора в отсутствии как растворенного водорода, так. 84 где ро\* Яон-

и кислорода. Прямые для рн2 = 5«10~5 атм и ро2 = 0,21 атм соответствуют потенциалам водородного и кислородного электродов з электролитах, соприкасающихся с атмосферным воздухом, который содержит по объему 5 • 10 % водорода и 21% кислорода [54]. 5) Потенциалы катодных реакций Процесс катодной деполяризации электрохимической коррозии состоит' в ассимиляции на поверхности катода избыточных электронов, образующихся вследствие протекания анодного процесса растворения металла, т. е. перехода ионов металла в раствор: D -f пе -> | D • пе\, где D — деполяризатор, способный в данных условиях коррозии к восстав новлению на катоде. Деполяризация может осуществляться как ионами, так и нейтральными молекулами раствора и нерастворимыми пленками. В приложении 17 приведены катодные реакции, представляющие наибольший интерес для процессов коррозии, и их обратимые потенциалы. Последние установлены экспериментально или вычислены из потенциалов других реакций или из термодинамических данных. Для катодных реакций, у которых окисленная и восстановленная форма являются легкорастворимыми соединениями или ионами, в приложении 17 приведены их стандартные потенциалы. Потенциалы этих реакций при других соотношениях окислителя и восстановителя выражаются уравнением ^-^Ч: ^2,303lg^-, (III-14) авосст где V0 —- стандартный > окислительно-восстановительный потенциал; п — число ассимилируемых электронов; 85 Фиг. 33. Зависимость потенциалов водородного (сплошные линии) и кислородного (пунктирные линии) электродов от рН для разных давлений водорода и кислорода при 25° С,

аок — активность окислителя; а>восст — активность восстановителя; р и q — стехиометрические коэффициенты окислителя и соответственно восстановителя в окислительно-восстановительной реакции. Для окислительно-восстановительных реакций, в которых принимают участие реагенты,. имеющие ограниченную растворимость (активность меньше единицы), приводятся потенциалы (приложение 17) для насыщенной концентрации малорастворимого реагента. Потенциалы реакций, включающих ионы Н+ и ОН~ (отмечены в приложении 17 звездочкой), зависят от рН раствора. Те из них, которые могут протекать на катоде в кислой и нейтральной среде или щелочной и нейтральной среде, даны в пересчете на нейтральную среду (рН—7). Их значения для рН ф 7 (рН=х) определяются уравнением Урн-\* - Vph^7 + G - х) ? • ^ 2,303, (Ш-15) где х — рН среды; п — число ассимилируемых электронов; т — число образующихся ионов ОН~ или исчезающих ионов Н+. Потенциалы окислительно-восстановительных реакций, вомож- ных только в кислых средах, даны для значений рН = 0; реакций, возможных только в щелочных средах, — для значений рН == 14. Изменения потенциалов этих реакций в зависимости от рН раствора также подчиняются уравнению (Ш-15) при условии, что с изменением рН действительно еще протекает данная катодная реакция. Наибольшее значение в большинстве конкретных случаев электрохимической коррозии имеют катодные реакции водородной - и кислородной деполяризации. ПРИМЕРЫ Пример 1. Определить, при каком отношении активности ионов цинка к активности ионов меди прекратится растворение металлического цинка за счет выделения ионов меди из деаэрированного раствора CuSQ4 при температуре 20° С. Решение.С электрохимической точки зрения данная система представляет гальваническую цепь Cu|Cua+(aCu2^)iZntl"(a2n2+.)|Zn, Растворение цинка и выделение меди прекратится когда наступит равновесие, при котором потенциалы электродов относительно раствора должны быть равны, т. е. Vzn =» Vcw Согласно уравнению (III-2), Пп + §¦ 2'3031§ «W\* - ^с« + ж 2.303 Ъ ас«2+» откуда 1А «zn2+ Уси-\*4п ig- \*¦ —raf—-¦—•. . . 86

Подставляя в полученное уравнение значения стандартных потенциалов из приложения 16 Vzn = — 0,762. в, Vcu = + 0,337 в и коэффициента -у- 2,303 = 0,0581 в, находим: lrrazn2+ @,345 + 0762).2 ' 7QQ lg^:=—ом!— = 37'83' откуда aZn\*+ <\*Cu2+ « 6,76-1088, т е. практически полное вытеснение цинком ионов меди из раствора. Пример 2. Определить стандартный потенциал железа, если для электродной реакции Fe -> Fe2+ + 2е стандартное изменение изобарного потенциала A2^g = —20310 кал1г-ион[5]. Решение. Для определения стандартного потенциала следует воспользоваться уравнением (Ш-3): уо^-^L^ 2031° ^,044 в v 23 062/г 23 062-2 ' \*' Пример 3. Найти обратимый потенциал водородного электрода в нейтральном 1 т растворе NaCl при 25° С и рн2 = 1 атм. Решение. В нейтральном растворе рН=7. Согласно уравнению (III-5), рН = —lg#H+ = 7. Подставляем это значение в уравнение потенциала водородного электрода (III-4), учитывая, что рнх = 1 атм. V « ^2,303 lgaH+ = —0,0591 -7 = —0,414 е. Пример 4, Определить обратимый потенциал водородного электрода: рН раствора равен 7; температура + 5° С; давление 600 мм рт. ст. Решение. Парциальное давление водорода в электроде в данных условиях 600 Л „г, Рн\* = 760\*= °'79 атм- Искомый потенциал рассчитываем по уравнению (II1-4): V = ^ 2,303 lg Щ. = 0,0552 (lg Ю~7 - \ lg 0,79) ^ -0,384 \*. Рн28 Пример 5. Найти обратимый потенциал водородного электрода в 1 т растворе NaOH при 25° С и рн8 = 1 атм. Решение. Величина обратимого потенциала водородного электрода может быть найдена из уравнения (II1-4): V-^2,303lgaH+. ,87

Активность водородных ионов в растворе может быть найдена из уравнения (Ш-12): аОН~ тОН""^ОН" \* следовательно, V = ZL 2,303 lg—-^ • Подставляем в это уравнение необходимые величины, используя приложения 11 и 13 I/ Л-ПЕГИ 1 1,008-К)"\*1\* Л017 V = 0,0591 lg 'ь o,679 = ~°'817 в' Пример 6. Рассчитать обратимый потенциал водородного электрода в 0,01 п растворе СН3СООН при 25° С. Решение. Константа диссоциации СН3СООН при этой температуре К = 1,76-Ю" (приложение 12). По уравнению (П-11) К = YZTZ нах°Дим степень диссоциации СН3СООН при заданной концентрации 1,76- 10~б = ^JL , откуда а = 0,041. Активность водородных ионов в растворе ан+ = а с =» 0,04Ь0,01 = 0,00041. Обратимый потенциал водородного электрода рассчитываем по уравнению (II1-4): V = $Jr 2,303 lgaH+ =\* 0,591 lg 0,00041 « — 0,200 в. Пример 7. Рассчитать обратимый потенциал кислородного электрода в нейтральном \т растворе Na2S04 при 25° С в атмосфере воздуха. Решение. Величина обратимого потенциала кислородного электрода может быть найдена из уравнения (III-10): V = V»+^-29m\g-?^-. "он- Врздух содержит по объему около 21 % кислорода. Следовательно» парциальное давление кислорода в воздухе ро, == 0,21 атм\* Активность гидроксильных ионов в нейтральном растворе a0Yi- \*\* ан+ =» 10~7, так как рН = 7. Определяем искомый потенциал У -0,401 + ^lg-&«0,806 в.

Пример 8. Найти обратимый потенциал кислородного электрода в \т растворе H2S04 при 25° С и ро2 — 1 атм. Решение. Для определения величины обратимого потенциала кислрродного электрода воспользуемся уравнением (III-13); коэффициент активности H2S04 находим в приложении 11. V = 1,229+-^2,303 lgaH+== 1,229+ 0,0591 lg2-0,132= 1,194 в. Пример 9. Рассчитать обратимый потенциал кислородного электрода в 0,01 п NH4OH при 25° С, если эквивалентная электропроводность данного раствора при этой температуре X = = 9,6 ом смУг-экв [31. Решение. Эквивалентная электропроводность NH4OH при бесконечном разбавлении Х0 = Х^ f \*1 = 73,7 + 200 = 273,7 ом см\*1г-экв (приложение 15). Находим степень диссоциации NH4OH: Активность гидроксильных ионов в растворе сюп- = ас = 0,035-0,01 = 0,00035 г-экв/л. I Обратимый потенциал кислородного электрода рассчитываем по уравнению (II1-11): V = V0 — Щ- 2,303 lg aQH\_ = 0,401 — 0,0591 lg0,00035= = 0,401 + 0,204 = 0,605 е. Пример 10. Определить пбтенциал каломельного электрода с In раствором КСГ при 25° С. Решение. Для определения потенциала следует воспользоваться уравнением (III-6). Пересчет молярной (нормальной) концентрации раствора М на молальную концентрацию^ т производим по уравнению лмооо ,ттт \* т= ioood-g> (ПМ6) где d — удельный вес раствора; g — вес в граммах вещества, растворенного в 1 л раствора. т~ 1043,5 - 74,5 =1№- Из приложения 11 коэффициент активности для данной концентрации КС1 t ж0,60& V» — т\*т ^2,303^^^0,268^-0,0591^1,03\*0,606^0,280 е. 89

Пример 11. Найти на основании опытных данных измерения потенциалов трех электродов к насыщенному каломельному электроду при 19° С (табл. 26) значения потенциалов этих электродов по отношению к стандартному водородному электроду\* Таблица 26 Значения потенциалов некоторых электродов по отношению к насыщенному каломельному электроду Исследуемый электрод Потенциал электрода к насыщенному каломельному электроду U Zn/Zn S04 @,1m) ^ \* —1,065 в т,Н2(\атм)/?1С\Bт) —0,232 « Cu/CuS04 @,01m) +0,026 в Решение. Согласно уравнению (II1-9), для пересчета на водородную шкалу потенциалов, измеренных к каломельному электроду, следует к значениям последних прибавить значение потенциала каломельного электрода, т. е. V = U + VKajl0M. Из справочника [3] при 19° С Укалом = 0,248 <?. Находим потенциалы трех исследованных электродов по отношению к стандартному водородному электроду: .а) V = — 1,065 + 0,248 = —0,817\*\*; б) V - —0,232 + 0,248 = 0,016 в; в) V = 0,026 + 0,248 - 0,274 в. Пример 12. Определить обратимый потенциал катодной реакции S208~ + 2е -> 2S04~ при 20° С в растворе, в котором aS2o2 = 1 и asof- = 0,01. Решение. Стандартный окислительно-восстдновительный потенциал реакции V0 = 2,05 в (приложение 17). Для определения потенциала следует воспользоваться уравнением (ПЫ4): у « у + \*t 2,303 lg -&-L. e 2,05 + авосст +-2~ lg-0^ = 2,166 в. Пример 13. Определить обратимый потенциал катодной реакции Сг04~ + 4Н20 + Ъе.-> Сг(ОНK + 50Ы'при рН-14 и t = = 25° С. Решение. Обратимый потенциал реакции при рН = 7 Vph=7 = = 0,557 в (приложение 17). Для определения потенциала воспользуемся уравнением (II1-15): VpH==7 - УРн=7 + G - х) -~. ??--2,303-0,557 ¦+ G-14\*10,05§1 ~ ^одзз\*: 90

Пример 14, Рассчитать (для температуры 25°С) теоретическое значение потенциала широко применяемого в практике измерений потенциалов металлов и блуждающих токов в почве неполяри- зующегося насыщенного медносульфатного электрода: Cu/GuS04 (насыщенный). Литературные данные [55] — [58 J по значению потенциала этого электрода весьма противоречивы (от 0,3 до 0,6 в). При расчетах использовать данные приложений 11 и 16. Растворимость CuS04 в воде при 25° С равна 228 г/1000 г воды 13], что соот- 228 159,61 ветствует концентрации CuS04c = = 1,428m. Решение. Находим коэффициент активности для насыщенного раствора CuS04 линейной экстраполяцией зависимости \*j± \*= = / (Vm), используя значения ч±\_для CuS04 (приложение 11): при ]/т = 1/1,428 = 1,195 средний коэффициент активности т± =0,04 (фиг. 34). Рассчитываем теперь потенциал насыщенного медносульфатного электрода: Vtu = V° + U- 2,303 lg afcu2+= 0,337 + ОМ 0J№\ Z0,07\ o,os ufi\*\ SJ 12 2F 0,0591 lg 1,435-0,04 = 0,300 e. 0,4 0,6 0,S ff0 Фиг. 34. Значения среднего коэффициента активности CuS04 в воде при больших концентрациях в координатах 1± — У In. 2. НЕОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ Потенциалы электродов, у которых в процессе обмена, определяющего потенциал, участвуют не только собственные ионы, но и другие ионы и атомы, называются необратимыми (или неравновесными) электродными потенциалами. Эти потенциалы не подчиняются термодинамическому уравнению, выражающему зависимость обратимого электродного потенциала от активности собственных ионов в электролите, и так как не могут быть рассчитаны, определяются только опытным путем. Устойчивое значение необратимого электродного потенциала, соответствующее равенству сумм скоростей анодных и катодных процессов, называется стационарным необратимым потенциалом. Отсюда вытекает большое влияние скоростей анодных и катодных процессов на величину стационарного потенциала/ Величина стационарных необратимых потенциалов, металлов определяется как внутренними, связанными с самим металлом, так и и внешними, связанными с электррлитом и физическими условиями факторами. К первым относятся: природа металла, физико-химическое его состояние и структура, состояние поверхности, присутствие на поверхности металла первичных защитных пленок и адсорбированных веществ (например, газов), механические деформации и напряжения в металле и др..Ко второе группе факторов относятся: химическая природа растворителя, природа и концентрация 91

ионов в растворе, природа и концентрация растворенных газов и других не ионизирующихся веществ, температура, давление, движение раствора, вторичные защитные пленки и др. К необратимым электродным потенциалам относятся потенциалы некоторых металлов в растворах собственных ионов, которые не подчиняются уравнению (III-2) (Fe, Al, Mg и др.) и потенциалы всех металлов в растворах чужеродных ионов. Следует также отметить, что потенциалы некоторых металлов (Cd, Cu, Ag и др.), вообще подчиняющихся уравнению (III-2), перестают удовлетворять ему при очень низких концентрациях собственных ионов. В области коррозионных процессов в большинству случаев металлы находятся в растворах чужеродных ионов. Некоторая часть необратимых электродных потенциалов является искаженными обратимыми потенциалами первого и второго рода. При коррозионных процессах часто приходится иметь дело с потенциалами сложных электродов, т. е. когда поверхность электрода неоднородна (некоторые сплавы, наличие на поверхности металла пористой пленки и др.). Потенциал такого сложного электрода зависит от взаимодействия между его анодными и катодными участками. Для решения вопроса, является ли потенциал данного металла в каком-либо растворе обратимым или необратимым следует сопоставить теоретическое рассчитанное по уравнению (II1-2) и опытное значения потенциала, равно как и теоретический и опытный ход зависимости Уме =/(lgaMe«+). ПРИМЕРЫ Пример 1. Определить на основании данных Н. Д. Тома- шова [59], является ли измеренный им потенциал железа в растворе 0,5 N NaCl + 0,005 М Na2C03 + 0,005 M NaHCOs (pH - 9,2) при 20° С Vf\* = -— 0,135 в значением потенциала обратимого железного электрода. Решение. Железо при растворении в электролитах с рН > > 5,5 дает труднорастворимое соединение Fe (ОНJ, произведение растворимости которого при 18° С bFe(OH), =\* 0Fe2+ Яон~ = 0,95-10~15 (приложение 14). Активность двухвалентных ионов железа в данном растворе а о, - lfc(oh), аон~ Активность гидроксильных ионов в растворе с рН =» 9,2 (ац+ з= = 6,3-10"0) при 20° С, по уравнению (Ш-12) \_ К\* \_ 0,631.10-1\* 1 nai in-5

Активное^ ДЁухваленТнЫх ионов железа в afoto растворе пг. 24. — Lpe(QHb \_ 0,95» Ю-15 \_\_ о 1 о 1 п-б "^^^A'08Ь10J"" . При этой активности обратимый потенциал железного электрода, для которого V0 = — 0,44 в (приложение 16), у = \_о,44 -[¦ 0,0581 lg8,13-10-\* = — 0,514 в. Кислород растворенного в электролите воздуха может окислять Fe (ОНJ до Fe(OHK, произведение растворимости которого при 18° С ^Fe(OHK = tfFe3+ ЛоН"- = 3,16- 10 38 (приложение 14).. Активность трехвалентных ионов железа в растворе LFe(OHK\_ 3.16.10-38 \_¦ \*\*\*\*+ - я ~ A,081-10-»)» ~ 2,5U 1U ' >~ ОН При этой активности обратимый потенциал железного электрода, для которого Vе = —0,036 в (приложение 16), V = —0,036 + -^^- lg 2,50 • 10~23: -0,474 е. Таким образом, опытное значение потенциала железа сильно отличается от обратимых потенциалов электродов: Fe|Fe (ОНJ|ОН~ и Fe|Fe (OHK|OH~.% Пример 2. Определить на основании приведенных в табл. 27 данных, является ли потенциал кадмия обратимым во всем интервале исследованных концентраций раствора. Таблица 27 Значения потенциала кадмия в растворах Cd Cl2 при 25° С [60] cCd С12 в М ^Cd в в ю-7 —0,54 ю-8 —0,54 10-« —0,54 3-10—5 —0,54 ю-\* —0,52 ю-3 —0,50 Ю-2 —0,48 • ю-1 —0,46 1 —0,45 Решение. Для решения вопроса, является ли потенциал кадмия в растворе его ионов обратимым, следует сопоставить теоретический и опытный ход зависимости Vq& — f (lg acd2+). Рассчитываем логарифм активности ионов кадмия в исследованных растворах, используя значения коэффициентов активности CdCl2 из приложения 11, принимая: М = т\ fcdci2 ^ 1 для ff\*cdci2<0,0001. Последнее допущение, являющееся приближением, 93

вызвано отсутствием экспериментальных значений if для этих концентраций и справедливо только начиная с некоторых значений т. Данные сведены в табл. 28. Таблица 28 Результаты расчета логарифма активности ионов кадмия cCd Cl2 B m 7 ecd4-=m\* lgaCd2+ Ю-7 1 ю-7 —7 ю-6 1 ю-6 —б ю-6 1 ю-5 -5 3-10-\* 1 з-ю-6 —4.52 ю-\* 0,943 9,43?Х 10-s —4.02 ю-» 0,819 8.19Х ю-\* —3.09 10-2 0.524 5.24Х —2.28 10-1 0,228 2,28 X ю-2 —1,64 1 0.066 0,066 —1,18 Строим по опытным данным график VCd — / (lg acd2+) (фиг. 35, сплошная линия). Определяем значения обратимого потенциала кадмия при активностях его ионов 10~7 и КГ1 по уравнению (II1-2): ycd = уо . \*J\_ 2,303 lgaCd2+ = = —0,402 4 2F 0,0591 lgacd2+; V' = —0,609 в; V' - —0,432 в Cd -2 -J и строим график теоретической зависимости VCd = / (lg Оса2\*) (фиг. 35, пунктирная линия). Как видно на фиг. 35, опытная зависимость Vcd =/ (lg acd2+) близка к тео- v| ретической в интервале lg а от —,1 до—4Д —% т. е. потенциал кадмия близок к значениям обратимого потенциала в этом интервале активностей и совсем необратим в разбавленных растворах, где 1дасаг\* Фиг. 35. Электродный потен- более циал кадмия в растворах ^ л\*т„л г\7"~~1 "t'n~~„ «,\ CdCl2 как функция логариф- вообще Vcd Ф f (lg-«cd2+). ма активности ионов кадмия: Пример 3. Определить на основа- пунктирная линия— теоре- нии данных, приведенных в табл. 29, при- тическаязависимость; сшюш- роду потенциала меди в растворах NaCl. ная линия ^опытные дан- ^ е щ е н и & RaK ^ J опытных данных, потенциал меди с увеличением концентрации NaCl становится более электроотрицательным. В растворах хлоридов медь может давать труднорастворимое соединение Си2С12, произведение растворимости которого ?си8сь = ecu+oci" = 1,8-10^7 (приложение 14). 94

Таблица U9 Электродные потенциалы меди в растворах NaCl [1] cNaCl ъМ ^CuBe ю-4 Q,258 Ю-з 0,232 10-2 0,185 lO-i 0.127 1 0,039 2 0,004 5 —0,086 Таким образом, для решения вопроса о природе потенциала меди в растворах NaCl следует проверить, не является ли этот электрод электродом второго рода типа Си/Си2С12/СГ~, для которого У = /(ас1~)- Рассчитываем логарифм активности хлор-ионов (табл. 30) в исследованных растворах, используя значения коэффициентов активности NaCl из приложения 11 и принимая для концентраций CNaci < 1: Af = m. Для перехода от молярных концентраций М к молальным т воспользуемся уравнением (Ш-1.6). Плотности 2М и ЪМ растворов NaCl равны соответственно 1,08 и 1,19 [3]. Строим по опытным данным график Vcu = / (l'g Gel-) (фиг. 36, сплошная линия). Находим активность ионов меди при активности хлор-ионов 10~4 и 10 из уравнения (III-7): Фиг. 36. Электродный потенциал меди в растворах NaCl как функция логарифма активности хлор-ионов: пунктирная линия — теоретическая зависимость; сплошная линия — опытные данные. 0Cu+ = ьСи2С12 ас\- 2CU+=1,8.10^;4U+=.1,8.10- -8 Определяем значения обратимого потенциала меди при активности ее ионов 1,8-10~3 и 1,8» 10~8 по уравнению A11-2): У си ^V°Cu+$?- 2,303 lg aCu+ - 0,521 + 0,0591 lg aCu+; V'Cu = 0,360 в; ГСи+ - 0,065 в и строим график теоретической зависимости Vcu = / (lg #a~) (фиг. 36, пунктирная линия). Из графика следует, что потенциал меди в растворах NaCl яв\* ляется необратимым, так как значения опытных потенциалов заметно отличаются от значений потенциалов обратимого электрода. Вместе с тем наблюдается отчетливая зависимость потенциала ^меди в этих растворах от активности хлор-ионов, хотя и не линейная, но сходная с таковой у обратимого медного электрода. Это позволяет рассматривать необратимый потенциал меди в растворах NaCl как искаженный обратимый потенциал электрода второго рода Cu/Cu2Cl2/CP. 95

Таблица 30 Результаты расчета логарифма активности хлбр-йона cNaCI B m 7 = тч ^ас1-" 10-\* 0,993 0,993-10-4 -4,00 10~з 0,964 0,964.10-3 —3,02 ю-\* 0,922 0,922-Ю-2 —2,04 10-1 0,778 0,778 10-1 —1,11 1 0,657 0,657 —0,18 2,08 0,670 1,394 0,14 5,57 0,94 4,71 0,67 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса электрохимической коррозии, так же как и химической коррозии (см. главу I), определяется знаком изменения свободной энергии реакции. Термодинамически возможен коррозионный процесс, который сопровождается убылью изобарного потенциала, т. е. Д ZT < 0. В случае электрохимической коррозии для расчетов более удобно пользоваться электрохимическими данными. Термодинамически возможен процесс электрохимической коррозии, для которого соблюдается условие МТ = — 23062л?г < 0; A11-17) здесь AZr — изменение изобарного потенциала данного коррозионного процесса; п — число граммэквивалентов; Ет = (Ук)обР — (va)o6P — э- Д- с- элемента, в котором обратимо осуществляется данный коррозионный процесс, где {УкHбР — обратимый потенциал катодной реакции в данном электролите; (V^H!5p — обратимый потенциал металла в данном электролите. Принципиальная возможностьэлектрохимического восстановления деполяризатора и, следовательно, возможность протекания процесса коррозии определяется, таким образом, соотношением начального потенциала- анодного процесса (т. е. обратимрго потенциала анодной составляющей металла в данном электролите) и потенциала катодного процесса (т. е. окислительно-восстановительного потенциала, который под влиянием окислителя-деполяризатора устанавливается в растворе). Протекание коррозионного процесса возможно, если (Va)o6p<(Vk)o6p, (HM8) т. е. для электрохимического растворения металла необходимо присутствие окислителя-деполяризатора, окислительно-восстанови- 96

тельный потенциал которого положительнее обратимого потенциала самого металла в данном электролите. При соблюдении этого условия ЕТ>0У т. е. Д ZT < 0. ^ Таким образом, для определения термодинамической возможности электрохимической коррозии металла в данных условиях необходимо сравнить обратимые электрохимические потенциалы металла и возможного катодного процесса. Для этих целей можно воспользоваться данными приложения 16, которые справедливы для растворов с активностью ионов растворяющегося металла, равной единице, и приложения 17, которые справедливы для растворов с равными активностями окислителя и восстановителя. При других активностях ионов металла и других соотношениях активности окислителя и восстановителя такое сопоставление является лишь приближенным. Для более точного решения этого вопроса следует произвести соответствующий расчет. Границы термодинамической возможности коррозионного процесса для каждого конкретного случая можно определить строя диаграммы зависимости потенциалов анодного и катодного процессов от рН среды и активности ионов в растворе (см. например, диаграммы [61], [62] для меди и железа). 1) Коррозия с кислородной и водородной деполяризацией Наиболее часто встречающимися катодными деполяризационными процессами являются кислородная деполяризация и водородная деполяризация. При определении термодинамической возможности протекания коррозионных процессов в обычных коррозионных средах с кислородной или водородной деполяризацией часто допускаются существенные неточности. В самом деле, коррозия металлов с кислородной и водородной деполяризацией в большинстве практических случаев имеет место в электролитах, соприкасающихся с атмосферным воздухом, парциальное давление кислорода ^ котором po^O^l атм, а парциальное давление водорода рн2 = 5-10-7 атм [54]. Следовательно, при определении термодинамической возможности протекания коррозионных процессов с кислородной и водородной деполяризациями расчет обратимых потенциалов кислородного и водородного электродов в этих электролитах следует производить по уравнениям AП-6)иAИ-4), учитывая реальные парциальные давления кислорода и водорода в воздухе [63 ], а не полагая ро2 = 1 атм и /?н2 = 1 атм, как это делают некоторые авторы. Результаты соответствующих расчетов обратимых потенциалов кислородного и водородного электродов при различных значениях рН среды при ро2 = 0,21 атм и рнг = 5-10~7атм и / = 25° С.приведены в табл. 31 и на фиг. 33. Для сравнения приведены также значения обратимых потенциалов кислородного и водородного электродов при ро2 = ри2 = 1 атм. Как видно из приведенных данных, разница между значениями обратимого потенциала кислородного электрода при ро2 = 1 атм и ро2 = 0,21 атм, невелика @,010 в) и имеет скорее принципиальное, чем практическое значение. Разница же между значениями обратимого потенциала водородного электрода при рня == 1 сгтм и риг = = 5 • 10~7 атм весьма существенна @,186 в) и не может игнорироваться 7 Жук 2304 97

Таблица 31 Обратимые потенциалы кислородного и водородного электродов в кислой, нейтральной и щелочной средах при 25° С [63] рН сре^ы ^о2, он~ в в уп2, н+ в в р0 = 0,21 атм 2 рА ш- 1 атм 2 рн = 5 • 10-^7 атм рИ = 1 атм 0 +1,218 +1,229 +0,186 0 7 +0,805 +0,815 —0,228 —0,414 14 +0,391 +0,401 —0,641 —0,828 при соответствующих расчетах. Вместе с тем, если поправка на парциальное давление кислорода в воздухе учитывается рядом авторов [2], [64], [65], то поправка на парциальное давление водорода в воздухе при соответствующих расчетах игнорируется [2], [62], [64], [65]. В частности, вопреки расчетам Вернера [64], образование Mn02, Fe(OHK, Cd(OHJ, Co(OHJ и Ni (ОНJ за счет коррозиии в нейтральных средах с водородной деполяризацией термодинамически возможно. Вычисленные этим [64] и другими исследователями значения изменения изобарных потенциалов коррозионных процессов с водородной деполяризацией не соответствуют обычным реальным условиям данных процессов. На общей кривой катодной поля\* ризации, измеряемой в атмосфере воздуха, разряд водородных ионов термодинамически возможен при значениях потенциала катода на 0,186 в положительнее, чем обычно принимаемые. Естественно, что в случае насыщения электролита водородом или кислородом или повышенного содержания этих газов в соприкасающейся с электролитом атмосфере при соответствующих расчетах следует учитывать парциальные давления этих газов. В приложении 18 приведены рассчитанные нами изменения изобарных потенциалов и э. д. с. наиболее распространенных коррозионных реакций с кислородной и водородной деполяризациями, 2) Термодинамические постоянные труднорастворимых в воде электролитов Для термодинамических расчетов, связанных с решением химических, металлургических и коррозионных вопросов, веЬьма необходимы значения термодинамических постоянных различных соединений. В справочной литературе [5], [14], [15] для многих веществ эти значения пока отсутствуют. Вместе с тем для труднорастворимых в воде электролитов они\*сравнительно просто могут 98 '

бы?ь рабб^аны F61 из йкёЫцМсй в справочной литературе [3] значений произведений растворимости. Если вода насыщена труднорастворимым в ней электролитом КтАп, распадающимся на ионы по уравнению КтАп (т) = тКп+(еодн) + пАт~~(водн)у ,(ПЫ9) то в равновесном состоянии изобарный потенциал электролита в обеих фазах должен быть одинаков, т. е. (Щ\*)к«<\*п « = т (Д2298)/сл+ (т\*н) + П №\*)\*«- (еодн) = Ш №%»+ + + RT\nакп+) + п (AZ°Am- + RT In алт-] = тЬ1\п+ + пМ\т- + +RTIn(^я+а»«\_) = mAZ^++nAZ0/n-+2,3/?Tlgl\*^, (IH-20)f где (AZ298)/r л ¦(«) — стандартный изобарный потенциал труднорастворимого в воде электролита; &Z°Kn+ = 23,062 пУ/сл+ и A2a«- = = 23, 062 тТ/лт стандартные изобарные потенциалы ионов; ]/°кп+ и Уд« соответствующие стандартные электродные потенциалы; LK A — произведение растворимости. . Таким образом, значения стандартных изобарных потенциалов труднорастворимых в воде электролитов могут быть рассчитаны по уравнению (II1-20) из значений стандартных изобарных потенциалов ионов, на которые электролиты распадаются, и значений произведений растворимости электролитов. Если известны значения стандартных теплот образования труднорастворимых в воде электролитов, то, используя их и значения вы\* численных ранее стандартных изобарных потенциалов, а также стандартных энтропии элементов, входящих в состав электролитов, могут быть рассчитаны отсутствующие в справочной литературе значения стандартных энтропии этих труднорастворимых в воде электролитов по уравнению (°29ej\*mVm> 298Л6 h + n{S%s)K + n(SI9S)A, (Ш-21) ?о где (S29в)^ а (т) — стандартная энтропия электролита; лтлп1 (Д#298)# а {т) — стандартная теплота образования электролита; (Згэв)\* и (^298)л—стандартные энтропии элементов. Следует отметить не очень большую точность расчета S298 по уравнению (Ш-21) в связи с тем, что в него входит разность больших чисел (ДЯаэа ИчД ^8)- Результаты соответствующих расчетов [66] A'Zae и S°98 для различных труднорастворимых в воде соединений металлов при- 7\* 99

ведены в приложении 19. В этих расчетах использованы Справочные значения произведений растворимости [3], [79], стандартных изобарных потенциалов ионов [5], [15], [53], [143], стандартных теплот образования [5], [15] и стандартных энтропии элементов [5], [15]. Галогениды. Сопоставление значений (\Zm)/{ а (т)> рассчитанных по предложенному методу из опытных данных произведений растворимости, со справочными значениями (^Zm)K A (m> для 21 галогенида металла указывает на их хорошее совпадение; исключением является СиС12. Между рассчитанными и справочными значениями (S298)# а (т) резкое расхождение наблюдается только у СиС12; заметное расхождение имеет место у CaF2, CuCl и MgF2 и и хорошее совпадение — у остальных 17 галогенидов. Это дает основание рекомендовать рассчитанные нами значения (AZ298)srE2(m) = = —277,0 жал/моль и (S%H)srF2{m) = 16,9 кал/моль-град в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных. Сульфиды. Результаты аналогичных расчетов показывают, что для семи из одиннадцати сульфидов металлов наблюдается заметное расхождение между рассчитанными и справочными значениями (AZ298)/cmArt(m), что приводит, в свою очередь, к большим расхождениям между рассчитанными и справочными значениями (S2$8)KmAn(m)- Это позволяет рекомендовать рассчитанные нами значения: (AZ298)Hg2S(m) ^ — 7'2 КК<1Л1М0АЬ\ (AZ^MgSfm) = — Ю9 КШЛ\МОАЬ\ (AZ298)ptS(m) = — 17,4 ККал[МОАЬ И (A^98)t!2S(w) ==: —25,7 КШЛ1МОЛЬ только в качестве приближенных термодинамических постоянных. Окислы. При расчете изобарных потенциалов труднорастворимых в воде окислов из значений произведений растворимости окислов учитывалась реакция диссоциации электролита: МетОтп (т) + ?^Н20 {ж) ^т№еп+(водн) + тпОН-{водн). (III-22) Стандартные изобарные потенциалы окислов металлов рассчитывались по уравнению а стандартные энтропии при известных значениях стандартных теплот образования окислов — по уравнению (II1-21). Хорошее совпадение рассчитанных и справочных значений AZ293 и S298 для большинства рассматриваемых окислов металлов дает основание рекомендовать рассчитанные нами значения (AZ298)Hgio(m)=: 100

= — 12,73 ккал/моль, (AZ298)ir2o3(m) = —39,82 ккал/моль и (S298)Hg2o(m) = 31,1 кал/моль - град в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных. Гидраты окислов. Стандартные изобарные потенциалы трудно растворимых в воде гидратов окислов металлов рассчитаны по уравнению (II1-20), а их стандартные энтропии — по уравнению \_ (ДЯ298)Ме (ОН)л(ш) - (Д2298)ме (ОН)я(от) , (^298)ме (ОН)я (m) \_ 298,16 + + EУме(.) + т(^8)нНа) + ТE2°9в)о2(а)- <«Ь2\*) Результаты наших расчетов показывают хорошее совпадение рассчитанных и справочных значений AZ^s Для всех 13 гидратов окислов металлов. Это позволяет рекомендовать рассчитанные нами значения AZ<>98 для остальных 21 гидрата окисла в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных. В связи с тем что между рассчитанными и справочными значениями S298 для 30% объектов наблюдается несколько большее расхождение, а для Ве(ОНJ, Сг(ОНK и U02(OHJ получены отрицательные значения стандартных энтропии, рассчитанные нами значения S298 для 11 гидратов окислов металлов следует рассматривать в качестве приближенных термодинамических постоянных. Сульфаты. Сопоставление рассчитанных йо уравнениям (Цв)м,вЮ,(.) = m\*Zm»+ + Що^~ + 2.3/?rigL„emSo4, (III-25) И \_ (A^298)MeOTSOA(m)- (^Z298)MemSQ4(m) (^298JMemS04(m)— 298,16 + + Щ&2»)мг{т) + (SS»)s(«) + 2 E298Hг(г) (Ш-26) и справочных значений AZ°93 и S298 указывает, как правило, на их хорошее совпадение. Карбонаты. Аналогичное совпадение рассчитанных и справочных значений AZ?9< и S»i для карбонатов металлов (за исключением CdC03, MgC03 и МпС03) дает основание рекомендовать рассчитанные нами значения (AZ?9s) cocos(m) = — 154,89 ккал/моль и (Sm)cocoa(m) = = 21,9 кал/моль-град в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных. Хроматы. Справочное значение AZ^s, которое имеется только для СаСЮ4, довольно близко к kZUgs рассчитанному. Расхождение между рассчитанным и справочным значением S298 для этого соединения наблюдается довольно существенное. Из-за ограниченности литературных данных по &Нщ рассчитать 5298 удалось только для JPI

СаСЮ4 и ВаСЮ4, в то время как Д2&8 рассчитано для всех шести хроматов металлов, причем для пяти из них впервые. Броматы и иодаты. Рассчитанные значения AZ?93 для брома- тов металлов получены впервые. Sm удалось рассчитать только для Т1Вг03. Сопоставление рассчитанного и справочного значений А2298 для ТП03 указывает на их хорошее совпадение. Для остальных семи иодатов металлов значения &Zm рассчитаны впервые. Оксалаты. Для всех 15 оксалатов металлов значения AZm получены впервые. Sm удалось рассчитать только для Ag2(COOJ и РЬ(СООJ. Разные соли. Сопоставление рассчитанных и справочных значений AZis и 5 298 для пяти из шести электролитов дает хорошее совпадение. Для остальных 13 электролитов значения AZ°98 получены впервые; Sm r— только для двух из них. Справочные значения S%^ могут быть в отдельных случаях использованы для расчета отсутствующих значений стандартных теплот образования. Так, например, для AgJ03 (см. приложение 19) расчет дает: (A#29s)AgJOe (m) = (AZ^98)AgrJO, (m) + -f298,16 1^ O^gg)^ J0< (m) (^JAg (w) ¦ 2"E298)J, (m) 2" ( 298/02 (г) J ^ « \_ 25,19 + ^f. C5,7 - 10,206 - 4- 27,9 - \ 49,003) - =^—43,67 ккал/моль, (III-27) Аналогичный расчет для AgN02 (см. приложение 19) дает (A#»e)A\*No,(iti) = —8,75 ккал/моль. Проведенное сопоставление рассчитанных и справочных значений AZ298 Для 80 веществ и S293 — для 74 веществ позволяет рассматривать предложенный метод определения изобарных потенциалов и стандартных энтропии для трудно растворимых в воде электролитов как вполне жизнеспособный и рекомендовать рассчитанные нами значения AZ^s и Sm. Сам метод в принципе может быть использован для определения отсутствующих в справочной литературе термодинамических постоянных труднорастворимых в воде и других растворителях соединений. Наблюдаемые в отдельных случаях расхождения между рассчитанными нами и справочными значениями AZ^s и Sm не связаны с самим методом расчета, а должны быть отнесены к недостаточно точным значениям некоторых используемых в расчетах величин: LKmAa, AZjc\*+, (ЬНш)КтАр{т)> {Sm)K и др. По мере уточнения этих значений могут быть уточнены я звддация (Д3зк)л^4я^и $298)я^ут> т

Для определения отсутствующих в справочной литературе значений изобарных потенциалов продуктов электрохимической? коррозии может быть с успехом использован предложенный М. X. Ка- рапетьянцом [8] метод расчета изобарных потенциалов образования различных веществ из значений их теплоты образования (см. главу I). Следует отметить хорошее совпадение значений AZ?gs, рассчитанных по приведенному выше методу, со значениями AZ^s при расчете их по методу М. X. Карапетьянца. Так, рассчитанный нами изобарный потенциал образования А1(ОН)з AZ?98 — —272,40 ккал/моль (см. приложение 19). По методу М. X. Карапетьянца bZ029s=(AkH°2M + 5K = ( — 0,944^ + 9,98) 3 =~272,43 ккащмоль. Метод М, X. Карапетьянца применим для расчета изобарных потенциалов образования различных веществ независимо от их растворимости, но для которых известны значения теплоты образования. Использованный нами метод применим для расчета изобарных потенциалов образования только труднорастворимых веществ, для которых известны произведения, растворимости, а значения теплоты образования могут отсутствовать. ПРИМЕРЫ Пример 1. Определить границу значений обратимых потенциалов металлов, начиная с которой возможна коррозия металлов за счет водородной деполяризации при 25° С в нейтральной среде (рН = 7), соприкасающейся с воздушной атмосферой. Решение. Для решения этого вопроса необходимо найти потенциал катодной реакции в данных условиях, т. е. обратимый потенциал водородного электрода. Потенциал водородного электрода находим из уравнения (II1-4): Активность водородных ионов по условию равна ан+ = Ю~7. Воздух содержит по объему 5-10~8Г% водорода [54]. Следовательно, парциальное давление водорода в воздухе рн2 = 5-10~7 атм. Подставляем эти значения в уравнение потенциала обратимого водородного электрода: V = 0,0591 lg -JOZ?— = —0,228 в. Таким образом, деполяризация за счет разряда водородных ионов в нейтральной среде при 25° Сможет поддерживать процессы электрохимической коррозии только тех металлов, обратимые потенциалы которых в нейтральной среде отрицательнее, чем —0,228 в.

Пример 2. Определить границу значений обратимых потенциалов металлов, начиная с которой принципиально возможна коррозия металлов за счет кислородной деполяризации при 25° С в нейтральной среде (рН = 7), соприкасающейся с воздушной атмосферой. Решение. Обратимый потенциал кислородного электрода в данных условиях V = 0,805 в (см. § 1, пример 7). Таким образом, деполяризация за счет ионизации кислорода в нейтральной среде при 25° С может поддерживать процессы электрохимической коррозии только тех металлов, обратимые потенциалы которых в нейтральной среде менее положительны, чем 0,805 в. Пример 3. Определить, возможна ли коррозия железа в воде (рН = 7) при 25° С за счет водородной деполяризации. Решение. Для решения данного вопроса следует сопоставить обратимые потенциалы железа и катодного процесса (водородного электрода) в воде при данных условиях. Железо при электрохимической коррозии в воде переходит в раствор в виде двухвалентных ионов, давая при этом труднорастворимое соединение Fe(OHJ (при 25° С LFe(OHJ = 1,65-Ю-15). Активность ионов железа в воде при 25? С(КВ = 1,008-10 14) LFe(OHJ .1,65-10~15 п 1А/| Находим соответствующий обратимый потенциал железа: VVe - Vk + |? 2,303 lg aFe2+ = -0,44 + Щ^- lg 0,164 - -0,4&3 e. Потенциал катодного процесса водородной деполяризации — обратимый потенциал водородного электрода (см. пример 1) Vh = = —0,228 е. Так как VFe<Vn> коррозия железа в воде при 25° С за счет водородной деполяризации термодинамически возможна. Пример 4. Определить на основе термодинамики, почему медь не корродирует в деаэрированном \т растворе НС1 при 25° С, но корродирует в том же растворе при доступе воздуха. Решение, а) Коррозия меди в деаэрированном растворе НС1 возможна только за счет водородной деполяризации, т. е. разряда водородных ионов. Этот процесс термодинамически возможен, если Vcm<Vh- Обратимый потенциал водородного электрода в данном растворе Ун = 0,0591 lg/Пн+Чн-Ь Коэффициент активности НС1 в \т растворе f = 0,809 (приложение 11). Подставляя это значение в предыдущее уравнение, получим VH = 0,0591 lg I • 0,809 = —0,005 е. .104

Таким образом, коррозия меди с переходом в раствор ее ионов Си+ или Си2+ термодинамически возможна при условии, что ее обрати- мый потенциал в данном растворе V «У° + |йг 2,303 lgaCu-+ отрицательнее, чем —0,005 в, т. е. Vе = 0,521 + 0,0591 lg aCu+ < —0,005 или V" - 0,337 + <Ш- lg яСи2+ <-0,005. Это условие соблюдается только при acu+<l,26-10~9 и acu2+ < < 2,67-КГ12. Следовательно, по установлении в приэлектродном слое значений acu+ = 1,26-10~9 или acu?+ = 2,67-102, что быстро наступает при погружении меди в раствор, коррозия меди в деаэрированном \т растворе НС1 термодинамически невозможна. б) В случае доступа к тому же \т раствору НС1 воздуха становится возможной коррозия меди за счет кислородной деполяризации, т. е. ионизации растворенного в электролите кислорода. Этот процесс термодинамически возможен при условии Vcu<Vo- Обратимый потенциал кислорода в данном растворе (ан+ = 0,809 и ро2 = = 0,21 атм): Vo = V° + ^ 2,303 lg-j^- - 0,401 + + 2^1g\_^=l,213e. 4 / 1(Г14\4 \оЩ) Сопоставление этого потенциала даже со стандартными потенциалами меди @,521 и 0,337 в) указывает на термодинамическую возможность коррозии меди в \т растворе НС1 при доступе к нему воздуха. 4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ Как указывалось выше, возникший вследствие наличия начальной разности потенциалов катодной и анодной реакций процесс электрохимической коррозии сопровождается протеканием электрического тока от анодных участков к катодным в металле и от^катодных участков к анодным в электролите. Потенциалы электродов, через которые проходит электрический ток, отличаются от потенциалов 105

электродов, не нагруженных током. С увеличением плотности тока потенциал катода становится отрицательнее, а потенциал анода — положительнее: VA = V°A + AVA, где VK и VA -\*- эффективные значения потенциалов катода и анода; V°k и Va — начальные значения потенциалов катода и анода; &VK и ДУл — смещения потенциалов катода и анода. Это изменение начальных потенциалов, называемое поляризацией и приводящее к уменьшению коррозионного тока, является следствием отставания скоростей электродных процессов от скорости процесса перетекания электронов. 1) Катодная поляризация В зависимости от условий процесса коррозии возможна: 1. Поляризация вследствие замедленности протекания катодной реакции (перенапряжение реакции катодной деполяризации), т. е. замедленности процесса D -j-ne^ [D-ne]. Зависимость этого вида поляризации от катодной плотности тока - при очень малых значениях последней (/^<10^6 а/см2) может быть выражена для ряда катодных реакций линейным уравнением WK = kxiK, (III-29) где k± — постоянная; iK — катодная плотность тока (участок V°k M, фиг. 37, а). При плотностях тока больших, чем 10~6 а/см2, катодная поляризация может быть представлена уравнением WK\*=a + b\giK9 (III-30) где а и b — постоянные; iK — катодная плотность тока (участок MN, фиг. 37, а, и МВС, фиг. 37, в). В координатах &VK = /(lg lK) эта зависимость дает прямую (фиг. 37, б): Ь = ^f = tg а; а = ДК/с при lg iK = 0. 2. Поляризация вследствие замедленности процесса подвода к катодной поверхности деполяризатора или отвода от катодной поверхности продуктов восстановления деполяризатора (D-ne) (концентрационная поляризация катода). (Ш-28)

Если концентрационная поляризация катода вызвана замедленностью подвода к нему деполяризатора, ее значение может быть вычислено по уравнениям ЛУК=% 2,303 Ig-JL, (Ш-31) где п — число электронов, участвующих в процессе разряда деполяризатора; R — газовая постоянная (8,313 джоуля); а — активность деполяризатора в объеме раствора; а0 — активность деполяризатора у поверхности катода; 1^—Л\* У Ь) Фиг. 37. Катодные поляризационные кривые: в координатах Vк— \*к; б—-в координатах V — IgiK; в— общая кривая для процесса кислородной деполяризации. AVr- к nF 2,303 lg(l—J), (Ш-32) где iK — катодная плотность тока в а/см2; id — предельная катодная плотность тока. Если катодным деполяризатором являются катионы, предельная плотность тока определяется уравнением \_ kDnF 1 <!-\*+)\* (Ш-33) где —^2 коэффициент диффузии разряжающихся катионов в см2-секГ1; А — эквивалентная электропроводность иона (для большинства ионов, за исключением ионов водорода и гидроксила, а также ионов с длинной цепью, А ^ 50 ч- 60 омГ1 см2/г-экв); п — число электронов, участвующих в процессе разряда катиона; F — постоянная Фарадея; а\* — активность разряжающихся катионов в объеме раствора в г-ион11 см3; J07

п+ — число переноса разряжающегося катиона в пределах диффузионного слоя;, & — эффективная толщина диффузионного слоя в см. Если катодным деполяризатором являются нейтральные молекулы или если практически весь ток переносится избытком индифе- рентного электролита A—л+^1), предельная плотность тока, часто называемая предельной диффузионной плотностью тока, рассчитывается по уравнению id^^Lc> (Ш\_34) где id — предельная диффузионная плотность тока в а/см2; kD — коэффициент диффузии деполяризатора в см2 секГ1; п — число электронов, участвующих в процессе разряда одной молекулы деполяризатора; F — постоянная Фарадея; с — концентрация деполяризатора в объеме раствора в г-моль! \ см3; Ь — эффективная толщина диффузионного слоя в см. По опытным значениям диффузионной плотности катодного тока, при которых наблюдается быстрый рост потенциала, так как она соответствует предельной (максимальной) скорости разряда деполяризатора в данных условиях коррозии, может быть рассчитана эффективная толщина диффузионного слоя &, которая зависит от скорости перемешивания электролита. В спокойных электролитах с естественной конвекцией эффективная толщина диффузионного слоя &- = 0,05 -=- 0,1 см при 20—25° С [59 ]. Приведенные выше методы расчета концентрационной поляризации, вытекающие из теории Нёрнста, являются приближенными. В настоящее время советскими учеными разрабатываются более современные теории данного явления [67], [68]. Наиболее часто встречающимися катодными деполяризационными процессами, иногда протекающими параллельно друг другу, являются два: водородная деполяризация (коррозия многих металлов в кислотах, коррозия магния и его сплавов в нейтральных растворах электролитов и др.) и кислородная деполяризация (коррозия многих металлов в нейтральных растворах электролитов, атмосферная коррозия металлов и др.). а) Водородная деполяризация Если катодным деполяризатором являются водородные ионы то поляризация вследствие замедленности процесса H+H20 -f е -> Н20 + Н -+ Н20 + -|- Hg называется перенапряжением водорода, 108

При очень малых плотностях катодного тока (iK<lO e а/см\*) перенапряжение водорода линейно зависит от последнего (участок V°KM, фиг. 37, а): tl = kiK9 (III-35) где к] = — (VK — V°k) — перенапряжение водорода; iK — катодная плотность тока; , k — постоянная; VK — потенциал поляризованного катода; V°k—обратимый потенциал водородного электрода в данном растворе. При больших плотностях тока (участок МЛ/, фиг. 37, а) перенапряжение водорода может быть представлено логарифмическим уравнением: -n = a + b\giK, (III-36) где а — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и др., численно равная величине перенапряжения при катодной плотности тока, равной единице; Ь — постоянная. В приложении 23 даны значения постоянных а и 6 для разных электродов, а в приложении 24 — потенциалы выделения водорода из 2N раствора H2S04 на технических металлах. Концентрационная поляризация для коррозии металлов с водородной деполяризацией, рассчитываемая по уравнению (II1-33), как правило, очень невелика (значительная концентрация водородных ионов в кислых растворах, большая диффузионная подвижность и скорость миграции водородных ионов, добавочное перемешивание раствора у катода выделяющимся газообразным водородом). б) Кислородная деполяризация При коррозии металлов с кислородной деполяризацией катодный процесс тормозится перенапряжением катодной реакции (при очень больших скоростях подвода кислорода\* к металлу: сильное перемешивание или большая аэрация электролита, очень тонкая пленка электролита на поверхности металла) или медленностью диффузий кислорода (при погружении металла в спокойный или слегка перемешиваемый электролит), а также возможно соизмеримое влияние этих торможений на протекание катодного процесса. Поляризация вследствие замедленности реакции 02 -J- 2Н20 + 4е -+ 4СЩ- называется перенапряжением ионизации кислорода на данном материале катода. Перенапряжение ионизации кислорода при очень малых плотностях катодного тока (ориентировочно при iK < 10~6 а/см2) линейно зависит от последнего (участок VkM, фиг. 37, в): •b=k'iK9 (III-37) 109

где & =s — (VK— Vk) — йереяапряженйё йонй^йцйй Кислорода; iK — катодная плотность тока; к' — постоянная; VK — потенциал поляризованного катода; V°k — обратимый потенциал кислородного электрода в данном растворе. При больших плотностях тока и значительной скорости подвода кислорода к катоду Ф имеет логарифмическую зависимость от плотности тока (участок МВС, фиг. 37, в): b = a' + b'\giK, (III-38) где Ь — перенапряжение ионизации кислорода; а' — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и др., численно равная величине перенапряжения при iK — 1; b' — постоянная; iK — катодная плотность тока. В приложении 21 даны значения & и V для некоторых электродов. Для коррозии металлов с кислородной деполяризацией концентрационная поляризация весьма существенна вследствие ограниченных возможностей доставки кислорода к катоду. Это обусловлено малой концентрацией кислорода в растворах вследствие плохой его растворимости, транспортом кислорода к катоду только диффузией и конвекцией, необходимостью удаления продуктов реакции от катода. Наиболее затрудненной стадией транспорта кислорода к катоду является диффузия кислорода через неподвижный или лами- нарно текущий слой электролита, прилегающий к катоду, или через пленку на катоде. При, стационарных условиях количество диффундирующего к катоду кислорода может быть рассчитано по уравнению м = \*\*(\*¦-<ъ) f AП-39) где М — количество грамм-молекул кислорода, диффундирующих к единице поверхности катода в единицу времени, в г-моль/см2 сек; kD — коэффициент диффузии в см2 сек; с — концентрация кислорода в объеме раствора в г-мольИ см\*; с0 — концентрация кислорода у поверхности катода в г-моль1\смг; Ъ — эффективная толщина диффузионного слоя в см. В приложениях 26—30 приведены данные по растворимости и диффузии кислорода в воде и некоторых водных растворах. Плотность тока, протекающего через электрод, прямо пропорциональна количеству диффундирующего к электроду кислорода: 1К = MnF - ^(c-c0)nF ^ (ПМ0) 110

We \*к ~ катодная плотность тока в а/смй; п = 4 — число электронов, участвующих в процессе разряда одной молекулы кислорода; F — постоянная Фарадея (96 500 кулонов). Максимально возможная в данных условиях плотность тока (т. е. предельная диффузионная плотность тока id)9 наблюдаемая при максимальном градиенте концентрации кислорода в диффузионном слое (при с — с0 = max или с0 = 0), может быть найдена из уравнения (III-34). Задержка в доставке кислорода к поверхности катода создает дополнительную поляризуемость катода, смещение потенциала которого определяется в этом случае выражением [591: ^K = -{af + bf\giK) + bf\g(\-^). (III-41) Вследствие все увеличивающегося торможения за счет ограниченной диффузии катодная поляризационная кривая идет более круто вверх. По мере приближения к предельной диффузионной плотности тока id9 кривая переходит в вертикальное положение (V°kPFS, фиг. 37, в). Одной из основных причин завышенного значения коэффициента V уравнения (II1-38) является влияние концентрационной поляризации. Опыты с различной концентрацией кислорода дают возможность найти из опытных данных значение коэффициента &', исключив влияние концентрационной поляризации [59]: Ум2ЛГуЮВв - АУ ШМ2) где Д<р — сдвиг потенциала при изменении концентрации кислорода в растворе с сг до с2 при одной и той же плотности поляризующего тока iK\ idt и id2 — соответствующие значения предельных диффузионных плотностей тока; При достаточном смещении потенциала катода в отрицательную сторону на катоде может начаться какой-либо новый катодный процесс. В водных растворах таким процессом является разряд водородных ионов, обратимый потенциал которого (рн\* = 5-10~~7 атм) на 1,032 в отрицательнее обратимого потенциала процесса ионизации кислорода (ро, — 0,21 атм) [63]. По достижении обратимого потенциала водородного электрода в данном растворе (Vu2) процесс водородной деполяризации (кривая Vh2D, фиг. 37, в) начнет накладываться на процесс кислородной деполяризации и общий процесс катодной деполяризации будет соответствовать кривой VrPFSQG. В приложении 22 приведены данные по перенапряжению водорода при одновременном протекании кислородной деполяризации- 111

2) Анодная поляризация Анодная поляризация может быть обусловлена следующим: 1. Поляризация -вследствие замедленности ионизации металла (перенапряжение ионизации металла), т. е. замедленности процесса Me -(- т Н20 -> Men+-m Н20 + пе. Поляризация в этом случае достигает небольших величин (кривая VaBC9 фиг. 38). Точные значения перенапряжений ионизации металлов в литературе отсутствуют. Приближенно они в некотором интервале поляризации могут быть представлены уравнением ^VA^a1 + b1\giA> (III-43) где аг и Ьг — постоянные; iA — анодная плотность тока. В координатах Д VА = /(lg iA) эта зависимость дает прямую, аналогично зависимости bVK = /(lg iK) (Фиг. 37, б): Фиг. 38. Анодные поля- Ьг = -=-Л = tga; аг = ДУл При lg iA = 0. ризационные кривые. \*&1А 2. Поляризация вследствие замедленности отвода ионов металла от поверхности металла в объем раствора (концентрационная поляризация анода). Концентрационная поляризация, возникающая у анода сравнительно невелика (кривая VaBC, фиг. 38), а ее значение может быть представлено уравнениями: AVA-gk3031g-^, (Ш-44) где п — валентность металла; амеЛ+ — активность ионов металла у поверхности анода; амеп+ — активность ионов металла в объеме раствора; ДУд = й? 2,303 lg(l+-?). . (Ш-45) где iA — анодная плотность тока; id — предельная катодная плотность тока для данного раствора электролита (при условии, что эффективная толщина диффузионного слоя на аноде такая же, как и на катоде), определяемая уравнением A11-33). 3. Поляризация вследствие возникновения анодной пассивности. Анодная поляризация металлов в определенных условиях может облегчать их переход в пассивное состояние (образование первичных т

защитных пленок), что сопровождается резким торможением анодного процесса с соответствующим падением плотности тока и значительным смещением потенциала анода в положительную сторону (участок BDy фиг. 38) до значений, достаточных для протекания нового анодного процесса, обычно — выделения кислорода (участок DFg, фиг. 38). Значение этого вида анодной поляризации пока не может быть рассчитано и берется обычно из опытных данных. Процессы, уменьшающие поляризацию, называются деполяриза- ционными процессами, а вещества, их осуществляющие, — деполяризаторами. 3) Установление типа поляризации Изучение влияния температуры, проведенное С. В. Горбачевым с сотрудниками [68]—[74], на плотность тока при постоянном значении потенциала поляризации показало возможность различать случаи концентрационной и химической (перенапряжение электродного процесса) поляризации. Зависимость плотности тока от температуры при постоянном значении потенциала поляризации для случаев концентрационной и химической поляризации можно выразить уравнением Ъ\* = А-Ът\*г\* <in-46> где i —плотность тока;) Щ А —постоянная; Q —эффективная энергия активации; R —газовая постоянная; Т —абсолютная температура. Фиг- 39- Зависимость между Значение эффективной энергии ак- логарифмом плотности тока тивации при концентрационной поля- и у-. ризации (т. е. энергии активации вязкого течения раствора) составляет 2800—5000 кал (см. приложение 20) и с изменением потенциала остается практически почти постоянным. Эффективная энергия активации при химической поляризации заметно больше, чем при концентрационной поляризации, и, как правило, изменяется с изменением потенциала в некотором интервале последнего. Значения Q могут быть получены из опытных данных плотностей тока при различных температурах, но при постоянном значении потенциала поляризации. График при Д V = const дает прямую (фиг. 39): 2,303 RT¦ где 2ЖТГ = - tg a = tg pf 8 Жук 2304 113

откуда Q = 2,303 R tg j3 - 4,575 tg p. Установление типа поляризации по значению энергии активации процесса существенно дополняет другие методы обнаружения концентрационной поляризации [53]: исследование влияния перемешивания и поэышения концентрации электролита, наблюдение предельной плотности тока и др. Наличие электрического поля у поляризованного электрода может заметным образом сказываться на значении энергии активации процесса, протекающего на электроде. Из опытных данных энергии активации при различных значениях поляризации может быть определен коэффициент а, показы- зывающий активную часть увеличения электродного потенциала [69]: а = — ТЩГ) ИЛИ \*средн = F(a1/x-aV2) • A1 М7) где Q — энергия активации в кал; F — постоянная Фарадея B3 062 кал); AV— поляризация в в. При изучении механизма электрохимической коррозии весьма полезным является не только определение значения энергии активации процесса, но и исследование изменения последней под влиянием различных факторов. ПРИМЕРЫ Пример 1. Найти на основании приведенных в табл. 32 данных значение постоянных а и Ь уравнения (II1-36) для перенапряжения разряда водородных ионов (перенапряжения водорода). Решение. Строим по опытным данным график т] = /(lg iK), который представляет собой прямую (фиг. 40). Из графика находим: Ь = ^ = tga = ^ % 0,17; а = 0,66 в, если плотность тока в а/см2, или a = 0,16e, если плотность тока в ма/см2 (-ц при lg iK = 0). Пример 2. Рассчитать концентрационную поляризацию катода коррозионного процесса с водородной деполяризацией в неподвижном 0,1/п растворе НС1 при t = 25° С и катодной плотности тока iK = 10 ма/см2. Решение. Концентрационная поляризация катода может быть рассчитана по уравнению (II1-32): 1J4

Необходимое для расчета значение предельной плотности тока находим из уравнения (II1-33): kDnF Ч- 0-Л+)\* а . Коэффициент диффузии разряжающихся ионов водорода kD = = и\*^т Эквивалентную электропроводность ионов водорода при с = 0,1т находим из справочника [3]: b Ая+ = 325,7 ом см2. од\ Активность водородных ионов в объеме раствора тн+Чн+ 0,1-0,796 ан+ ~ юоо юоо 7,96- 10-\*г-ион1см\* (приложение 11). fe- 0,5 ш~ Число переноса водородного иона /г+ = \*J' = 0,836 [31. Эффективную толщину диффузионного слоя 6 принимаем равной 0,075 см Ojl (среднее ее значение для электролита в спо- "\* койном состоянии). Таким Образом, фиг> 40. Зависимость пе- -J -2 -/ 0 12 l9i«(a/M2) kD — 325,7 RT /72 ренапряжения водорода на платине от логарифма катодной плотности тока. Подставляем эти значения в уравнение предельной плотности тока\* 325,7#7 nF td F2 A-0,836H,075 325,7-8,313.298,1.7,96-10-\* 7,96. Ю-6 \*= 325,7/?Г/г7 96.10-6 F(l - 0,836H,075 54,1 • 10~~3 а/см2, или 54,1 ма/см2. 96500.0,164.0,075 Находим теперь концентрационную поляризацию катода: WK = —0,0591 lg (l — sir) = °'0052 \*' \*!ли 5>2 m' Пример З. Найти на основании данных табл. 33 значения а' и Ъ' из уравнения (III-38). Таблица 32 Таблица 33 Перенапряжение водорода при катодной Перенапряжение ионизации кислсрода поляризации платины [75] при катодной поляризации платины [59] (к в а/см2 К) В в 0,001 0,16 0,01 0,34 0,1 0,50 1 0,66 10 0,83 ма/см2 в в 0,002 +0,34 0,015 + 0,25 0,068 +0,175 0,140 + 0,14 0,3161 +0,10 щ

Решение. Строим по опытным данным график VK = /(lg iK)f который представляет собой прямую (фиг. 41). Из графика находим: V = АУ/с \_ io „ 0,335 0,11; а' = ^[A/я),=1-У2г|; 06^ = х-0,045\*. Обратимый потенциал кислородного электрода при рН = 9,2 [59] находим из уравнения (:Ш-13): F VI 1;229 + ^ 2,303 lg ан+ = 1.229 - 0,0581-9,2 = 0,694 в, следовательно, а' = — @,045 - 0,694) = 0,649 <?, если плотность тока в ма/см2. см^секг °\ \*oj\ -3 а '2 -1 I9i\*(»a/CM\*) 0 10 20% С А/а С1 Фиг. 41. Зависимость потенциала платины от логарифма катодной Фиг. 42. Графическое определение плотности тока для процесса иони- коэффициента диффузии кислорода зации кислорода. в 3%-ном растворе NaCl. П р и м е р 4. Рассчитать предельную плотность локального тока пары Си — Zn (SK = SA) в 0,5 N C%-ном) растворе NaCl при 20° С. Решение. Локальная гальваническая пара Cu-Zn в 0,5 N растворе NaCl работает за счет кислородной деполяризации. Предельная плотность локального тока этой пары определяется предельной диффузионной плотностью тока на катоде [уравнение (II1-34)]: . \_\_ kDnF Ч — —г" с- Для нахождения необходимого для расчета значения kD воспользуемся данными приложения 30. При 18° С коэффициент диффузии кислорода в 1%-ном растворе NaCl равен 1,98-10~5 смУсек, а в 20%-ном растворе NaCl он равен 1,7-10~5 см\*/сек. Прямолинейная интерполяция (фиг. 42) дает для 3%-ного раствора NaCl (—0,5 N) kD = 1,95-10~5 смУсек. Число электронов, участвующих в процессе разряда одной молекулы кислорода, п = 4; F = 96 500 кулонов. 116

Для нахождения необходимого для расчета значения с (концентрация кислорода в растворе) воспбльзуемся данными приложений 26 и 28: растворимость кислорода воздуха в воде при 20° С равна 6,36 смг/литр\ растворимость кислорода в Q,5N растворе NaCl составляет 85% от его растворимости в чистой воде. Искомая концентрация кислорода в растворе при 20° С С = 1^22Ш22793 - °>0225•10\_5 г-МОЛЬ1СМ\ Эффективную толщину диффузионного слоя принимаем равной 0,075 см (среднее ее значение для электролита в спокойном состоянии). Находим теперь искомую предельную диффузионную плотность тока на катоде: kDnF 1,95-10-5.4-96 500-0,0225.10~5 0,075 = 22,5-Ю-6 а\см2, Пример 5. Рассчитать на основании приведенных на фиг. 43 опытных данных Н. Д. Томашова [59] по катодной поляризации железа в водном растворе, содержащем 0,5'N NaCl + 0,005 М Na2C03 + 0,005 М NaHC03(pH = 9,2),npH 20° С в атмосфере воздуха и в атмосфере кислорода значение коэффициента Ь' уравнения (II1-38) при плотности поляризующего тока iK =0,20 ма/см2, исклю- 0 kkz<tt 3,5 ма/см\* Фиг. 43. Катодные поляризационные кривые для железного электрода в водном растворе, содержащем 0,5 N NaCl+0,005M Na2C03 + 0,005 М NaHC03 (рН = 9,2), при 20° С: ;— в атмосфере кислорода; 2 — в атмосфере воздуха [59]. чая искажающее влияние концентрационной поляризации. Решение. Находим из графика предельный диффузионный ток (точка второго перегиба катодной поляризационной кривой) в атмосфере кислорода idl = 1,8 ма/см2 и в атмосфере воздуха id% = 0,36 ма!см2 и сдвиг потенциала, вызванный изменением концентрации кислорода в растворе, при плотности поляризующего тока iK = 0,20 ма/см2: Д<р = 0,10 в. Расчет искомого коэффициента Ь' производим по уравнению (III-42): . V Ч А<р ч, - ь '\*»-'« ig 0,10 1,8—0,20 0,36—0,20 0,10. И7

Пример 6. Найти на основании данных табл. 34 зависимость между потенциалом анода и анодной плотностью тока. Таблица 34 Потенциал железного /л-Ю4 в а — V А В в 14,2 0,001 13,2 0,008 электрода (S = 0,1 см2) при анодной поляризации в 0,5 М FeS04 [76] 12,2 0,016 11,1 0,027 9 0,047 7,2 0,065 5,3 0,089 4 0,114 2,5 0,156 1,3 0,217 график VA = Решение. Пересчитываем опытные значения силы тока на анодную плотность тока iА = ^ = ^ и строим = /(lg /л), который представляет собой прямую (фиг. 44). Из графика находим: lg U Ь = ?? = tg а = 0,205; а = - 0,24 в (VA при iA = 1 ма1см\*). Таким образом, искомая зависимость: б +0Л ?-0,1 -0Х -0,3 ГГ • ^\* '2,5 tqiAl\*/CM2) -Ь5 УА =-0,24 + 0,205 lg/A, где iA выражено в ма/см2. Для определения перенапряжения ионизации железа необходимо знать значение его обратимого потенциала в данном растворе, расчет которого затруднен отсутствием данных по коэффициентам активности растворов FeS04» Пример 7. Рассчитать концентрационную поляризацию анода при электролизе 0,1/п водного раствора AgN03 с серебряным анодом при t = 18° С и iK = iA = 1 ма/см2. Решение. Концентрационную поляризацию анода рассчитываем по уравнению (III-4S): RT { Фиг. 44. Зависимость потенциала железа в 0,5М растворе FeS04 (атмосфера водорода) от логарифма анодной плотности тока. ЛУЛ = § 2,303 lg (! + ¦?). Предельная катодная плотность тока id = A J\* )S а' [уравнение (Ш-33)]. Коэффициент диффузии разряжающихся на катоде \RT ионов серебра kD ——Ef JIB

Эквивалентная электропроводность иона серебра при температуре 18° С и с = 0,1 г-экв/л: X = Ц омГх см2 [3]\* Активность ионов серебра в 0,1т растворе AgN03 аА\*+ — Тооо: 0, Ь 0,731 1000 — 7,31 • 10""\* (приложение 11). Число переноса аниона AgNOa при 18° С и с = 0,1 г-экв/л: п\_ = ' = 1 —п+ = 0,526 [3]. Эффективную толщину диффузионного слоя принимаем равной 0,075 см (среднее ее значение для электролита в спокойном состоянии). Находим предельную катодную плотность тока: 44-8,313.29Ь7,ЗЫ0-5 1и = -0,6 -0,4 -о,г О +0,1 +0,\* +0,6 +0,8 40 +LI В Li. .1. Л 96 500.0,075-0,526 = 0,020 а/см2, или 2 ма/см2. Рассчитываем концентрационную поляризацию анода:. ДУЛ ^0,05771g(l+-i-) = = 0,0577 lg 1,5 = 0,0102 в, или 10,2 мв. Пример 8. Найти на основании данных табл. 35: а) потенциал и плотность тока пассивации; б) поляризацию анода при. анодной плотности тока /д = = 2 ма/см2. Решение. Строим по опытным данным поляризационную кривую: VА = f(iA) (фиг. 45). Как следует из графика, пассивное состояние наступает при /д=0,1 ма/см2 и1/А = —0,35 в. Находим на графике потенциал анода, соответствующий анодной плотности тока iA = 2 ма/см2: (VA)iA==2 ма/см\* = 1,31 в. Поляризация анода при этой плотности тока ДУЛ = VA — V°A = 1,31 - (-0,6) - 1,91 в. Пример 9. Рассчитать на основании данных приложения 21 потенциал железного электрода в растворе 0,5N NaCl + 0,005М Таблица 35 О 0,1 ОЛ 0.3"\*/wz /> Фиг. 45. Анодная поляризационная кривая для железа армко в 0,0\N Na2S04 + + Q,02N K2Cr207. \iA в ма/см2 VA в в Потенциал железа армко при анодной в 0,01 AT Na2S04 + 0,02# К2Сг20 0 —0,60 0,02 —0,57 0,03 —0,56 0,05 —0,51 0,07 —0,46 0,09 —0,39 поляризации 7 [77] 0,10 + 1,20 0,15 + 1,3 0,25 + 1,32 0,35 ! + 1,33 A9

Na2C03 + 0,005 M NaHC03 (рН = 9,2) при катодной плотности тока iK = 0,1 ма/см2 и температуре 20° С. ^ Решение. Для расчета эффективного потенциала катода следует воспользоваться уравнением (III-28): (\*/снг) -2Л Фиг. 46. Зависимость между логарифмом анодной плотности тока и -jt для электролитического железа в 0,5М растворе FeS04 (атмосфера водорода) при потенциале анода УА = —0,2 в. VK = V%-AVK. Обратимый потенциал кислородного уравнению электрода (Ш-13): К к находим по RT< V% «\* 1,229+ 2i 2,303 lgaH+ = = 1,229—0,0581 -9,2 = 0,694 \*. Поляризацию катода ЬУК, в данном случае — перенапряжение ионизации кислорода, рассчитываем по уравнению (III-38). Из приложения 21: V = 1,075, Ъ' = 0,103, таким образом b = a' + b'\giK= 1,075 4- 0,103lg0,1 = = 0,972 в. Находим теперь потенциал катода: VK - 0,694—0,972 = —0,278 е. Пример 10. Установить тип поляризации по значению эффективной энергии активации процесса на основании данных табл. 36. Решение. На основании опытных данных строим график Таблица 36 1 Значения логарифма плотности тока при анодной поляризации электролитического железа 1^ = -0,2 в [76] 1в\*-/(т) ПРИ Ул = -0,2в (фиг. 46), который представляет собой прямую. Находим из графика значение эффективной энергии активации: Q = 4,575 tg Р = 4,575 - 2200 = = 10000 кал/моль. Полученное значение Q в 2,5 раза больше среднего значения энергии активации вязкости воды в интервале от 0 до 50° С D000 калЫоль, приложение 20). Это указывает на то, что в данном случае имеет место химическая поляризация — перенапряжение ионизации металла, 120 \*в°С Ч1А В а/см2 0 —2,81 17,3 —2,37 30 —2,00

5. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ 1) Показатели коррозии Характеристика и методы расчета весового, глубинного и механического показателей коррозии приведены в главе I. В настоящем разделе даются характеристика и методы расчета токового и объе- ных показателей коррозии. Токовый показатель коррозии — анодная .плотность тока, отвечающая скорости данного, коррозионного процесса. Между токовым и весовым показателями коррозии существует следующая зависимость: i = /"QgQo0 - К7ес^2,68» 10- а/см2, (Ш-48) где / — токовый показатель коррозии в а/см2; К7ес — отрицательный весовой показатель коррозии в г/м2-час; п — валентность иона металла переходящего в раствор; У7'=26,8 —постоянная Фарадея в а-час; А — атомный вес металла. Объемные показатели коррозии: а) водородный показатель — объем выделившегося в процессе коррозии водорода,отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени; б) кислородный показатель — объем поглощенного в процессе коррозии кислорода, отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени. Согласно уравнению A-14), Кобъемн = -ЛсМ91СМ2 Час, \*Эох V-273(p - ри п) V« = Г 760 ; <Ш-49> где Кобъемн — объемный показатель коррозии; V — объем выделившегося или поглощенного в процессе коррозии \* газа в см3 при температуре Т и давлении р; Рн2о — давление насыщенного водяного пара в мм рт. ст. при температуре Т; S0 — поверхность образца в см2; т — время коррозии в час; Т — абсолютная температура в °К. Объемные показатели коррозии могут быть пересчитаны в токовый и весовой показат;ли коррозии: Km = КобЪетн2Ц^^ = КобЪемни2~--0т7 г\м2часу (Ш-50) 121

Квес = Кобъемн Оа 22 394д " кобъемн 02 —• 1,7862 г/Л\*2 \*ШС; (III-51) / = /Совмин,• 2,3896-Ю-3 а/сл\*2; (II1-62) i = \*\*\*«« о.-4,7870.\*0~8 \*lc\*\ (III-53) где /Св^гг — отрицательный весовой показатель коррозии в г/л\*2 час; Кобъемн Н2 И Кобъемн 02 — ВОДОрОДНЫЙ И КИСЛОрОДНЫЙ ПОКа- затели коррозии в смУсм2 час; А — атомный вес металла; п — валентность иона металла переходящего в раствор; i — токовой показатель коррозии в а/см2. Если имеет место одновременное протекание водородной и кислородной деполяризации, -А • ¦ \* Квес = —{КобъемнН2'0у8917 + Кобъемн 02 • 1,7862) в/м2 ЧйС9 (III-54) / = (Кыьвмннш• 2,3896 f Кобъемно,• 4,7870). 10~3 Щсм2. (Ш-55) Необходимые для расчета Кобъемн Hj и Кобъемн ог объемы выделившего водорода Vh2 и поглощенного кислорода У0г определяются 178] уравнениями: VH, = ±(/№ +Ду); (III-56) Vo. = VHi-AV, (Ul-57) где ДЦР — уменьшение объема газа в замкнутом объеме над корродирующим металлом вследствие выжигания водорода; До — увеличение объема газа за период выжлгания и охлаждения прибора, вычисляемое на основднии прямолинейной экстраполяции от величины Д V за известное время коррозии; ДУ —общее увеличение объема газа!' Переход от отрицательного весового, токового и объемных показателей коррозии к глубинному показателю может быть сделан в случае равномерной коррозии по формулам [см. также уравнение A-15) ]: Я-».2/,688ю%==-^-3268'7^г°^ (Ш8)- я= Кввши,н, ^0,8917-8,76 =Кобъе^иА ^ц^^. (Ш.59) п = Кобъемн Q, Л. 1,7862-8,76 ^ ^оИ15N471 т1?од; {Шщ 122

где П — глубинный показатель коррозии в мм/год; d — плотность металла в г/см3; i — токовый показателькоррозиива/сж2; А — атомный вес металла; п — валентность иона металла, переходящего в раствор; Кобъемн Иа И Кобъемн 02 — ВОДОРОДНЫЙ И КИСЛОРОДНЫЙ ПОКЭ- затели коррозии в см3/см2 час. Межкристаллитная коррозия. Как указывалось выше (глава I, § 3), определение степени поражения металла межкристаллитной коррозией по изменению его электрического сопротивления имеет ограниченное п|" им^нение. Для тонколистового металла и проволоки степень поражения поперечного сечения образца межкристаллитной коррозии может быть рассчитана [80] по формуле: m = A = MP-Pi) Ш1-6П • S p(p2-Pi)' Uiioi; где S2 — площадь поперечного сечения металла, пораженного межкристаллитной коррозией; S — общая площадь поперечного сечения металлического образца; ?i — удельное электрическое сопротивление металла, пораженного межкристаллитной коррозией; р = R~t удельное электрическое сопротивление образца по\* еле коррозии, получаемое из опыта; R — электрическое сопротивление образца после испытания; / — длина рабочей (погруженной в раствор) части образца; pi — удельное электрическое сопротивление слоя здорового (не пораженного коррозией) металла. При помощи величины т можно сравнивать степень развития межкристаллитного разрушения и определять глубину проникновения коррозии у различных образцов. Так, для проволочного образца глубина проникновения межкристаллитной коррозии Ь может быть определена из следующего уравнения [80]: \*=?A\_|ЛП=15Г), (III-62) где D —диаметр проволоки. Для образца прямоугольного сечения уравнение имеет следующий вид [80]: ' ft ^ (fl + Ь) - У (g + ЬJ Aabm (II1-63) где а и Ь — размеры поперечного сечения образца. Изменение электрического сопротивления, так же как и прочност- #ый показатель, может быть использовано для установления наличия J23

неравномерной и межкристаллитной коррозии. Металл принято считать подверженным межкристаллитной коррозии, если глубинный показатель коррозии, вычисленный по изменению электросопротивления, значительно больше глубинного показателя коррозии, вычисленного по потере веса [81]. Еще проще для этих целей сопоставить опытное значение Кр [см. уравнение A-17) ] и (Кк)выч, вычисленное по потере веса образца: (Кн)шч = Rm4^QR° • Ю0°/о за время т, (Ш-64) где Явыч—электросопротивление образца, вычисленное из его весовых потерь по уравнению: Яеыч = ^Я0ОМ, A11-65) гДе ёо — вес образца до коррозии; gi — вес образца после коррозии в течение времени т; /?0 —электросопротивление образца до коррозии. Степень поражения металла межкристаллитной коррозией может быть определена на основе анализа уравнения A11-61), которое показывает, что по мере роста р2 во времени отношение р2/(рг — Pi) стремиться к единице; при этом «\*\*^ = ^. (Ш-66) Таким образом, отношение Др/р может быть принято в качестве количественного показателя, характеризующего степень поражения межкристаллитной коррозией поперечного сечения образца. Использование этой характеристики для ранних стадий межкристаллитного разрушения (малые значения р$) эквивалентно условному пересчету наблюдаемого эффекта межкристаллитного разрушения на случай, когда проникновение межкристаллитной коррозии вглубь идет с одинаковой скоростью по всем границам зерен и р2 = const = = max. Скорость процесса межкристаллитной коррозии в любой момент времени (увеличение степени поражения поперечного сечения образца межкристаллитной коррозией во времени) может быть определена из графика Лр/р = /(т) как тангенс угла наклона касательной в данной точке к оси абсцисс: Лг^?- <П1-67) От этой скоростной характеристики процесса нетрудно перейти к линейной скорости процесса. Так, для проволочных образцов [80] ^-= ,Е .^, (Ш-68) а для образцов прямоугольного сечения [80] db \_\_ ab dm & ~~ 2 Via + bf - Aabm \*"' 124 A11\*69)

2) Изменение скорости коррозии во времени Кривые коррозия — время и скорость коррозии—время имеют, как правило, сложный характер (фиг. 47). Однако в ряде случаев опытные данные могут быть охвачены эмнирическим уравнением У = /(\*)> которое бывает полезным для практических целей. Для установления закона изменения коррозии металла во времени, на основании опытных данных по наблюдению электрохимической коррозии во времени строят график в координатах у = /(т) и по виду кривой делают суждение о законе, которому подчиняется в данном конкретном случае коррозионное разрушение металла. Спрямлением кривой при помощи функциональных сеток подтверждают справедливость установленной зависимости и находят значения постоянных коэффициентов в эмпирической.формуле (см. приложение 47). В случае, если кривая имеет вид линейного закона у = kit (фиг:. 47, /), или парболической зависимости уп = ki% (кривая // а), или логарифмической зависимости У "= k^\g т + &4 (кривая // с)у поступают так же, как описано в главе I, § 4. Кривые типа II 1с могут быть в некоторых случаях представлены уравнением у = kbe~k^y которое дает прямую в координатах lg 1/ г или уравнением уп— = А2т, которое дает прямую в координатах lg у — lg т. Фиг. 47. Типичные кривые коррозия — время (/ — V) и скорость коррозии — время (/' — V) [1 ]. 3) Влияние температуры Температура оказывает в большинстве случаев значительное влияние на скорость электрохимической коррозии. Для коррозионных процессов (например, растворение металлов в неокислительных кислотах) наблюдается экспоненциальная зависимость показателей коррозии от температуры (фиг. 18, а), которая может быть приближенно выражена уравнением. A-27) Последнее в координатах lg /С y преобразуется в уравнение прямой A-29) (фиг. 18, б). 125

Данная зависимость очень удобна Для графического нахождения отсутствующих значений К (или у) при каких-либо температурах; она же может быть.использована для определения кажущейся энергии активации процесса Q из опытных данных, что позволяет делать суждения о природе стадии, определяющей скорость данного коррозионного процесса, и механизме влияния различных факторов на скорость коррозионного процесса. ПРИМЕРЫ Пример 1. Рассчитать весовой показатель коррозии алюминия (99,50% А1) в олеуме. Размеры образца 50 X 30 X 1 мм; вес до испытания 4,0530 г; вес после восьмисуточного испытания 4,0189 %г. Решение. Полная поверхность подлежащего испытанию образца S0^ 5-3-2 + 0,1 E-2 + 3-2) = 31,6 см2, или 0,00316 м2. Время коррозии т = 8 X 24 = 192 часа. Рассчитываем весовой показатель коррозии по уравнению (Ы2): \*=.=\*^\* - 4gr6.y = °да\* \*\*¦«. Пример 2. Определить, какой анодной плотности тока соответствует весовой показатель коррозии предыдущего примера. Решение. Алюминий переходит в раствор в виде ионов А13+, т. е. п = 3. Атомный вес алюминия А =26,97 (приложение 1). Рассчитываем коррозионную плотность тока (токовый показатель коррозии) по уравнению (II1-48): „\_ п 0«й 1П\_з 0,0562.3.2,68.10-\* \* = Дв\*,-3~2,68.10 = 2ад7 в = 16,8- Ю- а\смгу или 16,8 мкЩсм2. П р и м е р 3. Рассчитать на основании опытных данных, Н. Д. То- машова и Т. В. Матвеевой [78] объемный показатель коррозии магния в 0,5 N растворе NaCl. Размеры образца 20X 20 X 0,5 мм. Условия испытания: полное погружение; t = 25° С; р=760 мм рт. ст. За 100 час. испытания выделилось 330, 1 см8 водорода. Решение. Полная поверхность исследованного образца S0 =, 2-2-2-f 0,05-2.4 = 8,4 слс2. Рассчитываем объемный показатель коррозии приближенно, без приведения объема выделившегося водорода к нормальным уел\* виям: КобъемнН. e 5JJ = 84.100 — °'393 °M%\CM\* ЧйС. 126

Температура испытаний Т = 25 + 273 = 298° К. При этой температуре упругость водяного пара рнао = 23,8 мм рт. ст. [3 ]. Рассчитываем объемный показатель коррозии с учетом поправок на температуру и давление: \_ 1Л273 (р - рИл0) 330,1 -273 G60 — 23,8) 3 2 Кобъемн н2 — 5от7\760 ' = 8,4.100^298.760 = °'349СМ 1СМ ЧйС' Относительная ошибка при приближенном расчете Жо6Ъемн=?Щ0^- ЮО = 12,6'/0. Пример 4, Пересчитать объемный показатель коррозии предыдущего примера в токовый и весовой показатели. Решение. Атомный вес магния А = 24,32. Магний переходит в раствор в виде ионов Mga+, т. е. п = 2. Рассчитываем весовой показатель коррозии по уравнению (Ш-50): ъг- г Л AQnii 0,349.24,32.0,8917 0 „Q/l „,„2.™ Квес = КобъемнНг — 0,8917 = ~ g = 3'784 г!М ЧйС' Токовый показатель коррозии рассчитываем по уравнению (Ш-52): \* = Кобъемн н. • 2,3896. Ю-3 = 0,349-2,3896.10~8 = ^ 8,34- Ю-4 а/см2, или 0,834 ма/см2. Пример 5. Рассчитать на основании опытных данных Н. Д. То- машова и Т. В. Матвеевой [78] отношение скоростей кислородной и водородной деполяризации и весовой показатель коррозии дуралю- мина. Продолжительность испытания 100 час; размеры образца 20 X 20 X 0,5 мм; испытание при полном погружении в атмосфере воздуха в 0,5 N растворе NaCl при 25° С и 760 мм рт. ст. Уменьшение объема газа AV = —1,01 см3. Уменьшение объема газа вследствие выжигания водорода &W = 0,635 см3. Поправка на изменение объема газа за период выжигания водорода и охлаждение прибора @,5 часа) Да = —0,005 см3. Решение. Объем выделившегося водорода в процессе коррозии рассчитываем по уравнению\_,.AП-56): VHi = «|- (AW + Ду) = -§- @,635 - 0,005) = 0,42 см3. Объемный показатель коррозии Кобъемн Н« :== - Ун,-273(/>-Рн,о) \_ 0,42 273G60-23,8) = 4 44.10-\* ^W^ S„xT.7bO 8,4.100-298.760 4Д4 IU CM J CM HOC. 127;

Объем поглощенного в процессе коррозии кислорода рассчитываем по уравнению (III-57): V0t = VHt — AV = 0,42 + 1,01 = 1,43 см3. Объемный показатель коррозии Кобъемн Oz == \_ Ург-Ж(Р-Рн,о) \_ 1,43-273G60-23,8) \_ , 0 0\_4 .„,...,.,„\_- ~ S0\*r.760 - 8,4-100.298.760 '5'04' Ш СМ ICM 40C-. Отношение скоростей кислородной деполяризации к водородной деполяризации рассчитываем в эквивалентах: \*ofeMw0'.2 = 6,775. ^объемн Н2 Рассчитываем теперь весовой показатель коррозии по уравнению (Ш-54): КТес = — (Кобъемн Н2 • 0,8917 -f Кобъемн 02' 1,7862) = = Щ1 D,44. Ю-4-0,8917 + 15,04-10~4.1,7862) = 0,0271 г/м2 час. о Пример 6. Произвести количественную оценку коррозионной стойкости металлов в примерах 1 и 3. Решение. Оценка коррозионной стойкости металлов производится по десятибалльной шкале, в основу которой положен глубинный показатель коррозии. Рассчитываем последний для алюминия (пример 1) по уравнению A-15): , Я = \*J\* 8,76 = °'05g78'76 =0,182 MMleod, что соответствует пониженной стойкости (ба,лл 6) десятибалльной шкалы (приложение 2). Рассчитываем глубинный показатель коррозии для магния (пример 3) по уравнению (Ш-59): ^ Кобъемнн А «л««л 0,349.26,97-7,8113 ft- ^ Я = объемна 7>8ИЗ = ^ ^\_J = 13N ммрод, что соответствует нестойким металлам (балл 10) десятибалльной шкалы (приложение 2). Пример 7. Определить на основании данных табл. 37 весовой и прочностный показатели коррозии марок сталей 1X18Н9 и 1X18Н9Т и оценить их склонность к межкристаллитной коррозии. Поперечное сечение образцов 10 X 1 мм; коррозии подвергалась средняя часть образца размером 40 X 10 X 1 мм (концы образцов заизолированы). 128

Таблица 37 Разрушающая нагрузка и вес образцов до и после коррозии | Опытные данные Разрушающая нагрузка до коррозии в кг Вес образца в г: Разрушающая нагрузка после коррозии 1Х18Н9 1 595 7,2360 7,1726 541 1X18H9T 672 7,2210 7,2031 667 Продолжительность испытания 240 час. (среда: 35% HNOs + + 0,5 г/л NaF, температура 20° С). Образцы сталей отпущены при 700° С в течение 2 час. . Решение. Рассчитываем весовые показатели коррозии по уравнению A-12): „\_ 7,2360 — 7,1726 n qm 0,00088-240 К- - 7,2210-7,2031 \_Q085 , 2W Авес\* — 0,00088-240 ~~U,U5D 8IM ' Предел прочности сталей до коррозии: <4 = |^=^ = 59,5 кг[мм\*; 672 4,-^ = 67,2/сг/лш2. Предел прочности сталей после коррозии в течение 240 час. 541 ^ = 10 =54,1 кг1мм2; 667 °B\* ^ Ж = 66>7 я\*/-^2- Рассчитываем прочностные показатели коррозии по уравнению A-16): Kat = \*д\* '\*' -100 = 59,5С~54,1 -100 = 9,08°/0 за 240 час; 59,5 К,, = 67l2fi7966>7 -100 - 0,74°/0 за 240 час. 67,2 $ Жук . 2304 129

Для оценки склонности сталей к межкристаллитной коррозии вычисляем их весовые потери в процентах. Начальный вес корродировавшей части образцов ft\*sV§T = 4.1-0,1-7,9 = 3,16 г, где V0 — объем корродировавшей части образцов; 7 = 7,9 г[см3'— удельный вес сталей ]82]. Рассчитываем весовые потери сталей в процентах: (Ag);A - g. 100 - 7'23в°зГш7-г72в -:100- 2,01?/. за 240 час; {Ag);,t = ^.100= ^ю-7,2031 ш 100 = 0570/о за 240 qac Сопоставляем теперь прочностные показатели коррозии сталей с их весовыми потерями за 240 час. коррозии: -^=,^ = 45- V. кл (Л\*)./ 0,74 Из полученных значений следует, что при отпуске сталь 1Х18Н9 приобретает склонность к межкристаллитной коррозии, а в стали 1Х18Н9Т количества титана -достаточно для предотвращения появления склонности к межкристаллитной коррозии. Пример 8. Определить на основании данных табл. 38 изменение электрического сопротивления, а также установить наличие или отсутствие межкристаллитной коррозии у отпущенной при 650° С стали 1Х18Н9. Таблица 38 Электрическое сопротивление и вес образцов до и после коррозии 9 Опытные данные Вес образца до коррозии в г Электросопротивление образца до коррозии в ом . Электросопротивление образца после 1 часа кор- 10°/о HN08 + -}-1,8 г/4 NaF 3,6498 0,00688 3,6354 0,00713 10°/o HNO, Н- + 9,9 г/л NaF 3,6498 0,00688 3,5005 0,00721 Образцы взвешивались, измерялось их электросопротивление, часть их испытывалась в течение 1 часа B0° С) в 10%-ном растворе HN03, содержащем 1,8 г/л NaF и часть в 10%-ном растворе HNOs, содержащем 9,9 г/л NaF. После испытания образцы вновь взвешивались и определялось их'электросопротивление. 130

Решение. Изменение электрического сопротивления рассчитываем по уравнению A-17): „, Ri-Ro 1ПП 0,00713—0,00688 im о доо, 00 i WQ/>. ^ - -i^-MOO = 0,00688 10° = 3>63 'о За 1 ЧаС> \*'« = 0,00721 - 0,00688 0,00688 100 = 4,80°/0 за 1 час. Вычисляем электросопротивление образцов после коррозии и» их весовых потерь по уравнению (III-65): я« — #о = -rasr • 0,00688. = 0,00691 ом; \*\выч — о 3,6498 3,5005 0,00688 = 0,00717 ом. Рассчитываем теперь изменение электрического сопротивления по потере веса образцов по уравнению (II1-64): (Kr)« \*-»-\*° юо- °'00691 0,00688 (Кр)выч = 0,00717- 0,00688 0,00688 100 = 0,44°/0за 1 час; 0,00688 .100=-4,22°/0за 1 час. Для установления наличия межкристаллитной коррозии сопоставляем опытные значения Кр и (Кр)вын: (\*\*>. 3,63 0,44 = 8,3; КГ\* (\*\*)« 4,80 т . 4,22 ~ 1,1# Таблица 39 Глубинный показатель коррозии после кипячения образцов в 65%-ной азотной кислоте [81] Из полученных значений следует, что в 10%-ном растворе HNOs, содержащем 1,8 г/л NaF, имеет место межкристаллитная коррозия стали 1Х18Н9, в то время как в растворе, содержащем 9,9 е/л NaF имеет место общая коррозия этой же стали. Пример 9. Дать на основании данных табл. 39 характеристику склонности к межкристаллитной коррозии образцов стали A9% Сг и 9% Ni). Решение. Рассчитываем отношение глубинных показателей коррозии для всех четырех образцов: Образец 1 2 3 4 Средний глубинный показатель коррозии в мм/год по потере веса я1 0,290 0,744 1,673 1,853 по электросопротивлению я2 0,274 1,280 6,310 17,680 n Mi-Q^I±^\c\- о\ п\* - 1'280- 4 Пг — 0,290~х,и' ' -#i — 0,744' оч Яг. \_ 6,310, ' Я, — 1,673: = 3,8; 4) ^ 17,680 1,853 Л,7; г9,5. 134

, На основании полученных значений можно дать следующую характеристику образцов стали: образец 1 не склонен к межкристаллитнои коррозии; образец 2 склонен к межкристаллитнои коррозии; образцы 3 и 4 весьма склонны к межкристаллитнои коррозии. Примерю. Определить глубину проникновения межкристаллитнои коррозии в каждом растворе за время, равное 1 час, и истинную скорость коррозии в момент времени т = 1 час, на основании приведенных на фиг. 48 опытных данных [80 ] по относительному увеличению электросопротивления проволочных образцов (d = = 0,4 мм) стали 1Х18Н9 при их испытании в двух растворах. Решение.' При т = = 1 час в первом растворе \* 1,0 '0,2\ о \ \! \ L i 3 I\*.\* [ н г |о/ ^ ^ +^ w ^ -\ \ 4 ] \ "г\ т -^ = 0,47, Р 2 3 b б 7 \*. 9 час. растворе т а][во втором -^ = 0,04. Фиг. 48., Относительное увеличение удельного электросопротивления проволочных образцов (d = 0,4 мм) стали 1Х18Н9 при lhx испытании в двух растворах [80]. Глубину проникновения межкристаллитнои коррозии находим по уравнению A11-62): •.--& VT т )= 9? A - у\ - 0,47) - 0,054 мм\ 82 = M(i \_ yi - 0,04) - 0,004 мм. Для истинной линейной определения истинной линейной скорости коррозии -^- находим первую производную глубины проникновения коррозии по времени -~- из тангенса угла наклона касательной к кривой Ар/р = К\*) при т = 1 час (фиг. 48): tg иг = 0,56; tg a2 = 0,04. Истинную линейную скорость межкристаллитнои коррозии в момент времени т = 1 час находим по уравнению A11-68): Лг В dm \_\_ 0,4 1# ^ = ^т ^^ dz 4V Г db2 dz dz 0,4 4 Vl —.0,04 4 y\ \_\_ 0,47 0,04 = 0,004 мм/час. Пример 11. Найти уравнение зависимости объема выделившегося водорода от времени на основании приведенных в табл. 40 данных. 132

Таблица 40 Объем выделившегося водорода при растворении цинка в 0,5# H2S04 [83] % в час. В CMZ 1> 2 2 9 3 23 Ч 44,6 5 75,4 6 114 Таблица 41 Глубинный показатель коррозии железа в 18% НС1 [84] /в°С п 1 в мм/год 14 20 30 60 42 150 50 255 Решение. Строим по опытным данным график в координатах Vh2=/(t) (фиг. 49, а). График представляет собой параболическую кривую Уна = &т, где п — правильная дробь. Для подтверждения справедливости установленной зависимости и нахождения показателя и постоянной уравнения строим график в координатах lg Vh2 = = /(lg т) (фиг. 49, б), который представляет собой прямую. СП ififS 1UU 80 ?60 40 20 г О 0 0Л «\* 0,6 , (.дт(час) б) 1 2 9 4 5 vac. > а) Фиг. 49. Растворение цинка, содержащего 1,03% Sn, в 0,5 N H2S04: а — в координатах Уц. — т; б— в координатах lg Уцг — \gi. Из графика определяем: 1) /i = ctga = 0,44; 2) lg k = (lg Vh.K-1 n = 0,28-0,44 - 0,1232, откуда tf= 1,33. Таким образом, искомая зависимость выражается уравнением Щ4-1,33т, где Vh2 — объем водорода в см8; т — время в час. Пример 12. Установить на основании данных табл. 41 природу стадии, определяющей скорость процесса электрохимической коррозии железа в 18%-ном растворе НС1. 133

Решение. Строим по опытным данным график в координатах Я = /@ (фиг. 50, а). График имеет вид экспоненциальной кривой I7=Ae-QIRT. Для нахождения энергии активации процесса Q строим график в 1 мн/гм 200 100 0 2,5 2.1 щ 10 20 40 °С V Л юн ЗЛ 3,3 ЗА 3.5 Т 6} Фиг- 50. Коррозия железа в 18% HG при разных температурах: а — в координатах П— t; б- • в координатах lg П — jr. координатах lg П • - т (фиг. 50, б). График представляет собой прямую, по тангенсу угла наклона которой находим энергию активации процесса: Q = 2,3037? tgp - = 4,575.2800 = = 12800 кал/моль, т. е. при растворении железа в 18% НС1 имеет место химическая поляризация (в данном случае— перенапряжение водорода). 6. АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА Весь материальный эффект электрохимической коррозии является результатом анодного процесса коррозионных гальванических элементов. Величина коррозионных потерь металла Ag пропорциональна величине коррозионного тока /: Ag = kl% (III-70) где kg — коррозионные потери металла в г; / — коррозионный ток в а; k = у постоянная; т—время прохождения локального коррозионного тока в сек.; А — атомный вес металла; F = 96 500 кулонов — постоянная Фарадея; п — валентность иона металла, переходящего в раствор. От весовых потерь металла или коррозионного тока легко перейти к другим показателям коррозии. Расчет скорости электрохимической коррозии сводится к расчету коррозионного тока /. На основании закона Ома для гальванических элементов можно рассчитать начальное значение коррозионного тока по уравнению \* нач V0 \_\_у0 К v A (Ш-71) 134

гДе 1нач — начальное значение коррозионного тока; V°K и V\ — начальные электрохимические потенциалы катодного и анодного процессов в данных условиях; R — общее сопротивление локального элемента. Вследствие явлений поляризации начальные потенциалы катода V°K и анода V^ значительно сближаются, разность потенциалов сильно уменьшается и установившаяся сила тока, определяющая скорость коррозии, будет гораздо меньше начальной силы коррозионного тока. Установившуюся величину коррозионного тока можно определить из уравнения I = VjLrV±t (Ш\_72) где / — установившаяся величина коррозионного тока; VK и VA — эффективные потенциалы катода и анода, установившиеся в данном коррозионном процессе. Эффективные потенциалы катода и анода и даже омическое сопротивление зависят от плотности тока. При очень малых плотностях тока и для приближенных расчетов можно принять для VK и VA линейную зависимость от плотности тока, a R — не зависящим от плотности тока, т. е. VK = V%- kxiK\ VA = V°A + k2iA; R - const. Так как плотности тока для катода iK и анода iA могут быть различны вследствие различия площадей катода SK и анода SA, а сила тока в коррозионной паре будет общей, удобнее исключить плотности катодного и анодного тока и выразить их через силу тока / и площади катода и анода, т. е. положить '\*-?•• '\*-?• (ПЬ73) Тогда эффективные потенциалы катода и анода будут определяться выражениями Vjc-VSc-fti^r; VA = V°A + b±9 (Ш-74) где k\ к— и &2 -о соответственно смещение потенциалов катода \*к ъА й анода вследствие поляризации при силе тока, равной /. Подставляя значения эффективных потенциалов VK и VA в урав\* нение (II1-72), получим уравнение для определения величины локального коррозионного тока: /=—\ \ > <ш-75> ' sK+sA . 135

ь ь или, обозначая поляризуемости катода -gi- и анода -^ на единицу силы тока (удельная поляризуемость электродов) через Рк и PAf V0 — v° /- «А Лд ¦ <ш-76> Поляризуемость катода и анода имеет омическую размерность и .могут быть рассматриваемы как сопротивление катодного и соответственно анодного процесса. Величина локального коррозионного тока принимает максимальное значение при R = 0: у0 —у0 При нелинейной зависимости VK и Ул от плотности локального тока получаются более сложные зависимости, которые не всегда могут быть алгебраически решены относительно /. При логарифмической зависимости эффективных потенциалов от плотности тока максимальный локальный ток (при R = 0) равен [21, [591: /max = ^S^°-^, (Ш-78) где В = Ь + Ьг\ А = а + а\\ Ь и &i, а и fli —постоянные уравнения (III-30) и (Ш-43) для логарифмической зависимости поляризации катода и анода от плотности тока; SK и SA — площадь катода и анода; V\* = V°K — V°A\ е — основание натуральных логарифмов. Хотя приведенные выше уравнения дают принципиальную воз» можность аналитического расчета скорости коррозии, однако вследствие неравномерного распределения тока по поверхности металла, а также непостоянства условий в течение коррозионного процесса (например, изменение соотношения площадей SK и SA) и трудности учета этих изменений аналитические методы расчета не находят широкого применения. Эти расчеты,"однако, используются для проверки действительно наблюдаемых скоростей коррозии. Кроме того, анализ уравнений позволяет сделать важные выводы о влиянии различных факторов на скорость коррозии, действительные для многих практических случаев коррозии. 1) Особенности коррозии с кислородной деполяризацией Если коррозионный процесс протекает с большой скоростью подвода кислорода и при сравнительно небольших плотностях катодного тока (т. е. если величина катодного тока не является предельной), то скорость коррозии определяется уравнением (III-77). 136

Если скорость подвода кислорода ограничена и катодная плотность тока коррозии близка по своей величине к предельной катодной диффузионной плотности тока (-^- = id\ то коррозионный ток в этом случае определяется только площадью и конфигурацией катод- ной поверхности. В самом деле, если -д- =id9 то из уравнений (II1-72) / = VK-VA и A1Ь34) id = t^L = const, следует / = vk~Va = constS\*. (III-79) Фиг. 51. Схема диффузии кислорода в электролите: а) к круглому катоду; б) к микрокатодам: а— граница диффузионного слоя; б — раствор; в— микрокатоды [59]. Из этого уравнения следует: если R = const hSk = const, то VK —- VA = const; таким образом, независимо от начальной разности потенциалов и, следовательно, материала катода и анода, устанавливается постоянная разность их эффективных потенциалов; если R изменяется, то пропорционально ему изменяется разность эффективных потенциалов, а величина коррозионного тока остается приблизительно неизменной. Исследования Н. Д. Томашова [59] показали, что уравнение A11-79) / = kSK справедливо только для макрокатодов и не является действительным при переходе к микрокатодам корродирующих металлов. Это отступление от простой зависимости для микрокатодов объясняется тем, что в диффузии к отдельному катоду принимает участие не только электролит в объеме цилиндра BCDE (фиг. 51, а, если катод — площадь круга с радиусом г = -у Y но также в большей или меньшей степени и остальной объем электролита, в первом приближении равный объему усеченного конуса FGDE. При этом сопротивление диффузии делается меньше, так как среднее сечение потока диффузии больше площади катода. Уравнение для зависимости 137

силы тока коррозионного элемента от площади катода, учитывающее эти добавочные пути диффузии кислорода, имеет вид [59]: I = nF(c-c0)kD(igoV^+^f)^ ^nF(c-c0)kD^rK{tg? + Y)-nF(^co) \*d\*'jc A.273+ ?) = = 386 000 (с — с0) kD\*rK A,273 + ^) , (Ш-80) где / — сила тока в а; п = 4 — число электронов, участвующих в процессе разряда одной молекулы кислорода; F = 96 500 кулонов — постоянная Фарадея; с — концентрация кислорода в объеме раствора в г-моль/l cms; с0 — концентрация кислорода у поверхности катода в г-моль/l см3; kD — коэффициент диффузии кислорода в дан- но'м растворе в см2сек~г\ гк — радиус катода в см; ср = 51°50' — угол между образующей принятого конуса диффузии и перпендикуляром к плоскости катода (tg ср = 1,273); 8 — эффективная толщина диффузионного слоя в см. Если размеры катода достаточно велики по сравнению С толщиной диффузионного слоя, т. е. если гк > 8, то ~ > 1,273 и уравнение (Ш-80) принимает вид %Гтг Sir I = 386000 (с - с0) kD -^ = р -f- = kxSK, (Ш-81) где р = 386 000 (с — cQ)kD; h = р/8, т. е. получаем линейную зависимость локального коррозионного тока от площади катода. Если размеры катода достаточно малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя, т. е. если гК < 8, то -у^< 1,273 и уравнение (Ш-80) принимает ви|д / = 386000(с —с0) kDKrKl9m = aVfa±= k2rK, (Ш-82) где ki = 386 000 (c — c0)kD% 1,233; ос = А- ¦ yir9 т. е. сила локального коррозионного тока пропорциональна не площади катода, а линейным размерам катода (периметру или радиусу), в данном случае (катод — площадь круга) радиусу катода гк. 138

Н. Д. Томашовым [59] доказано, что при достаточно тонкой дисперсности катодов на поверхности металла или сплава корродит рующего с кислородной деполяризацией при ограниченной скорости транспорта кислорода, даже при сравнительно небольшой общей поверхности катодов практически используется весь возможный объем электролита для диффузии кислорода к данной корродирующей поверхности (фиг. 51, б). 2) Контролирующий (ограничивающий) фактор коррозии Общий сложный процесс коррозионного элемента состоит из последовательно соединенных более простых процессов (ступеней). Установившаяся скорость такого сложного процесса, отвечающая силе коррозионного тока /, определяется торможением протекания процесса на отдельных ступенях, т. е. сопротивлением отдельных ступеней (R,PK, РА), на преодоление которых затрачивается началь-г ная разность потенциалов V°K — V°A [уравнение (III-76)]: 1^ у°к-у°а \*+РК+РАУ откуда V% -V°A = I{R+PK + PA) = WR + AV\* + ДУл, (Ш -83) где ДУд —омическое падение потенциала при силе тока /; bVK—поляризация катода; ДКЛ —поляризация анода. Под степенью контроля общего процесса данной ступенью понимают долю сопротивления этой ступени по отношению к общему сопротивлению всего процесса: с - Рк ^k — R+Pk+Pa - с- Ра ^А— R+pK+pA- с - R ^"—R+Pk+Pa LVK \_\_ WK . WR + &VK+bVA\*~ V%-V°A\* &VA ДКд . №r+Wk + AVa V0k-V°a' wR wR tvR + wK + wA v%-vAt где Ск — степень катодного контроля; CA — степень анодного контроля; CR — степень омического контроля, или, в процентах, AVK Ск- СА- CR = I/O \_ I/O v к - v А WA v° ¦ П wR л-л 100°/о; 100е/,; 100«/0. (Ш-84) (Ш-85) 139

Контролирующим (ограничивающим) фактором называют ту ступень процесса, которая имеет наибольшее сопротивление по сравнению с остальными ступенями, т. е. имеющую основное влияние на скорость коррозии. Соотношение между Д 1/л, kVK и ДVR дает соотношение между контролем анодным, катодным и омическим. Определение степени контроля имеет большое значение при изучении коррозионного процесса, так как для уменьшения скорости коррозии наиболее эффективным является, как правило, воздействие именно на контролирующий фактор. Основной контроль процесса коррозии может быть установлен на основании измеренного значения потенциала металла или сплава в данных условиях коррозии Vх. Имеющиеся данные подтверждают, что омическое сопротивление при коррозии металлов и сплавов даже в растворах со сравнительно небольшой электропроводностью не оказывает заметного влияния на работу коррозионных микроэлементов [85], [86], поэтому им в большинстве случаев можно пренебречь (R % 0). Для расчета степени контроля следует рассчитать (VA)o6p — обратимый потенциал металла в данных условиях и (VK)o6p обратимый потенциал катодного процесса в данных условиях (см. главу III, § 1), что дает возможность определить поляризацию анода и катода [2]: ^А-Ух-(УА)обР\ Wk = (Vk)o6P-Vx, (Ш-86) а затем и степень контроля [см. уравнения (III-84) и {(III-85)]. .» ПРИМЕРЫ Пример 1. Сопоставить найденное экспериментально значе-г ние силы локального тока с вычисленным начальным его значением. Условия испытания: цинковая и медная проволоки, поверхностью 5 см2 каждая, погружейы в 3%-ный раствор NaCl; их потенциалы в этом растворе: Vzn = —0,792 в; Vqu = +0,044 в; после замыкания проволок через гальванометр в цепи установился ток / = 200 мш\ внешнее сопротивление цепи (проводника и гальванометра) Явиешнг= = 110 ом; внутреннее сопротивление (электролита) Явнутр = 120 ом. Решение. Начальное значение коррозионного токд рассчитываем по уравнению (III-71): /«, = ^ЧГ^ = °ш + ?2702 " °'00363 й' ИЛИ ¦3630 Мт- Сопоставляем вычисленное начальное значение коррозионного тока с найденным экспериментально: 1нач 3630 ¦ нач 1 о 1 с 7-7=200—18'15' 'эксп Пример 2. Определить суммарную удельную поляризуемость электродов (Рк + Ра) в предыдущем примере. 140

Решение. Суммарную удельную поляризуемость электродов рассчитываем по уравнению A11-76): /D I D \ \*С А ~~ \* у^внешн \ ^внутр) (FK-\-t>A)= ~ = \_ 0,044 + 0,792 - 0,0002 A10+ 120) QQC-n" „ одоо2 ; ^ ^yDU 0M- Пример 3. Используя данные предыдущих двух примеров, рассчитать максимальное значение локального коррозионного тока пары Zn —Си. Решение. Максимальное значение локального коррозионного тока рассчитываем по уравнению (III-77): у% — у°А 0,044 + 0,792 лпплою ою 'тах = р\* + Рл= 3950 = 0,000212а, или 212 мка. Пример 4. Определить скорость коррозии цинка при работе в паре с медью (пример 1) и оценить его коррозионную стойкость. Решение. Скорость коррозии можно выразить через любой показатель коррозии: / =-^ = ?^ = 0,00004 а1см\ или 0,04 ма/см2; Oq О v- kg kl AI 65,38-0,0002 ОСЛЛ A .n . . K» = U = 1& = 7U%= 2-96500.0,0005 360° = °>49 \*/\*\*\*• Я = ^8,76 = ^-.8,76 = 0,60 мм/год, что соответствует пониженной стойкости (балл 7). Пример 5. Рассчитать, приняв толщину диффузионного слоя Ь = 0,075 см (среднее ее значение для неперемешиваемого электролита с естественной конвекцией), в каких условиях можно приближенно (с точностью до 10%) считать силу локального тока при коррозии с кислородной деполяризацией и диффузионным контролем пропорциональной площади и когда — периметру (или радиусу) катода, т. е. рассчитать размеры (радиусы) локальных катодов, для которых это приближение допустимо. Решение [59]. Если считать силу локального тока пропорциональной площади катода [уравнение (II1-81) 1, то допускаемая ошибка по сравнению с результатами, полученными по уравнению (Н1-80),.в общем виде будет определяться выражением ' тег2 386 OO0ckD%rK A,273 + т) — 386 000ckD -^ Л,= ^ 11 —-^ —100 = 386 O00ckD%rK 11,273 + ^ J 100 0 1+0,786-^- где As — относительная ошибка в %. 7«, (Ш-87) 141

Если же полагать силу локального тока пропорциональной линейным размерам (радиусу) катода {уравнение (II1-82)], то допускаемая ошибка будет определяться выражением 386 000ckD%rK A,273 + ¦!?-) — 386 ООО^тсг^• 1,273. Лг= Ь ±1 Ю0 = 386 000ckD%rK ( 1,273 + -^у-) — °/0, (III-88X 1 + 1,273 — ГК где Ат — относительная ошибка в %. Таким образом, очевидно, что величина ошибки в обоих случаях определяется соотношением величин размера катода гк и толщины диффузионного слоя Ъ. Подставив вместо As и Аг допустимые откло- « нения, равные 10% и & = 0,075 cMi находим из уравнения (II1-87) 10 = ——г-; г'к = 0?6см 1 + 0,786 и из уравнения (II1-88) 0,075 1Q= 'Vote; ^ = 0,01 еж. 1 + 1,273 0,075 Таким образом, для макрокатодов (гк > 0,86 см) можно приближенно (с точностью до 10%) считать силу локального тока пропорциональной площади катода; для микрокатодов (гк < 0,01 см) можно приближенно (с точностью до 10%) считать силу локального тока пропорциональной радиусу катода. При линейных размерах катодов гк между 0,86 и 0,01 см величина локального тока может быть достаточно точно выражена только уравнением (Ш-80)> Пример 6. Рассчитать по общему уравнению (Ш-80) силу локального тока пары Си — Zn в 0,5 N растворе NaCl при 20° С (радиус катода гк = 0,803 см). Сопоставить ее с опытной величиной / = 0,0520 ма, полученной Н. Д. Томашовым [59]. Решение. Находим необходимые для расчета по уравнению (Ш-80) величины. Концентрация кислорода в объеме раствора с = = 0,0225-10~5 г-моль/см3 (см. § 4, пример 4). Коэффициент диффузии кислорода в данном растворе kD = 1,95- 10~б смУсек (см. § 4, пример ,4). Эффективную толщину диффузионного слоя принимаем равной 0,075 см (среднее ее значение для электролита в спокойном состоянии). Рассчитываем теперь силу локального тока пары: / = 386 000ckDnrK A,273 + -^f) = = 386000.0,0225-10-бЛ,95.10-6.3,14-0,803 (l,273 + g|g) = = 51,1 -Ю-6 а, или 0,0511 ма. 142

Рассчитываем относительную ошибку: л \*»штн-\*шы\* .— 0,0520-0,0511 юо=—ш™ —100 = Lin. /„\*«я 5,0520 Пример 7. Установить контроль и дать его количественную характеристику для коррозии железа в 3%-ном NaCl при 25° С, если потенциал железа в этом растворе, по измерениям Г. В. Акимова и Г. Б. Кларк [87], Vx = —0,300 в. Решение. Обратимый потенциал железа в данных условиях V°A = —0,463 в (см. § 3, пример 3). Коррозия железа в 3%-ном NaCl идет с кислородной деполяризацией. Обратимый потенциал кислородного электрода в данных условиях Vo = 0,805 в (см. § 1, пример 7). Определяем теперь по уравнениям (II1-86) поляризацию катода: WK = {VK)o6p -Vx = 0,805 + 0,300 = 1,105 в и поляризацию анода WA = VX- {VA)o6p = -0,300 + 0,463 = 0,163 в. Таким образом, имеет место преимущественный катодный контроль, степень которого находим по уравнениям (Ш-84) и (Ш-85): С\*= WK + WA = 1,105 + 0,163= °'87' или 8?0/о- • Находим также степень анодного контроля: Сл = avk+\va = U05-j-0,163 = 0'13' или 13°/ог т. е. bVK :ЛУЛ = 0,87:0,13. Пример 8. Произвести расчет степени анодного контроля для нержавеющей стали 1Х18Н9 и 11 металлов: хрома, алюминия, бериллия, магния, никеля, кобальта, железа, свинца, цинка, марганца и меди, используя данные Г. В. Акимова и Г. Б. Кларк [87] по стационарным необратимым потенциалам металлов в 3%-ном @,5А/) растворе NaCl. Решение. Для строгого расчета необходимо: а) обратимые потенциалы металлов определить для реальной активности ионов каждого металла, устанавливающейся в данном электролите {89]. Эта реальная активность ионов может быть рассчитана из значений соответствующих произведений растворимости (см. приложение 14); б) использовать более точное значение потенциала кислородного электрода (VK)o6p = 0,805 в [63]. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 42. Положительные значения анодной поляризации для свинца и меди получены исходя из образования в качестве продуктов коррозии труднорастворимых РЬС12 и Cu20. 14а

Таблица 42 Степень анодного контроля при коррозии металлов в 0,5 # растворе NaCl при 25°С 1 Металл Сталь 1Х18Н9 . j Хром ..... | Алюминий ] Бериллий j Магний • j Никель . Кобальт . Железо . Свинец . Цинк . . Марганец Медь . . 1 Продукт коррозии Сг(ОН)8 Сг(ОН)з А1@Н)8 Ве(ОНJ Mg(OHJ Ni(OHJ Со(ОНJ Fe(OHJ РЬС12 Zn(OHJ Mn (OHJ Cu20 в i —0,891 —0,891 —1,683 —1,835 —2,299 —0,244 —0,401 —0,463 j —0,385. —0,831 —1,032 +0,054 ffi +0,09 —0,109 —0,571 —0,764 —1,401 —0,007 —0,144 —0,300 —0,312 —0,782 ! —1,000 +0,058 « и ч 5 1 0,981 0,782 1,112 1,071 0,898 0,237 0,257 0,163 0,073 0,049 0,032 0,004 1 f < 1 0,715 0,914 1,376 1,569 2.206 0,812 0,949 1,105 1,117 1,587 1,805 0,747 1 ^ 1 ^ H" < \* it 0,58, 0,46 0,45 0,41 0,29 0,23 0,21 0,13 0,06 0,03 0,02 0,005 Таким образом, уточнение величины реальной активности ионов металлов, как это предсказывалось Н. Д. Томашовым [88 ], не внесло очень заметных изменений. При строгом расчете на первое место по пассивируемости попадает сталь 1Х18Н9, и только затем идут хром и алюминий; приближенный расчет Н. Д. Томашова ставил на первое место алюминий. В ряду пассивируемости поменялись также местами цинк и марганец. 7. ГРАФИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА Аналитическая зависимость эффективного потенциала электрода от плотности тока V = /@ может быть получена только для простых случаев коррозии, в то время как поляризационные кривые (графическое выражение этой зависимости) могут быть получены опытным путем даже для наиболее сложных случаев коррозии, отвечающих практическим условиям работы коррозионных элементов. Поляризационные кривые могут быть использованы для графического расчета скорости и характеристики коррозионного процесса. Для этого на основании катодной (VK = f(iK) и анодной (VA = f(iA) поляризационных кривых коррозионной пары и известных поверхностях катода и анода строится поляризационная коррозионная диаграмма: VK — /(/) и VA — /(/) для данной коррозионной системы 144

фиг. 52, а). Такое построение необходимо потому, что в коррозионном элементе в общих случаях площади катода и анода не равны и поэтому плотности тока на катоде и аноде тоже не равны, в то время как сила коррозионного тока общая как для катодного, так и для анодного процесса: I = iKSK = iASA. (III-89) 1) Расчет скорости коррозии Точка пересечения катодной и анодной кривой 5 (фиг. 52, а) дает значение максимального коррозионного тока Imax и общий потенциал корродирующей системы Vx, соответствующие отсутствию омического сопротивления в коррозионном элементе (R = 0). Если сопротивление коррозионного элемента R не равно нулю, то величину коррозионного тока также можно определить графически. 1макс(Я=0I I 1макс I Фиг. 52. Поляризационные коррозионные диаграммы: а — при R =я 0; б и в — при У? Ф 0. По известному омическому сопротивлению R определяют омическое падение потенциала &VR: AVR = IR, (III-90) где Д VR — омическое падение потенциала при силе коррозионного тока /. Графически эта зависимость изображается прямой оЬ с углом наклона <рд (фиг. 52, б и в). A^ = /tg<p\*. (HI-91) Затем графически складывают омическое падение потенциала &VR = IR с одной из поляризационных кривых — катодной (фиг. 52, б) или анодной (фиг. 52, в). В результате получают кривые суммарного изменения потенциала, определяемые омическим сопротивлением и катодной (V%Dy Ю Жук 2304 . М5

фиг. 52, а) или анодной {V\D, фиг. 52, б) поляризацией. Пересечение суммарной кривой с другой поляризационной кривой дает точку М или точку N с соответствующим локальным током пары /' при сопротивлении R (фиг. 52, б и в). Общий потенциал корродирующей системы лежит при этом где-то на уровне от VA до VK. Практически в большинстве случаев бывает удобнее графически складывать омическое падение потенциала с анодной кривой, так как последняя, как правило, имеет плавный ход. 2) Контролирующий (ограничивающий) фактор коррозии Из коррозионной диаграммы (фиг. 52) могут быть найдены графически значения поляризации катода AV^, поляризации анода Д1/А и омического падения потенциала LVR при силе тока /', необходимые для установления основного контроля коррозионного процесса и его количественной характеристики. Расчет степени контроля производится по уравнениям (III-84) и (III-85). 3) Сопротивления стадий ионизации и диффузии кислорода при коррозионном процессе Для процессов, протекающих с кислородной деполяризацией, которые тормозятся как замедленностью стадии ионизации кислорода на катоде, так и замедленностью стадии диффузии кислорода к катоду, можно с помощью коррозионной диаграммы определить сопротивления этих стадий. »" Величина, обратная силе катодного тока, равна сумме обратной величины максимального тока реакции и обратной величины предельного тока диффузии [59 J: -г = Ъ+Ъ- ' (Ш-92) где 1Р — максимальный ток реакции при данном потенциале катода; ID —предельный ток диффузии. Величины, обратные силам токов, для постоянного 'значения смещения потенциала катода &VK вследствие его поляризации заменяем соответствующими величинами сопротивления (поляризуемости), т. е. r — fWjL. т —WjL. г \_^\* П11-9& следовательно, уравнение (II1-92) можно переписать так: Рк = Рр + Р» (HI-94) т. е. общее сопротивление катодному процессу (поляризуемость) может быть выражено как сумма двух величин: сопротивления максимальному току реакции Рр (поляризуемость вследствие затрудненности реакции ионизации кислорода) и сопротивления предельному току диффузии PD (поляризуемость вследствие затрудненности диффузии кислорода). 146

Из уравнения (Ш-92) значение сопротивлений реакции ионизации 1 /d-/ Рр~7^ = IdI (Ш-95) а сопротивление диффузии Р =± (Ш-96) Таким образом, общее катодное сопротивление (поляризуемость катода) Рк может быть с помощью уравнений (III-94), (Ш-95) и (Ш-96) количественно разделено на сопротивление катодной реакции Рр и сопротивление диффузии деполяризатора PD на основании Фиг. 53. Графические расчеты скорости и характеристики коррозионного процесса. взятых из катодной кривой коррозионной диаграммы величин локального тока h — точка Я на фиг. 53 (пересечение катодной и анодной кривых) — и предельного диффузионного тока ID — точка «S (катодная поляризационная кривая принимает вертикальный ход или приблизительно вторая точка перегиба катодной поляризационной кривой). Из уравнения (II1-92) следует, что Рр = PD (т. е. Ip = ID) при / = -^, что соответствует первому перегибу на катодной поля- ризационой кривой — точке Р, для которой концентрация деполяризатора на катоде равна половине концентрации деполяризатора в растворе.

4) Определение степени контроля катодного процесса Если пересечение анодной и катодной поляризационных кривых имеет место правее точки F (фиг. 53), соответствующей началу водородной деполяризации на катоде (пересечение горизонтали, проведенной через потенциал обратимого водородного электрода в данном растворе, с общей поляризационной кривой катоду V%HPFSQG), то катодный процесс имеет две параллельно идущие ступени: выделение водорода и ионизация кислорода (смешанная кислородно-водородная деполяризация). Степень контроля катодного процесса в этом случае определяется соотношением силы локального тока, определяемого процессом ионизации кислорода I0i = ID> и силы локального тока, определяемого процессом выделения водорода /На = = 12 — ID. Значения I0i и /н, для определения степени контроля катодного процесса берутся из коррозионной диаграммы (фиг. 53). Скорость кислородной деполяризации равна скорости водородной деполяризации при локальном токе, приблизительно равном удвоенному предельному диффузионному току, что соответствует точке Q (фиг. 53). Если анодный процесс имеет достаточно отрицательный начальный потенциал и достаточно малую поляризуемость (см. кривую V°Ag), то точка пересечения анодной и катодной кривых g может оказаться правее точки Q и катодный процесс для этого случая будет в основном определяться перенапряжением выделения водорода. 5) Определение скорости коррозии и соотношения катодной и анодной фаз Скорость коррозии и соотношение катодной и анодной фаз можно рассчитать [59] на основании следующих данных: а) общий потенциал корродирующего гетерогенного металла; б) кривые катодной поляризации катодной фазы металла и анодной поляризации анодной фазы металла в условиях, близких к условиям коррозии данного металла. Если кривые V% L я V°A M (фиг. 54) — кривые катодной и соответственно анодной поляризации материалов катодной и анодной фаз металла, а измеренный потенциал корродирующего гетерогенного металла равен Vx, то точки пересечения горизонтали, проведенной на уровне этого потенциала VX9 с катодной и анодной поляризационными кривыми дают плотности тока на катодной %к и анодной iA фазах. Если обозначить через / силу локального коррозионного тока, S —общую поверхность корродирующей системы, SK и SA — соответственно поверхности катодной и анодной фазы, то для случаев, когда сопротивление локальных 148 -V 1 1» tf ¦-w ( ' J >^^ ' » L —-—М к > Фиг. 54. Применение поляризационных кривых для расчета скорости коррозии и определения соотношения площадей катодной и анодной фаз корродирующей системы [59].

элементов невелико (потенциалы катодное и анодной фазы выравниваются благодаря полной поляризации), можно написать следующие три уравнения: S = $k + Sa> (HI-97) из которых получаются следующие выражения для искомых величин: I = S 1&А . \*к + \*а ' SK = S7 1А tK + iA ' A tK-tlA A11-98) A11-99) (III-100) Отношение поверхностей фаз дает одновременно приближенно и отношение объемов этих фаз, т. е. ' %\*\*%. (III.101) где vK и vA — соответственно объемы катодной и анодной фазы. ПРИМЕРЫ Примерь Найти на основании зависимости VK=f(I) и VA= = /(/) локальной пары (см. табл. 43) максимальный коррозионный ток, установить контроль и дать его количественную характеристику, а также установить соотношение сопротивления стадии ионизации кислорода и сопротивления стадии диффузии кислорода. Таблица 43 Изменение потенциалов катода и анода при их поляризации Потенциалы VKB6 Vabs I в ма 0 +0,105 -0,34 0,1 -0,19 0,25 -0,28 -0,32 0,5 -0,33 -0,30 0,75 -0,37 1.0 -0,39 -0,28 1,25 -0,42 1,5 -0,52 1,75 -0,85 2,0 -0,945 -0,23 2,5 -0,99 3,0 — 1,015 -0,19 Решение. По приведенным опытным данным строим коррозионную диаграмму V = /(/) (фиг. 55, а). Из точки пересечения катодной и анодной кривых Я опускаем перпендикуляр на ось абсцисс и находим максимальный коррозионный тон пары /тах = 4,0 ма, или 0,004 а. 149

Точка пересечения катодной и анодной кривых соответствует (согласно графику) потенциалу Vx = —0,31 в. Таким образом, поляризация анода составляет ДКЛ = 0,03 в, а поляризация катода kVK = = 0,415 в, т. е. имеет место преимущественный катодный контроль. Находим степень катодного контроля по уравнениям (II1-84) и (Ш-85): ЬУК \_ 0,415 Ск = &VK t &VA 0.415 + 0,03 = 0,93, или 93°/0 0 I 10 h 20 1ма а) 10 1г 1Э20 30 40 /, 1т 5) Фиг. 55. Графические расчеты коррозионного процесса: а — с кислородной деполяризацией при R — 0; б — со смешанной (кислородно-водородной) деполяризацией при R = 0 и R = 50 ом, и степень анодного контроля т. е. п AVA 0,03 ЛГУ7 ~ft, С\* =\* WK + AVA = 0,415 -h 0,03 = °'07' ИЛИ 7% AVK:AVA = 0,93:0,07. Для определения сопротивления стадии ионизации кислорода и сопротивления стадии диффузии кислорода находим из графика предельный диффузионный ток, опуская перпендикуляр на ось абсцисс из второй точки перегиба 5 катодной кривой: /п = 16,5 ма, или 0,0165 а. ° 150

Сопротивление реакции ионизации кислорода находим по уравнению (III-95): Р \_ /р-/ \_ 0,0165-0,004 ion, njtf ^Р~~ IDI ~~ 0,0165-0,004 ~ 10iV\* 0M' а сопротивление диффузии кислорода находим по уравнению (III-96): Р°=Т^ = оШ = 60>6ом- Таким образом, имеет место катодный контроль при превалирующей роли сопротивления реакции (перенапряжения) ионизации кислорода, так как Рр ; PD = 0,76 : 0,24. Пример 2. Найти на основании зависимостей VK = /(/) и VA = f(I) локальной пары (см. табл. 44) максимальный коррозионный ток, установить контроль, дать его количественную характеристику и количественные характеристики деполяризационных процессов. Таблица 44 Изменение потенциалов катода и анода при их поляризации I в ма VK в в \уа. в в 0 +0,055 -1,29 1 -0,28 - 2,5 -0,35 - 5 -0,41 -1,27 7,5 -0,45 - 10 -0,48 -1,25 12,5 -0,49 - 15 -0,53 - 17,5 -0,68 - 20 -0,96 —1,225 25 -1,06 - 30 -1,09 -1,20 40 -1,14 -1,185 50 —1.19 -1,17 Найти затем коррозионный ток при общем омическом сопротивлении локальной пары R = 50 ом, установить контроль и дать его количественную характеристику; установить соотношение сопротивлений стадий ионизации и диффузии кислорода. Решение. По приведенным опытным данным строим коррозионную диаграмму V = f(I) (фиг. 55, б). Из точки пересечения катодной и анодной кривых g опускаем перпендикуляр на ось абсцисс и находим максимальный коррозионный ток 1г = '4@,5 ма, или 0,0465 а. Точка пересечения катодной и анодной кривых \* соответствует потенциалу VXl = —1,175 е. Таким образом, поляризация анода составляет ИУлг = 0,115 в, а поляризация катода равна Д У^ = 1,23 в, т. е. имеет место преимущественный катодный контроль. Находим степень катодного контроля: AY\* "\*\* ~\* 1,23 С^ = Жк-^У^= 1,23 + 0.115 -0'91' ИЛИ 910/» 151

и степень анодного контроля ДУл, \_ 0,115 сл = ау "+V. = цзТо.ш = °-09' или 90/о> т. е. ДУк/.ДУл,- 0,91: 0,09. Катодный процесс идет двумя параллельными ступенями: выделение водорода и ионизация кислорода. Силу локального тока, определяемого процессом ионизации кислорода, находим из графика /о2 = /d = 17,-5 ма> или 0,0175 а (абсцисса второй точки перегиба S катодной кривой). Находим из графика силу локального тока, определяемого процессом выделения водорода IHi = Ix — Id = = 46,5 — 17,5 = 29,0 ма, или 0,029 а. Таким образом, превалирует водородная деполяризация так как /н2: /о\* = 0,62:0,38. Процесс кислородной деполяризации, как видно из графика, имеет сопротивление полностью диффузионное: PD:PP = 1:0. Для графического определения коррозионного тока при R — = 50 ом вычерчиваем в масштабе на графике (фиг. 55, б) зависимость ДУд =/i?, которая представляет собой прямую под углом <р#, причем tg <?R = jR. Затем складываем графически омическое падение потенциала ДУд = IR с анодной поляризационной кривой VaVa и получаем кривую суммарного изменения потенциала благодаря омическому сопротивлению и анодной поляризации (кривая VaND (фиг. 55, б). Пересечение суммарной кривой с катодной кривой дает точку N с соответствующим ей локальным током 12 = = 14,5 ма, или 0,0145 а. Находим из графика величины ДУл, =^ 0,055 в, ДУ# = 0,715 в (отрезок NM) и Д У/с, = 0,575 в, т. е, имеет место смешанный катодно- омический контроль. Находим степень катодного контроля: С\* = М^ + Д1/\*\*+Д^2 в 0,715 + 0,575 + 0,055 в °'43> ИЛИ 43°^ степень омического контроля L\* ~ Д^ + ДУКг+Д1/Лв - 0,715 + 0,575 -г 0,055 ~ U>M> или м 'о и степень анодного контроля С,= ДУ А2 \_ 0,055 • й = с± = ">"ои -Л: 0 04 или 4°/ A WR + ду^ + ду^ 0,715 + 0,575 + 0,055 U,U\*' ИЛИ \* '°' т. е. WKi: ДУ\*: ДУЛа = 0,43 : 0,53 : 0,04. Сопротивление стадии ионизации кислорода находим по уравнению (Ш-95): „ - h-h \_ 0,0175—0,0145 „ п я Р/>~~ /??/з ~ 0,0175-0,0145 ~ U'° 0JI> 152

а сопротивление стадии диффузии кислорода находим по уравнению (Ш-96): Р° = -Ь= 0^175 ==57'1 0М- Таким образом, наблюдается преобладание роли сопротивления стадии диффузии кислорода, так как PD:PP — 0,83:0,17. Пример .3. Рассчитать графически на основании приведенных в табл. 45 опытных данных максимальный коррозионный ток, установить контроль и дать его количественную характеристику. Сопоставить значение найденного коррозионного тока с величиной весового показателя коррозии, найденного из прямых коррозионных опытов, К~с = 5,0 г/м\* час [90]. Известно, что в сплаве интерметаллическое соединение FeZn7, которое при коррозии сплава является катодной составляющей, занимает 26% поверхности, а цинк, являющийся анодной составляющей сплава,—остальные 74%. Решение. Для построения коррозионной диаграммы пересчитываем зависимости У — / (/) в зависимости У = / (/) для корродирующего сплава с общей поверхностью SK + SA = 0,26 + 0,74 = = 1 см2, используя уравнение A11-89): / = iASA = /л.0,74; / = iKSK = I\*.0,26. Данные пересчета сведены в табл. 46. Таблица 45 Изменение потенциалов анодной и катодной составляющих сплава Zn— Fe при их поляризации в 0,057V растворе НС1 [90] Таблица 46 Расчетные данные изменения потенциалов анодной и катодной составляющих сплава Zn— Fe lA в ма/смг 0 ; о,5 0,75 1.25 2,0 2,9 4,0 VA в в —0,777 —0,767 —0,761 —0,759 —0,755 —0,752 —0,748 в ма/см\* 0 0,3 0,7 1.2 1,5 1.8 2,6 в в —0,703 —0,706 —0J20 —0,740 —0,755 —0,773 —0,822 / в ма 0 0,37 0,56 0,93 1,48 2,15 2,96 VA в в —0,777 —0,767 —0;761 —0,759 —0,755 —0,752 —0,748 / в ма 0 0,08 0,18 0,31 0,39 0,47 0,68 VK в в --0,703 —0,706 —0,720 —0,740 —0,755 —0,773 —0,822 По пересчитанным данным строим коррозионную диаграмму (фиг. 56). Точке S пересечения анодной и катодной кривых соответствует искомый максимальный коррозионный ток /тах = 0,43 ма, или 4,3» 10~4 а, и потенциал Ух = —0,765 в. Находим из графика поляризацию анода ЫУА = 0,012 в и поляризацию катода Д]/к — 0,062 в\ таким образом, имеет место катодный контроль. 153

Находим по уравнениям (III-84) и (Ш-85) степень катодного контроля: г - ЬуК 0,062 Л' о.0| С\* ~ WK + WA = 0,062 tT 0,012 = °'84' ИЛИ 84 /о и степень анодного контроля &VA \_ 0,012 /7 = ^ А ьук + &уА 0,062 + 0,012 = 0,16, или 16%, т. е. ДУ\*:ДУД = 0,84: 0,16. Vful 2 Фиг. 56. Графический расчет коррозии сплава цинк — железо в OfiSN HC1. 3 4 iH iw/см2 Фиг. 57. Применение поляризационных кривых для расчета максимальной скорости коррозии и соотношения катодной и анодной фаз металла. Рассчитываем по уравнению (III-48) весовой показатель коррозии из найденного графически коррозионного тока: iA 4,3-Ю-\*-65,38 А вес — п-2,68- Ю-3 2-2,68. Ю-3 5,245 е/м2час. Расхождение с показателем, найденным из прямых коррозионных опытов, составляет: A\*W = Щ^ ЮО = 4,9°/0> - т. е. незначительно. Пример 4. Рассчитать на основании данных табл. 47 максимальную скорость коррозии металла и найти соотношение его катодной и анодной фаз. Измеренный общий потенциал корродирующего гетерогенного металла Vx = — 0,530 в. Решение. На основании приведенных данных вычерчиваем катодную и анодную поляризационные кривые (фиг. 57), Проводим 154

Таблица 47 Изменение потенциалов катодной и анодной фаз металла при их поляризации / в ма/см2 V% В в •VA в в 0 -+0,10 —0,55 0,5 —0,04 — 1,0 —0,17 —0,505 1.5 —0,27 — 2,0 —0,34 —0.475 2,5 —0,40 — 3,0 —0,45 —0,45 4,0 —0,515 —0,43 5,0 —0,555 —0,41 на уровне Vx = — 0,530 в горизонталь, точки пересечения которой с катодной и анодной поляризационными кривыми дают плотность тока на катодной фазе iK = 4,3 ма/см2 и плотность тока на анодной фазе iA = 0,4 ма/см2. Рассчитываем теперь силу локального коррозионного тока для единицы поверхности корродирующего металла по уравнению (II1-98) /=S^f4\_=l «?4 =0,37 ма. tK + <Д 4,3 + 0,4 Поверхности катодной и анодной фаз рассчитываем по уравнениям (Ш-99) и (Ш-100): S« = S^=1OT = 0'085™2: Отношение поверхностей и объемов фаз из уравнения (Ш-101): $А ^ уа \_ 0,915 \_ iaq SK ~ vK ~~ 0,085 ~~ Ш,°' 8. РАСЧЕТ МНОГОЭЛЕКТРОДНЫХ КОРРОЗИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Поверхность корродирующего гетерогенного сплава и многие инженерные полиметаллические конструкции представляют собой в коррозионном отношении многоэлектродные гальванические системы. Упрощенное рассмотрение этих систем в качестве бинарного (двухэлектродного) гальванического элемента оказывается недостаточным. Сопоставление поляризационных кривых катодной и анодной поляризации в виде коррозионной диаграммы позволяет осуществить простой графический расчет работы каждого отдельного электрода короткозамкнутой (полностью заполяризованной) много- 155

электродной системы с любым количеством электродов [91]. Это решение исходит из двух положений: 1. Для короткозамкнутой многоэлектродной системы потенциалы отдельных ее составляющих выравниваются около какого-то общего ¦ потенциала Vx. 2. Если многоэлектродная система находится в стационарном состоянии, то сумма. всех катодных токов системы равна сумме всех анодных токов. Случай короткозамкнутого многоэлектродного элемента представляет наибольший практический интерес, так как большая часть коррозионных систем (почти все микросистемы и значительная часть макро-систем) является короткозам- кнутыми коррозионными системами. Расчет многоэлектродной коррозионной системы сводится к решению вопроса, какие из электродов данной системы будут работать анодами и какие катодами и количественному расчету силы тока на каждом электроде системы. Для проведения расчета необходимо знать относительные величины площадей каждого электрода системы и иметь реальные кривые катодной и анодной поляризации для каждой составляющей системы в условиях, близких к условиям работы многоэлектродной системы. Графическое решение выполняется следующим образом. Имеющиеся для каждого электрода кривые плотность тока — потенциал перестраиваются в соответствии с величиной площади каждого электрода на общую коррозионную диаграмму сила тока — потенциал. На фиг. 58 дана такая диаграмма для пятиэлектродной системы На ней V\9 V%, VJ, VJ и V° — потенциалы отдельных составляющих системы в отсутствии протекания тока; кривые анодной поляризации даны сплошными линиями, кривые катодной поляризации — пунктирными. Полученная диаграмма дает значение силы тока для каждого электрода системы в зависимости от устанавливающегося в системе общего потенциала Vx. Этот общий потенциал многоэлектродной системы равен потенциалу, при котором сумма всех катодных токов системы равна сумме всех анодных токов, т. е. определяется точкой пересечения суммарной кривой сила тока—потенциал всех катодных процессов с суммарной кривой всех анодных процессов, Суммарные 156 -V «г,Ъ fc Фиг. 58. Графический расчет многоэлектродной системы при R = 0: сплошные линии — кривые анодной поляризации; пунктирные линии — кривые катодной поляризации; mnpqr — суммарная кривая катодной поляризации; stqu — суммарная кривая анодной поляризации; V х — общий потенциал коррозии много- электродной системы; 10# •\*• общая сила коррозионного тока многоэлектродной системы [91].

кривые катодной (тпрг) и (анодной (siu) поляризации и йскоМай точка их пересечения q получаются путем простого графического суммирования сил токов всех катодных процессов для каждого электрода между Ух и У5 и соответственно сил токов всех анодных процессов в том же интервале потенциалов. При суммировании катодных кривых диаграммы на уровне от У° Д° ^4 (Участок тп) будет только одна катодная кривая электрода 5 — V^ На уровне от У° до У° будут уже две катодные кривые электродов 5 и 4 — У#5 и У#4, графическое сложение которых дает участок общей катодной кривой пр. От уровня У? необходимо сложить три катодных кривых электродов 5, 4 и 3—У#8, Ук« и Ук8, а общая катодная кривая дает участок рг. Из чертежа видно, что суммировать далее катодные кривые не имеет смысла, так как общая катодная поляризационная кривая тпрг пересекает все анодные кривые электродов и доходит до уровня потенциала предпоследнего электрода У°. Так же производится и суммирование анодных кривых диаграммы. На уровне от V\ до V\ (участок st) будет только одна анодная кривая электрода 1 — УЛ1. На уровне от У? до У° будут уже две анодные кривые электродов 1 к 2 — Va± и Удя, графическое сложение которых дает участок общей анодной кривой tu. Из чертежа видно, что суммировать далее анодные кривые не имеет смысла, так как анодные кривые других электродов лежат заведомо ниже пересечения суммарных катодной (тпрг) и анодной (stu) кривых. Точка пересечения суммарных катодной и анодной кривых q дает общую силу тока в системе 10бщ и значение общего потенциала Vx. Отрезки по горизонтали от нулевой ординаты до точек пересечения поляризационных кривых с абсциссой Vx дают направление и величину тока в каждом электроде данной системы. У электродов 5, 4 и 5 (фиг. 58) с абсциссой Vx пересекаются кривые катодной поляризации; следовательно, эти электроды, работают в качестве катодов, а сила устанавливающихся на них катодных токов определяется величинами отрезков abt ad и ае. У электродов / и 2 с абсциссой Vx пересекаются кривые анодной поляризации; следовательно, эти электроды работают в данной системе анодами, а сила устанавливающихся на них анодных токов определяется величинами отрезков ас и af. Из приведенного графического расчета видно, что кривая анодной поляризации для наиболее положительного электрода и кривая катодной поляризации для наиболее отрицательного электрЬда могут в исходных данных отсутствовать, так как для расчета они не нужны. Многоэлектродные не короткозамкнутые (не заполяризованные) системы с эффективными потенциалами отдельных электродов, значительно отличающимися друг от друга, имеют более сложное решение, предложенное Г. В. Акимовым и его сотрудниками [92]— [94].\*Такие.многоэлектродные системы (с большим омическим сопротивлением) имеют меньшее практическое значение по сравнению с короткозамкнутыми, и их решение нами здесь не рассматривается < 157

1) Расчет разностного эффекта Разностным эффектом (дифференц-эффектом) принято называть изменение собственной коррозии электродов (работы микрокоррозионных элементов) вследствие внешней анодной поляризации этого электррода. Если при анодной поляризации (при контакте с более положительным электродом или от внешнего источника тока) собственная коррозия электрода уменьшается (что имеет место в большинстве случаев), то это явление называют нормальным или положительным разностным эффектом. Если обозначить К0 — скорость растворения электрода без внешней поляризации (за счет работы его коррозионных микропар); 'oSwfhili- hduch^lo h Iq It ' общ I а] Ф Фиг. 59. Коррозия металла при внешней анодной поляризации путем присоединения нового катода: а — графическая интерпретация; б - графический расчет положительного разностного эффекта [2]. /Ci — скорость саморастворения электрода (за счет работы его коррозионных микропар) при внешней анодной поляризации; Кг — скорость растворения электрода за счет внешней анодной поляризации; iA—плотность внешнего анодного тока, то разница между К0 и /Ci и называется разностным эффектом: AK = K0-Ki. (III-102) Разностный эффект тем больше, чем больше плотность внешнего анодного тока: AK = kpiA=k'pK2, (III-103) где kp и k' — коэффициенты пропорциональности (kp — коэффициент разностного эффекта — величина уменьшения работы коррозионных микропар при увеличении на единицу плотности внешнего анодного тока). Рассматривая систему как короткозамкнутый многоэлектродный элемент, можно дать объяснение и произвести количественный расчет разностного эффекта на основании коррозионной поляризационной диаграммы. » Корродирующий металл можнр рассматривать как бинарный коррозионный элемент (А —К на фиг. 59, а). Зная поляризационные 158

кривые для катодной и анодной составляющих корродирующего металла и соотношение их поверхностей, можно построить поляризационную коррозионную диаграмму для данной системы (фиг. 59, б). На этой диаграмме V^L — катодная кривая, V°AB — анодная кривая, Vx — общий потенциал бинарной системы, VXS — величина тока коррозии металла до его анодной поляризации G0). При анодной поляризации растворяющегося металла присоединением к нему нового катода (например, платинового) катодная кривая которого VptM (фиг. 59, б), суммарная катодная кривая новой трехэлек- тродной системы будет представлена кривой VQpt nN> а общий пртен- циал системы соответствует более положительному значению Vy. Общая коррозия сложного электрода (гетерогенного металла), включающая, кроме работы микрокоррозионных элементов, также и анодное растворение внешним током, увеличивается. Она равна общему анодному току A0бщ = /х + /2) и определяется отрезком Vyn. Отрезок Vyl или равный ему отрезок тп соответствует величине локального коррозионного тока данного металла 1г (ток микрокоррозионных элементов) при его анодной поляризации. Разность отрезков VXS — Vyl характеризует уменьшение работы микрокоррозионных элементов металла при присоединении к нему катода, т. е. при его анодной поляризации внешним током, величина которого /2 соответствует отрезку Vym. Явление защитного эффекта аналогично только что разобранному явлению разностного эффекта. Оно положено в основу электрохимической защиты металлов от коррозии и описывается в следующей главе, посвященной вопросам защиты от электрохимической коррозии. 2) Идеальные и реальные кривые поляризации Реальные поляризационные кривые, получаемые при катодной и анодной поляризации металла, как правило, заметно отличаются от идеальных кривых катодной и анодной поляризации, представленных на фиг. 37 и 38. Начальные значения электродных потенциалов принимают некоторые промежуточные значения между обратимым потенциалом катодного процесса и обратимым потенциалом анодных участков на данном катоде (начальный катодный потенциал) и между обратимым потенциалом анодного процесса и обратимым потенциалом катодных участков на данном аноде (начальный анодный потенциал). Так начальный потенциал металла в электролите Vx (фиг. 60), устанавливается в результате работы и соответствующей ей поляризации катодных (обратимый потенциал которых (VK)o6p~ V°K) и анодных (обратимый потенциал которых {Vj^o6p= V°A) участков и определяется точкой пересечения идеальных катодной (V°K VK) и анодной (У^УЛ) поляризационных кривых. Соответствующая этому начальному потенциалу плотность тока коррозионных элементов imax (ток саморастворения) не поддается непосредственному эксперименталь- 159

ноМу измерению, но Может быть определена по Весовому показателю коррозии на основании весовых потерь металла. При катодной и анодной поляризации данного металла получают реальные катодную VXVK и анодную VXVA поляризационные кривые сложного (биполярного) электрода, начинающиеся от начального потенциала Vx. Пересечение горизонталей с реальными и идеальными поляризационными кривыми дают значения внешних катодного аЪ и анодного de токов и значения внутренних катодного be и анодногоef токов (токи микрогальванических коррозионных элементов металла). Только начиная с точек g и h, когда достигаются обратимые потенциалы катодных V°K и анодных V°A участков электрода, реальные поляризационные Фиг. 60. Идеальные и реальные кривые совпадают с идеальными кривые поляризации по Н. Д. То- поляризационными кривыми (уча- машову.. стки кривых gVK и hVA). 3) Определение тока саморастворения Ток саморастворения гетерогенного металла imax может быть в случае необходимости приближенно рассчитан графически из реальных поляризационных кривых коррозионной диаграммы. Для этих целей следует воспользоваться тем, что зависимость эффективных потенциалов катода и анода от плотности тока с большим или меньшим приближением следует уравнениям [см. (III-28), (Ш-30) и (II1-43)]: VK = V%-(a + HgiK); VA==VW(ai + Mg\*\*). которые в координатах V = / (lg \*) дают прямые. Эти прямые должны давать и участки реальных поляризационных кривых, совпадающие с идеальными поляризационными кривыми. Для определения тока саморастворения imsx следует нанести на график реальные поляризационные кривые V = / (lg i) (фиг. 61, а). Экстраполяция линейных участков полученных кривых VKa и VAb до точки их пересечения S (которая должна лежать на уровне измеренного в данном электролите начального потенциала металла Vx) дает приближенное значение искомого тока саморастворения металла lg /raax. Возможен и более упрощенный метод определения тока саморастворения металла на основании измеренной в данном электролите зависимости разности потенциалов двух одинаковых электродов из одного и того же металла от плотности тока (ускоренный метод измерения поляризационных кривых [79], стр. 354). Экстраполяция линейного участка кривой ab в координатах AV = / (lg i) до его 160

пересечения с осью абсцисс дает приближенное'значение тока саморастворения металла lg /max (фиг. 61, б). Экстраполированные до их пересечения линейные участки реальных поляризационных кривых в координатах V = i (lg /) является идеальными поляризационными кривыми данного металла. Эти идеальные кривые могут быть также построены из реальных кривых путем прибавления к внешним токам реальных кривых внутренних токов, определяемых по потере веса электрода при его растворении Фона ° tgi Igimax ° ? а) 6) Фиг. 61. Определение тока саморастворения металла: а — из реальных поляризационных кривых; б— из реальной кривой ДУ =/ (lg/). при каждом исследованном потенциале [так как идеальный ток равен сумме внешнего реального и внутреннего токов (фиг. 60)]. Помимо гетерогенности металла и связанной с ней конечной скорости собственного растворения металла, отступления в ходе реальных поляризационных кривых по сравнению с идеальными кривыми поляризации могут быть вызваны и рядом других причин, расчет которых пока затруднителен. К таким причинам относятся: изменение состояния, а следовательно и электрохимических свойств поверхности металла при его поляризации, изменение истинной поверхности электрода (например, вследствие различия в обработке поверхности) и другие факторы [59]. 4) Расчет межкристаллитной коррозии сплавов Графический расчет межкристаллитно корродирующих сплавов может быть произведен с помощью коррозионных диаграмм, методика получения которых разработана И. А. Левиным и С. А. Гинцбергом [95]. Кривая катодной поляризации с катодных участков системы (самих зерен сплава) строится на основании непосредственных измерений поляризующего тока и потенциала при изолированных анодных участках сплава (границы зерен). Для построения кривой анодной поляризации используется тот факт, что при катодной поляризации всей корродирующей системы (зерна — границы зерен) ток расходуется не только на поляризацию катодных участков, но и на уменьшение анодной поляризации на анодных участках. Кривую анодной поляризации можно построить, определив для ряда значений потенциала величину той части поляризующего тока, которая 11 Жук 2304 16 J

расходуется на снятие анодной поляризации. Эта часть тока вычисляется из сопоставления катодных поляризационных кривых для всей корродирующей системы и для катодной составляющей (ток в обоих случаях рассчитывается на единицу поверхности сплава). Коррозионная диаграмма вычерчивается следующим образом [95]. Строится катодная поляризационная кривая, полученная с образца с изолированными границами зерен (кривая VkND, фиг. 62). Она является поляризационной кривой катодной составляющей. Так как корродирующая система полностью заполяризована, то ее общий потенциал есть потенциал точки пересечения поляризационных кривых анодной и катодной составляющих. Имея катодную поляризационную кривую, можно определить 1тах системы, как абсциссу такой точки кривой, ордината которой равна общему потенциалу системы. Такой точкой яЁляется точка N, ордината которой определяется экспериментально и равна значению установившегося потенциала образца сплава с неизолированными границами зерен' — У0. Отрезок V°V°K дает катодную поляризацию рассчитываемой системы. Поляризация образца с неизолированными границами зерен начинается с потенциала Vго, когда в системе уже течет ток /тах, соответствующий отрезку ОА. Поэтому при построении экспериментально полученной кривой NF (для образца с неизолированными границами зерен сплава) значения абсцисс откладываются от точки N, соответствующей /тах (фиг. 62). Для того чтобы заполяризовать систему от потенциала V0 до Vl9 необходим ток, соответствующий отрезку АВ. Для поляризации от V0 до Vx одной катодной составляющей необходим ток, соответствующий отрезку АС. Разность отрезков АВ — АС — ВС определяет величину тока, необходимого для изменения потенциала ацода от V0 до Vx. Откладывая отрезок AL = ВС влево от ординаты Л, при потенциале Vx получаем точку К анодной поляризационной кривой. Таким образом рассчитывается ряд точек и получается анодная поляризационная кривая границ зерен V^ KN (фиг. 62). На полученной коррозионной диаграмме отрезок V°V°A дает анодную поляризацию рассчитываемой системы, а отрезок V\V°K— общую поляризацию, равную начальной разности потенциалов катодных (зерна) и анодных (границы зерен) участков. Таким образом может быть установлен контроль коррозионного процесса и дана его количественная характеристика. Фиг. 62. Построение анодной кривой на основании двух катодных кривых: 1 —границы зерен изолированы; 2— границы зерен не изолированы [95]. 162

Примеры Пример 1. На основании приведенных в табл. 48 данных произвести графический расчет короткозамкнутои трехэлектродной коррозионной системы, т. е. найти общий потенциал и силу тока системы, определить полярность и силу тока для каждого электрода, установить контроль и дать его количественную характеристику. Площадь каждого из трех электродов равна 10 см2. Таблица 48 Изменение потенциалов Си, N1 и А1 при их поляризации [96] i в мка/см2 о 1.5 3,75 5,0 6,5 10,0 17.5 23,0 37,5 50,0 75,0 vK\*e Си +0,151 +0,103 +0,053 +0,029 +0,002 —0,054 —0,255 —0,388 —0,779 —0,874 —0,906 N1 —0,042 —0,109 —0,161 —0,228 —0,247 . —0,247 —0,278 —0,306 —0,485 —0,578 —0,684 А1 —0,865 —1,000 —1,007 —1,012 —1,027 —1,045 —1,162 —1,197 —1,231 —1,260 —1,278 Vabb Си +0,148 +0,335 +0,371 +0,365 +0,358 +0,362 +0,359 +0,358 +0,367 +0,369 +0,392 Ni —0,035 +0,360 +0,840 +0,883 + 1,009 +0,963 +0.986 +1,023 + 1083 + 1,102 +1,106 А1 —0,726 —0,700 —0,670 —0,626 | —0,525 —0,465 —0,418 —0,389 —0,356 —0,351 —0,324 Решение. На основании опытных данных V = / (\*') строим катодные и анодные кривые для всех трех электродов на общей коррозионной диаграмме V = / (/), исходя из соотношения / = Si = I0i (фиг. 63). Суммируем затем графически катодные кривые диаграммы. На уровне от I/°u до V^{ имеется только одна катодная кривая медного электрода. Выше уровня V^t идут две катодные кривые, суммирование которых дает участок общей катодной кривой пг. Из чертежа видно, что суммировать катодные кривые далее пересечения общей катодной кривой V°u nqr и анодной кривой третьего электрода V\xVai не имеет смысла, так как точка их пересечения q и дает решение исследуемой трехэлектродной системы. Находим на графике общую силу тока в системе IQfiui = 480 мка и значение общего потенциала Vx = —0,36 в (фиг. 63). Общий ток системы одновременно является анодным током алюминиевого электрода IAiA == 10бщ = 0,490 мка. У медного и никелевого электродов с абсциссой Vx пересекаются кривые катодной поляризации, следовательно, эти электроды работают в качестве катодов. Находим на графике силу устанавливающихся на них катодных токов: 1Сик = 210 мка; 1щк = 280 мка. И\* 163

Из графика следует, что имеет место смешанный каТбДно-анод- ный контроль, Находим степень к&тодного и анодного контроля: г WK 0,51 Lttr ¦ — Wa 0,51 -f- 0,37 . 0,37 = 0,58, или]58°/0; 0,42, или 42%. -4 AVK-t-&VA 0,51 + 0,37 Пример 2. Рассчитать на основании приведенных в табл. 49 данных коэффициент разностного эффекта для соответствующих интервалов плотности анодного тока. Таблица 49 Изменение потенциала и скорости коррозии меди при ее анодной поляризации [97] 1А в ма/см2 0,0 12,5 25,0 . 37,5 в в +0,272 +0,388 +0,450 +0,504 ^вес в г/м2 час 223,2 294,1 | 389,5 ! 500,4 /f«A, Ш 105щ 8001мка Решение. Из опытных данных следует, что скорость растворения меди без внешней поляризации за счет работы ее коррозионных микропар (т. е. саморастворения) К0 = = 223,2 г/ж2 час. Для расчета разностного эффекта необходимо знать скорость саморастворения меди Ki за счет работы ее коррозионных микропар при внешней анодной поляризации . Эта величина может быть найдена как разность между весовым показателем коррозии К7ес, полученным из опытных данных, и весовым показателем коррозии Кг, соответствующим анодной плотности тока: Ai = Квес — А2- Значение Кг рассчитываем по уравнению (Ш-48): iA 12,5-10-3.63,54 Фиг. 63. Графический расчет короткозам- кнутой трехэле^тродной системы в водном растворе, содержащем 0,025 г/л NaCl, ,0,057 г/л Na2S04, 0,53 г/л Na2C03, 0,42 г/л NaHC03. \*2 п- 2,68 -Ю-3 2-2,68.10-3 ¦= 148,2 г1м2час; tr 25-10-».63.54 лпс л /2 К2 = —eCQ ю-з = 296,4 г1м\ас; Kl = 2-2,68-10- 37,5-10-3-63,54 2-2,68.10-3 444,5 г1м2час. 164

Находим скорость саморастворения меди при внешней анодной поляризации: К[ - К7ес — К2 = 294,1—148,2 = 145,9 г\м\ас\ К\ = 389,5—296,4 = 93,1 г\мЧас\ К\ = 500,4—444,5 = 55,9 г/мЪас. Рассчитываем по уравнению (III-103) коэффициенты разностного эффекта для соответствующих интервалов плотности анодного тока: ?' ^ Кр —Кг ^ 223,2—145,9 = \*А 12,5-10 0,62 г\а-час\ kp = 25.10 = °'52 г1а'час> b\* \_ 223,2—55,9 \*p "~ 37,5-10 = 0,45 г/а-час. Пример З. Рассчитать на основании данных табл. 46 и 50 разностный эффект при коррозии сплава цинк — железо (S = 1 см2) в растворе НС1 при контакте с железным электродом (SFe = 1 см2). Таблица 50 Изменение потенциала поляризации в ijr в ма/см2 VFe в в 0 -0,632 0,2 -0,665 железа при растворе НС1 0,4 -0,696 07 -0,745 его катодной [90] 1,0 -0,793 1,4 -0,860 2,0 -0,954 Решение. Наличие поляризационных кривых для анодной и катодной составляющих корродирующего сплава и катодной поляризационной кривой присоединенного железного электрода позволяет произвести количественный расчет разностного эффекта на основании коррозионной диаграммы. Для построения последней пересчитываем зависимости V = / (/) в зависимости V = f (/) для корродирующего сплава с общей поверхностью SA + SK = 0,74 + + 0,26 = 1 см2, используя уравнение (II1-89): / = iASA = iA. 0,74; / - iKSK = iK • 0,26. Наносим на график эти данные (фиг. 64). Точка пересечения анодной (V°AS пВ) и катодной (V°K!SL) кривых S дает потенциал корродирующего сплава Vx = — 0,764 в и величину тока коррозии сплава до его анодной поляризации 10 = 0,43 ма... Наносим затем на график катодную кривую железа V^ mM. 1.65

Суммарная катодная кривая новой трехэлектродной системы — V°tJ nN. Точка пересечения ее с анодной кривой дает общий потенциал системы Vy » — 0,756 в и общий анодный ток 10бщ = — 1,17 ма. Величина локального коррозионного тока сплава (ток микропар) при его анодной поляризации /х = 0,39 ма. -0,75 ?в -о,з\ -0,2 -0,1 ^—< !,/00f l2 1ft 1^т 1ма Фиг. 64. Графический расчет разностного эффекта при коррозии сплава цинк — железо в 0,05 N НС1 при контакте с железным электродом. -4 ?gimax-3 W (а /см2) Фиг. 65. Определение тока саморастворения железа в IN НС1. Находим теперь по уравнению (И-102) разностный эффект: Д/С = К0 — Кг = Ш, - ~ 10^.2-26,8 иДвб 2IM 4aCt Из графика величина внешнего анодного тока /2 = iA = = 0,77 ма/см\ или 7,7 а/м2. Находим теперь по уравнению (Ш-103) коэффициент разностного эффекта в исследованном интервале анодной плотности тока: Таблица 51 Изменение потенциала железа в Ш НС1 при его катодной и анодной поляризации [98] к- iA 0,488 7,7 = 0,0634 г/а-час. i в а/смг 0 0,0004 0,001 0,004 |, 0,01 VK\*e —0,265 —0,295 —0,330 —0,395 —0,440 Vabb —0,265 —0,240 —0,220 —0,175 —0,150 Пример 4. Найти по приведенным в табл. 51 данным катодной и анодной поляризации ток саморастворения железа. Решение. Строим по опытным данным анодную и катодную поляризационные кривые в координатах V = f{\gi) (фиг. 65). Экстраполируем линейные участки лол^ученных кривых до ях лере- Ж

сечения, которое имеет место при Vx = —0,265 в и lg imax = —3,6, что соответствует току саморастворения /тах = 0,00025 а/см2 или 0,25 ма/см2. Пример 5. На основании приведенных в табл. 52 данных построить анодную поляризационную кривую и произвести графический расчет межкристаллитной коррозии хромистой стали. Установившийся потенциал образца с неизолированными границами зерен сплава Vn — — 0,245 в. Таблица 52 Изменение потенциала 27% хромистой стали (с изолированными и неизолированными границами зерен) при катодной поляризации в растворе ортофосфсрной кислоты [95] (данные пересчитаны на 1 см2 поверхности) / в мка о 8 10 20 28 42 70 125 153 VK с изолированными границами в в +0,465 —0,180 —0,218 —0,230 —0,242 —0,258 —0,282 —0,311 —0,320 / в мка о 7,5 15 1 22 28 39 58 78 95 VK 1 с «неизолированными границами в в —0,245 —0,248 —0,251 —0,253 —0,255 —0,260 —0,266 —0,275 —0,282 120 /мка Фиг. 66., Графический расчет меж- кристаллитной коррозии в растворе ортофосфорной кислоты стали с 27% Сг и 0,08% С после нагрева до 1200° С и охлаждения на воздухе. Решение. По опытным данным вычерчиваем катодную кривую для катодов сплава, полученную для образца с изолированными границами зерен (фиг. 66). Точка пересечения катодной кривой V^V^ с горизонталью, соответствующей потенциалу образца сплава с неизолированными границами зерен V0 = —0,245 в, дает нам значение коррозионного тока /тах = 30 мка. Отрезок V°V°K дает нам значение катодной поляризации HVK = 0,710 в. Вычерчиваем затем по опытным данным катодную кривую для образца с неизолированными границами зерен, откладывая значения абсцисс от точки N, Соответствующей /тах. Откладывая затем по горизонтали влево от ординаты Imax N отрезки, равные расстоянию от кривой NVK до кривой NV'K по горизонтали, получаем точки, которые дают анодную поляризационную кривую NV°A и начальный потенциал анода V°A = — 0,268 в, Отрезок V°AV° дает нам значение

андоной поляризации ДУЛ = 0,023 в, а отрезок V°AV°K —общую поляризацию системы HVK + ДУЛ = 0,710 + 0,023 = 0,733 в, т. е. имеет место преимущественный катодный контроль. Находим по уравнениям (III-84) и (II1-85) степень катодного контроля: Г АУ\* \_ 0.7Ю \_ о 07 И71И ото/ и степень анодного контроля 'л~~ Д^х + Д^Л 0,733 С \_ АУ^ \_ °>023 - и 04 или V/

ГЛАВА IV ЗАЩИТА ОТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ В ряде случаев необходимая коррозионная стойкость металлической конструкции достигается применением стойкого в данной коррозионной среде и при данных условиях коррозии металла или сплава: бронза в морской воде, РЬ в растворах H2S04, A1 и его сплавы в атмосфере, хромоникелевые нержавеющие стали в окислительных средах, железо армко для аппаратуры коксобензольных /заводов и т. д. Рациональный выбор подходящего для конкретных целей материала может быть сделан на основании данных, приводимых в справочниках по коррозионной стойкости металлов [46], [82], [99]— [102]. Улучшение коррозионной стойкости сплавов может быть в ряде случаев достигнуто за счет повышения однородности структуры соответствующей термической обработкой (закалка дуралю- мина, перезакалка хромоникелевой нержавеющей стали, приобревшей склонность к межкристаллитной коррозии), или устранением внутренних напряжений и деформаций (отжиг латуни), или тонкой механической обработкой поверхности (повышение стойкости против атмосферной коррозии полированием поверхности металла). В тех случаях, когда не удается подобрать достаточно стойкий металл или повысить его стойкость термообработкой или тонкой механической обработкой его поверхности, необходимо защищать металл от коррозии. В этих целях применяются следующие основные методы защиты: легирование, обработка коррозионной среды, нанесение защитных покрытий, электрохимическая защита. 1. ЛЕГИРОВАНИЕ Для повышения коррозионной стойкости или перевода местной коррозии в равномерную коррозию в ряде случаев применяют легирование металла другим металлом. При этом защита осуществляется: 1) атомами более устойчивого металла (например, легирование меди золотом); 2) атомами более легко пассивирующегося металла (например, легирование стали хромом); 3) металлом, облегчающим наступление пассивности (например, легирование стали медью для конструкций, эксплуатируемых в условиях атмосферной коррозии); 4) металлом, сдвигающим значение потенциала зерна основного металла в отрицательную сторону (например, легирование дуралюмина 169

магнием); 5) металлом, сообщающим сплаву особые свойства (например, легирование стали типа Х18Н9 титаном в целях уменьшения склонности ее к межкристаллитной коррозии) и др. 1) Границы устойчивости твердых растворов При введении в сплав компонента, устойчивого по отношению к данному электролиту и дающего твердый раствор с основным кор- розионно неустойчивым металлом, в условиях отсутствия заметной диффузии в сплаве его коррозионная устойчивость, как это было установлено Тамманом [24], резко возрастает при вполне определенных соотношениях компонентов. Скачкообразное повышение коррозионной устойчивости — граница устойчивости — наблюдается при содержании более устойчивого компонента в количестве п/8 атомных доли, где п — целое число. Значение п для данного сплава зависит как от вводимого компонента, так и от состава электролита. Наличие границ. устойчивости обнаружено во многих сплавах (см. приложение 25). Коррозионно устойчивым компонентом твердого раствора может быть как благородный металл (термодинамически устойчивый в данной среде) — Au, Ag, Pd, Pt и др., так и самопассивирующийся в данных условиях элемент — Сг, Si и др. Защитное действие более устойчивого компонента в твердом растворе объясняется возникновением защитного поверхностного барьера из атомов благородного или легко пассивирующегося компонента после удаления из наружного слоя сплава атомов менее устойчивого компонента при первоначальном действии электролита. Состав коррозионностойкого двойного сплава в весовых процентах по правилу п/8 может быть вычислен с помощью уравнений: . inn х у 8 — п п 8 — п /тл7 i\ \* + у=100;-: т = ~8—-Т = -^-' (ПМ) где х и у — весовые проценты компонентов, составляющих сплав,; а и Ь — соответственно их атомные веса; п — целые числа A, 2^3 и т. д.). Для тройного сплава можно по аналогии написать: x+y + z-Ш, -.— .-- = -х-Т' (IV'2) где х, у и г — весовые проценты компонентов, составляющих сплав; а, бис — соответственно их атомные веса; пг и п2 — целые числа. При расчете тройного сплава необходимо задаться содержанием одного из компонентов, так как система двух уравнений (IV-2), содержащая три неизвестных, нерешаема. При применении правила границ устойчивости к некоторым . сплавам встречается осложнение. Такое осложнение в применении правила границ устойчивости к сплавам Fe — Сг вызывается присутствием углерода. Углерод извлекает из твердого раствора определенное количество хрома на образование смешанных карбидов 170

хрома и железа (Cr, FeO С3 и (Сг, FeLC. Таким образом, при подсчете необходимого содержания хрома в твердом растворе требуется учитывать количество хрома, идущего на образование карбидов, и количество железа, замещающее хром в этих соединениях [103]. При двойном легировании роль легирующих компонентов сводится не только к повышению коррозионной устойчивости, но и к изменению типа кристаллической решетки [103]. Если роль второй присадки ограничить изменением типа решетки, то ее количество может не подчиняться правилу п/8. Так, в'сталях типа Х18Н9, предназначаемых для эксплуатации в сильно окислительных средах (например, в азотной кислоте), роль никеля сводится к обеспечению аустенитной структуры, т. е. имеет место косвенное влияние на коррозионную стойкость через изменение кристаллической решетки и большую однородность (однофазность) сплава [103]. На основании применения правила границ устойчивости возможны как корректировка состава различных коррозионно устойчивых сплавов, подобранных опытным путем, так и рациональный выбор состава новых сплавов. 2) Облегчение наступления пассивности В условиях возможности пассивирования металлов или сплавов коррозионная стойкость их может быть повышена дополнительным катодным легированием. Так, стали, содержащие от 0,2 до 1 % меди, в ряде случаев более коррозионностойки, чем, безмедистые стали. Относительно большей устойчивостью медистые стали обладают только в условиях, когда коррозионный процесс протекает при достаточно интенсивной аэрации (атмосферная коррозия) й отсутствии хлор-иона или других разрушающих пленку ионов. На основании анализа литературных данных, а также экспериментальных данных по исследованию коррозии медистых сталей Н. Д. Томашовым [77], [104] был сформулирован электрохимический механизм их коррозионной устойчивости. Повышение коррозионной устойчивости медистых сталей связывается с выделяющейся на поверхности железа (за счет вторичного электролитического выделения) мелкодисперсной меди, которая, являясь весьма эффективным катодом, при определенных условиях (повышенная концентрация окислителя у поверхности металла и отсутствие активирующих пассивную пленку ионов) способствует пассивированию железа, v Механизм коррозии медистых сталей может быть пояснен с помощью поляризационной диаграммы, представленной на фиг. 67, на которой кривая ABCDEFG представляет собой кривую анодной поляризации железа. На участке ABC идет анодная поляризация активного железа (со сравнительно малой поляризуемостью) — переход в раствор двухвалентных ионов железа. При достижении какой- то плотности тока и потенциала электрода, соответствующего точке С, при отмеченных выше условиях наступает анодная пассивность. При этом сила тока в цепи резко падает и дальнейшая сильная поляризуемость (участок DBFG) соответствует анодной поляризации 171

пассивного железа (переходу в раствор, по-видимому, трехвалентных ионов железа) и при достижении достаточно положительного потенциала — протеканию других анодных процессов (в частности выделению кислорода). Кривая KBS (фиг. 67) — кривая катодной поляризации за счет собственных катодов железа (в отсутствии выделений меди), соответствующая сравнительно большой катодной поляризации. Пересечение кривой KBS и кривой анодной поляризации происходит на участке активного состояния железного электрода в точке В. Локальный ток, определяющий скорость коррозии стали,в отсутствии меди, определяется отрезком MB, Для медистой стали в связи со вторичным выделением меди катодная эффективность значительно больше. Катодная кривая для этого случая (кривая KEPL на фиг. 67) указывает на значительно меньшую катодную поляризуемость. При достаточно малой катодной поляризуемости катодная кривая KEPL пересекается с участком пассивного состояния железа на анодной кривой в точке ?. В этом случае локальныйдок, определяющий скорость коррозии медистой стали, дается отрезком NE и имеет меньшую величину, чем локальный ток для безмедистой стали (отрезок MB). При недостаточном увеличении катодной эффективности или при затруднении анодной пассивности (участок анодной кривой активного железа достигает очень больших плотностей тока — кривая АВСР на фиг. 67) происходит обычное увеличение локального тока (соответствующего точке Р), а следовательно и скорости коррозии. Из диаграммы также следует, что при наступлении анодной пассивности сплава изменяется характер контроля: степень катодного контроля уменьшается и может наступить преобладание анодного контроля. В условиях, когда анодная пассивность медистой стали не наступает, характер контроля изменяется мало. Предложенное В. В. Скорчеллетти и С. Е. Тукачинским [105] объяснение повышения коррозионной стойкости медистых сталей при атмосферных условиях более затрудненной конденсацией на них влаги следует рассматривать только как дополнительный, но не основной фактор. Еще большее увеличение коррозионной стойкости получают при одновременном легировании стали катодной присадкой и присадкой более легко пассивирующихся металлов: медью и хромом; медью, хромом и никелем. Н. Д. Томашов предсказал [77], [104], а затем практически осуществил [106] повышение коррозионной устойчивости нержавеющих сталей AХ18Н9, Х27) введением благородных катодных составляющих (Си, Pd, Pt), обосновав таким образом теоретически 172 Фиг. 67. Коррозионная диаграмма, поясняющая возможность более легкого перехода в пассивное состояние сплава при появлении на его поверхности эффективных катодов [2].

и экспериментально возможность повышений коррозионной стойкости сплавов облегчением наступления пассивности последних катодным, легированием. 3) Сообщение сплаву особых свойств Примером легирования в целях сообщения сплаву особых свойств, например понижение склонности хромоникелевых аустенитных сталей к межкристаллитной коррозии, является легирование их активными карбидообразователями (титаном или ниобием). Существует ряд теорий, из которых наиболее хорошо объясняет большинство опытных данных появления склонности к межкристаллитной коррозии у стали типа Х18Н9 теория обеднения пограничных участков твердого раствора хромом вследствие выделения по границам зерен при температурах 500—800° С богатых хромом карбидов. Введение в сталь достаточных количеств таких карбидообразо- вателей, как титан и ниобий, связывающих углерод в труднорастворимые карбиды, понижает появление склонности сталей к межкристаллитной коррозии в зоне опасных температур. По данным, приводимым Ф. Ф. Химушиным [107], для устранения склонности стали к межкристаллитной коррозии должно быть соблюдено следующее условие: °/0Ti>5(°/0C-0,02). (IV-3) Согласно ГОСТ 5632-51, 5543-50 и 5548-50, содержание карбидо- образователя — титана — в стали Х18Н9 определяется формулой 0,8 > °/0Ti > 5 (°/0С \_ 0,03). (IV-4) А. В. Шрейдер [108] считает целесообразным несколько видоизменить соотношение титана и углерода: 0,8 > °/0Ti > 5,8(°/0С-0,03). (IV-5) Эти уравнения могут быть с успехом использованы для расчета легирования хромоникелевых сталей титаном. Однако поскольку при определенных условиях не весь титан входит в реакцию с углеродом, в некоторых случаях возможно наличие межкристаллитной коррозии и в сталях, легированных титаном. ПРИМЕРЫ Пример 1. Вычисить состав (т. е. весовой процент хрома) всех теоретически возможных по правилу /г/8 коррозионно стойких сплавов Fe — Сг. Решение. Рассчитываем по уравнениям (IV-1) весовой процент хрома в сплаве, соответствующем первой границе устойчивости (т. е. содержащем 1/8 атомных доли хрома), учитывая, что атомный вес железа равен 55,85, а хрома 52,01: л=1- \*= 100-у <100-y>--JL-=»=i-l п 1, х хии у, gg^ . 52)Ш — 8 -8, откуда 442,96# = 5201, или у = 11,7% Сг. 173

Аналогичным образом определяем.% хрома в сплаве при п — 2, п = 3 и т. д. Результаты расчетов сведены в табл. 53. Таблица 53 Результаты расчетов границ устойчивости п Весовой процент хрома . . . 1 U.7 2 23,7 3 35,9 сплавов Fe—Сг 4 48,2 5 60,8 6 73,6 7 86,7 Пример 2. Рассчитать состав коррозионно стойкого сплава, содержащего V8, 2/8 и V8 атомных долей хрома в твердом растворе, если в сплаве содержится от 0,15 до 0,45% углерода, образующего смешанный кубический карбид (Cr, FeLC Установлено, что в кубическом карбиде 25% атомов хрома может быть замещено железом [103]. Решение [103]. Определяем молекулярный вес кубического карбида (Cr3Fe)C, учитывая, что атомный вес хрома 52,01, железа 55,85 и углерода 12,01: М = 52,01 • 3 + 55,85 + 12,01 = 223,89. Рассчитываем теперь состав карбида. Содержание в нем хрома 156,03 223,89 100 = 69,7°/0; содержание железа содержание углерода 55,85 223,89 12,04 223,89 •100-24,9%; . 100 = 5,4°/0 Если принять количество углерода в карбиде за 1, то будет, иметь место следующее соотношение: C:Cr:Fe = 1:12,9:4,6, т. е. 1 весовая часть углерода связывает в карбид 12,9 весовых частей хрома и 4,6 весовых частей железа. Содержание хрома в твердом растворе сплава будет равно Сг — Сг—12,9С ^гл. р — юо — A + 12,9 + 4.6) С 100-и^10о^ (iv-6) где Crm#/? — весовой процент хрома в твердом растворе; Сг — весовой процент хрома в сплаве; С — весовой процент углерода в сплаве, 174

Таким образом, количество хрома, которое следует ввести в сплав для обеспечения необходимрго содержания хрома в твердом растворе, может быть рассчитано по следующему уравнению Сг - СгтаР A-0,185С) +- 12,9С. (IV-7) Подставляя в это уравнение вместо Сг^ последовательно 11,7, 23,7 и 35,9 весовых процентов, что соответствует V8, 2/8 и 3/8 атомных долей хрома в твердом растворе, получим для сплава, содержащего V8 атомной доли хрома в твердом растворе, Сг= 11,7 <- 10,7 С; (IV-8) для сплава, содержащего 2/8 атомных долей хрома в твердом растворе Сг = 23,7 ч-8,5 С; (IV-9) для сплава, содержащего 3/8 атомных долей хрома в твердом растворе, Сг = 35,9+-6,ЗС. # (IV-10) Полученные уравнения (IV-8), (IV-9) и (IV-10) позволяют рассчитывать содержание хрома в сплаве, обеспечивающее необходимое его содержание в твердом растворе, при любом содержании углерода. Результаты расчетов для заданного по условию содержания углерода в сплаве приводятся в табл. 54. Пример 3. Произвести тот же расчет для случая образования тригонального карбида (Сг, FeOC3, если установлено, что в тригональном карбиде 85% атомов хрома может быть замещено железом [103]. Решение. Определяем молекулярный вес тригонального карбида (CrFe6)C3 М = 52,01 + 55,85-6 + 12,01 3 = 423,14. Содержание хрома в карбиде содержание железа содержание углерода 5^-100-12,3%; 335,1 .100 = 79 2%- 423 14 1ии /у^/о> 36'03.. ЮО -8,5%. 423,14 Соотношение между компонентами в карбиде C:Cr:Fe= 1:1,45:9,3. Содержание хрома в твердом растворе сплава ^«.Р^ 100 —A + 1,46+ 93) С 100== 100—11,75 С100' AУ"П) 175

Содержание хрома в сплаве для обеспечения необходимого содержания его в твердом растворе 7 Сг = Сг|ЯвРA—0,1175Q + 1,45C. (IV-12) Для сплава, содержащего V8 атомной доли хрома в твердом растворе, Сг =11,7+ 0,1 С; (IV-13) для'сплава, содержащего 2/8 атомных долей хрома в твердом растворе, Сг-23,7.-1,3 С; (IV-14) для сплава, содержащего V8 атомных долей хрома в твердом растворе, Сг = 35,9—2,8 С. (IV-15) Результаты расчетов для заданного по условию содержания углерода в сплаве приводятся в табл. 55. Таблица 54 Таблица 55 Результаты расчета содержания хрома Результаты расчета содержания хрома в сплавах с кубическим карбидом в сплавах с тригокальным карбидом (при 0,15 и 0,45% С) (при 0,15 и 0,45% С) Cr n т. р ; в весов. °/0 ' 11,7 23,7 35,9 Сг (весов,. °/о) при содержании С в весов. °/0 0,15 13,3 25,0 36,8 0,45 1 16,5 27,5 38,7 т. р. в весов. °/0 11,7 23,7 35,9 Сг (весов. °/о) при содержании С в весов. о/0 0,15 11,69 23,5 35,5 0,45 ! 11,66 23,1 34,6 Следовательно, образование тригонального карбида мало изменяет количество хрома в сплаве, которое необходимо для обеспечения V8 его атомной доли в твердом растворе и даже несколько снижает количество хрома в сплаве, необходимого для обеспечения^2/8 и 3/8 его атомной доли в твердом растворе. Пример 4. Рассчитать стойкий в H2S04 и HC1 сплав Fe—Ni — Mo, в который Fe вводится из экономических и технологических соображений (применение при выплавке сплава ферромолибдена), учитывая, что ферромолибден содержит примерно 50% Мо, а атомные веса железа, никеля и молибдена равны соответственно 55,85; 58,69 и 95,95. Решение. Минимальное количество молибдена, которое следует ввести в сплав, равно V8 (или 0,125) его атомной доли. По условию процентное содержание в сплаве железа х и молибдена г равны. Таким образом, можно написать следующее уравнение: 95,95 55,85 100--2г + 58,69 + 176 = 0,125, 95,95

решая которое, находим содержание молибдена в сплаве z = 19,0%. Содержание железа в сплаве а: = 19,0%. Содержание никеля 62 в сплаве ^==100—19-2=62%, что отвечает 58,69 19 62 19 55,85 1 54,69 ' 95,95 = 0,662, или — \*/8 атомные доли. Таким образом, искомый состав сплава: 19% Fe, 62% Ni, 19% Mo. На основании опытных данных был предложен сплав [109], обладающий высокой стойкостью в H2S04 и HC1: 20% Fe, 58% Ni, 20% Mo, 2%Мп (марка ЭИ460), т. е. весьма сходный с рассчитанным выше. Пример 5. Проверить, соответствует ли состав стали Х25Н12 правилу м/8. Решение. Для заданной стали соотношение равно Квес г/м2час ' 005 63 25 12 55,85 • 52,01 \* 58,69 1,127:0,481:0,204. 0>03 ОМ о j 0А ^ 8 С со /\* Находим атомную долю хрома в сплаве: 0,481 1,127 t 0,481 + 0,204 Фиг. 68. Влияние содержания меди на атмосферную коррозию стали D-летние испытания). 0,265, откуда п2 0,265 0,125 2,12, т. е. л2%2. Находим атомную долю никеля в сплаве: 0,204 1,127 + 0,481 -f 0,204 0,113, откуда п3 = 0.113 0,125 0,90, т. е. п3 ^ 1. Таким образом, состав стали Х25Н12 довольно хорошо соответствует правилу п/8. Пример 6. Выбрать рациональное содержание меди в стали и определить эффективность такого легирования на основании приведенных на фиг. 68 опытных данных по влиянию содержания меди в стали на ее коррозионную стойкость в условиях атмосферной коррозии. Решение. Из графика видно, что заметный эффект снижения весовых потерь стали наблюдается при содержании меди до 0,5%, которое и является наиболее рациональным, так как дальнейшее }2 Жук 2304 177

значительное увеличение содержания меди дает незначительный эффект. Отрицательный весовой показатель коррозии стали, содержащей 0,5% меди, составляет Кх = 0>03 г/м2 час, а отрицательный весовой показатель стали, не содержащей меди, К0 = 0,06 г/м2 час, откуда эффективность легирования: \*«^^-100 = 50V.. Пример 7. Определить необходимое количество титана в стали 1Х18Н9Т с 0,12% С для полного предотвращения межкри- сталлитной коррозии, считая, что"весь титан связан с углеродом. Решение. Для определения необходимого количества титана воспользуемся уравнением (IV-3): °/Ji > 5 (°/0С - 0,02) > 5 @,12—0;02) > 0,5. 2. ОБРАБОТКА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ Уменьшение агрессивности коррозионной среды за счет изменения ее химического состава целесообразно только при ограниченном объеме среды. Защита может быть достигнута: 1) уменьшением коррозионной активности среды, в частности, уменьшением содержания деполяризатора; 2) введением замедлителей коррозии. 1) Уменьшение содержания деполяризатора Как уже указывалось выше (глава III, §3), протекание процесса электрохимической коррозии металла вызывается присутствием в электролите деполяризатора с достаточно положительным окислительно-восстановительным потенциалом, а скорость этого процесса существенно зависит от концентрации деполяризатора (см., например, главу III, § 6). Уменьшение содержания деполяризатора в коррозионной среде в ряде случаев является эффективным методом борьбы с коррозией металлов. Примером подобного рода обработки коррозионной среды является удаление из воды кислорода (обескислороживание), который вызывает коррозию металлов за счет протекания кислородной деполяризации. Обескислороживание и деаэрация1 воды осуществляется различными способами: нагреванием воды (термическая деаэрация), продуванием воды инертным газсм (десорбционное обескислороживание), введением • в воду восстановителей (химическое обескислороживание), пропусканием воды через сталестружечные фильтры. а) Термический способ Удаление из воды растворенных в ней газов термическим способом основано на уменьшении растворимости газов с повышением температуры и уменьшением парциального давления растворенных в ней —\* 1 Термин «обескислороживание» принят для определения методов десорбции и связывания кислорода; термин «деаэрация» принят для определения методов удаления кислорода вместе с воздухом. 178

газов (кислорода, азота, углекислоты). При атмосферном давлении вода закипает при температуре 100° С; давление водяных паров становится при этом равным атмосферному, а парциальное давление газов снижается до нуля, вследствие чего и их растворимость также стремится к нулю. Близкой к нулевой растворимости кислорода можно достигнуть при любой температуре в зависимости от величины вакуума или избыточного давления (см. фиг. 97, приложение 27). Однако для осуществления процесса значительного уменьшения содержания кислорода в воде требуется определенное и довольно большое время. Скорость удаления кислорода из воды, нагретой до кипения, определяется следующим уравнением [65]: dcr\ ^ ±= kS [СО, - Ыраен], (IV-16) где с&2 — концентрация кислорода в деаэрируемой воде в данный момент времени; т — время; k — постоянная; S—удельная поверхность раздела фаз вода—пар; (со2)Равн— равновесная концентрация кислорода (растворимость его в воде, соответствующая парциальному давлению кислорода над водой). При парциальном давлении кислорода над кипящей водой, равном нулю; и постоянной в данных условиях удельной поверхности раздела фаз, скорость удаления кислорода равна -% = \*'со,. (IV-17) Разделяя переменные и интегрируя, получаем о т — f^2\*- = ?' Lrfx; \пс'0г — 1пО-&Ч, (IV-18) сог ° где со\* — начальная концентрация кислорода в деаэрируемой воде; К = kS. Отсюда время полного обескислороживания т==^1п^ = оо. (IV-19) Таким образом, теоретически полное удаление кислорода из воды требует бесконечно большого промежутка времени. В связи с этим можно рассчитать только время, в течение которого концентрация кислорода уменьшится в определенное количество раз: In f!±- = k\ или -^ = е\*4 = е\*Л, (IV-20) со, ео, где Cq — конечная концентрация кислорода в деаэрируемой воде. 12» \* 179

Приведенйые выше уравнения спраЁедлиьы дли процесеой термического обескислороживания, когда удельная поверхность раздела фаз вода — пар 5 = const, что в действительности не всегда соблюдается. В случае, когда 5 изменяется в процессе обескислороживания, уравнению (IV-16) можно придать следующий вид: 9 ~ ^Г e kf W l«\* - [С02)раен] . (IV-21) При парциальном давлении кислорода над кипящей водой, равном нулю, скорость удаления кислорода равна -%-e\*/W\*o.. (IV-22) Разделяя переменные и интегрируя в соответствующих пределах, получаем со2 , х х - j ^ = k\f(x)dx;ln^ = k\f(T)dT. (IV-23) с' % ° °\* О , < Для практического использования полученного уравнения необходимо знание функции f (т), т. е. изменения удельной поверхности раздела фаз вода — пар в процессе обескислороживания. б) Десорбционный способ Всесоюзным теплотехническим ицститутом [ПО]—[1121 предложен и разработан новый — десорбционный способ удаления кислорода из воды, практическое применение которого подтвердило большую его эффективность и экономичность. Десорбционное обескислороживание обеспечивает удаление кислорода из воды любого качества; температура воды может при этом колебаться от 10 до 100° С." Метод заключается в интенсивном перемешивании воды с газом, не содержащим кислорода. В результате диффузии растворенного в воде кислорода в этот газ происходит достаточно глубокая очистка воды от кислорода. Если объем Ve воды, содержащей растворенный кислород в начальной концентрации сн(ме/л), привести контакт с объемом не содержащего кислород газа V'v то процесс диффузии кислорода из раствора в газ и распределения кислорода между водой и газсм идет до установления этого равновесия в соответствии, с законом Генри: \=К (IV-24) где св — конечное содержание кислорода в воде в мг/л; р — парциальное давление кислорода в газе, созданное переход- дом его из воды в газ, в мм рт. ст.; . k\ — постоянная Генри, значения которой для практически важных температур приведены в приложении 29, \* 180 !

Парциальное давление кислорода в газе р может быть выражено через его концентрацию в газовой фазе с помощью следующего уравнения: Р - к2сг9 (IV-25) где сг — концентрация кислорода в газовой фазе в мг/л; 2 = 32 000 — коэффициент пересчета; v — объем г-моля кислорода в л при 760 мм рт. ст. и различных температурах. Из уравнений (IV-24) и (IV-25) получаем - ?±\_=kxk2 = k. (IV-26) Значения v> &2 и &'при различных температурах приведены в приложении 29. На основе материального баланса можно получить следующее уравнение; Сн^ С\*Ув + СгУг ^ Aу-27) После подстановки значения сг получаем уравнение, пригодное для расчета св: св= \*-. (IV-28) ^ к Ve Быстрое распределение кислорода между газом, лишенным кислорода, и водой достигается за счет интенсивного их перемешивания с помощью газоводяного эжектора (фиг. 69). Процесс обескислороживания начинается в самом эжекторе / и заканчивается в десорбере 2 и сепараторе 4. Соприкасающаяся с газом вода обогащается некоторыми газовыми компонентами. В сепараторе 4 газ отделяется от воды, а обескислороженная вода по кольцевому пространству, образованному цилиндрическими частями десорбера 2, направляется в сборник. Отсепарированный и обогащенный кислородом газ поступает в реактор 5, представляющий собой герметически закрытую обогреваемую (температура не ниже 500° С) трубу, загруженную древесным углем. Поступающий в реактор газ полностью лишается кислорода в результате взаимодействия последнего с углем (С + 02 = С02 и 2С + 02 = 2СО), обогащаясь при этом окисью и двуокисью углерода. При работе эжектора газ непрерывно циркулирует по замкнутому контуру — от эжектора к реактору и обратно. Ниже приводится методика расчета отдельных элементов обески- слороживающей установки, предложенная П. А. Акользиным [112] и проверенная на установках производительностью отЪ до 80 т/час. Определение бсновных размеров установки. При проектировании установки для десорбционного обес- 181

кислороживания воды исходят из следующих заданных величин: D — производительность установки в т/час\ t — температура воды в °С; сн — начальная концентрация кислорода в воде, поступающей в установку, в мг/л; св —конечная концентрация кислорода в воде, выдаваемой установкой, в мг/л> Применяемые ниже обозначения с одним штрихом вверху относятся к рабочей среде, т. е. воде, а с двумя штрихами — к инжектируемой среде, т. е. газу. Главным элементом установки является газоводяной эжектор. ВТИ разработан особый тип эжектора (фиг. 70, а), имеющий увели- Фиг. 69. Схема десорбционной установки: / — газоводяной эжектор; 2 — десор- бер; 3— диффузор; 4— сепаратор; 5 — реактор [112]. Ь) б) Фиг. 70. Эжектор и его детали: а — эжектор; б — сопло эжектора; в — корпус эжектора [112]. ченную камеру смещения и работающий е малой степенью сжатия. Для проведения необходимых расчетов целесообразно в данной конструкции эжектора выделить следующие пять сечений: 1 — входное сечение сопла; 2—выходное сечение сопла; 3 — кольцевое сечение входа инжектируемой среды в камеру смешения; 4 — сечение диффузора; 5 — сечение смесителя. Для обеспечения остаточной концентрации кислорода в воде св необходимо, чтобы на 1 л подаваемой в эжектор воды подсасывалось следующее количество газа в л: 2 св (IV-29) Коэффициент инжекции ?/, выражающий предельное количество газа в /сг, могущее быть захваченным 1 кг воды, определяется по следующей формлуе: и и 1000 i' <vl000 ' . } где 7] — удельный вес газа при температуре t° С в ?$г/м9\* т

Между коэффициентом инжекции U и скоростью движения воды в, выходном сечении сопла о^ (м/сек) существует следующая зависимость: ^ = С1000/ГТ0=С30 000B73+;0)\* (IV'31) где С — постоянный коаффициент эжекции газа водой, равный (по Клене) 2«Ю-5 м3/м3 при скорости воды 1,0 м/сек; Рз — давление газа в кольцевом пространстве сопла в кг/м2; для десорбционной установки рпг = 7500 кг/м2 [112]; /?".,= 30 кём/град-кг— газовая постоянная для азота; Т0 = = B73 + Q — абсолютная температура в °К; t'Q — температура воды в °С. Из уравнения (IV-31) при температуре воды t'Q (/.30 000B73+^о) с{н) °>2 = „i\»X\* • (IV2) Требуемый напор h центробежного насоса, подающего воду в эжектор, определяется из уравнения о>2 = Vifigh = 1/0,95.19,62/г, (I V-33) где % = 0,95 —коэффициент полезного использования напора; g = 9,81 м/сек2 —ускорение свободного падения; h—требуемый напор центробежного насоса в м вод. ст., откуда h = iMm- ' (IV-34> Действительный же напор hd = h +1,0 + 8,0, (IV-35) где 1,0 — глубина погружения нижнего конца смесителя в воду в м\ 8,0 — дополнительное давление для преодоления сопротивления реактора в м. Необходимая мощность электропривода насоса N в кет рассчитывается по уравнению ЛГ Dhd-I000 плт оа\ М = То?рШ> <IV-36) где ъ = 0,7 — коэффициент полезного действия насоса. Выходное сечение рабочего сопла (фиг. 70, б) /2 в м2 определяется из уравнения - , DA000 ,ТЛ/ о7\ ^а= 3600Г ' (IV7) Где у' — удельцый gee жддаости р кг/ж3, №

В случае установки нескольких сопел эта площадь распределяется между ними пропорционально их производительности. Из рассчитанного значения /2 определяется диаметр выходного сечения сопла d2 в мм: \_ d2=1000]/~i^. (IV-38) Остальные размеры сопла определяются из эмпирических формулг 1) площадь входного сечения ft в м2: 4^= 15^-25; \* (IV-39) /2 2) длина сопла 1С в мм: /c=100-f 2d2; (IV-40) 3) длина камеры (корпуса) эжектора (фиг. 70, в) 1К в мм: . /„ = /,-20; (IV-41) 4) диаметр камеры эжектора dK в мм: 4г = 5 -з- 7, (IV-42) вместе с тем величина dK должна удовлетворять условию dK>dx+W9 (IV-43) 5) диаметр отверстия в камере d0 в мм для подачи в эжектор газа (фиг. 70, в) А=3-\*-4, (IV-44) вместе с тем величина dQ должна удовлетворять условию d0<dK — 25. (IV-45) Определение остальных сечений эжектора производится исходя из допущения равенства скоростей водяного и газового потоков для каждого из них. Так, сечение диффузора /4 в м2 (фиг. 70, а) ZM000 g" ;4~ 3600у/ .\* , (iv-46) где g" — количество газа, подсасываемого эжектором, в кг/сек (без большой погрешности принято а>'А = (Og) или . . Д-юоо/\_1\_, и-ш\ (IV.47) '\* Ц.3600 VlOOO+p4-pJ» ^1V\*'> гдер4=10 000 кг/см2—давление в диффузоре; рЛ — давление насыщенного водяного пара при температуре, равной Т, в °К. 184

Длина диффузора (фиг. 70, а) для эжекторов с производительностью до 30 т/час принимается равной 320 мм. Сечение смесителя /б в м2 (фиг. 70, а): , \_\_ гмооо / 1 и-зот \ /е- ..' оСлл v юоо +Pb — Ps) V (IV-48) Для расчета рекомендуется и рб = 11 000/сг/ж2. [112] принять о>5 = 5 ч- 6 м/сек Объем смесителя (фиг. 70, а) и его длина определяются из необходимого времени пребывания установки, равного при температурах воды 25, 40, 50 и 60° С соответственно 4,0; 3,5; 2,5 и 2,0 сек. Площадь кольцевого сечения /3 в м2 (фиг. 70, а) можно рассчитать по формуле /,„^(??7), (IV-49) газоводяной смеси в этой части -800- •3600 Фиг. 71. Детали десорбционной установки: ¦ десорбер; б —сепаратор; в—реактор [112]. где р3 = 10 000 кг/м2. При расчете /3 принимается (Dg = @,5 -ь 0,6) ©J. Нужное сечение fs, рассчитанное по уравнению (IV-49), обеспечивается выбором соответствующих размеров приемника диффузора, фланцев и толщины стенки сопла (фиг. 70, а). Время пребывания воды в десорбере (фиг. 71, а) должно составлять примерно 30 сек. при скорости ее движения в нижней части этого аппарата 0,1 м/сек. Тогда объем десорбера Vd в м\* D'36 (IV-50) Vd- 3600 Площадь сечения нижней части десорбера fd в м2: f -¦ D 3600- 0,Г Высота десорбера hd в м: h ~?JL (IV-51) (IV-52) Диаметр отверстия трубы dT в мм для отвода обескислороженной воды из десорбера вычисляют, принимая скорость движения ее по трубе равной 1,0 м/сек. Расстояние этого отверстия от нижнего конца смесителя, из которого поступает газоводяная смесь, не должно превышать 1000 мм и от нижнего конца сепаратора 600 мм. Труба, 185

отводящая обескислороженную воду из десорбера, должна присое\* диняться к баку на 100 мм ниже минимального уровня воды в нем. Площадь сепаратора (фиг. 71, б) должна составлять 50% сечения нижней части десорбера; его длина 800 мм; глубина погружения смесителя в сепаратор 400 мм. В отдельных случаях целесообразно заменить сепаратор отбойным щитком. Объем обогреваемой части реактора V в л (фиг. 71, в), в которой поступающий газ должен пребывать при температурах топочных газов, обогревающих реактор, 500, 600, 700 и 800° С, соответственно т = 0,5; 0,4; 0,3 и 0,2 сек. Vp= зб(хуA-\*з) 100° = абооро-\*,) 1000> <IV-53) где "т — время контакта газов и угля в реакторе в сек.; Т" — удельный вес газа в кг/м3; k3 — коэффициент загромождения реактора древесным углем; обычно k3 = 0,5. Исходя из рекомендуемой скорости движения газа в реакторе (ш=5 м/сек), сечение реактора / в м2 определяется по уравнению \_ Р.ЮООЕЛЗОГ WS4) !Р ~ ЗбООршр A — kz) % ^ v °^} Длина реактора 1р в м: ', = /7^00- ' (IV-55) Реактор располагаетсй вертикально или с наклоном примерно 45°. в) Химическое обескислороживание Химическое обескислороживание воды осуществляется добавлением к последней восстановителей —сульфита натрия или калия, сернистого газа, гидросульфита натрия, фосфита натрия, гидрозакиси железа и др. связывающих растворенный в воде кислород. Как правило, химическое обескислороживание воды производится после ее предварительной термической деаэрации, удаляющей из воды основную массу кислорода. В основу расчета дозировки поглотителей кислорода берутся соответствующие реакции их взаимодействия с растворенным в воде кислородом. Чаще всего для химического обескислороживания воды применяется» сульфит натрия. В приложении 31 приведены некоторые данные по сульфи- тированию воды. При обескислороживании воды сернистокислым натрием его доза в г/ж3 воды рассчитывается по следующему уравнению: где g — доза технического сульфита натрия в е1мг\ k\ —коэффициент избытка Na2S03 (обычно k\ = 1.1 -г- 1,25); сн — содержание кислорода в деаэрируемой воде в м?(#\ m

7,9 — теоретический расход безводного сульфита натрия в мг на связывания 1 мг кислорода; &2—наличие в техническом сульфите натрия (NaS03»7H20), химически чистого сульфита натрия (Na2S03) в долях единицы. Окисление сульфита кислородом является сложной цепной реакцией, скорость которой зависит от целого ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, солевого состава воды, температуры, рН-среды, формы сосуда, интенсивности и характера освещения и т. п. Некоторые вещества, присутствующие в обрабатываемой воде или в добавляемом реагенте, ускоряют или замедляют данный процесс. Начальными активными центрами в данной цепной реакции являются, по-видимому, одновалентные ионы монотионовой кислоты SO~ [65]. Ультрафиолетовые световые лучи сильно ускоряют данную реакцию, способствуя образованию новых активных центров. Квантовый выход данной фотохимической реакции составляет около 50 000 окисленных молекул на 1 квант энергии (фотон), т. е. реакция имеет очень длинные цепи. Действие замедлителей заключается в обрыве цепи. Ускорители (ионы меди, кобальта, марганца) облегчают образование новых активных центров. Например, при наличии в воде ионов двухвалентной меди: Cu2+ + SOi" = Cu+ + БОГ. Влияние температуры и присутствия ускорителей на скорость обескислороживания воды сульфитом натрия иллюстрируется фиг. 99— 101 приложения 31.. Однако добавление солей меди в целях ускорения процесса обескислороживания воды сульфитом натрия, по нашему мнению, не следует рекомендовать, так как ионы меди сами являются активным катодным деполяризатором, в то время как соли кобальта этого недостатка не имеют. Для практического осуществления обескислороживания воды сульфитированием требуется подогрев воды не менее чем до 85° С, а время контакта воды с сульфитом — не менее 2 мин. при избытке сульфита около 1—2 мг1л. г)Сталестружечный метод Этот метод (фиг. 72) основан'на обескислороживании воды пропусканием ее через слой стальных стружек. В результате взаимодействия воды с железом происходят связывание растворенного в воде кислорода. Метод непригоден для обескислороживания жесткой т Фиг. 72. Сталестру- жечный фильтр: / — вход воды; 2— крышка; 3— распределительное устройство; 4 — корпус; 5 — стружки; б — днище; 7 — дренажный конус; 8 — выход воды [65].

и щелочной воды. В основном метод применяется для обескислороживания умягченной воды, имеющей нейтральную реакцию, а также подогретой не менее чем до 85° С (например, для увеличения степени удаления кислорода из воды после ее термической деаэрации). Исходные данные для расчета сталестружечного фильтра: Qcp и Qmax — расход воды (средняя и максимально длительная нагрузка фильтра) в м\*1час\ сн — средняя концентрация растворенного кислорода в воде, поступающей в фильтр, в мг/л; т —длительность контакта воды со стружками в мин.; z — общая длительность работы фильтра за период между сменами стружек в час. В фильтр загружается свежая (не ржавая) производственная стружка простой углеродистой стали толщиной 0,5—1 мм, промытая в горячем G0—80° С) 2—3%-ном растворе NaOH или Na3P04. Расчет количества стружек ведется исходя из реакции 3Fe + + 202 = Fe304, определенного их износа к моменту перегрузки фильтра и необходимой длительности контакта воды со стружками. Объем стружек, загружаемых в фильтр, определяется из двух уравнений: V = %^, (IV-58) где V — объем стружек в м\*; g — вес стружек в кг; 2,6 — теоретический расход железа в мг на связывание 1 мг кислорода; ki ^ 2— коэффициент избытка железа (учитывая, что стружки необходимо менять после примерно 50%-ного их износа); 7 = 1,0 ч- 1,2—насыпной вес стружек при достаточном их уплотнении в т/м3). При температуре воды t > 85° С время контакта воды со стружками не следует принимать меньше 3 мин. Для фильтров, работающих на воде с низкой концентрацией кислорода (сн < 0,5 мг/л), допускается сокращение длительности контакта воды со стружкой до 1—2 мин. Периодичность замены стружек выбирают равной йе менее 0,5—1 года. Из двух полученных значений V по уравнениям (IV-57) и (IV-58) выбирается наибольшее. Далее подбирают диаметр и высоту слоя стружки, задаваясь линейной скоростью фильтрования воды 25— 100 м/час, а также руководствуясь конструктивными соображениями. Потеря напора в слое стружек (сверх сопротивления дренажных устройств) составляет 0,2—1,0 ж вод. ст. в зависимости от скорости фильтрования воды. По мере надобности при эксплуатации фильтра производится его промывка от накопившейся ржавчины или током воды в направлении, обратном ее фильтрованию, или заполнение фильтра 2— 3%-ным раствором НС1 \*или H2S04 (с замедлителем коррозии) на- 20—30 мин. с последующей промывкой водой, Замену стружки произ- 188

ёодят, если йбслё промывай ее ёодой и «ожйвлшш кислотой не достигается полное обескислороживание воды, а также при 50%-ном износе стружки. Расчет износа стружки Р в % производится по следующему уравнению: Р = 0,2б3?-, (IV-59) где cw — средняя концентрация кислорода в воде до фильтра вмг/л; Q — количество обескислороженной воды в мъ\ , g — количество стружки, загруженной в фильтр при его пуске в кг. 2) Введение замедлителей коррозии Замедлителями коррозии называют вещества, которые при вве\* дении их в незначительном количестве в коррозионную среду заметно снижают скорость коррозии. Добавка в травильные кислоты органических замедлителей [113], небольшие добавки к воде бихро\* матов и других пассиваторов [96] являются примерами подобной обработки коррозионной среды. Эффективность действия замедлителей принято характеризовать величиной защитного действия гд K'-Kl 100, .(IV-60) До где z — защитное действие в %; /С0 — скорость растворения металла в коррозионной среде без замедлителя; Кг — скорость растворения металла в коррозионной среде с замедлителем. Рациональная концентрация замедлителя обычно выбирается на основании изучения зависимости скорости коррозии металла от концентрации замедлителя в данном электролите. ПРИМЕРЫ Пример 1. Найти на основании данных табл. 56: а) закон изменения концентрации кислорода в воде от длительности кипячения воды (после нагрева до 100° С) и б) действительное содержанке кислорода в воде после 60 мин. кипячения. Таблица 56 Изменение содержания кислорода в воде при кипячении в открытом бачке с наружным обогревом [65] Длительность кипячения воды после нагрева до 100° С в мин. Содержание кислорода с0 в мг/л г 0 1,08 5 0,10 10 0,056 20 0,017 30 0,006 45 0,003 60 0 189

Решение. Если обескислороживание подчиняется уравнению (IV-20), обработка опытных данных должна дать значение k' = A>S= — In —^-= const. т со2 Подставляя в это уравнение с'0 = 1,08 мг/л и соответствующие значения т и с , получаем следующие данные (табл. 57): Таблица 57 Расчетные данные по обескислороживанию воды т в мин. с0 в мг/л к' 5 одо 0,47591 10 0,056 0,29594 20 0,017 0,20758 30 0,006 0,17310 45 0,003 0,13080 Таким образом, k' — kS ф const. Это указывает на то, что при этом методе обескислороживания удельная поверхность раздела фаз вода — пар S =? const. При этом под удельной поверхностью раздела следует понимать не только поверхность воды в бачке, которую приближенно можно считать постоянной. Больше того, порядок изменения значений k' указывает на то, что не эта поверхность раздела является лимитирующей на данном этапе обескислороживания, а поверхность раздела вода — пар в самой нагретой до кипения воде, возникающая за счет парообразования. Изменение этой поверхности раздела во времени следует приписать изменению интенсивности парообразования в течение опыта, несмотря на постоянство температуры воды. За отсутствием значения постоянной ky из опытных данных может быть найден только закон изменения k' = kS во времени. Если полученные данные нанести на график в координатах lg k' = = / (lg т), нетрудно заметить, что они хорошо укладываются на прямую (фиг. 73). Найдем уравнение4 этой прямой у = а + Ъх методом наименьших квадратов (см. приложение 47). Вычислив квадраты х2 и произведения ху0, находим суммы 2#, S#o> 2\*2и ЦхУо (табл. 58) и подставляем полученные значения в уравнения (П-51) и (П-52) приложения 47, что дает нам коэффициенты а и Ь уравнения прямой: \_ S\*2Syo--SjrS\*:yo \_\_\_ 8.09622 (—3,17917) — 6.13033 (—4,22810) \_ 0 Ofio. а~ /г2\*2-B\*J ~ 5.8,09622-6,13033^ U'U°A и — д2\*Уо—2\*2!Уо \_\_ 5 (—4,22810) — 6.13033 (—3,17917) \_Q к? п?\*2-B\*)! 5-8,09622—6,130332 190

Таблица 58 Данные для расчета do методу наименьших квадратов •с в мин. 5 10 20 30 45 2 k' 0,47591 0,29594 0,20758 0,17310 0,13080 X— IgX 0,69897 1,00000 1,30103 1,47712 1,65321 6,13033 y0=lgk' —0,32247 -6,52880 —0,68282 —0,76170 —0,88338 -^3,17917 X\* 0,48856 1,00000 1,69268 2,18188 2,73310 8,09622 \*Уо —0,22540 —0,52880 —0,88837 —1,12512 —1,46041 —4,22810 Отсюда получаем искомое уравнение прямой: lg k' - 0,062—0,57 lg t или In К =0,14—0,57 In т. Антилогарифмируя это уравнение, получаем V = е0Л4 -0,57 1,15 .0,57 ML (пин. о Подставляем полученное выражение в исходное уравнение (IV = 20): ¦0,5 со, -bg-t =1,15,0.43. \_1>0 Ъь 0,5 W 1,5 1дТ(мин.) Таким образом, изменение фиг-73- Ig^ffe\*) для обескислоро- г живания воды кипячением в открытом концентрации кислорода в воде бачке с наружным обогревом, при кипячении последней в открытом бачке с наружным обогревом (после нагрева до 100° С) описывается следующим уравнением: 1п^= 1,15тмз. со2 Подставляя в это уравнение c'Q = 1,08 мг/л и,т =60 мин., находим 1rt . 2.3026lgl,08-l,15-600'43 9Й7191 или lg\*o, = 3,12879, 191

6tK^Aa действи\*ельная концентраций кислорода ё воде после 60 мин. кипячения с = 0,00135 мг/л. По-видимому, такое содержание кислорода уже не улавливалось примененной исследователем [65] методикой его определения. Пример 2. Спроектировать установку для десорбционного обескислороживания воды при t = 40° С производительностью D = = 40 т/час по следующим данным: концентрация кислорода в исходной воде сн = 6 мг/л; конечное содержание кислорода в воде св = = 0,05 мг/л. 1) Коэффициент инжекции по формуле (IV-30) Удельный вес газа — азота при 0°С и давлении 760 мм рт. ст. A атм) 7?= 1,2505 кг\м\ а при 40° Ц = 1,2505^ = 1,09 /сг/ж3; при 40°С постоянная k = 0,027 (приложение 29). 2) Скорость движения воды в выходном сечении сопла по формуле (IV-32) \_ ?7.30 000B73+;;) \_ 0,0035.30 000B73 + 40) \_ 9Q 9 ~ Л^Р 2.10-5.G500J - Zy'Z 11/оис- 3) Требуемый напор центробежного насоса по формуле (IV-34) /,\_. М2 - 29»22 = 45 7 лг "\*~~ 0,95.19,62 ",95-19,62 ад,/ \*• действительный напор по формуле (IV-35) hd = Л + 1,0 + 8,0 = 45,7 + 9,0 ^ 55 м. 4) Необходимая мощность электропривода по формуле (IV-36) N \_ Р\*И«Я - 40.55.1000 \_86 iV "" 102-т).3600 ~\* 102-0,7.3600 — °>° \*\*"\*• ' 5) Выходное сечение рабочего сопла по формуле (IV-37) с D«1000 40000 ЛЛПЛ001 2 О 01 «2 /а = ^Ц = 3600-1000.29,2 = °'000381 М> ЙЛИ 3'81 СМ • 6) По условиям эксплуатации целесообразна установка трех эжекторов с площадью выходного сечения каждого сопла, равной 1,27 см2. Тогда диаметр выходного сечения сопла по формуле (IV-38) d2 = у — = у з 14 ^ Ь27слс, или, с округлением, 13 мм. 192

7) Площадь входного селения сопла по формуле (IV-39) /1== 15/»= 15-1,27= 19,05 см2. 8) Диаметр входного сечения сопла по формуле (IV-38) dk = у ip = у 43^° = 4,9 см, или, с округлением, 50 мм. 9) длина сопла ,по формуле (IV-40) /в= 100 f 2d2 = 100 + 2-13= 126 мм. 10) Длина камеры (корпуса) эжектора по формуле (IV-41) 1К = 1С — 20 = 126 — 20 = 106 мм. И) Диаметр камеры эжектора по формуле (IV-42) ^ = 7^2 = 7.13 = 91 мм. Вычисленный диаметр удовлетворяет неравенству (IV-43): &к = 91 > di + 30 = 80. 12) Диаметр отверстия в камере эжектора по формуле (IV-44): do = 4d2 = 4.13 = 52 мм. Вычисленный диаметр отверстия удовлетворяет неравенству (IV-45): 4 = 52<4-25 = 66. 13) Площадь сечения диффузора по формуле (IV-47) f \_ Р> 1000 / 1 , и-дот ^ \_\_ U~ а,;.3600 \Ю00+ Pt-Ps/ "' \_ 40.1000 / 1 0,0035.30-313 \ \_ ППП1о 2 ~~ 29,2-3600 \Ю00 + 10000 — 752 J ~~ и>ишо \* > или на долю одного диффузора приходится ,, 0,0018 1Л4 а 2 f4 = 3 • 104 = 6 см2. 14) Диаметр диффузора по формуле (IV-38) ^дйф = 1/ зТ4 == 2^ СЛ\*' ИЛИ 2^ ^^ Длину диффузора принимаем равной 1д11ф = 320 мм. 13 Жук 2304 193

15) Площадь сеченйй • камеры смесители йо формуле (IV-43) f D-1000 / Г (/-30Г \ \_ h o>:.3600 U000+ Ps-Ps ) 40-1000 / 1 , 0,0035-30-313\ \_nrtnQ1 2 \1бб0 + И 000 — 752 У ~ и^ии01 м\* ~~ 6-3600 или для одного эжектора Д-\*™. 10--27 «Л 16) Диаметр смесителя по формуле (IV-38) dCM — 1/ зТТ = ^ CMf или ^ лш\* 17) Объем одного смесителя . V =-^ = -^ = 0014 м\* v с" 3600-3 3600-3 U>U1^ •\*\* > а его длина , \_\_ Г,\* „ 0,014 \_\_ g о 18) Площадь кольцевого сечения по формуле (IV-49) , \_\_ ZM000 /\*/.30Г\ 40-1000 /^0,0035-30\*313^ \_ n nnoR 2 '3 ~ 48600 \~РГ) ~ 14,6-3600 V 10 000 ) ~\* U'UU^ \* ' или для одного эжектора fz s Oi^ tO4 = 8,3 см2. 19) Объем десорбера по формуле (IV-50) \_\_ JD130\_ \_\_ ^зо \_ 0 goo м\* Уд ~~ 3600 ~ ^600" "~ v\*666 М ' 20) Площадь сечения нижней части десорбера по формуле (IV-51) ^W^S\*11,111^™ 1110 еж2. 21) Диаметр десорбера по формуле (IV-38) dd = у \* 4 = 37,4 еле, или 374 лш. 194

йй) Ёысота десорбера по формуле (IV-52) д~~ h ~ 0,111 ~\* м' 23) Диаметр отверстия трубы для отвода обескислороженной воды из десорбера йгп-У^-Ут&н-°л^ м^ЙЛИ т мм- 24) Общая площадь сечения сепараторов fc = 0,5/д = 0,50,Ш = 0,056 м\ или на долю одного сепаратора приходится /; = М1.Ю4=187 еж2. 25) Диаметр сепаратора по формуле (IV-38) dc=y -jj^j- = 15,4 см9 или 154 мм. 26) Объем реактора по формуле (IV-53) при обогреве его топбчными газами с температурой t = 500° С v \_ Р-ЮООЕ/т-ЗОГ 1Пт \_\_ 40\* 1000-0,0035\*0.5-30-773- 1000 \_ Q0 V р ~" ЗбООр A — k3) l UUU ~~ 3600.10 000.0,5 ~~ У Л' 27) Площадь сечения реактора по формуле (IV-54) f - Р-КШЛЗОГ. 40.1000-0,0035-30.773 п nqft ¦ , WTfM ^ . ^-"ЗбОО^рО-ад^ 3600-10 000-5-0,5 =°№м, ИЛИ 360 СЖ. 28) Диаметр реактора по формуле (IV-38) , 1 /4-3600 01 . . П1 л . т ар = у 3 ===== 21,4 ел\*, или 214 мм, 29) Длина реактора по формуле (IV-55) / - Ур - 90 - о к м Р~ /р-ЮОО -~ 0,036-1000 ~^,и ж> Пример 3. Рассчитать дополнительное химическое обескислороживание воды сульфитом натрия после термической '• деаэрации (с0я = 0,05 мг1л\ t ^ 100° С) производительностью 100 т/час для питания ею паровых котлов. Решение. Необходимую дозу сульфита натрия рассчитываем по уравнению (IV4>6): ?ic«-7,9 ся = 0,05 мг\л (по условию). 13\* 195

Коэффициент избытка Ma2S63 прййимаем kt ==1,10; k2 = 0,&§ (приложение 31). Часовой расход реагента в дозаторе gw = gD = 0,5.100 = 50 г\час. Длительность сульфитирования при температуре воды t > 95° С (из фиг. 100 приложения 31): т < 1,5 мин. Скорость процесса сульфитирования можно сильно повысить добавлением к воде катализатора — сернокислого кобальта. При введении 0,001 мг/л кобальта G,47 .мг/л CoS04'7H20) количество остаточного кислорода 7 мг/л достигается за т<0,1 мин., в то время как без катализатора на это требуется 10 мин. (фиг. 101 приложе- ния31), т.е. в присутствии катализатора процесс ускоряется в 100 раз. Поэтому, длительность сульфитирования в присутствии катализатора можно грубо оценить следующим образом: т ^ то ~~ юо ^ ' сек- Пример 4. Рассчитать сталестружечный фильтр для дополнительного обескислороживания воды после термического деаэратора производительностью 100 ml час при температуре воды 104— 105° G. Решение. Среднее расчетное содержание кислорода принимаем сн = 0,10 мг/л (нормальное —не более 0,05 мг/л). Принимаем длительность контакта воды со стружкой не менее 1,5 мин. Объем слоя стружки рассчитываем по уравнению (IV-58): V \_ Qmax\* \_\_ 100-15 \_\_ n r - Принимаем скорость фильтрования воды v = 60 м/час, что дает площадь сечения фильтра с \_ Q - юо ^ 1 7 - ц« и высоту слоя стружки / v 2.5 л г- Диаметр фильтра определяем по формуле Срок службы стружки рассчитываем по уравнению (IV-57): Qcp-cH^2fiki 100-0,1 -2,6«2 т. е. более 6 лет. 196

Пример 5. Рассчитать на основании приведенных на фиг. 74, а опытных данных [114] по кинетике растворения стали в 15%-ном растворе НС1 и в том же растворе с добавлением 0,5% замедлителя «Уникол» МН, защитное действие замедлителя за время травления стали т = 5 час. Решение. Из графика весовые потери стали за 5 час. пребывания в кислоте без замедлителя коррозии Д?0 = 0,15 г/м2. Растворение стали в кислоте с добавкой замедлителя идет во времени по линейному закону. Из графика за 50 час. пребывания стали Ад 2ft\ ом ом 1/ 2 i 1 Г ig\ 2,5} ^ 20 i uo < i > 09S\ ) - 10 20 30 40 50 Тчас a) 0,4 0,8 1,2 1,6 2,0 г/л Концентрация желатины Фиг. 74. Применение замедлителей кислотной коррозии: а — кинетика растворения стали в 15°/0-ном растворе HCI без замедлителя (кривая /) и с добавлением 0,5% замедлителя МН (кривая 2) [114]; б — влияние концентрации желатины на коррозионные х потери железа в 2NH8S04 [115]. в кислоте с замедлителем коррозии Д^ = 0,1 г/ж2, а за 5 час. Д&= -^- « 0,01 г/ж2. Защитное действие замедлителя «Уникол» МН по формуле (IV\*60) г « IkpEi юо = Щ±§± 100 Ко , Ago ^^ЮО = 93о/0. Пример 6. Выбрать на основании приведенных на фиг. 74, б опытных данных [115] по влиянию концентрации желатины на весовые потери железа в 2N H2S04 рациональную концентрацию желатины для замедления коррозии железа в этой кислоте и определить защитное действие желатины. Решение. Из графика видно, что заметный эффект снижений весовых потерь железа наблюдается при концентрации желатины до 0,3 г/л, которая и является наиболее рациональной (дальнейшее значительное увеличение концентрации замедлителя дает незначительный эффект). При этой концентрации желатины, весовые потери W

железа в 2N H2S04 за 22,5 часа составляют ^ = 0,7 г/дм\*, а весовые потери железа в этой же кислоте без желатины Д#0 = 2,3 г/дм2 (см. фиг. 74, б), откуда защитнее действие желатины по формуле (IV-60) K^Il шо = Ag0-^i шо в 213^!7 шо\_ 7(H/ К0« Ago 2,3 '° 3. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ Защитным покрытием называется слой, искусственно создаваемый на поверхности металла с целью предохранения его от коррозии. Различают металлические и неметаллические (лакокрасочные, неорганические химические соединения, органические полимеры) покрытия. Наиболее распространенным методом получения металлических покрытий является гальванический метод [115]. 1) Гальванопокрытия Гальванопокрытие — металлическое покрытие, полученное электрокристаллизацией. При выборе вида и толщины покрытий необходимо учитывать условия, в которых эксплуатируется металлическое изделие. В справочнике [4 ] приведена примерная характеристика условий эксплуатации и средние толщины защитных покрытий в различных условиях эксплуатации. В основу большинства расчетов, Применяемых в гальваностегии, положены законы электролиза Фарадея. Определение веса подлежащего осаждению металла производится по следующему уравнению: g~Syd, AV-61) где g — вес осажденного металла в г; S — поверхность, подлежащая покрытию, в см2, у — толщина покрытия в см; d — плотность осаждаемого' металла в г/см\*. Выход по току рассчитывается по формуле ^-fSr-Tfe-. <№62> 1% — где if — выход по току в долях единицы;. 26,8 — постоянная Фарадея в а-ч\ I — сила тока в а; т — время электролиза в час; А — атомный вес осаждаемого металла; п — его валентность; С » ^268 ~ электрохимический эквивалент осаждаемого ме- ;: талла в eJa-ч. „ . -/. ..\* < 198

Вес осаждаемого металла в зависимости от силы тока и времени электролиза рассчитывается по уравнению g=Ch\*n. (IV-63) Толщину слоя металла у в см, отлагаемого на катоде, в зависимости от плотности тока и времени электролиза рассчитывают по уравнению У - %Ч (IV-64) где iK — катодная плотность тока в а/см2. Толщина покрытия в микронах у' = J/-104 мк. Определение времени, необходимого для получения слоя осаждаемого металла определенной толщины при данной плотности тока, производится по уравнению Сила тока, необходимого для получения слоя осаждаемого металла определенной толщины в заданное время, рассчитывается по уравнению 1 = ]Щ' (IV6> В справочнике [4 J приведены значения электрохимических эквивалентов, выходов по току и рекомендуемых плотностей тока для различных электролитов. Степень перераспределения тока на поверхности покрываемых изделий при электролизе в сторону большей равномерности характеризует рассеивающую способность электролита. Рассеивающую способность электролитов можно выразить с помощью уравнения, предложенного Британским, институтом стан\* дартов [115]: PC =-j!± ^— 100, (IV-67) 1б gd где PC — рассеивающая способность в %; 1д и 1б — расстояния анода от дальнего и ближнего одинаковых катодов; 8б и ёд — привес металла на ближнем и дальнем катодах. Таким образом, рассеивающая способность, рассчитываемая по этому уравнению, характеризует отклонение (в процентах) распределения металла между одинаковыми катодами от теоретического распределения тока, определяемого расстояниями между анодом и одинаковыми катодами: максимальная (идеальная) рассеивающая способность считается равной 100% при -fr = 1; рассеивающая способность равна нулю, когда распределение металла обратно про- 199

порциоально расстояниям между анодом и катодами (~ = &\; рассеивающая способность отрицательна, если — > -^-; при отсутствии покрытия на отдаленном катоде рассеивающая способность равна—100%. Рассеивающей способностью электролитов посвящены экспериментальные и теоретические исследования А. В. Измайлова [70], [71]. Как было установлено в работах С. В. Горбачева и Е. П. Старо- стенко [72], зависимость скорости электрокристаллизации металлов от температуры выглядит иначе, чем при других случаях электролиза, сопровождающихся концентрационной и химической поляри- Фиг. 75. Температурная зависимость для трех типов электролитической поляризации (/ — концентрационной, 2 — химической, 3 — при электрокристаллизации металлов): а — в координатах / — Т б — в координатах lg / =г- • f(T)\*igiK = f(±.) зациеи, и для многих металлов зависимости tK проходят через максимум (фиг. 75), Особенностью процесса электрокристаллизации металлов является появление новой фазы. При этом количество электричества, проходящее через электролит при электрокристаллизации металла, слагается из количества электричества, идущего на образование зародышей новой фазы и количества электричества, идущего на рост кристаллов металла. Исследователи [68], [72], [116] дают для силы тока уравнение \* — \*зарод ~Т 'роста — ft\* "TjT \* "Г \*"\* ~Х" " » (IV-68) Где п — валентность металла; F — постоянная Фарадея; п3 — число атомов, образующих зародыши; N — число Авогадро; Р х^г вероятность образования зародыша;, 200

т — масса кристалла; А — атомный вес металла; Р' — число растущих кристаллов, которое равно вероятности Р. Так как -^- < -j-, первым слагаемым 1зарод по сравнению со вторым слагаемым 1роста можно пренебречь, т. е. I^nF^P; (IV-69) таким образом, вероятность образования новой фазы в уравнении сохраняется. Из теории возникновения новой фазы [117] вероятность образования новой фазы (кристаллического зародыша) может быть выражена следующим уравнением: Р = %е-^± (^ЛО-\*-) ДП (IV.70) где уеп — количество атомов в эффективном объеме флюктуативной зоны; п3 — число атомов, образующих зародыш; N — число Авогадро; т — время ;^ Тт — температура, соответствующая максимуму кривой / = = f(T); Т — данная температура; ДТ — флюктуативное изменение температуры. Допуская, что величина зародыша при Т и Тт примерно одинакова, силу тока можно представить следующим уравнением: lgJL = гп3 (lg Ь\*-- 0,4343 Ц- + 0,4343) , (IV-71) что соответствует найденной экспериментально зависимости. Уравнение' (IV-71) не только описывает опытные данные электрокристаллизации металлов, но и позволяет рассчитать число атомов, образующих зародышевые кристаллы. Наличие максимума на кривой I = f (T) объясняется тем, что до некоторого значения температуры Тт лимитирующим фактором является подвод энергии, необходимой для образования поверхности зародыша (равной 73 поверхностной энергии); за этим значением температуры Тт лимитирующим фактором становится отвод избыточной энергии для придания устойчивости образовавшемуся зародышу новой фазы. Исследователями [68], [72] показана связь между параметрами выведенного ими уравнения (пд, Тт и 1т) и их расчет из опытных данных 1тУ равно как и возможность установления зависимости этих параметров с главными факторами, влияющими на электро- кристтйшзацию металлов (температура и концентрация электролита, 201

потенциал катода, природа осаждаемого металла и др.); тем самым дан новый метод изучения механизма электрокристаллизации металлов и расчета последней. я 2) Гальванотермические покрытия При гальванотермическом методе осуществляется последовательное электролитическое осаждение двух или большего количества металлов и последующая термическая обработка(нагрев в атмосфере водорода) для взаимной диффузии металлов с образованием заданного поверхностного сплава. Осаждение металлов производится из растворов их солей до заданной толщины. Механические свойства сплавов, полученных при последующей термической обработке, значительно лучше, чем у сплавов, полученных непосредственным электролизом. Гальванотермический метод применяется для получения поверхностных сплавов типа монель-металл (Си + Ni), хромел евых лент и др. [115]. Для расчета распределения одного металла в другом по глубине в результате взаимной диффузии при гальванотермическом методе получения сплава можно воспользоваться уравнением (И-1), но с заменой неизменной концентрации с0 на с'0 = —¦ в связи с тем, что эта концентрация сразу же устанавливается на пограничной плоскости раздела двух металлов [36]: c"-\*[1-\*(nfc)]' <№72) где су$ х — концентрация диффундирующего компонента на глубине у в см за время диффузии т в сек; с0 = 100%; , Ф — трансцедентная функция Крампа; kD — коэффициент диффузии в смУсек. Значительное различие коэффициентов диффузии двух металлов при их взаимной диффузии из двух соприкасающихся \* слоев чистых металлов приводит к перемещению плоскости с равным количеством атомов обоих компонентов. ПРИМЕРЫ Пример 1. Определить выход по току при цинковании стальной пластинки: размеры образца 100 X 250 X 1 мм; плотность тока iK =1 а/дм2; в течение 30 мин, выделилось 2,87 г цинка. Решение. Рассчитываем выход по току по формуле (IV-62), учитывая, что / = iKSK\ iK = 0,01 а/см2; SK = 25-10-2 + B5-2 + + 10.2H,1 -.507 см2: ^\_?±>\* 2,S7'26^^ ~0,928, или 92,8%, , .; . \_ /г-! 0,0Ь507.0,5-2^- 202

Пример 2. Определить толщину слоя цинкового покрытия по данным предыдущего примера. Решение .Толщину слоя металла рассчитываем по уравнению' (IV-64), учитывая, что С "~ п-26,8 ~"^..26,8 а плотность цинка d = 7,14 г/см3: CiKvr\ 1,22 »0,0Ь0,5-0 928 d -~ = 1,22 г\а-чу У = 7,14 3. Определить время, = 0,00079 см, или 7,9 мк, Пример 3. Определить время, необходимое для покрытия цинком в кислом цинковом электролите стальной детали с поверхностью 7 дм2. Толщину покрытия выбрать для условий защиты.от коррозии в пресной воде. Решение. Необходимая толщина }СМ2 покрытия у = 40 мк [41. Цинкование в данном электролите производится при катодной плотности тока iK = 1 а/дм2; выход по току т] = 0,98 [4]. Время, необходимое для получения выбранной нами толщины покрытия и рекомендуемой плотности тока, определяем по уравнению (IV-65): 20 Ю 0,0040-7,14 1,22-0,01.0,98 = 2,39 час, или 2 ч. 23 м. ч 30 50 70 t°C Фиг. 76. Зависимость катодной плотности тока от температуры при электроосаждении цинка на платине из 0,Ш ZnS04 при постоянном потенциале V = —0,05 в относительно цинкового электрода [72]. Пример 4. Определить рассеивающую способность электролита гальванической ванны кислого меднения, если после меднения двух одинаковых катодов в этом электролите при 20° С без перемешивания при отношении их расстояния от анода ~ = 5 в течение 1 часа при силе тока 2 а привес ближнего катода составил g6 = 2,063 г меди, а привес дальнего катода ?, = 0,456 г меди ([115], ч. I, стр. 151). Решение. Рассчитываем рассеивающую способность электролита по уравнению (IV-67): ь Ч РС = 100 = 5 + 2,063 0.456 2 063 0,456 -.100 = 6,33°/0. Пример 5. Рассчитать число атомов цинка, образующих зародышевые кристаллы при 60° С, на основании опытных данных С. В. Горбачева и Е. П. Старостенко [72], приведенных на фиг. 76, Р е ш е н и е; = Из графика находим максимальную плотность Тока im » 20,5 ма/см2 при 70° С и плотность тока, соответствующую

температуре 60° С, i = 14,0 ма/см2. Число атомов цинка, образующих зародышевые кристаллы при 60° С, рассчитываем по уравнению (IV-71): 3 (lg-^- - 0,4343 ?f- + 0,4343) 14,0 lg 20'5 - 290. Ч'еж-0-4343^0'4343) Пример 6\* Найти cocfae поверхностных слоев сплава медь — никель, т. е. распределение концентрации никеля в меди по глубине слоя, после 18-часового нагрева в атмосфере водорода при 800° С стали с предварительно,нанесенным на нее слоем никеля толщиной 70 мк и поверх него слоем меди толщиной 30 мк9 если коэффициент диффузии никеля в медь kD = 5,62e-29800//?r см21 сутки [36]. Решение. Находим коэффициент диффузии никеля в медь при Т = 800 + 273 = 1073° К: kD = 5,62-е w™\* = 4,78\*10 \*см2/сутки. Рассчитываем значения —т==~ Аля различных глубин у от 2у kDz первоначальной плоскости раздела медь — никель и по таблице приложения 48 находим соответствующие значения — : а) у = 0,003 см (наружная поверхность) у OQ03 0.0030 ^ Q 7q2 2V^ 0,/ 478-10^-ШббсГ 3,7868.10-3 > > 2 • 24-3600 с л ос 0,26-100 ю ло/ м: что соответствует — = 0,26 или с = -2—¦=— = 13,0% Ni; Со & б) у = 0,002 см 2/^ ~ 3,7868.10-3 -v,o\*o, j\_ \_\_ 0,002 С л лее 0,455-100 оо оо/ м:. что соответствует — = 0,455 или с = -—2 e 22>8% Ni; в) у == 0,001 еж ° У \_ 0да1 \_ 0 26\*5 Т\/Щ ~~ 3,7868-10-3 - U>ZD0> что соответствует — \*\* 0,71 ?шш с а» -^— « 35,5% Ni. 204

Pacc4HfaH!ioe распределение концентрации никеля в меДй йо глубине слоя удовлетворительно совпадает с опытными данными Е. Г. Шатуновской ([115], ч. II, стр. 222)\*. 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА Электрохимическая защита — уменьшение скорости электрохимической коррозии металлических конструкций при их поляризации. Это уменьшение скорости коррозии может быть достигнуто как катодной, так и анодной поляризацией металлической конструкции. При анодной поляризации защищаемый металл или присоединяется к положительному полюсу источника тока (т. е. в качестве анода), или контактируется с металлом, имеющим более положительный потенциал. Уменьшение скорости коррозии при анодной поляризации металла конструкции имеет место только в случае перевода его в пассивное состояние. Поэтому анодная электрохимическая защита может быть эффективной для легко пассивирующихся металлов и сплавов в окислительных средах при отсутствии активных депассивирующих ионов. Более широкое практическое применение нашла катодная защита металлических конструкций. Защищаемый металл при этом или присоединяется к Отрицательному полюсу источника постоянного тока, или контактируется с металлом, имеющим более отрицательный потенциал (протекторная защита). Явление защитного эффекта аналогично рассмотренному ранее (глава III, § 8) явлению разностного эффекта, однако вызывается оно торможением работы коррозионных микроэлементов уже вследствие катодной поляризации корродирующей поверхности металла. Рассматривая систему как короткозамкнутый многоэлектродный элемент, можно на основании коррозионной поляризационной диаграммы произвести количественный расчет защитного эффекта, т. е, уменьшение структурной коррозии под влиянием катодной поляризации- Корродирующий металл можно рассматривать как бинарный короткозамкнутый гальванический элемент (Л — К на фиг. 77, а), к которому присоединяется третий электрод, являющийся эффективным анодом (протектором). Зная поляризационные кривые для катодной и анодной составляющих корродирующего металла и соотношение их поверхностей, можно построить поляризационную коррозионную диаграмму для данной системы (фиг. 77, б). На этой диаграмме V°AB — кривая анодной поляризации анодных участков; V°KL — кривая катодной поляризации катодных участков; Vх — общий потенциал бинарной системы; VXS = 1г — величина тока коррозии металла до его катодной поляризации. \* Аналогичный расчет для 12-часового нагрева при 800° С дает с0 т = 8,5% Ni; с0002= 18,0% Ni; с0001= 32,5% Ni. Это позволяет предположить, что подписи под рисунками 99 и 100 ([115], ч. II, стр. 222) следует поменять местами. 205

При катодной поляризаций растворйюЩегобй метгалМ присоединением нового анода (например, цинкового), анодная поляризационная кривая которого VQnM, суммарная анодная кривая новой трех- электродной системы будет представлена кривой VQnnN, а общий потенциал системы соответствует более отрицательному значению Vy. Коррозия сложного электрода (гетерогенного металла) после присоединения протектора уменьшается, несмотря на возрастание общего тока системы (/х -> /2). Отрезок Vyl или равный ему отрезок тп соответствует величине локального коррозионного тока 1А данного Фит. 77. Коррозия металла при внешней катодной поляризации путем присоединения нового анода (протектора): a — графическая интерпретация; б— графический расчет защитного эффекта [2]. Металла (ток его микропар) после присоединения протектора. Разность отрезков VXS — Vyl = Ix — 1А характеризует уменьшение работы микропар металла при присоединении к нему нового анода, т. е. при его катодной поляризации внешним током,, величина которого соответствует отрезку Vytn =\* 1П. Коэффициент защитного действия катодной поляризации может быть рассчитан по следующему уравнению: где 3 1К i - ' '\*\* . (IV-73) (IV-74) здесь SA и SK — поверхность анодной и катодной составляющих корродирующего гетерогенного металла. При достаточном смещении общего потенциала системы Vy в отрицательную сторону (до потенциала V^) ток коррозии может стать равным нулю, т. е. наступит полная защита. Таким образом, для полного прекращения корроаии нужно заполяризовать защищаемую металлическую конструкцию до значения потенциала наиболее, отрицательной анодной составляющей ее поверхности. 206

1) Катодная Защита внешним током (электрозащита) Катодная защита внешним током (электрозащита^ — защита металла, производимая с помощью постоянного тока от внешнего источника, при которой защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу (т. е. в качестве катода), а к положительному полюсу — дополнительный электрод (заземление), поляризуемый при этом анодно. Катодная защита внешним током в настоящее время широко применяется как дополнительное средство (к- изолирующему покрытию) защиты от коррозии подземных металлических сооружений—трубопроводов и резервуаров [55], [56], [118]— [120]. Фиг. 78. Схемы катодной защиты внешним током: а — принципиальная схема: / — источник постоянного' тока; 2 — соединительный провод; 3 — пункт дренажа} 4 —защищаемая труба; 5 — изолирующее покрытие; 5 —анодное заземление; 7 — соединительный провод; б — электрическая схема: / — источник постоянного тока; Я t — сопротивление соединительного провода; R2 — сопротивление трубы; Rb— переходное сопротивление между трубопроводом-и почвой; Я4— сопротивление анодного заземления; Я6~ сопротивление соединительного провода. Принципиальная схема катодной защиты внешним током приведена на рис. 78, а. От отрицательного полюса источника 1 через провод 2 отрицательные заряды поступают в месте присоединения дренажа 3 на защищаемую трубу 4 и текут по ней, попадая через дефектные места изолирующего покрытия 5 в почву. Из почвы ток переходит на анодное заземление 6, откуда по проводнику 7 возвращается к положительному полюсу своего источника. Таким образом, поверхность металлического подземного сооружения поляризуется катодно и предохраняется от коррозионного разрушения. Активному разрушению подвергается анодное заземление, которое обычно выполняется из металлического лома: старых труб, рельсов и т. п. Электрическая схема катодной защиты внешним током приведена на рис. 78, б: Источник постоянного тока / дает на зажимах напряжение Я, необходимое для защиты определенного участка трубопровода. Ток (отрицательные заряды) от отрицательного полиса по проводу с сопротивлением Rx попадает в точке дренажа на защищаемую трубу, сопротивление которой R2. Затем следует сопротивление /?з, являющееся переходным сопротивлением между трубопро- ' водом\* и почвой, которое тем больше, чем в лучшем состоянии находится защитная изоляция трубопровода, выполняемая обычно из диэлектрических материалов. Сопротивление почвы на пути между 207

fpydonpbBOAoM й аноДныМ зйзеМЛенйеМ ё большинстве слуадеЁ не принимается во внимание вследствие незначительной его величины, но учитывается, если переходное сопротивление почва — труба весьма невелико, например, при сильно разрушенной или отсутствующей изоляции на поверхности трубопровода. Ток из почвы попадает на анодное заземление, сопротивление которого RA включает переходное сопротивление почва — анод, и затем по проводу с сопротивлением /?б возвращается к положительному полюсу источника. При расчетах сопротивление проводов Rx и R5 объединяют, обозначая их общее сопротивление через Rnp, а в сопротивление R3 включают R2. Общее сопротивление всей системы равняется сумме сопротивлений отдельных частей, включенных в цепь последовательно. Для расчета катодной защиты трубопровода внешним током необходимы следующие исходные данные: 1) длина защищаемого участка трубопровода 2/ в м; 2) диаметр трубопровода: наружный DH и внутренний Рв в мм; при этом площадь поперечного сечения металла трубы S = 0,785 (Р\*—D%) в ммг\ 3) сопротивление покрытия Rn в ом-м; 4) сопротивление металла трубы Rm в ом\м\ 5) защитный отрицательный потенциал на конце защищаемого участка трубопровода в е. а) Защитный потенциал стали Защитным потенциалом называют значение потенциала металла, при котором прекращается коррозионный процесс. Хотя катодная электрохимическая защита металлов применяется сравнительно давно, но при выборе потенциала, необходимого для защиты стали от коррозии, исходили обычно из опытных данных. Это объяснялось отсутствием теоретического вывода величины защитного потенциала. Вместе с тем определение защитного потенциала относится к числу основных вопросов, которые приходится решать при расчете электрохимической защиты. Критическое рассмотрение [125] показало ошибочность рядц предпринятых попыток [56], [121]— [123] теоретического вывода величины защитного потенциала стали. Теоретическое значение защитного потенциала сравнительно просто рассчитано нами [125] на основе современной теории многоэлектродных систем. Согласно последней [1 ], [2], 179], для полного прекращения коррозии нужно заполяризовать защищаемую металлическую конструкцию до значения потенциала наиболее отрицательной анодной составляющей ее поверхности. Для стальных конструкций таким потенциалом является обратимый потенциал железа в данном электролите, к определению которого, таким образом, и сводится задача\* т.~е. V3 = V?e. Железо при коррозии переходит в раствор в виде двухвалентных йодов [1 ]. Значение обратимого потенциала железа в электролитах может быть при этом рассчитано по уравнению ё Ур€1р€2+==^е.Ре2+ + §- 2,303 lgaFe2+, . (IV-75) 208

где VFe,Fe2+— стандартный потенциал железа; R — газовая постоянная; Т — абсолютная температура; F — число Фарадея; aFe2-| активность ионов железа в приэлектродном слое электролита. При рН > 5,5 ионы\* железа, взаимодействуя с гидроксильными ионами, образуют труднорастворимый гидрат закиси железа [1 ]. В этом случае уравнение (IV-75) может быть преобразовано следующим образом: V^ Fe\*+ - VFe, Fe2++ ~ 2,303 lg L^W> =V°Fq, Fe^+ + ~2,303 X goh— x lg LFe(OH>24+ = V^f Fe2+ + ^.2,303 X X (lgZFe(^HJ-2pH)\ (IV-76) где LFe(OHJ = яре2-1-Яон"~— произведение растворимости гидрата за\*' киси железа; \* яон~ и ан+ — активность гидроксильных и водородных ионов в приэлектродном слое электролита; Кв =.ан+аон ионное произведение воды; рН = —lg ан+ — водородный показатель в приэлектродном слое электролита. При 25° C:V?e,Fe2+ = -0,440 в; |? 2,303 - 0,0296; LF\*m)i = =» 1,65-10-15; Кв= 1,008\* 10~14 (приложения 13—16). Подставляя эти значения в уравнение (IV-76), находим Ур„ Fe2+ =р- 0,440 4- 0,0296(lg-^^г - 2рН) - = —@,050 + 0,0592 рН) в. (IV-77) Таким образом, защитный потенциал стали, равный обратимому потенциалу железа, зависит от рН электролита. Если в процессе эксплуатации стальной конструкции значение рН остается постоянным во всем объеме электролита, то соответствующее значение защитного потенциала может быть рассчитано по уравнению (IV-77). Для электролитов с рН от 5,5 до 10 расчет дает значение защитного потенциала, колеблющееся в пределах от —0,38 до —0,64 е. . В связи с тем, что уравнение (IV-77) включает водородный показатель электролита в приэлектродном слое, который в ряде случаев может и отличаться от водородного показателя остального объема электролита, для расчету защитного потенциала необходимо знание первого показателя. Положение облегчается тем, что, согласно 14 Жук 2304 209

имеющимся данным [124], 11261, активность водородных ионов, различных водных сред, в которых железо находится в равновесии с гидратом закиси железа, лежит в интервале рН от 8,3 до 9,6 в зависимости от состава воды и других факторов. Г. В. Акимов и И. Л\ Ро- зенфельд [90], стр. 219) также отмечают, что продукты коррозии железа в нейтральных электролитах устанавливают постоянное значение рН = 9,5. Поэтому при отсутствии\*условий для выравнивания рН электролита коррозия в растворах с разными (в известных границах) значениями рН практически происходит при одной и той же активности водородных ионов. Исследователи этим w объясняют независимость скорости коррозии железа от рН раствора в интервале рН = 4ч-9,6. По-видимому, коррозия стали в неперемецщ- ваемом, относительно стабильном электролите, каковым является, например, почва, может быть также отнесена к этому случаю. Теоретическое значение защитного потенциала стали в почве (рН = = 8,3 -г- 9,6) соответственно колеблется в пределах от —0,541 до —0,618 в, составляя в среднем — 0,58 в по отношению к стандартному водородному электроду, .что находится в хорошем соответствии с опытными данными [56], [118], [121]— [124]. Разность между рассчитанной величиной защитного потенциала стали и начальным (до катодной поляризации) потенциалом стали в данном электролите дает защитное отрицательное превышение потенциала на катоднозащищаемой металлической конструкции, т. е. значение ее катодной поляризаций. Так, принимая потенциал стали в сухой почве равным Vx = —0,3 в [56], получаем значение • катодной поляризации ДУЛ = Еа ^Va — Vx « —0,58 — (^0,3) = — 0,28в или, округляя, —0,30 в: Таким образом, нами рассчитано теоретическое значение защитного потенциала стали на основе современной теории электрохимической коррозии. Этим в основном, исчерпывается вопрос о теоретическом значении защитного потенциала стали. Защитный потенциал других металлов и сплавов может.быть рассчитан аналогичным образом. . б) Максимальный потенциал Кроме защитного потенциала, необходимо учитывать и величину максимального допустимого потенциала на трубопроводе. Слишком большая величина потенциала может привести к нарушению адгезии защитного битумного покрытия трубопровода, находящегося под катодной защитой, с металлом, отставанию покрытия и увеличению расхода тока на защиту трубопровода. А. Ф. Луневым [127] установлено, что прилипаемость битума к поверхности стали быстро нарушается при потенциалах отрицательнее чем — 0,9 в. Ухудшение прилипаемости битума к поверхности стали и свя- \* занное с этим отставание покрытия от металла может быть объяснено 210

Заметном прОТекаййеМ при Дйс\*аК)вй6 отфйЩ^ёлЬныЗс йбЯейЦйаШ водородной деполяризации, сопровождающимся выделением газообразного водорода. в) Станция бесконечной длины Закон распределения защитного тока по длине участка трубопровода зависит от расположения защищаемого объекта и места установки заземления. Если на линии трубопровода расположена одна установка катодной защиты и участок, подлежащий защите, не отсоединен электрически от остальной линии, то распределение потенциала вдоль трубопровода имеет вид, показанный на фиг, 79. Такие участки защиты носят название участков бесконечной длины, а катодные станции для этих участков — станции бесконечной длины: Значение катодной поляризации, снижаясь от максимального значения Е0 (около анодного заземления) до минимального защитного значения Е3, продолжает уменьшаться и далее за пределами защищенного участка, приближаясь ассимптотически к нулевому значению, достигая его теоретически в бесконечно удаленных точках. Сила тока на расстоянии х от точки дренажа определяется следующим уравнением: Ъазетение Фиг. 79. Схема распределения потен- (IV-78) циала вдоль линии на участке бесконечной длины. где / — сила тока в точке х в а; /0 — сила тока в точке дренажа в а; х — расстояние от точки дренажа в м\ %т — электрическое сопротивление металла трубопровода длиной 1 м в ом/м; Rn —электрическое сопротивление изолирующего защитного покрытия трубопровода длиной 1 м в ом-м. Катодная поляризация на расстоянии х от точки дренажа определяется следующим уравнением: Е = Е0е r Rn •. (IV-79) где Е — поляризация в точке х в в; Е0 — поляриздция в точке дренажа в в. Эффективное сопротивление участка трубопровода (одной стороны) определяется следующим уравнением: к=Ъ = у~\*>\*х\* (IV-80) - v где /? — эффективное сопротивление участка трубопровода в ом. 14\* 211

Электрическое сопротивление всего защищаемого участка трубо\* провода Rmp в ом определяется по формуле Rmp=^. . (IV-81) Необходимая поляризация в точке дренажа может быть рассчитана по уравнению: Е3е f «» ' (IV-82) где Е3—поляризация защиты; к = y—половина длины защищаемого участка трубопровода. Ток в точке дренажа рассчитывается по следующему уравнению: 19=-Ъ=<?\*Г \*п. (IV-83) У Кт\*<п /3 = |5-илй /e-2/0. (IV-84) Ток источника станции защиты Граница защитного действия источника тока с определенными параметрами li = —k= и™ l1= V IL ' , (IV-85) г) Станция конечной длины Если на защищаемой линии трубопровода расположено несколько установок катодной защиты, каждая из которых влияет на распределение потенциала соседней станции> то распределение потенциала вдоль трубопровода имеет вид, показанный на фиг; 80. Такие участки защиты называются участками конечной длины, а катодные станции для этих участков — станциями конечной длины. Значение катодной поляризации, снижаясь от максимального значения Е0 (у анодного заземления) до минимального защитного значения ?3, вновь повышается до максимального значения у заземления соседней станции. Так как часть тока как бы «отжимается» обратно током соседней станции, станция для участка конечной длины (получается значительно экономичнее по расходу тока, чем станция для участка бес^ конечной длины, так как 1\ > 1\. Необходимая поляризация в точке дренажа может быть рассчитана, до уравнению • - , ~ \_. B;«E>"(/,j/^). (IV-86) 212

где ch x Е0 — поляризация в точке дренажа в в; Еа — поляризация защиты; J— — гиперболический косинус; х — расстояние от точки дренажа в м; h = у — половина длины защищаемого участка трубопро Rrr вода; - электрическое сопротивление металла трубопровода длиной 1 м в ом/м; Rn — электрическое сопротивление изолирующего защитного покрытия трубопровода длиной 1 м в ом м. -217 Станция 1 -217 $танция2 м Труба Станция 3 -Защищенная зона- -i Фиг. 80. Схема распределения потенциала вдоль линии на участке конечной длины. Эффективное электрическое сопротивление участка трубопровода (одной стороны) определяется следующим уравнением: р,= ?р = VRmRn\_ th W%) (IV-87) где th\* = R( —эффективное сопротивление участка трубопровода в ом; /о — сила тока в точке дренажа в а; - ег\*\* — гиперболический тангенс. Электрическое сопротивление всего защищаемого участка трубопровода Rmp в ом определяется по формуле. А тр — ~о~ ¦ (IV-88) Ток в точке Дренажа рассчитывается по следующему уравнению: /о = R' Ъг.\*^®- (IV-89) 213

Ток источника промежуточных станций защиты ?' /i = -?- или /5 = 2/о» (IV-9Q) тр где /з —ток источника промежуточной станции защиты в а. ,. В приложении 49 приведены значения показательных и гиперболических функций для различных значений х. Граница защитного действия источника тока с определенными параметрами arc ch -—Ь- arc sh' u RA l\*^—nr^ или '¦- ViH—L' (IV-91) Если крайние участки трубопровода, подлежащие защите, не отсоединены электрически от остальной линии, то они рассчитываются как участки бесконечной длины. Ток источника крайних станций защиты /: = /„+/о, I (IV-92) где С — ток источника крайней станции защиты в а; /0 — ток в точке дренажа для участка бесконечной длины в а; , /о — ток в точке дренажа для участка конечной длины в а. Сопротивление всего крайнего защищаемого участка трубопровода определяется по формуле ., 4-т^, (IV-9U где Rmp — электрическое сопротивление всего крайнего защищаемого участка трубопровода в дм; R — электрическое сопротивление участка бесконечной длины в ом; R' — электрическое сопротивление участка конечной длины в :ом. д) Сопротивление трубы Фигурирующее в предыдущих уравнениях электрическое сопротивление трубы Rm (электрическое сопротивление металла трубопровода длиной 1 м) рассчитывается по следующему уравнению: - Я-.-ТГ, (IV-94) где Rm — электрическое сопротивление металла трубопровода длиной 1 м в ом/м; ?т — удельное электросопротивление металла трубопровода .',•-: , В ОМ-МмУм^ S =\* 0,785 (D« — DJ;) — площадь цоперёчнрго ееч§ния металла трубы

в мм\ DH — наружный диаметр трубы в мм, De — внутренний диаметр трубы в мм. В приложении 7 приведены значения удельного электрического сопротивления некоторых металлов. Для стальных труб рот == = 0,135 ом-ммУм. .. Поскольку дальние трубопроводы большого диаметра имеют значительное поперечное сечение, необходимо выяснить, не окажет ли влияние на сопротивление трубопровода сопротивление наполняю\* щей его жидкости, которое может быть ¦ рассчитано по уравнению .. \*» = -^-, (IV-95) где RM — электрическое сопротивление перекачиваемой жидкости на длине трубопровода 1 м в ом/м; ?ж — удельное электрическое сопротивление перекачиваемой жидкости в ом-ммУм; Se — внутреннее сечение трубопровода в мм2. Яж можно пренебречь только в случае, если его величина значительно превосходит Rm и не влияет поэтому на токораспределение вдоль трубопровода. е) Сопротивление покрытия Фигурирующее в предыдущих уравнениях сопротивление покрытия Rn (электрическое сопротивление изолирующего защитного покрытия трубопровода длиной 1 м) рассчитывается по следующему уравнению: \*.-\*--=?-. .-. <IV^> где Rn — электрическое сопротивление изолирующего защитного покрытия трубопровода длиной 1 м в ом-м; Rn — сопротивление изоляции на площади 1 м2 поверхности . трубы в ом-м2; ^jj- — длина окружности трубц в м; DH — наружный диаметр трубы в мм. В приложении 34 приведены значения сопротивления изоляции для битумных покрытий, а в приложении 35 — характеристика состояния защитного покрытия и его электрического сопротивления. Если изоляция трубопровода сильно разрушена или изоляции вообще нет, взамен Rn в уравнение (IV-96) подставляют электрическое сопротивление почвы (земли) R^, которое может быть рассчитано по следующему уравнению: 4 ?±W\*\*L\gJ±, (IV-97) где R3 — электрическое сопротивление почвы (земли) на площади 1 м2 поверхности трубы в ом-м2; 2\Ъ

V 1\*' %DH удельное электрическое сопротивление почвы в ом-м2/м; протяжение трубопровода, имеющее площадь 1 м2 в м\ г2 — расстояние от центра трубы до поверхности земли в м; гх= -? — наружный радиус трубы в м. В приложении 33 приведены значения удельного электрического сопротивления некоторых почв. Если электрическое сопротивление почвы соизмеримо с сопротивлением изолирующего защитного покрытия, при расчете сопротивления последнего следует учитывать и сопротивление почвы по уравнению: 1000 RMR'n + Rs) 7lD« (IV-98) EI ZJ- a) \ II \_]•4 I I /УУЩУУ1 ж) Анодное заземление Дополнительный электрод, поляризуемый при катодной защите внешним током, является одним из ответственных элементов защитного устройства, так как главные потери мощности во всей ка- б) 4777Z77Z в ¦ЕЕ \ 1 =\*- ¦е: з- III а) Фиг. 81. Анодные заземления: Б) \V777\* А — конструкции: а — точечный анод; б — распределенный анод; в — непрерывный анод; /—защищаемый трубопровод; 2— источник постоянного тока; 3— анод; Б— типы: а — вертикальное; б— горизонтальнее; в— комбинированное. тодной установке (ориентировочно 70%) приходятся обычно на него. В качестве материала для анодного заземления используются железо, сталь, чугун, уголь, кокс и графит. Чаще всего применяют анодные заземления из стального лома — старых труб диаметром .10—15 см, Иногда находят применение комбинированные . заземлен ния из стали и угля. По конструкции анодные заземления могут быть: точечными (единичный анод, соединенный с иточником постоянного тока), распределенными (система анодов, расположенных вдоль защищаемого трубопровода по определенной геометрической схеме) или непре-, рывными. (заземление, расположенное параллельно защищаемому участку трубопровода и не имеющее разрывов рр всей длине) (фиг. 81, Л), Ж

Трубчатые и другие протяженные заземления могут быть трех типов: горизонтальное, вертикальное и комбинированное (фиг. 81, ?). Чаще всего применяются комбинированные заземления. Требуемый вес металла анодного заземления может быть определен по следующей формуле: g = kgpl3, (IV-99) где g — искомый вес металла анодного заземления в кг; gf — средний вес металла, уносимого с анодного заземления током силой 1 а в течение 1 года (для железа g. = 9,1 кг); х — время в годах, на которое рассчитывается работа анодного заземления; /3 — ток источника питания катодной защитной станции в а; k — коэффициент запаса для обеспечения нормальной работы анодного заземления на весь проектируемый срок его эксплуатации. Общая длина заготовки анодного заземления из труб может быть рассчитана по следующей формуле: г « ё9 9—, "(IV-100) где La — общая длина заготовки анодного заземления из труб в м; g;— вес металла анодного заземления в кг; dH — наружный диаметр трубы анодного заземления в. м; йв —- внутренний диаметр трубы анодного заземления в м; Т — удельный вес металла трубы в кг/м3. Практически для анрдного заземления применяют трубы диаметром от 5 до 20 см. При меньшем диаметре труб создаются трудности при их забивке. Дальнейшее увеличение диаметра труб незначительно уменьшает сопротивление, но излишне усложняет монтаж\*. Горизонтальный заземлитель работает в одинаковых почвенных условиях по всей своей длине. Его сопротивление может изменяться только в зависимости от изменения сопротивления окружающей почвы. Сопротивление же вертикального заземления весьма существенно меняется по длине. Наиболее заметно сопротивление вертикального заземлителя уменьшается при увеличении длины до 3—4 м\ дальнейшее увеличение длины заземления снижает сопротивление сравнительно мало. Наибольшие затруднения вызывает расчет сопротивления растеканию анодов \ находящихся в земле, Ra. Сопротивление, оказываемое землей протеканию тока, зависит от характера распределения тока в земле, который, в свою очередь, определяется конфигурацией заземлителей. Поэтому условно в практических целях относят сопротивление растеканию земли к аноду и называют его сопротивлением растеканию анодного заземления. 1 Сопротивление растеканию анодов — сопротивление, оказываемое землей Протеканию тока, W

В приложении 36 приводятся основные расчетные формулы, характеризующие сопротивления растеканию вертикальных и горизонтальных анодных заземлений, применяемых в защитных установках. Так, сопротивление растеканию одиночного вертикального анода из трубы (ф^г. 82) рассчитывается при I > -н- по формуле \*.~firta?'. (.IV-101) где Ra — сопротивление растеканию анодного заземления в ом; Рз — удельное сопротивление грунта в ом-м; I — длина анода (трубы, заглубленной в згмлю) в м; ,ч dH — наружный диаметр трубы анодного заземления в м. Учет влияния подсаливания грунта на уменьшение сопротивления растеканию анодного заземления производится по формуле #« = %-> (IV-102) ШЯй 41 И3! ВДеЙ III сопротивление растеканию анодного заземления - после подсаливания грунта в ом; Ra —то же до подсаливания грунта в ом; k — коэффициент подсаливания^ который мо- Фиг. 82. Одиноч- жет быть взят из приложения 37. ный вертикаль- Учет влияния промерзания грунта на увеличение ный анод из сопротивления растеканию анодного заземления трубы. может быть произведен по формуле Rl^R'aKp\* (IV-103) тде Ra — сопротивление растеканию анодного заземления с учетом влияния промерзания грунта в ом; Ra — то же без учета влияния промерзания грунта в ом; knp — коэффициент промерзания, который может быть взят из приложения 38. ч При расположении в ряд нескольких вертикальных заземлителей каждый из них в той или иной степени экранирует, т. е. влияет на сопротивление растеканию любого соседнего заземлителя. Сопротивление анодного заземления, состоящего из ряда параллельно соединенных вертикальных труб, определяется по формуле -о\* \_\_\*iL, (IV-104) : в ' Щи где Re — общее сопротивление всех вертикальных заземлителей в ом; Ra — сопротивление одного вертикального заземлителя в ом; п — число заземлителей; , . .. . т\и — коэффициент использования (приложение 39), 218

Сопротивление растеканию горизонтальной соединительной маги^ страли анодного заземления определяется по формуле (см. приложение 36) \*\*= ^- (^+ °>301)> (iv-105) где RM— сопротивление растеканию горизонтальной соединительной магистрали анодного заземления в ом; р3 — удельное сопротивление грунта в ом-м; I — общая длина соединительной магистрали в м; t —глубина залегания центра тяжести магистрали в м; 1 dH—наружный диаметр трубы магистрали в м. Учет влияния промерзания грунта на увеличение сопротивления растеканию соединительной магистрали анодного заземления может быть произведен по формуле RM = RMknp, (IV-106) где &ы — сопротивление растеканию соединительной магистрали анодного заземления с учетом влияния промерзания грунта в ом; RM — то же без учета влияния промерзания грунта в ом; ЛПр — коэффициент промерзания, который может быть взят из приложения 38. ; Увеличение сопротивления горизонтальной магистрали вследствие экранирующего влияния вертикальных заземлителеи рассчитывается по формуле /?"=^к, {IV-107) где RWM — сопротивление растеканию горизонтальной соединительной, магистрали с учетом экранирования ее вертикальными трубами в ом; . Rh — to же без учета экранирования в ом; i\M — коэффициент использования магистрали, который может быть взят из приложения 40. Суммарное сопротивление растеканию анодного заземления катодной защиты Rc в ом рассчитывается по формуле #,= \_!\_ \*\_!\_ -, (IV-108) ¦\*: "¦"\*; Падение напряжения в анодном заземлении может быть рассчитано по уравнению Ea = I3Rc, (IV-109) где Еа—падение напряжения в-анодном,заземлении в в; 13 — ток источника питания катодной защитной станции в а; Rc — суммарное сопротивление растеканию анодного заземления катодной защиты в щ<

з) Сопротивление соединительных проводов Электрическое сопротивление соединительных проводов (от источника питания катодной защиты к трубопроводу и заземлению) находится по формуле \*»р = Х' (IV-110> где Rnp — сопротивление соединительных проводов в ом; р—удельное сопротивление металла проводов в ом-мм2/м (для меди р = 0,0175 ом.-ммУм\ для железа р = == 0,135 ом-ммУм); V — общая длина соединительных проводов в м; S — сечение проводов в лш2. Обычно станция катодной защиты располагается посредине участка и на равных расстояниях от трубопровода и от заземления. и) Источник тока катодной защиты Необходимое напряжение источника тока станции катодной защиты рассчитывается по формуле ¦ Вы = 1,1\*0\*\* ' (IV-" 1) где Еист — напряжение источника тока станции катодной\* защиты в в; 13 — ток источника питания катодной защитной станции в а\ Яобщ = Rmp + Rc + R пр — общее электрическое сопротивление всей' системы катодной .защиты в ом. По значениям 13 и Ешт производится выбор источника питания постоянным током катодной защитной станции (генератор постоянного тока, аккумуляторная батарея, выпрямитель). Мощность установки определяется по формуле (IV-112) (IV-113) к) Защита нескольких сооружений Если рассчитывается более сложная система защиты нескольких параллельных трубопроводов (фиг. 83, а), то электрическая схема их защиты будет иметь параллельно-последовательные соединения (фиг. 83, б). Сначала по формулам (IV-83) и (IV-80) рассчитываются необходимые силы тока в точках дренажа и сопротивления на участках собственно защиты каждого трубопровода. Общая 220 W = / Е где W — мощность установки в вт\ 13 и Еист — см. выше. К. п. д. катодной станции Г0 \_ /3?0 11 — w 13Еист - Еист

J 1 — V ПЛТК • v ? x><c \*4c ч\ ^4 V -\*— ^ >4 -\*— >4 ^v ^ -«— ^4 •«¦— >N» ¦» 1 l' =sJ сила тока будет равна сумме отдельных токов, рассчитанных по формуле (IV-83); {1о)общ - (/.)! + (/e)i + ('о)з, (IV-114) где A0)обЩ — общая сила тока в точке дренажа в а; A0)и (/0Ь и G0K — соответственно токи в точках дренажа отдельных трубопроводов в а. Ток источника станции защиты /e = 2(/0W (IV-115) Общее электрическое сопротивление всех защищаемых участков трубопроводов (одной их стороны) Яобщ в ом определяется уравнением п R1R2R3 /?lA2 + R1R3 "Г А2А3 (IV-116) Общее электрическое сопротивление всех защищаемых трубопроводов (Ятр)общ в.ом определяется по формуле {\*тр)общ=^р- (IV-117) После определения силы тока во всей цепи катодной защиты и общего электрического сопротивления защищаемых участкор трубопроводов производится по формулам (IV-99) — (IV-110) расчет анодного заземления и расчет электрического сопротивления соединительных проводов, с учетом реальной длины каждого, Общее электрическое сопротивление всех соединительных проводов определяется по формуле ') Фиг. 83. Схемы катодной защиты группы подземных сооружений: а—принципиальная, схема: / — источник постоянного тока; 2 — защищаемые трубопроводы; 3— анодное заземление; 4— соединительные провода; б — электрическая схема: / — источник постоянного тока; сопротивления: Rx — общего соединительного провода; R , R', i?o— соединительных проводов каждого трубопровода; R , Д\_, Я, — трубопро- \*4~ водов; R . R , 4 4 почва; Rs — анодного заземления; вода к заземлению. 3' х3' v3 переходные труба — Rt — про- (Rnp)i (Rnp)z (Rnph /р \ ^ /р \ а \\*^прп\^прп\^пр/з 1 (Кпр)общ - (Кпр)соед + (Rnp)i {RnpJ + (Rnp)l (Rnph + {Rnph {Rnph ^ где \^пр)общ \Кпр)соед + (\*„>. npta& .(ПМ18) общее электрическое сопротивление всех соединительных проводов в ом; , электрическое сопротивление общего соединительного провода к источнику тока в ом; 221

(Rnp)u (Rnph (#nPh — электрическое сбйрбшвлеййе сбёдййитель- ных проводов отдельных трубопроводов в ом; (Rnp)a3 — электрическое сопротивление соединительного провода к анодному заземлению в ом. Общее электрическое сопротивление всей системы катодной защиты Rcuem — (%тр)общ + Rc + {ЯЛр)общ, (IV-119) где Rcucm — общее электрическое сопротивление всей системы катодной защиты в ом; (%тр)общ — общее электрическое сопротивление всех защищаемых трубопроводов в ом; Rc — суммарное сопротивление растеканию анодного заземления в ом; , (#Пр)общ —общее электрическое сопротивление всех соединительных проводов в ом. Необходимое напряжение источника тока ртанции катодной-защиты Еист в в , Еиет = 13\*сиш. (IV-J20) Мощность установки W в em ^ = /а^«- , (IY-121) л) Катодная защита заводской аппаратуры Как уже указывалось выше, наибольшее применение катодная защита получила на подземных трубопроводах. За последние годы расширилось применение катодной защиты для предупреждения коррозии заводской аппаратуры: конденсаторов, холодильников, теплообменников, выпарных и других аппаратов [128]. Катодная защита заводской аппаратуры связана со значительными трудностями: сравнительной сложностью конструкции, а также во многих случаях с высокой агрессивностью среды. При расчете катодной защиты различной аппаратуры часто удобнее исходить из необходимости достижения определенной опти-. мальной величины плотности тока, дающей максимальный защитный эффект, называемой минимальной защитной плотностью тока. Превышение этой минимальной защитной плотности тока на практике часто приводит, так же как и в случае катодной защиты трубопроводов, к некоторому >снижению защитного действия. Сила тока, необходимая для защиты, определяется по формуле /,-4/Д (IV-122) где /а — сила тока, которую должен давать в цепь защиты выбранный источник постоянного тока, в а; i3 — определенная испытаниями или взятая по литературным данным (см. приложение 32) минимальная защитная плотность тока в а/м2; S — общая площадь защищаемо! поверхности в м2; ч[ — коэффициент использования, применяемый для учета явлений экранирования (см. катодную защиту трубопроводов). 222

Расчет последовательно включенных fc цепь катодной защиты сопротивлений производится по формулам, приведенным выше в разделе катодной защиты трубопроводов. Основными сопротивлениями цепи являются переходные сопротивления анод — среда и среда — защищаемая поверхность. Если удельное сопротивление среды оказывается значительным, то следует его учитывать. Сопротивление среды может быть приближенно рассчитано по формуле \*~зёвг' <IV-123) где R — сопротивление среды в ом; . Р —удельное сопротивление среды в ом\*м; d — средний диаметр общего сечения среды вокруг .анода в м; h — высота сечения среды вокруг анода в м; I — среднее расстояние между анодом и защищаемой поверхностью в м. Сумма всех последовательно соединенных сопротивлений дает общее сопротивление защиты: /?вб«| —/?i+/?.+ /?в + /?4+... , (IV-124) а сила тока в цепи /3, умноженная на это общее сопротивление, дает необходимое напряжение источника тока [см. уравнение (IV-111)]. 2) Катодная защита с помощью протекторов Наиболее общей формулой, иллюстрирующей механизм протекторной защиты и определяющей зависимость ее эффективности от различных факторов (материал протектора, материал защищаемой конструкции,электролит, расположение протекторов и т.д.), является уравнение, предложенное Н. Д. Томашовым [129] для трехэлектрод- ного элемента (фиг\* 84), в котором один электрод является протектором: (Ук-Ул)- У\*»УпКк '\*" RZTRT1 ' <IV-125> где 1А — локальный коррозионный ток защищаемого металла в а; VK и VА — соответственно эффективные потенциалы катодных и анодных участков в в; \* ; Vx — общий эффективный потенциал защищаемой поверхности в в; Vn — эффективный потенциал протектора в в; RK и RA — соответственно сопротивления электролита катодной и анодной частей локального элемента (RK + RA — общее сопротивление электролита между локальным катодом и анодом) в ом; Rn — сопротивление между протектором и защищаемой конструкцией в ом. Выражение ХТ п в уравнении (IV-125) указывает силу тока в цепи протектора. 223

Хотя расчет по уравнению (IV-125) затруднителен вследствие отсутствия данных, необходимых для достаточно точного определе-' ния входящих в него величин, однако анализ этого уравнения просто и полно указывает оптимальные условия применения протекторной защиты. Защитное действие протектора может быть выражено предложенным Н. Д. Томашовым [129] при допущении постоянства VK> VA, RK и RA уравнением 1А-1°А-ЫП, (IV-126) где /л — локальный коррозионный ток защищаемого протектором металла в а; в\*Т рД — локальный коррозионный ток, характеризующий скорость растворения не защищаемого протектором металла, в а; А Фиг. 84. Схема трехэлек- тродного гальванического элемента: Я — протектор; А — анодные участки; К — катодные участки на защищаемой металлической поверхности A29]. ь = \*\* 'Л сила защитного тока в а; • постоянная; ЯкЛ-Ra VK, VAi Rkk #А — см, выше, В принципе протекторная . защита может быть рассчитана аналогично катодной защите внешним током (электрозащите). Трудности проведения подобного расчета связаны со специфическими особенностями протектора как анода электрической цепи, в которой при ее работе генерируется защищающий конструкцию постоянный ток: Потенциал протектора является функцией плотности протекающего через него тока, кроме того, он в значительной степени изменяется во времени в процессе работы и саморастворения протектора. Существенную стабильность работы протекторов в почве дает применение наполнителей [158], [159], [124]. Это обстоятельство в значительной степени облегчает проведение расчета протекторной защиты трубопроводов как катодной защиты станций конечной длины. Ряд расчетов протекторной защиты приходится часто обосновывать экспериментальными данными и практическими результатами эксплуатации протекторов [118], [119], [124], [127]— [131]. В приложениях 41—46 приведены некоторые данные, полезные для проектирования протекторной защиты: размеры и вес применяемых протекторов, радиус действия протектора в солевых растворах, данные о работе протекторов и др. Г. В. Акимов [1] рекомендует принимать отношение, площади протектора Sn к площади защищаемой конструкции (стальной ищ дуралюминовой) 5 в морской воде порядка от .1 : 200 до 1 : 1000. При этих условиях расстояние между протекторами не должно превышать 2 м, 224

Ориентировочное определение расстояния между цинковыми протекторами при защите трубопроводов в почве может быть произведено по графику приложения 45'. Глубина погружения протектора в грунт от поверхности земли до верхнего торца анода принимается в пределах от 1 до 1,5 м. Расстояние от продольной оси трубопровода до места установки анода может колебаться в пределах от 0,8 до 4,5 м. Длительность работы протекторов может быть рассчитана по формуле. gQ-lOOO-H (IV-127) /.365-24 » к ' где т — количество лет работы протектора; g — вес металла протектора в кг; Q — выход тока для применяемого металла (а-ч/кг); I — сила тока, даваемого протектором, в ма; ч\ — к. п. д. протектора. Последние две величины для протекторов могут быть взяты из приложений 42 и 43: К.п.д. протектора рассчитывается по формуле щ==^теор\_г (IV-128) где kgmeop —теоретические весовые потери протектора; ^ёпракт — действительные весовые потери протектора. Существенным недостатком приведенных выше электротехнических методов расчетов катодной защиты является игнорирование кинетики электродных процессов на металлических конструкциях, находящихся в электролите и нагруженных постоянным электрическим током, т. е. явлений поляризации. Однако достаточно строгие электрохимические методы расчетов, к сожалению, еще не доведены до стадии инженерных расчетов защиты конструкций и могут быть осуществлены только в отдельных конкретных случаях. Соответствие приведенных расчетов катодной защиты с опытом позволяет рекомендовать эти методы расчетов для практических целей. Соответствие расчетов опытным данным обеспечивается тем, что одним из наиболее распространенных методов определения электросопротивления изоляции трубопроводов является метод временной катодной станции. Метод основан на измерении падения потенциала при пропускании постоянного электрического тока между трубопроводом (присоединенном к отрицательному полюсу источника постоянного тока) и временным заземлением. Таким образом, значение электросопротивления изоляции, определенное этим методом, уже включает в себя катодную поляризацию трубопровода. ПРИМЕРЫ Пример 1. Сопоставить на основании данных приложения 42 коэффициенты защитного действия катодной поляризации k3 цинкового протектора при защите: а) дуралюмина и б) кровельного железа в синтетической морской воде. 15 Жук 2304 225

Решение. Коэффициент защитного действия катодной поля\* ризации рассчитывается по уравнению (IV-73): k - h~lA где 1« - Sa + SK • Находим необходимые для расчета значения /ь 1А и iK, используя данные приложения 42. Средний ток коррозии металлов (дуралюмина и железа) до их катодной поляризации (без протекторов) /J = ef\*> „ 0^996.26,8 ^ 00003646 а, или 0,3646 л\*а; /г \* г" A?Fe-;26,8 1,5924.26,8 п ПЛЛПОС>| п ^оал /л = г == ~j— 1\_ =г 0,0009364 а< или 0,9364 ма. ^Fe., ^i68.24 Средний коррозионный ток металлов (ток их микропар) с присоединенными цинковыми протекторами Ia= ?;°q72'2M =0,0000186 а, или 0,0186 ма; ^-.68,24 /л= SP '26,8 =0,0000344 а, или 0,0344 ла. ^¦68-24 Внешний ток катодной поляризации (ток протектора) , ^Ag^gj^ W-26.8 в 0 00004973 а> или 0,04973 ма; А 6W8 т 2 п /я= ??я9°'2е'8 =0,001275 а, или 1,275 ма. ^•68-24 Плотность тока при катодной поляризации металлов протекторами: '\* = ~sSrA - ТГ " °'000296 ма'см2' V = s^TsI - -w- - °'00759 "&\*> где S# + ?л = S = 168 еж2 ^приложение 42). 226

Рассчитываем теперь Коэффициенты ЗаЩйтйбго действий катодной поляризаций цинкового протектора при защите им дуралюмина и кровельного железа в синтетической морской воде: »¦' a3646--aoiaB'\_1170 ш \_, И70 ,. \*3 — 0,000296 — 11 Шма/см\* —iUVCM> .- 0,9364-0,0344 \_nQ ма \_nq 2 \*\* — 0,00759 — j 1У лш/ак\* — \* 1У см • Таким образом, коэффициент защитного действия катодной поляризации цинкового протектора при защите им дуралюмина в морской воде в 10 раз больше, чем при защите кровельного железа в том же электролите. Пример 2. Рассчитать защитный потенциал.стали для условий исследований Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде [132]. Скорость коррозии стали в растворах КС1 при начальных значениях рН от 3,0 до 9,0 при малом соотношении между объемом жидкости и поверхностью образца металла и при неизменной концентрации соли определялась стационарным значением рН. Последнее устанавливалось в растворе через сравнительно короткий промежуток времени после погружения металла в раствор и во всех растворах с начальным значением рН от 4 до 9 было одно и то же и равнялось 6,8—6,9. Решение. Защитный потенциал стали рассчитываем по уравнению (IV-77): V = — @,050 + 0,0592 рН) = — @,050 + 0,0592 • 6,9) = —0,458 в да to —0,46 в. Пример 3. Рассчитать мощность источника постоянного тока станций катодной защиты бесконечной длины для участка стального трубопровода длиной L = 10 км, диаметром DH = 323 мм и с толщиной стенки 9 мм, если электрическое сопротивление изоляции на площади 1 м2 поверхности трубы Rn— 1000 ом-м2, а удельное электрическое сопротивление почвы р3 = 10 ом-м. Решение. 1) Необходимая сила тока в точке дренажа по уравнению (IV-83J \_ Согласно изложенному выще, поляризация защиты может быть принята ?3 = — 0,30 в. Длина отдельного участка при расположении станции посредине /,--?— ^ = 5000 м. ч Электрическое сопротивление металла трубопровода длиной 1 м по уравнению (IV-94) Рщ. ....\*\*¦ ..\_....,., 0.135 S ~~ 0,785 AJ - 02) — 0.785 C23» - 305») = 1,52Я0-8О\*'.Л. 15\* 227

Электрическое сопротивление изолирующего, защитного покрытия трубопровода длиной 1 м по уравнению (IV-96) \*.-\*;!?!-«wo 1000 %DH ~ iVVW 3,14-323 986 ом\*м. Находим теперь силу тока в точке дренажа: 0,30 /п = \_ 5000 У 1,52.10~6 /986 \_ 0,30 0,62 \_\_ Vl,52.10-5-986- ~ 0,122 \* ~ 0,30-1,8589 0,122 ~ = 4,57 а. 2) Ток источника станции защиты по уравнению (IV-84) /; «2/0 = 2-4,57 = 9,14 а. 3) Эффективное электрическое сопротивление участка трубопровода (одной стороны) по уравнению (IV-80) # « у RmRn = /1,52.10-fi.986 = 0,122 <ш. i 4) Сопротивление всего №лу#/////ш/№ш^^ участка трубопровода по т Т I Ь-4Ш- -WQQ- -«—то- -то- -16Q0Q- f§ уравнению (IV-81) 0,122 2 = 0,061 ом. Г 5) Требуемый вес ме- Фиг. 85. Анодное заземление станции катодной тал\*а анодного заземяения защиты бесконечной длины. по формуле Ц V-yyj g=kgpla. В качестве анодного заземления берем стальные трубы. Анодное заземление рассчитываем на 5 лет работы. Коэффициент запаса принимаем равным 1,5: g = 1,5-9,1 5-9,18 = 626,5 кг. 6) Общая длина заготовки анодного заземления из стальных труО G = 7850 кг/м3) с наружным диаметром dH = 146 мм j? толщиной стенки 5 мм по уравнению (IV-100) к= g \_ 626,5 \_ 626,5 \_ofi 0,785 D - 4) 7 ~ °'785 @'146\* "" °'1362) 7850 \_ 17,378 ~ Выбираем комбинированное заземление из пяти вертикальных труб, длиной по 4 му соединенных горизонтальной магистралью длиной 16 м (фиг. 85). 228

7) Сопротивление растеканию одиночного вертикального анода из трубы, находящегося ниже поверхности земли на 0,8 му т. е. при t = 2,8 ж, по формуле (П-23) приложения 36 \*.~й^ 2i4iln 2 <^2 2,-4- 2,303-10 I. 2-4 . 1 ,2-2,8 + 24 23,03 - оппоо , \_, 8) Учитывая влияние подсаливания грунта (?«1,5, см. приложение 37) по формуле (IV-102) ~» Ra 1,74 t 1С Влияние промерзания грунта при длине заземлителя 1 = 4 м можно не учитывать (приложение 38). 9) Сопротивление растеканию анодного заземления, состоящего из пяти параллельно соединенных вертикальных труб, по формуле (IV-104) \ 10) Сопротивление растеканию горизонтальной соединительной магистрали анодного заземления по формуле (IV-105) • «.-^ть('^+ода)=^ж^A«ода+''.«'1) = = ^3,70 = 0,84ё ом. И) Учитывая влияние промерзания грунта, по формуле (IV-106) Км - RMknp = 0,846 -2=1,692 ом. 12),Учитывая экранирующее влияние вертикальных заземлите- лей, по формуле (IV-107) #>^ = J^\_ =2,286 ом. ч\м 0,74 13) Суммарное сопротивление растеканию анодного заземления станции защиты по формуле (IV-108) \*« = Т-Г-Г--Т^ \ 1 --W-0'287 ом- д" + d" 0,328 + 2,286 14) Электрическое сопротивление соединительных железных проводов при сечении 50 мм2 (принимаем расположение станции посре- т

дине участка, в 25 ж от трубопровода и в 25 м от заземления) по формуле (IV-110) D рГ 0,135B5 + 25) П1ое RnP=:Js-= ^50 L = 09135 ом. 15) Общее электрическое сопротивление всей системы катодной защиты по формуле (IV-111) Кобщ = Rmp + RC + Rnp = 0,061 + 0,287 + 0,135 = 0,483 ом. 16) Необходимое напряжение источника тока станции катодной защиты по формуле (IV-111) Euan ~ I3Ro6uj = 9,l4-0,m = 4,41 .в. 17) Мощность установки По формуле (IV-112) W = IaEacm = 9,U.4,41 =40,3 вт. Округляя полученные значения и вводя необходимый запас мощности, принимаем, что источник тока для защиты должен давать напряжение беи силу тока 12 а. Пример 4. Рассчитать катодную защиту участка стального трубопровода по условия\*\* предыдущего примера, но исходя из станций конечной длины. Решение. 1) Необходимая сила тока в точке дренажа по уравнению AV-89) /о = Еа зс\*иу'%-)-й&-ьО«»/ит1Г)- VRmr ^2,459-sh 0,62 -2,459-0,6602 = 1,62 а. 2) Ток источника станции защиты по уравнению AV-90) /; = 2/о = 2.1,62 = 3,24 а. 3) Эффективное электрическое сопротивление участка трубопровода (одной стороны) по уравнению AV-87) #' „ УЖЖ\_ \_ /1,52> 10-5-986" = ib(l%Y^.) thl5000j^ 1,52-10-5 986 / — th0,62 — 0,5511 — U^Z1 ом- 4) Электрическое сопротивление всего защищаемого участка по уравнению AV-88): n' R' 0,221 Л lt1 /?mp = -2'=-12—=0,lll ОМ. 5) Общее электрическое сопротивление всей системы катодной защиты (при прежнем заземлении) по уравнению AV-111) Яобщ = RmP + Rc + Rnp = 0Ml+ 0,287 + 0,13? - 0,533 ом. #t, = 0,287 ом я RXkp = 0J\$& оц— да предыдущего примера,. .230

6) Необходимое напряжение источника тока станции катодной защиты по уравнению AV-111) Е'иап — 1э^общ =3,24-0,533 = 1,73 в. 7) Мощность установки по формуле AV-112) W' = 1'зЕ'ист = 3,24• 1,73 = 5,60 в, т. е. в 7 раз меньше, чем при участке бесконечной длины, при том же анодном заземлении Rc. Однако это заземление, рассчитанное в предыдущем примере исходя из тока источника питания станции защиты 1з = 9,14 а, для вновь полученного тока источника питания станции защиты 13 = 3,24 а является слишком громоздким. 5') Требуемый вес металла анодного заземления из стальных труб на срок работы 5 лет при коэффициенте запаса равном 1,5 по формуле (IV-99) g = kg{tl'a = 1,5-9,1.5.3,24 = 221,1 кг. 6') Общая длина заготовки анодного заземления из стальных труб (^ = 7850 кг1мь) с наружным диаметром du = 146 мм и толщиной стенки 5 мм по формуле (IV-100) g 22М \*Р' 800 200 \* 1 \ W//SM//////WS///A^. и—1 II - 1 5000—- Г Фиг. 86. Анодное заземление станции катодной защиты конечной длины. La = 221,1 0,785 ld2H - d2e) 7 0,785@,1462 - Q,136aO850 — 17,378 Ж 13 M. Выбираем комбинированное заземление из двух вертикальных труб длиной по 4 м, соединенных горизонтальной магистралью длиной 5 м (фиг. 86). j Сопротивление растеканию одиночного вертикального анода из трубы, находящегося ниже поверхности земли на 0,8 м9 т. е. при t = 2,8 My с учетом влияния подсаливания грунта Ra = 1,16 ом (из предыдущего примера). 7') Сопротивление растеканию анодного заземления, состоящего из двух параллельно соединенных вертикальных труб, по формуле (IV-104) 1,16 R\* т\а 2-0,86 = 0,674 ом. 8') Сопротивление растеканию горизонтальной соединительной магистрали анодного заземления по формуле (IV-105) R\*= \*{\* -тм + 0>301)=~f2,68Э=! ,837 ом pi

9') Учитываем влияние промерзания грунта, по формуле (IV-106) RM = RMknp = 1,837-2 = 3,674 ом. 10') Учитываем экранирующее влияние вертикальных заземли- телей, по формуле (IV-107) D» RM 3,674 л лп<\ \*\*. 1Г) Суммарное сопротивление растеканию анодного заземления станции защиты по формуле (IV-108) Rc = -j р = —j — = -щр + 0,584 <ш. Электрическое сопротивление соединительных железных проводов при сечении 50 мм\* и при расположении станции посредине участка, в 25 м от трубопровода и в 25 м от заземления, Rnp = = 0,135 ом (из предыдущего примера). 12') Общее электрическое сопротивление всей системы катодной защиты по формуле (IV-111) Квщ= #m„ +К + #пр=°>ш +0,584 + 0,135 = 0,830 ом. 13') Необходимое напряжение источника тока станции катодной защиты по формуле (IV-111) Еист = 1'аЯобщ = 3,24 • 0,83 = 2,68 в. 14') Мощность установки по формуле (IV-112) W' = ГзЕист = 3,24 • 2,68 = 8,68 em, т. е. в 4,6 раза меньше, чем при участке бесконечной длины. Пример 5. Определить длину участка неизолированного стального трубопровода, на которой будет обеспечена достаточная защита при условиях предыдущего примера: наружный диаметр трубопровода DH = 323 мм, а толщина его стенки 9 мм; концы участка ограничены — участок конечной длины; поляризация защиты Е3 = = — 0,30 в; удельное электрическое сопротивление почвы р3 = = 10 ом-м; параметры источника тока станции защиты (из предыдущего примера): ,'\ а) /о == 1,62 а; б) Eq = 0,358 в. Решение, а) Граница защитного действия источника тока при сохранении его параметра /о = 1,62 а по формуле (IV-91) arcsh /2=—- / 'о VRmR„ \ 71 232

Электрическое сопротивление металла трубопровода длиной 1 м Rm = 1,62-Ю" ом (из примера 3). Переходное электрическое сопротивление труба — почва для неизолированного трубопровода по формуле (IV-96) где электрическое сопротивление почвы при расстоянии от центра трубопровода до поверхности земли г2 = 2 м по формуле (IV-97) = 0,366.10.3,14-0,323^^5 = 4,057 ом-м\ откуда Rn = 4>057 злот = 4>00 0ЛС •ж- Находим теперь половину длины защищаемого участка: / \_ \ 0,30 У \_ arcsh 0,0421 \_\_ 0,042 \_ 91 U 2~~ У1;52-10—«/4Г0 "~ 1,9494-Ю-8 ~ 1,9494-Ю"8 "" ' ' Длина защищаемого участка в обе стороны от точки дренажа будет равна 12== 24 = 2-21,5 = 43 м9 т. е. в 230 раз меньше, чем в случае защиты трубопровода с электрическим сопротивлением изоляции R'n = 1000 ом\*м2 (см. преды- дущий пример). При этом необходимая поляризация в точке дренажа по формуле (IV-86) E; = ?3ch(/2^ = 0,30 ch 0,042 = 0,30 • 1,009 = 3,003 е. б) Граница защитного действия источника тока, при сохранении его параметра ?^ = 0,358 в, по формуле (IV-91) hEl ь 0358 мтс сп Ез arc en -щ^ агс Л {тз 0 б1 Г /?л Т 4,0 10=5 1,9494.10-8 1,9494.10-» Длина защищаемого участка в обе стороны от точки дренажа будет равна L2 = 2/2 = 2-313 = 626 м, т. е. в 16 раз меньше, чем в случае защиты изолированного трубопровода. 233

/о При этом необходимый ток в точке дренажа по формуле (IV-89) •sh 0,30 Ymwm^V^r) VRmRn = 38,476 sh0,610 = 38,476-0,648 =24,93 a. Результаты расчетов подтверждают значительное преимущество катодной защиты в качестве дополнительного средства (к изолирующему покрытию) защиты от коррозии подземных металлических сооружений. \ Пример 6. Рассчитать катодную защиту внешним током стального водонапорного бака емкостью 50 мг, форма и размеры которого приведены на фиг. 87. Удельное электрическое сопротивление воды р =20 ом-м. Решение. Минимальная защитная плотность тока iK = 140 ма/м2 (приложение 32). Внутренняя боковая поверхность обечайки резервуара S1 = 3,14-4-3 = 37,68 м2; внутренняя поверхность днища S2 = 3,14 B2 + 1) = 15,70 м2\ суммарная поверхность S =Sx+&2 = 37,68 + 15,70 = 53,4 м2; поверхность водонапорной трубы S3 = 3,14-0,5.15 = 23;6 м2. При плотности тока 140 ма/м2 для защиты обечайки и днища требуется ток I3 = iKS= 140-53,4 = 7476 ма, или 7,476 а, а для защиты водонапорной трубы /; = //cS8 = 140-23,6 =3304 ма, или 3,304 а. Так как объединение электрических сопротивлений анода для резервуара и водонапорной трубы неосуществимо, производим расчет их защиты раздельно. Требуемый вес металла анода резервуара по формуле (IV-99) В качестве анода берем круглый алюминиевый стержень, расположенный в центре резервуара, работу которого рассчитываем на 5 лет; коэффициент запаса принимаем равным 1,5: g= 1,5-2,9-5-7,476= 129,2 /сг, 234 Фиг. 87. Катодная защита стального водонапорного бака.

Диаметр заготовки анода при общей ее длине 3 м d = 2/| = 2/ljOT = 0-14\*0-15 \* или 150 \*\*¦ Сопротивление растеканию анода рассчитывается по формуле (IV-101): п ? \* 41 20-2,303, 4-3 л ы а ^ = ^1пТ'^2^ш18аГ5 = 4>650^ Сопротивление среды по формуле (IV-123) D \_\_ р/ 20-1,925 n Qл К - ~Шк - 2.3,14.2,075-3,5 - и>\*\*ом- Общее сопротивление защиты.по формуле AУ-124) #„^ = 4,65 + 0,84 = 5,49 ом. Требуемое напряжение источника тока: , Еист ж 13Я0бщ = 7,476.5,49 = 42 в. В качестве анода водонапорной трубы берем круглый алюминиевый стержень, расположенный в центре трубы, длиной 15 м. Требуемый вес металла анода водонапорной трубы g' = 1,5.2,9.5.3,304 = 71,9 кг. Диаметр заготовки анода d' = 2 V 3 14ЛБ-2ПЮ ^ 0,°48 ^ Й,05° Му ИЛИ 50 ММв Сопротивление растеканию анода водонапорной трубы Ka-2.3,14.15 ^TF^1 Сопротивление среды по формуле (IV-123) jv- 20\*0»225 -pi? сш \* - 2.3,14.0,275.15 ~"U,W 0Jf" Общее сопротивление защиты по формуле (IV-124) #'общ=: 1,51 +0,17= 1,68 ом. При том же напряжении, которое необходимо для корпуса резервуара, .на водонапорную трубу требуется ток 1 - Т~ - 1,68 - ^'U a> 235

при этом плотнобть тока ^=щ—.1,06 а/\*». Мощность установки: W = Еист[13 + h) = 42G,48 + 25) = 1364 em да 1,4кет. Пример 7. Рассчитать протекторную защиту участка стального трубопровода по условиям примеров 3 и 4. Решение, а) В качестве материала протекторов выбираем широко применяемый для этих целей цинк. Размеры стержневого круглого протектора из этого материала (приложение 46): длина 1200 мм, диаметр 35 мм. Границу защитного действия одного протектора рассчитываем по уравнению (IV-91), так как протекторная защита трубопровода эквивалентна станции катодной защиты конечной длины: „ Е3 vt Для предварительного расчета границы защитного действия воспользуемся опытным значением силы тока, даваемой протектором в почве (приложение 46): /3= 0,025 а, откуда сила тока в точке дренажа VRmRn =0,122 ом; у? ^-= 1,241-Ю-4 м~1(т примера 3). Округляя, принимаем Е3 = 0,3 в. Подставляем все эти значения в уравнение (IV-91): / arcsnV ад ) . 0,005083 ,nofi „ /2 = i\_ L \_ ^ ~\_ я-- 40,96 м. 1,241-ИГ4 1,241-ИГ4 Потенциал протектора с наполнителем (гипс + глина) Vn — = — 0,8 в (приложение 43). Потенциал стали в почве принимаем равным Vx = — 0,3 в [56]. Находим напряжение источника тока станции катодной защиты (протектора): Еист = V„-VX = - 0,8 - (-0,3) = - 0,5 в. Чтобы рассчитать по уравнению (IV-111) ток протектора, нужно определить общее электрическое сопротивление всей системы про- 236

текторной защиты, т. е. сумму сопротивлений трубопровода, протектора и соединительного провода. Эффективное электрическое сопротивление участка трубопровода (одной стороны) определяем по уравнению (IV-87): р, \_ УТ\*Жп \_ 0П22 g 122 \_ ' ~~ ih(, ./RZ\ ~~ th D0,96-1,241-10-4) "~ th 0,005083 0,122 0,005083 = 24,00 ом. Электрическое сопротивление всего защищаемого участка трубопровода по формуле (IV-88) i?;p^^l = ^. = 12;00 ом. Сопротивление растеканию протектора рассчитываем приближенно, как сопротивление растеканию анодного заземления с искусственным окружением (обмазкой). Протектор размещаем в почве вертикально на глубине 1,4 м (t = 2 м) на расстоянии 4,5 м от продольной оси трубопровода (рис. 88, а). Удельное электрическое, сопротивление наполнителя р0 = 2 ом-м. (приложение 44). Для одиночного вертикального анода с обмазкой, находящегося ниже поверхности земли, по аналогии с формулами (П-22), (П-23) и (П-26) / 2.2+2bk \_ 2,303 (пу 0,105 j ш1 2-1,27 10 « Z Z \* 2 ~ 2-3,141,271 Z1& 0,035 ^ g 0,105 ~г 2 lg g g 1.27 = 0,2888 @,95424 + 13,8364 + 0,69530) = 4,472 ом. Учитывая большую глубину залегания протектора, влиянием промерзания грунта на сопротивление растеканию можно пренебречь. Сопротивление медного соединительного провода сечением S = = 10 мм2 и общец длиной /' = 7 м (рис. 126, а) рассчитываем по формуле (IV-110): \_р/' \_ 0,0175\*7 \_( '~ S ~ 10 — Общее электрическое сопротивление всей системы потекторной защиты по формуле (IV-II1): Room = RmP + Ra + RnP = 12,0 + 4,472 -f- 0,013 = 16,485 ом, Ток протектора по уравнению (IV-111) "¦общ 237

Ток в точке дренажа по уравнению (IV-90) j\* \*'з 0.030 ПП1, что находится в удовлетворительном соответствии со значением /о = = 0,0125 а, принятым нами при расчете границы защитного действия протектора. те ^«^yw — гооооо— \*) Фиг. 88: Протекторная защита стального трубопровода: а — цинковыми протекторами; б— протекторами из сплава алюминия с 5°/0 цинка. ч Длина защищаемого участка в обе стороны от точки дренажа (расстояние между протекторами) 12 = 2/2 = 2-40,96 = 81,92 м, или, округляя в сторону уменьшения, La — 80 м? что очень сильно отличается от величины, определяемой из фиг. 107 (приложение 45): L'2 = 3,7 м. Это указывает, по нашему мнению, на то, что этот график действителен для очень цлохих защитных покрытий, и составлен с; большим запасом. Граница защитного действия одного. протектора при защите оголенного трубопровода по уравнению (IV-91) 6- . /0,0125.7,7974-Ш^з ч arcs4 оз ) 1,9494.10-» 0,0003249 1,9494. Ю-3 =0,17 М, так как ^ад, = 7,7974-НГ'сш?- /¦ -^ = 1,(9494.10-» лГ1 (из примера 5). 238

Делаем проверочный расче\* ?бка протектора. Эффективное электрическое сопротивление участка трубопровода (одной стороны) по уравнению (IV-87) р„ \_ 7,7974- 10-8 > \_ 7,7974\* Ю"\* \_ Оо Цо \* ~ th @,17-1,9494-Ю-з) — 0,3314-10"» ~~ ' М' Электрическое сопротивление всего защищаемого участка трубопровода по формуле (IV-88) D\* R» 23,52 117Ллм JKmp— Х = ~2—= И,76 ОМ. Общее электрическое сопротивление всей системы протекторной защиты по формуле (IV-H1) К\*\*= RmP + R'a + RnP = 11,76 + 4,472 + 0,013 = 16,245 ом. Ток протектора по уравнению (IV411) •^ общ Ток в точке дренажа по уравнению (IV-90) f \*l 0,0315 птК7 „ /о = -2- = —2—=0,0157 а, что находится в удовлетворительном соответствии со значением /о = 0,0125 а, принятом нами в расчете границы защитного действия протектора. Длина защищаемого участка в обе стороны от точки дренажа (расстояние .между протекторами): ?5 = 2fi = 2-0,17 = 0,34 му что очень сильно отличается от значения/определяемого из фиг. 107 (приложение 45): Ll = 1,8 ж. Это указывает, по нашему мнению, на то, что этот график не предусматривает обеспечения полной защиты трубопровода. Для изолированного трубопровода, учитывая ухудшение защитных свойств покрытия во время эксплуатации, принимаем среднее значение расстояния между протекторами! \_ L2 + L2 \_ so 4» 0,34 = 40,17 ле, или, округляя 40 м. ^2— 2 — 2 Общее необходимое количество протекторов юооо ОКЛ я = -\*\_-—=,250 шт. 40 Отношение пл'ощади протектора к площади защищаемого трубопровода с 3,14.0.035-1,2+ 3'141>-0352 S ~~~ 3,14-0,323,40 ~ l ' OUU' что\*\*находится в интервале рекомендуемых [1 ] значений. 239

Длительность работы протекторов весом 8,2 кг (приложение 46) рассчитываем по формуле (IV-127): 8,2.820-1000.0,9 00 т= 25.365.24 -28 лет, т. е. вполне достаточна. б) В качестве материала протекторов выбираем предложенный Н. Д. Томашовым [129 ] сплав алюминия с 5% цинка. Размеры стержневого круглого протектора из этого материала (приложение 46): длина 500 мм, диаметр 1(Х> мм. Для предварительного расчета границы защитного действия одного протектора при защите изолированного трубопровода воспользуемся опытным значением силы тока, даваемой протектором в почве (приложение 46): 13 = 0,120 а, откуда сила тока в точке дренажа ' ' /5 0,120 п ПЛП и /0,060-0,122 \ arc sh ( \* ; \ 0,3 J \_ 0,0244 \_1ngg l2~ 1,24Ы0-4 — 1.24Ы0-4 — iyD'D м' Потенциал протектора с наполнителем (гипс, NaCl, каломель) V/j = — 0,8 в (приложение 43). Потенциал стали в почве принимаем равным Vx = — 0,3 в [56]. Напряжение источника станции катодной защиты (протектора) Еист - Vn - Vx = - 0,8 - (- 0,3) = - 0,5 в. Эффективное электрическое сопротивление участка трубопровода (одной стороны) по уравнению (IV-87) р/\_\_ 0Л22 \_\_ 0,122 rftn nn \* ~ th A96,6-1,241-10-4) ,0244 "", ,и М\ \* Электрическое сопротивление всего защищаемого участка трубопровода по формуле (IV-88) D' /?' 5,00 0 сП ллл Сопротивление растеканию протектора рассчитываем как сопротивление растеканию анодного заземления с искусственным окружением (обмазкой). Протектор размещаем в почве вертикально на глубине 1,75 м (t == 2 м)9 на расстоянии 4,5 м от продольной оси трубопровода (рис. 88, б). Удельное электрическое сопротивление наполнителя р0 ==0,1—0,25 ом-м (приложение 44). В связи с тем что имеющиеся формулы для расчета цилиндрических заземлителей применимы для / > d,.T, е. в расчетах игнорируются торцы, а у выбранного нами протектора -г = -щ = Б,, рассчитываем 240

сопротивление растеканию протектора приближенно, как сопротивление трех параллельно включенных сопротивлений: цилиндрическая поверхность наполнителя протектора (учитывая довольно хорошую его проводимость), верхний и нижний торцы наполнителя протектора. Поправкой на сопротивление наполнителя ввиду малости удельного электрического сопротивления наполнителя (р0 = 0,1-г-0,25 ом- м<^ < "рз = 10 ом-м) можно пренебречь. Сопротивление растеканию цилиндрической поверхности наполнителя протектора рассчитываем как одиночный вертикальный анод (труба), находящийся ниже поверхности земли по уравнению (П-23): / 2.2+-^\ - шш ^в-т^ + т ^^zkj = 5>239 (°'671° + °'0381) - = 3,715 ом. Сопротивление растеканию верхнего торца наполнителя протектора рассчитываем как половину круглой пластины под поверхностью земли по формуле (П-38): 10 Л , 2 ' 0,3 ТадГA + аЛ4агсв|я ¦¦/ = \ 2 |/ 4-1,65^ + = 16,67A + 0,637-0,04543) = 1715 ом. Сопротивление растеканию нижнего торца наполнителя протектора также рассчитываем как половину круглой пластины под поверхностью земли, но расположенной на другой глубине, по формуле A1-38): i?3 = 16,67 А + 0,637 arc sin ¦ °'3 Х 2]/4.2,352 + ^J =-- 16,67A + 0,637\*0,03191) = 17,04 ом. Общее сопротивление растеканию протектора n RiR2Rb i.\_ 3,715-17,15.17,04 а #i#2 + #2#з + #i#s ~~ 3,715-17,15 +17,15-17,04 + 3,715-17,04 "~ = 2,59 ом. 16 Жук 2304 241

Влиянием промерзания грунта на' сопротивление растеканию учитывая большую глубину залегания протектора, можно пренебречь. Общее электрическое сопротивление всей системы протекторной защиты по формуле (IV-111) Яобщ = Rmp + Ra + RnP == 2,50 -f 2,59 + 0,013 = 5,103 ом. Ток протектора по уравнению (IV-111) У,-—т— — Л03 U,Uyb а- Ток в точке дренажа по уравнению (IV-90) /о = -у- = 0,049 а, что находится в удовлетворительном соответствии со значением /0 = 0,060 а, принятом нами при расчете границы защитного действия протектора. Длина з&щищаемого участка в обе стороны от точки дренажа (расстояние между протекторами) L2 = 2/2 = 2-196,6 ~ 393,2 м. Граница защитного действия одного протектора при защите оголенного трубопровода по уравнению (IV-91) Й- arcs4~ огг ) 1,9494.10-»' 0,001559 1,9494.10-3 ~~ 0,80 Mr. Делаем проверочный расчет тока протектора. Эффективное электрическое сопротивление участка трубопровода (одной стороны) по уравнению (IV-87) р„ \_ 7,7974. Ю-з \_ 7,7974.1Q-» \_ - ftft1 \* ~~ th @,80.1,9494-Ю-з) ~ 0,001559 —^W^UM- Электрическое сопротивление всего защищаемого участка трубопровода по формуле (IV-88) ^Ip=\*L = JWL = 2,500om. Общее электрическое сопротивление всей системы протекторной защиты по формуле (IV-111): Я'общ = Rmp + Ra + RnP = 2,50 + 2,59 + 0,013 = 5,103 ом. Ток протектора по формуле (IV-111) f Еист 0$ л лпо n ^общ 242

Ток в точке дренажа, по формуле (IV-90) f С 0,098 пП/@л /Q = — » —— = 0,049 а. что близко к принятому значению l'Q = 0,060 а в расчете границы защитного действия протектора. Длина защищаемого участка в обе сторону от точки дренажа (расстояние между протекторами) 12 = 2/2 = 2.0,80=1,60 м. Для изолированного трубопровода, учитывая ухудшение защитных свойств покрытия во время эксплуатации, принимаем среднее значение расстояния между протекторами: 4+ L\ 393,2 +1,60 1ПТ , ОЛЛ L2 = о = 9 = ^''^ или, 0КРУГЛЯЯ» 200 м. Общее необходимое количество протекторов юооо сп "—щ-^50 шт- Отношение площади протектора к площади защищаемого трубопровода 3,14.0,1^5 + ^^1 . Ш =- ! ^ 1 . 1200 S 3.14-0,323-200 ~i.i^w, что близко к рекомендуемым [1 ] значениям. Длительность работы протекторов весом 11,5 кг (приложение 46) рассчитываем по формуле (IV-127): 1 11,5-2870-1000-0,4 1Г> Х^' 126-365-24, =12лет> что вполне приемлемо. Пример 8. Исследовать влияние электроизолирующих свойств защитного покрытия на величину расстояния между цинковыми протекторами по условиям примеров 3,5 и 7а. Решение: В решении примера 7а уже рассчитаны расстояния между цинковыми протекторами при защите ими оголенного трубопровода (L2=0,34 м) и изолированного трубопровода с удельным переходным электрическим сопротивлением изоляции #1= = 1000 ом м2 (L2 = 81,9 ж). Найдем расстояния между цинковыми протекторами при защите ими трубопровода с изношенным, нормальным, усиленным и весьма усиленным битумными покрытиями, удельные переходные электрические сопротивления которых соответственно равны 50, 200, 400 и 600 ом-м2 (приложение 34). 16\* 243

Расстояние между ЦййкойыМй проТек^рами рассчитываем по соответствующему уравнению: arcsh I L2 = 2 LM 80 69 20 1,52 -10~5 omIm (из примера З). Учитывая не очень высокие электроизолирующие свойства большинства интересующих нас покрытий, электрическое сопротивление последних рассчитываем по уравнению (IV-98): 200 4/00 600 №R'nOMt Фиг. 89. Влияние электроизолирующих свойств защитного покрытия трубопровода на расстояние между цинковыми протекторами при защите трубопровода. где электрическое сопротивление почвы R3 — 4 ,057 ом м2 (из примера 5). Находим затем по приведенному выше уравнению расстояние между протекторами для каждого типа покрытия, принимая /о = 0,0125 аи Е3 = 0,3 в. Результаты расчетов сводим в табл. 59! На фиг. 89 приведена вычисленная зависимость расстояния между цинковыми протекторами от электроизолирующих свойств защитного покрытия. Из графика следует, что расстояние между протекторами прямо пропорционально электроизолирующим свойствам защитного покрытия и может быть рассчитано по уравнению L2 = 0,082 Rn. Из полученных данных также следует, что фиг. 107 (приложение 45) может служить для ориентировочного определения расстояния между цинковыми протекторами при защите трубопровода с изношенным защитным покрытием; для оголенного трубопровода, как это отмечено выше, расстояния между цинковыми протекторами, определенные из этого графика, обеспечивают только частичную защиту трубопровода от коррозии. Таблица 59 Расстояния между протекторами при различных состояниях и типах покрытий Состояние и тип покрытия Отсутствует .... Изношенное .... Нормальное Усиленное Весьма усиленное . . В ОМ'М\* D,057) 50 200 400 600 1000 в ом-м 4,00 53,30 201,2 1 398,2 595,6 986 в ом 7,797-10-3 2,846-Ю-2 5,532-Ю-2 1 7,778-Ю-1 9,513. Ю-2 0,122 У? в м х 1,949-10-3 5.339-10^4 2,748.10-\* 1,955. Ю-4 1,597-Ю-4 | 1,241. Ю-4 L2 в м 0,34 4,44 168 33,2 i 49,6 1 81,9 244

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА пет оды 1 2 3 4 5 6 7 ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ I н ВОДОРОД 1.0080 1 Li ЛИТИЙ t 6,w г Na, НАТРИЙ 8 22.997 2 19 К i КАЛИЙ 8 39,096 2 29 i Си ? МЕДЬ Z «,54 Rb ¦ РУБИДИЙ в 85.0В 2 47 !в /Л О 8 СЕРЕ6Р0 2 /07. 880 Csj ЦЕЗИИ » 132.91 ' 2, !Au « ЗОЛОТО 2 »\*? 87 1 Fr.f ФРАНЦИИ , [ml г Л Be ЬЕРиЛЛИИ 2 5»02 2 U Ms, МАГНИЙ в н.зг г 20 Са j КАЛЬЦИЙ В <.о,оа г 30 i Zn 8 Цинн Z 65, Зв 38 Sr • СТРОНЦИЙ 8 07,63 2 48 s Cd в кадмий 2 ;»?,\*> Ва:! БАРИЙ 8 П7.36 2 Z в0 i!Hg 8 РТУТЬ г гао,м 68 ; Ra 1 РАДИЙ В 22".°5 \_ Z ш S в 3 БОР 2 «.82 13 . А1 8 АЛЮМИНИЙ г 26.97 Sc<, СКАНДИЙ 6 1.5 Ю 2 ^ Ga 8 ГАЛЛИЙ 2 69.72 39 Y i ИТТРИИ 8 88.92 г 49 : Ш 8 индий 2 м-,76 Lai ЛАНТДИ g т. 92 2 3 \* 8 ТАЛЛИЙ г гои.39 84 г Ac i днтиний 8 т г IV б с и углерод 2 12.010 14 . Si 8 КРЕМНИ» 2 28,06 27 Ti i ТИТАН 8 47.90 2 f ГЕРМАНИЙ г 72.60 АО Zr » ЦИРКОНИЙ 8 91.22 2 50 a Sn в олово г пд.70 Н f S ГАФНИЙ 8 /78.6 2 . в? »РЬ в СвИИЕЦ 2 207.?» V N 4 АЗОТ 2 \ 14,008 15 . Р 8 ФОСФОР 2 30,98 23 V 4 ВАНАДИИ 8 50.95 2 33 «As "мышьяк 2 7\*. 9» Nbs НИЛБИИ 8 92.9» 2 :sSb 8 СУРЬМА 2 /27.76 73 г Та 5 ТАНТАЛ 8 19088 2 5 в3 2В1 8 висмут 2 709.0L' щ 8 0 ь КИСЛОРОД ? 16.0000 16 . S 8 СЕРА г зг.обб Сг,; ХРОН в 52,01 2 34 8 СЕЛЕН 2 ?<Ш МО:! модиадш в 95,95 2 sfe 8 ТЕЛЛУР 2 W6/ ВОЛЬФРАМ 8 W9? Ь 84 |Р0 8 полонии г ?г.9 VH (Н) 9 Г 7\* ФТОР 2 1Ш 17 . С1 8 ХЛОР 2 35.457 МАРГАНЕЦ 8 5« 93 2 ;Вг 8 6Р0М 2 79.9»6 TCs ГЕХиШйй 8 «W 2 53 8 ИОД 2 W6.W Re! ГЕнии\* в 7 8i «At 8 АС1АТИН 0 Не ГЕЛИЙ \* 4,00,} Ne 8 неон 2 20. W ,Аг а аргон 2 ?9 944 36 : КГ 8 ИРИПТОН 2 83.7 8 КСЕНОН 8 в6 iRn 8 РАДОч 2 2-22 ПОРЯДКОВЫЙ 1 НОМЕР 16- . S' 8 «РА ? #.066 / ЗНАК НАЗВАНИЕ ^АТОМНЫЙ ЛБКТРОННЫЕ ш • 26 Fe г ЖЕЛЕЗО 8 55.85 2 Со JnI i КОбАЛьТ 8 НИКЕЛЬ Si 5894 2|5в.б9 2 RU;i рутений в tan г Rh;! РОДИИ 8 Ю2.91 2 46 Pd»; ПАЛЛАДИЯ g «6,2 г 76 г OS)! осмий а 190 2 2 lr"J. ИРИДИИ 8 т. t ? 78 Pt i ПЛАТИНА 8 W5.23 2 ЛАНТАНИДЫ (ЛАНТАНОИДЫ ) FIT- Се» ЧЕРИ\* 1 740.0 2 7-й-; РГ; nWJtOIIHM^ /4A,92 2 МСОДИМ г /44?7\_ 2 Рт| ПРОМЕТИ», 2 САИАРИИ 8 /5fi4j г Eu| «ВРОПии е 1420 г и] глаСймии s '56 9 ? ТЬ| '5\*2 2 •ег -г- ? air-; Hoi 'Ояьмия в " м г Ег» к:? г tyniiH 8 V9\* Г YbJ итрьи» в »7^,l» ? Lu| fl«TEUH>l 8 /74.W 2 АКТИНИДЫ ( АКТМНОИДЫ ) Th Pal U ,2J8,07 2}f^ Np.iPul BssL Ы- ? 8 S UmaCms frj Bk ПЮРИЙ ? ЫП/Мя 8 If?\*'/ a j&t ,En! км. IFmlMvl . ! ! 1 >

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 ДЕСЯТИБАЛЛЬНАЯ ШКАЛА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ [18] Группа стойкости I. Совершенно стойкие II. Весьма стойкие III. Стойкие IV. Пониженностойкие V. Малостойкие VI. Нестойкие Скорость коррозии в мм/год Менее 0,001 Свыше 0,001 до 0,005 Свыше 0,005 до 0,01 Свыше 0,01 до 0,05 Свыше 0,05 до 0,1 Свыше 0,1 до 0,5 Свыше 0,5 до 1,0 Свыше 1,0 до 5,0 Свыше 5,0 до 10,0 Свыше 10,0 Балл 1 2 3 4 5 . 6 7 8 9 10 Примечания: 1. При более грубой оценке коррозионной стойкости надлежит руководствоваться группами стойкости, при более точной оценке — баллами. 2. Глубинный показатель коррозии, которым выражается в десятибалльной шкале скорость коррозии, измеряется непосредственно или, в случае равномерной коррозии, получается пересчетом весового показателя. Если глубинный показатель определяется в мм /год, а весовой показатель — в г/м2 час, то при пересчете пользуются формулой Я = \*е\ ¦—мм/год, ' (П-1) где Я — глубинный показатель коррозии (проницаемость); К~с — отрицательный весовой показатель коррозии в г/м2 час (потеря 1 в весе); d — плотность металла в г/см9. 3. Десятибалльная шкала не является универсальной, так как многие отрасли техники имеют свои ^допуски на коррозию, которыми и надлежит руководствоваться в соответствующих случаях. т

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ВЕСОВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ 4 Группа стойкости J 1. Совершенно | стойкие 11. Весьма стойкие 111. Стойкие IV. Пониженно- стойкие V. Мало- - стойкие 1 VI. Нестойкие Глубинный показатель коррозии в мм/год < 0,001 Свыше 0,001 -. до 0,005 Свыше 0,005 1 до 0,01 Свыше 0,01 до 0,05 Свыше 0,05 до 0,1 Свыше 0,1 до 0,5 Свыше 0,5 до 1,0 Свыше 1,0 до 5,0 Свыше 5,0 до 10,0 Свыше 10,0 Отрицательный весовой показатель коррозии в г/м\* час для железа и его сплавов < 0,0009 Свыше 0,0009 до 0,0045 Свыше 0,0045 до 0,009 Свыше 0,009 до 0,045 Свыше 0,045 до 0,09 Свыше 0,09 до 0,45 Свыше 0,45 до 0,9 Свыше 0,9 до 4,5 Свыше 4,5 до 9,0 для никеля и его сплавов <0,001 Свыше 0,001 до 0,005 Свыше / 0,005 до 0,01 Свыше 0,01 до 0,05 Свыше 0,05 до 0,1 Свыше 0,1 до 0,5 Свыше 0,5 до 1,0 Свыше 1,0 до 5,0 Свыше 5,0 до 10,0 для меди и ее сплавов <0,001 Свыше 0,001 до 0,005 Свыше 0,005 до 0,01 Свыше 0,01 до 0,05 Свыше 0,05 до 0,1 Свыше 0,1 до 0,5 Свыше 0,5 ДО 1,0 Свыше 1,0 до 5,0 Свыше 5,0 до 10,0 Свыше 9,0 | Свыше 10,0 | Свыше 10,0 | для свинца и его сплавов <0,0013 . Свыше 0,0013 до 0,0065 Свыше 0,0065 до 0,013 Свыше 0,013 до 0,065 Свыше 0,065 до 0,13 Свыше-0,13 ДР 0,65 Свыше 0,65 до 1,3 , j Свыше 1,3 / До 6,5 Свыше 6,5 до 13,0 Свыше 13,0 для алюминия и его сплавов < 0,0003 Свыше 0,0003 до 0,0015 Свыше 0,0015 до 0,003 Свыше 0,003 до 0,015 Свыше 0,015 до 0,03 Свыше 0,03 х до 0,15 Свыше 0,15 до 0,3 Свыше 0,3 до 1,5 Свыше 1,5 до 3,0 для магния и его сплавов < 0,0002 Свыше 0,0002 до 0,001 Свыше 0,001 до 0,002 Свыше 0,002 до 0,01 Свыше 0,01 до 0,02 Свыше 0,02 До 0,1 Свыше 0,1 до 0,2 Свыше 0,2 ло 1,0 Свыше 1,0 до 2,0 Свыше 3,0 1 Свыше 2,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ [5] Формула для вычисления теплоемкостей в указанном интервале температур Ср = а + ЬТ + сТ2 + С/Т\* (П-2) Вещество Ag (m) Fe-a (m) 0,(e) ' Si (г) Ag20(m) Al203-a (m) As203 (m) As205(m) As406 (m) B203(m) BaO (m) BeO (m) Bi203(m) CaO (m) CdO (m) Cr203(m) CuO (m) Cu20(m) FeO (tn) FeS-a(m) Fe2Os(m) Fe304(m) HgO(m) краен. MgO (m) и 00 ОЙ «3 , 0 , 0 0 31^020 —7,306 —399,09 —148 —218,6 —313,94 . —302,0 —133,4 —146 —137,9 —151,9 —60,86 —269,7 i —37,1 —39,84 —63,7 —22,72 —196,5 "-267,0 —21,68 —143,84 о 1 CQ 00 ой < 0 0 0 19,35 --2,59 —376,77 (—128,6) —184,6 —275,36 —283,0 —126,3 —139 —118,7 —144,4 —53,79 —250,2 —30,4 • -34,0 —58,4 —23,22 —177,1 -^242,4 .—13,99 — 136,13 & л CQ 00 10,206 6,49 49,003 54,41 29,09 12,186 25,6 25,2 51,2 12,87 16,8 3,37 36,2 9,5, 13,1 19,4 10,2 22,44 14,2 16,1 21,5 35,0 16,8 6,4 Теплоемкость Коэффициенты уравнения С =f(T) a 5,73 3,37 8,643 8,54 27,43 8,37 8,73 8,45 24,74 11,67 9,65 28,53 9,27 14,90 38 2,03 233,6 39,92 10,18 Ь-IQ3 1,263 7,10 0,202 0,28 - 3,06 48,6 25,40 4,00 8,00 1.08 2,08 2,20 4,80 5,70 1,62 39,0 17,24' 18,86 1,74 c'.10~6 —0,06 —0,43 —1,030 —0,79 —8,47 — —1,31 —3,17 — . 1,56 — --3,74 — — —0,738 ,— —3,08 — 10,01 —1,48 Температурный интервал в °К 273—1234 273—1033 298—1500 298—2000 298—1800 — 298—723 298—1200 298—800 ' 298—1800 273—1800 298—1800 298—1250 298—1200 298—1200 273—412 298—1100 298—1100 298—2100 a> 1 « 1 « 1 6,092 6,03 7,017 8,67 15,67 18,88 22,86 27,85 45,72 15,05 11,34 6,07 27,2 , 10,23, 10,38 28,38 10,11 15,21 11,50 13,1 25,0 34,28 10,93 8,94 248

Продолжение прилож. 4 Вещество MnO(m) Mn02(m) Na20(m) NiO (m) PbO(m) \ желт. - PbO (m) краен. Pb02(m) Pb304(m) Sb205(m) S-b40e(m) Si02(m), а-кварц. SnO(m) Sn02 (m) SrO (m) 1 Th02(m) J TiO (m) Ti02(m), рутил U02 (m) V203(/n) W03(m) ZnO (m) При ческие ев J в тексте. в соответс скал/моль . ю оо ¦а: < ,—92,0 —124,5 —99,48' —58,4 —52,07 —52,40 —66,12 —177,5 —234,4 —3S6,8 —205,4 —68,4 —138,8 —141.1 -292 \_ —218 —259,2 —290 —200,84 —83,17 мечан и ойства н( Обширнь твующих ккал/моль ОО < —86,7 —Ш,4 —90,0 —51,7 —45,05 —45,25 —52,34 —147^6 —200,5 —298 —192,4 —61,5 —124,2 —133,8 —272,5. —203,8 —246,6 —271 —182,47 —76,05 е. В дар ^которых je сводки книгах и в 1 \ 1 со ОО 14,27 12,7 17.4 9,22 16,6 16,2 18,3 50,5 29,9 58,8 10,00 13,5 12,5 13,0 8,31 12,01 18,63 23,58 19,90 10,5 [ О Ю ш •§яй | g-8 § s Теплоемкость 1 Коэффициенты уравнения С = / (Г) а 11.11 16,60 15.70 11.3 9,05 10,60 12,7 19,1 11,22 9,40 17,66 10,49 15,84 10,57 17,97 29,35 1 11,71 рилож( в "толь динам\* шиках 6-108 1,94 2,44 5,40 2,15 6,40 4,00 7,8 17.1 8,20 3,62 2,40 0,32 2,88 3,60 0,28 4,76 1,22 \*нии г ко дл\* 1ческих И. [1 С10"~5 —0,88 —3,88 — — — — — — —2,70 ' — '-5Д6 — —1,60 —1,86 —4,35 —5,42 <?=г-2Л8 фИВОДЯТСЯ i расчетов, свойств 4], [15]. й- Температ интервал 298—1800 298—800 298—1100 273—1273 298—1000 298—900 — 273-929 298—848 273—1273 298—1500 — 298—1800 298—1264 298—1800 298—1800 298-1600 термодин приведен можно н оо 1 о> I «\* 1 0\* 10,54 12,91 16,3 10,60 11,60 <И.8> 15,4 35,14 28,1 48,46 10,62 10,6 12,57 10,76 20,38 9,55 13,16 15,3 24,83 19,48 9,62 \_ ш 1 249

to СЛ о i 1 я со to to О CD 0 О О О О О О V со со О ->! 4\*. 00 Ч Q ел "tO "н- •—' >- оз — аз \*-а -а аз to <i ~ 4\*. со to ел аз аз оо . о ел ел со 4\*. р р р 4490 4527 4562 to to to to 0800 о о со to 4\*. О о о 00 00 СО CD ¦5 оо со ел оо аз Р о ?ь 4\* & ? 8 °° о о to to аз о о о 8 В CD О аз со О CD о >— О CD оо to о о 4ь 4^ со оо аз »—» СО 4^ to to 8 S о о ' I 7-и \*~-1 «vj СО со \*¦ о о 00 00 ->i to »— to >— о о о 00 ^3 ?» С73 ~ аз ^- to р р 4ь 4^ to to 8 S to to 8 8 о о CD СЛ 4\* Ю СЛ о о ->1 -\*4 ^i to 8 ? о о аз аз CD tO 4ь аз 00 СЛ о о 4\*. -ч о to CD о о о о CD о аз •^» СЛ to о 8 CD о со 8 00 8 о о CD ел о аз to аз ел о ел о о СЛ о со CD ел S О» СЛ 4^ о о о о о о о о о о' о о "со со оо Vj >— аз >— сл аз аз Ф. cd to сл \*- сл о о о о ел ел 4\* 4^ -4 tO 00 СО 00 CD и- СО о аз 4\*. аз о о о о 4\* СО СО, tO 4^ 00 СО 00 to -<i а> оо 4\* -а to аз р р р р со • со со со оо ч о> f to to >— оо 4\* со о со ел 8 8 о о о о -<i аз О >\*\*> CD О о о со со 00 СО аз оо О CD о о to to ?ь О 4\*. tO О CD о о со со 0о •-\* 4\* -Ч О С73 — О CD 00 о о о о о о о о О СГ О' О сл ел Ф со ^ о со сл 8 8S ? 5 о о о о Ю W W н- cd 4\*. о ел 10 ?\* i-r ^ tO CO tO 4\*. "о о о о »—\* 1—\* 1—» О аз >— о -а сл со о оо tO 4^. Ф СО о о о о to to to to CD Ч СЛ М 00 00 Ю м 00 СО и- СО 3 8 о о о о to \*- \*Ч CD ср аз 4^ tO о о >— о Г\* "^ сл сл СО CD о о 4\* СО CD О 00 СО р р 9S \*> ел to со со СЛ 4\* о о о о о о •— о >— со со to о о о о о со ^J О о о о о >- о 4^ 4\* CD СО о о о о со со аз 4\*. 8 о о о о о о о coco о о о о "° 8 о •ч \* ? 1 09 ^ м 1 ° 1 а> 1 1 а\*. ? » S » + """^ + ч \*s \*2 CD 00 ,.»-«- to CD 00 to 1 а я к + о ^^ я ^сл о II 5\* to CD .00 "to 4 1 I s 8 00 to rr ,^ a e > 4& II > 8° CX) 1 1 1 о t> + > + + & 1 > Ci4 H ^^ я & 00 2a к s з o- ^ s a^ rn fa E ^ л Й Ci |s > s H 5 о > §j 3S \* s X •е- s s= 1 a:

ПРИЛОЖЕНИЕ 6 ПОСТОЯННЫЕ А и В УРАВНЕНИЯ AZ?. \* ААН°Т + В для реакций образования некоторых веществ [8] Реакция > -? Me (m) + S (ромб) + 202 (г) = -1. Mert (S04)m (m) -L Me (m) + -i- N2 (г) + А 02 (г) = -1- Me (N03)m (m) JL Me (m) + С (графит) + -A- 02 (a) = -L Мел (C03)w (m) ^ Me (m) + Si (m) + A 02 (a) ==-i-Мел (Si03)m (m) / \_?\_ Me (m) + {о2(г) + | Н2 (г) = JL Men (OH)m (m) JL Me (m) + -I- 02 (г) = Л МелОт (m) -?¦ Me (w) + -L N2 (г) = ± Me„Nw (m) -1. Me (m) + -i- F2 (г) = -1 MeFm (m) -1- Me (m) + -i- Cl2 (г) = -i- MeQm (m) — Me (m) + -^- Br2 (яс) = — MeBrm (m) ; — Me (m) + -^- J2 ( = — MeJm (m) -~ Me (m) + S (ролб) = — Me„Sm (m) Постоянные A 0,990 0,981 0,985 0,993 0,994 0,990 0,96 0,980 0,985 0,983 0,982 0,990 в 23,53 21,42 15,54 17,92 9,98 6,08 3,88 3,54 4,37 1,10 —0,56 г 0,17 251

to К) ПРИЛОЖЕНИЕ 7 s НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ОКИСЛОВ [3], [5], [9], [10], [15], [79], [133], [134]—[138] по пор. Название Формула А\*298 в к/Сал/е-экв Me пл в °С \*возг в ш°\* ?t в ом'см; растворимость в Fe Ppe в % при высоких t 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 Литий окись Натрий окись перекись Калий окись перекись ...... РубиАий '. . окись перекиси Цезий окись перекиси < Медь закись Li Li20 Na Na20 Na-A К K\*0 к2о4 Rb Rb20 Rb202 Rb203 Rb204 Cs Cs20 Cs202 Cs203 Cs204 Cu Cu20 Группа 1—1 1 -"" 0,57 1 — 0,59 0,60 — 0,48 0,73- \_^\_ 0,45 0,50 0,55 0,69 — 0,46 0,50 0,53 1 0,63 1 0,78 1 0,78 I 0,98 0,98 — 1,33 .1,33 — 1,49 1,49 — — — 1,65 1,65 — — — 1 Группа 1—2 1,67 0,96; 0,79 0,96 0 —67,44\* —46;08 0 —39,72 \* 0 ~-36;01 \* 0 -34,52 \* 0 -17,0 179 >1700 97,7 разл. 63,5 39 разл. 400 570 489 650 28,5 150 400 400 600 1083 1235 \*возг = 1275° pFe = o PFe = 0 PFe = 0 p20» =1,68.10-»; i>Fe=10 p20„=10«-109; Piooo»= Q'l

[по пор. 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 3.1 32 33 34 35 36 37 38 Название ОКИСЬ . Серебро . : окись . закись ; перекись Золото t . закись . окись . Бериллий . окись . Магний . . окись . Кальций . . окись . Стронций . окись .' перекись Барий . . . Продолжение при лож. 7 Д2298 1 ккал/г-экв Me \*пл в °С \*воаг в °С; Р/ в ом'сщ растворимость в Fe Ppe в % при высоких t 1J4 1,69 1,58 1,62 5,58 Группа 1,67 0,79 0,63 0,66 0,79 0,79 1,13 1,13 1.37 1,37 II—1 0,34 0,34 0,78 0,78 1,06 1,06 1,27 1,27 1.43 —15.2 0 -1,21 0 +3,12 0 —69,5 0 -69,19 0 —72,00 0 —66,7 разл. 1026 960,5 разл. 300 разл. 300 разл.>100 1063 —О; 205 —О; 160 1350 2520 651 2800 ^ 849 2572 771 2430 разл. 710 Рюо° = 5'63\*> f200° — 1.6-103 р20о = 1,62-10~в; р20о = 14,3 Рт\*=Ъ р20о - ЮН; - Рюоо° = 109 р20^4,46.10-в; ^Fe = 0 Р20о = 5 109; Piooo° = 5\*10 Р10000 = ^7

1по пор, 39 40 41 Название ОКИСЬ . перекись Радий . . . 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 Цинк окись (гекс.) окись (ам.) перекись Кадмий \_. . . . закись ; i i окись (кб.) окись (ам.) Ртуть ..... закись - . . окись . . . Скандий .... окись . . . Иттрий .... окись ; . . Лантан .... окись . . . Церий Продолжение прилож. 7 г, в а А^298 в ккал/г-экв Me "пл в °С \*возг в вС; Р\* в омсм> растворимость в Fe Ppe в °/о при высоких t 0,73 0,93 1,43 1,52 (И) Группа II—2 — 1,58 1,62 6,77 — | 1.13 1,27 1,42 — 1,44 1 1,33 0,83 ^ 0,83 0,83 — 1,03 1,03 1,03 1,12 — 1,12 1 Группа III—1 1,23 — 1,53 — 1.П — 0.83 | 0,83 1,06 1,06 1,22 1,22 1,02 1 —59,52 0 0 —38,09 0 -28,45 0 —7,74 \* —6,95 0 О О -72,52 \* О 1923 450 960\*^ 419,5 1973 >1800 взр. 212 320,9 разл. разл. 900 >1400 —38,87 разл. 100 разл. 630 1200 1490 2410 885 2315 815 р20в =5,92.10-6; />Fe = 46 Р395° = 103 р20О =7,6.10-в; PFe==12

9SS 00 OOOOOOOOOOOOOOOOOO^^^^-^l^l^-^^^OiCiCiOiOS 0> OJ O) Oi 0> CO С»^С75СЛ|^СОГ>Он-ОСООО^С75С71^0310^0СОС»^0>СЛ^(^ЬЭь-0 я а \*s \*s s-s &s »S s-s \* s § g § s-s i§ s ? s s \* s s x о о » о =с \* о\* Seow 0 « п » rt к« 0 sEoo-goo ow. « . . crsc. tj\* . . o» g. tr 5cr \* tr . .cr . ot3,v of.s v »•• g \*. \* .... ?§<?. <S, 1,15 1,15 1,11 1,33 1,58 1.16 1.11 1,20 0,94 1,22 1.25 0,63 0,87 1,37 1,96 3,13 1.02 1,00 1.00 1.24 A1) 1.11 1.11 0.89 (IV) 0,99A11) 1.10 1,10 1,05 1,05 i.l ' ! ' ' o> сэ ел м ел , >k «ogoo | oo 1 oo 1 oo 1 о I о 1 oPo [ 1 ??©? S i^ ,tO ' ' l ' ' ' 00 l ' 00N3 O) ' 1I— to w oo (л со to \* \* \* \* \* \ ю ~v - s я 1 qgls 1 1 8 1 181 1 f 2 1 N § 1 ?g2 1 1 1 | S8.g • w w g g ' О О -о to ю "О о II 8 ' с? ©S -Jo II СЛ \_~~- ¦ , : ...-, . , .„ , \_.,„ , -, . , я о , Название Формула ' ^1 ^ л |?$ 41 со о г со о5\* 1,3 «Г\* № \* 1 И Г5§ 1 о ЯЙ) ° ¦§ » Я g О •\* О ... I • Н -О Е 0"^ 1 о ю w И Л> \* а о ! а> s к Q Я S i

Продолжение прилож. 7 № |по пор. Название Формула. г, в А А\*298 в ккал/г-экв Me 'пл в °С \*воэе в °С; Р/ в 0Л?^ растворимость в Fe Ppe в % при высоких t 90 91 92 93 94 95 97 98 99 100 101 102 103 104 106 107 закись-окись Бор . . . окись Алюминий окись (гекс.) окись (ромб.) Галлий закись . . . . окись (ромб.) окись (мн.) . Индий . ... ... . окись (III) . . Таллий закись . . . . окись . . . . 105 1 Титан окись (II) окись (III) ИяОв 3,12 -52,5 \* разл. Р20° = 107;Р500—420 В в2о3 А1 А1203 А1203 Ga Ga20 Ga203 Ga203 In ln203 Tl TlaO T1203 4 Ti TiO Ti2Os Группа III—2 1 """" 4,04 " 1,31 1,28 — 1,39 1,24 1,36 — 1,23 — — 1,30 1 0,20 0,20 0,57 0,57 0,57 0,62 —. 0,62 0,62 0,92 0,92 1,49; 1,05 1.49 1,05 Группа IV—1 1,22 1,47 0,80; I 0,69; 0,64 0,80 / 0,69 I \0 —48,17 0 —62,81 ~~ 0 —37,54\* —39,52 \* — 0 —33,66 \* 0 —16,25 — 0 — —57,7 1 2300 577 660 . 2050 2050 29,8 660 1900 1900 156,4 разл. 850 303,5 300 759 1800 1750 1 2130 1 ^Fe = 0,15 p~ = 2f62.10—6; PFe = 36 Paoo. = 1.2.101»; P5ooo= 1.3. ion peoo-^3»5-^8; Piooo° = 10? i PFe=6,5

[по пор. \* Название 108 | анатаз 109 I брукит ПО рутил 111 Цирконий 112 двуокись 113 Гафний 114 двуокись 115 I Кремний . . ... 116 недоокись . 117 кварц . . . 118 кристобалит 119 лешательерит 120 тридимит . 121 Германий ... 122 окись (II) . 123 двуокись . 124 Олово 125 окись (II) . 126 двуокись . 127 Свинец .... 128 закись . . . Продолжение прилож. 7 A<ZoQi ккал/г-экв Me в °С \*возг в °С; Ч в 0МяСМ> растворимость в Fe Ppe в °/о при высоких / 1,95 1,80 1,76 160 1,62 0,64 0,64 0,64 0,87 0,87 Группа IV—2 0,39 1,77 1.94 2.21 2.34 2,27 1,64 1.28 1,33 1.41 0,39 0,39 0,39 0,39 0,9; 0,44 0,9 0,44 1,04; 0,74 1,04 0,74 1,32; 0,84 -51,28 -50,95 б —61,51 0 -48,1 -49,02 -47,97 О -28,71 \* 0 -30,52 -30,97 0 1825 разл. 1640 1930 2700 2230 2812 1420 пер. < 1425 1710 пер. 1470 958 1115 231,85 разл. 370 1127 327,4 разл. Psoo\* = 10д> .б00О = 2,8.10\* 8000=1,56-10\*; Рнюо» = 400 ЯРе = 18,5 Piooo^105 />Fe = 22o возг — 710 = 1,Ы0-5 Р20° Fe 18 Ра0о = 2,1-10-\*; ^Fe = 0

а, s я I I о. с зг В «. до О Ш w о -\*\*? 3 О. ? Ю • • о я 9-5 ч9 Я Я аз а. а. ft. 4> JO 1С см со Ю COCO "Ф I III 1С CO OOOCO I I I i °°^ CO о T ©a i n CO CO CO 00 J t\*-co .„t^coсо^со COCO % I I lOW^ON «—• Ю CO ^00 I o?fc§J2 j fe I oo j ^co ^^Tcsfco\* ' ^ ' etf ¦ csTcf Xt Jj -Q x> JS? iM^e» ч» Ю oooo^Qouce qq яла 5\* e юсз 1 Oioo 1 -r^ ее eo \*oq (О Я «I <^^ «««"WW \*J я • Л \*Q Л « W а о о о К я я я >»&. « йй « ва >» о о о п о \*• CJ >—.г \щ^ О ч^» я аЯ • я 3 я се m л л \* л ' оуоу я я >» к эя м м m и я я >>я - к я § а о g о о я СО я о^сясо со со со со 1осоь-ооа>о^смсо'\*ю COCOCOCOCOTt\*^<,,«J\*^ ^^Т СО 1^.00

по пор. I Название 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 м. ангидрид . м. ангидрид . Сурьма валентит . сенармонтит . окись (III, V) окись (V) . . Висмут ..... окись (И) . . окись (ромб.) окись (тетр.) ^окись (кб.) . окись (V) . . Хром ...... окись (III) . двуокись . . трехокись . . Молибден .... двуокись . . трехокись . . Вольфрам . . . . двуокись . . трехокись . . Продолжение прилож. 7 VMe 2,02 2.15 — \* 1,54 1,54 2.07 2.35 1,47 1,34 1,28 1.34 1 2.30 \*\*j в А 0,47 0,62 0,62 0,74 -~"" I 0,74 . 1 AZ298 t KKciA/г-экв "Me в «С \*еозг в \*С» Р/ в ом'см растворимость в Fe Ppe в °/о при высоких / —18,78 0 —24,77 —23,5 —19,54 0 —21,62\* —19.45 315 разл. 315 630 635 652 —О; 930 —О; 380 271 680 820 860 пер. 704 —О; 250 ^Fe = 8 PFe = 0 р22бо = 2,34.108; р424о= 1.44.106 Рб45в = 6.0Ы0з Группа VI 1 ¦— 2.02 5,13 - 2,18 3,45 1.86 3,36 0,64; 0,351 0,64 0.35 0,68; 0,62 0,68 0,62- 0.68 0,68 о —41,27 —19,8 \* 0 —30,4 •—26,99 0 —30.01 —30,41 ,1800' 1990 —О; 300 197 разл. 2622 795 3370 . 1300 1473 PFe неогранич. PlOOO0 = ^ РР.-36 Возгоняется ЯРе = 32,5

Jno пор.) Название / 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 Марганец закись . . . закись-окись окись (III) . двуокись . трехокись . семиокись . Рений двуокись . трехокись . . четырехокись - семиокись . , 184 I Железо .... 185 закись . . . 186 закись-окись 187 окись . . . 188 I Кобальт .... Продолжение прилож. 7 А2298 ккал/г-экв Мё \*пл в °С hose в °C' Р/ в 0М'СМ> растворимость в Fe PFe в °/о при высоких t Группа 1 1,71 2,06 2.30 2.23 6,06 2,16 3,67 3,36 ! 6,66 VII 0,91 0,70 0,52 0,46 I 0,91 — 0,70 0,52 J 0.46 — — —. —43,85 —38,89 —35,5 —28,16 0 —10,7\* —18,0\* 1260 1650 1705 -О; 1080 -О; 535 раз л. <—20 3170 150 разл. 304 ЯРе неогранич. р20о=8.10-4 Группа VIII — 1,77 2,09 2,14 0,83; 0,67 0,83 0,67 0,82; 0,64 о —29,2 —30,32 —29,85 0 1535 1420 1538 разл. 1565 разл. 1480 Р2о\* = 10~5 р20в =6,45-10-6; PFe неогранич.

Продолжение прилож. 7 ]по пор. Название Формула V v OK Уме 1,75 2,00 2,42 1,52 2,60 2Д2 3,51 1,66 ~"~ 3,22 6,12 — 8,29 1,56 2,45 ri B A 0,82 0,64 0,78 0,78 0,65 0,65 0,68 (III) 0,67 0,67 0,66 • 0,66 — i ккал/г-экв Me "пл в °С \*воэг в °С> Р/ в ом'см> растворимость в Fe Яр в °/о при высоких t 189 закись . . . 190 закись-окись 191 окись . . . 192 Никель .... 193 закись . . . 194 окись . . . 195 Рутений , . . . 196 двуокись . 197 четырехокись 198 Родий ..... 199 Палладий , . . 200 окись ¦ . . 201 Осмий . , \* . . 202 двуокись . 203 I четырехокись 204 Иридий . , : . 205 двуокись • 206 Платина » . ¦ , 207 окись . , . 208 двуокись . СоО Со304 Со208 Ni NiO Ni203 Ru RuOa RuG4 Rh Pd PdO Os Os02 Os04 (m) Os04 (г) Ir Ir02 Pt P'O PtOa —25.86 —33,15 —25,57 0 —8,46 \* 0 0 —7,05 \* 0 +8.86 —3,50 0 —6,87 \* 0 1935 разл. 900 1455 2090 .разл. 2450 25,5 1966 1555 разл. 750 2700 разл. 650 39,5 2454 1773,5 разл. 550 Piooo° — О»\* р20о = 6,14.10-в; PFe неогранич. Plow = 1Q2 PFe « 13 \*Ре>70 PFe неогранич. PFe неогранич. Рассчитано по уравнению A-10).

ПРИЛОЖЕНИЕ 8 ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ГЛУБИНЫ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВА y-kx%-AvVQrb4Tt, (П-6) где #—глубина коррозионного разрушения металла в мм за время ? в час. при температуре Г в °К; Аг— постоянная в мм/час; Ь' — постоянная. Металл или сплав Атмосфера Интервал " температур (°С) Основной продукт коррозии в мм/нас Ь' Литературный источник Магний Магний Магний МЛ4 F,35о/0 At, 2,48Р/0 Zn, 0,25% Mit, OCT; Mg) Кислород Сухой воздух Воздух 503-^575 475—575 400—600 400—460 MgO 12,4-1011 9,2.1010 30,37-10а 11,37.10е 12205 10730 5070 7426 [31] [ЗЦ [25] [25] 262

- - \*¦' ПРИЛОЖЕНИЕ 9 ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ГЛУБИНЫ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ (П-7) (П-8) y-(i\*t.10-»'/rt)V.; - ( -ь[/ту/\* -b'jT у=\Ай.\0Гь''т t + AMO J —Л\*- I ¦ яде у—глубина коррозионного разрушения металла в лш за время т в мин. при температуре Г в °К; А%— постоянная в мм2/мин; А'— постоянная в мм2; А"—постоянная в мм\ Ь\ Ьх и b'2—постоянные. | Металл или сплав Железо армко То же "' j . п Сталь @,2%С, 3,2% Сг, 0,5% Мо) То же Атмосфера Сухой воздух То же Сухой кислород Водяной пар То же 1» Интервал температур в °С 380—650 650—1030 600—990 400—1080 500—700 700—980 Основной ; ПРОДУКТ коррозии Fe304 FeO FeO FeO R304 FeO в мм\*/мин 200 356 4,2-103 1,2-10\* 5,78-10\* 6,85-10\* А' в ммг 0 0 0 1,81-10\* 0 0 A» в мм 0 \ о 0 134,7 0 0 Ь' 7833 7833 8770 8730 11250 11250 \*; — — — 7800 — Ь2 — — 3900 \_\_ Литературный источник [27] [27] [27] [27]\* [27] [27] \* Эти данные могут быть применены также и для расчета коррозии железа армко в различных смесях водяного пара 1 с кислородом и водяного пара с водородом при температурах выше 700° С и при достаточно больших значениях т. При 1 этом парциальное давление кислорода в газовой фазе должно быть выше упругости диссоциации магнетита^Ре304.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10 КРИВЫЕ РАВНОВЕСИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ АТМОСФЕР С МЕТАЛЛАМИ [61] 9С 1000\— 600 $1? 1 ш 1$к. г/ пЛ?\*1 ;^2< %р?с %<> 7 и > 4J. г/ 1 / Область восста- 1 \_. новления окислов! \ \ окисления хрома о J N$ 0 2 \* \* /0' 10s 10\* 10s 10\* P& Фиг; 90. Кривые равновесия атмсоферы СО — С03 с железом и ^ромом: \ /—для реакции Fe-j-COa^FeQ-f-CO; 2 — для реакции 2Cr+3COj4lt Сг203+ЗСО; 3 — для реакции 2СО ^ С044-С. -20 -30 -40 -SO -60 -70 t j i .,, t i L н2о 0,1 0,037 0,012 0,004 0,001- %HZ0 0,062 0,022 0,007 0,0h\ Фиг. 91. Кривые равновесия атмосферы Н2 -г- Н20—Щ с/ железом и хромом: А— для реакции Fe-f-НгО ^t FeO 4-И\*; Б — для реакции 2Cr-j-3H20 ^±pr,Oe-f-3H?; В — содержание водяного пара и точка росы. 264

# & л^ ^к1 I I 1.6 ifi 1,2 1,0 0,6 0,6 ол 0,2 О 0,2 0,\* 0,6 Oj^O lllil К 1 IM / 1 / к - М / Ш М /'' J V 1 / г ~Т\ /\ \ \ \ #И II 1\ 1чУ Область у/\ И II /1 ^окисления/] 1 I //1\И \Ш\%[' \\Ц Их ШдласгпьВос^ ^становления. Щ/уУж Ш&п\ шг] \/ J/r^ -т '\ °^1 $к 'ф- 5 6 7 8910 Отношение HzO .. /Vgg «г гн2 = /г« Фиг. 92. Кривая равновесия продуктов реакции водяного газа с железом. Фиг. 93. Кривые равновесия продуктов реакции водяного газа с марганцем, хромом, молибденом, железом, вольфрамом, никелем: О — область окисления; В — область восстановления.

%С02 к6=ф> О 700 600 900 а) Фиг. 94. Кривые (а и б) равновесия атмосферы СО — С02 со сталью. 700 800 900 Ю00 °С Фип S5. Кривые равновесия атмосферы Н2—-СН4 со сталью, 266

Ъя 500 400 300 200 100 SO 70 SO 50 40 30 . го 1й \* 7 5 5 4 3 2 J ; ФИГ. i РсмФ ч. rN ч X \OS/!acn лерожс v \\; \ 7Ь обе (ffam ч зуг- 'Я к \ \>А X \*\*с\ \*ь-\* А<^ j ¦"V ) л ь \* \ V <? \*\ W : fa ^KU yv Iх pfi/in \ ' рож ч ¦К - JIA v С\ К> 1Л \*т ^ [ч/л IL/\^ Г/77Л наугле и6ания\т~~ i \л\* s , V л. ч \*. f«i \ > \Р i ч ч >\ \ Ч \ ]чк Ovl к ^йГ U \j%> ч IIs ъ Ч - v\* К .-W NV- №Къг гТК.о Чу» 1 ч^> N Чь° Ч 1Х^ \ "\*kJ 1 Ч\_ %1 ч П\ч К ' 2 3 4 5 6 78910 20 30 40 5060 80100 к6= N. Кривые равновесия атмосферы 00 — 002 — Н2 — СН4 со 9 ¦ i,"\*""" „I ¦" ......¦.' 7ш i,."„.7.1,.'.'„I'Z".','i""'i У.,"~,.",1 иi.'У. i \*\*i\ .. "\ iТ.м. ' ' 1\* 1.' и i ,1.чi Рс02 сталью. 26?

ПРИЛОЖЕНИЕ 11 СРЕДНИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25° С [53], [79], [139J— [142] В таблице даны средние коэффициенты активности электролитов ч± при различных концентрациях т {г-моль на 1000 г Н20). Чтобы получить активность иона в данном водном растворе электролита, нужно умножить концентрацию иона на средний коэффициент активности электролита: a-f= т-И± = тп±Ч± и а\_ = т\_Ч± = тп-\*\±, где w-f- и щ\_ — концентрации ионов раствора (г-ион на 1000 г Н20); f± — средний коэффициент активности электролита; т — концентрация электролита (г-моль на 1000 г Н20); /x-j- и л\_ — число катионов и анионов\* образующихся при диссоциации электролита. Для отдельных электролитов, отмеченных \*, приведены значения средних коэффициентов активности "f. при температурах, близких к температурам замерзания данных растворов. Для перехода от молярных концентраций М (г-моль на 1 л раствора) к молальным т (г-моль на 1000 г Н20) следует пользоваться следующим уравнением: ЛЫ000 ,„.лч m=s 1000rf-g' <П-9> где d — удельный вес раствора; g — вес в г вещества, растворенного в 1 л раствора. Для 1-молальных растворов ошибка при пользовании молярными концентрациями вместо молальных в большинстве случаев меньше 3%. При возрастании концентрации ошибка резко возрастает.

692 ел О О О- Q. D-О-©- <2 &3 C0D5 05 03 0Э о \* о "Q Q to М f S М \*| II М II М оо оо 0,855 0,880 0.774 0,900 0,89 0,96 0,885 0,88 0,754 0,787 0,819 0,76 0,699 0,873 0.85 0.94 0,843 0,84 0,674 0,699 0,743 0,615 0,785 0,91 0.779 0,77. 0,540 0,570 0,623 0,490 0.476 0,784 0,93 0,732 0,88 0,717 0,71 0,446 0,468 0,524 0,379 0,404 0,731 0,90 0.658 0,83 0,661 0,64 0,364 0,370 0,456 0,281 0,86 о о odppppp p Vj 1 1 "to 1 ~\*-+Ъэ N34\*"to ел ел "ел 1 CD1 ' to1 05 0 СЛ4\* 05 4\*00 ' ОО1 О -grfs.CD-4-4 CD N3 oooooppppppp op V) спсл'и-Ъ^"—Vs"—Ьо~\*о4\*"сл ел ел От— ЮСЛ^О N3000000005 • \*-00 4\* 00 050-^0000 CD OOO СЛ О ОО N3 pppppppppppp PS^ 054\*"rf4»^-rfu О "»--">—CO—4\* СЛ 1 rf^rfi. CD -J 00 О 05 О О 00 ОО 05 N3 00 ' -^ CD N3 •— N3 N3 CD CD 00 N3 CO OO 05 ¦— N3 N3 0,462 0,391 0,319 6,448 0,082 0,466 0,652 pppppppppppp pp 05 4\*4\*0 4\*0"— О 00 "^-00 "СЛ "rfs."rfa. О rf\*. 05 05 00 ОО О-<l N3 N3 05 05 ' 4\* CD 00 СЛ СЛ >— 00 00 О CD 4\*» N3 00 >- 00 •— pCDppppppp pp pp "сл^до'л.ЬЬЬЬ coo 4\* ел •^ СЛ 00 СЛ 00 00 00 OS СЛ ' 4\* — ' 05N3 О СЛОО О N3 —СОСЛО 4\*4\* СО N3 рррррррорроо рр bWo'^bbb^^w"^ ел "ел ОО СО 00 4\* 4\*. N3 05 СЛ N3 >— 00 4\* ' О СО •vJOOOh- 00СЛО500 О.— 05 ^- О ^1 0 ооооооо о о СЛ 1 004\*00005 СО 05 01 -^ СО ¦<! N3 СЛ 4\* СО ' 00' ' NO1 4\* О 4\* 00 »— N3 00 О 05 CD 0,121 0,792 1,640 0,345 1,067 0,044 0.018 0.528 0,032 0,884 0,726 0,486 t ¦ ¦ ——— — "\*-j ОТ ю td w Gd от ОТ Od > > > >>> \*\*PSPP "8PP M«° to"\*\*\*9 nT"» w \*» оУ\* ¦ % 1 1 0,754 0,670 0,939 0,894 0,915 0,885 0,865 0.907 0.83 0,884 0,841 0,881 0.79 0.84 0,853 О О О О О О О О "СЛ "kj ^4 Vq Vq 00 ^q 00 4\* Na OOO CD —О 0,426 0,332 0,222 0,157 0,105 0,083 о oooooo CD — 04\*c0 N34\* ' ' 4\* N3>— OOOOO 0.752 0,55 0,63 0.627 0.630 0,594 0,559 0,686 0,52 0,526 0,541 p pp ppppp rfs. 4\*4\* "СЛ 4\*СЛО NO •^ 4\* N3 ' 4\* CO — OOO 00 0000 N3 N3O0 СЛ 0,16 0,022 0.465 0,436 0,509 0,342 0,370 0,422 0,017 0,446 0,411 0,391 ppppp ММ "ел со 4\*0 — 1 1 I l ю CD 00 — 4\* WO1^ N3 poop ill "слЪ?4\*0 « » 1 1 O500 4\* — ' N3 4\* 4\*00 opppp (III O500~4\* 0~>— • ' ' ' 4\*00-^ —CO CD tp 00 00 0,553 0,425 0,45 0,666 1,221 Mil MM - 0,783 0,719 0,92 0,620 0,904 0,902 0,533 0,860 0,445 о po 00 4\*Vj 1 СЛ OOO • О coco p poo to boViVr CO 05СОО CD О»— ^1 0,654 0.308 0,267 0,603 0,323 p oo to со ел 1 СЛ СЛ 00 ' 00 4\* 4\* 0,483 0.415 0,288 0,428 0,578 0,362 1,188 0,315 QJ / \*\* / rt / I к / ь» / 1 s / / 2 0,0001 0,0005 0,001 0,002 0,005 0,01 0,02 0,05 0,1 0,2 0,3 0,5 0,7 о СП 2,0

OLZ 111 I I I со $ CO O O O Гсо I I I oo 1 oo1 ' l oo 4\*» СЛ о isl I I I a I I I I I I I I l I oo о о bio Ь> Ю OiOi О CO P , О О 00 00 CO CO "s op ,p pop о COCO | CD -4COCD CO СЛСЛ ' ' СЛ1 СЛСЛ 4\*» ' ' СЛ1 — СЛ Ю <l — tO о о Vj oo 4a» О i о о bo oo ел о> »¦¦ llil оооо ооopоо, оо о о со со"со со I со"—Ъ>со со <о | Яо"со о> оо I ел I ^ оо tOtOCO Ю ' tOOCO tO — tO ' WK5 СЛ О i О ' 00 и. оооо о о ор о о , о о о" о ооо.оо со оо со со со — сл со оо со со со сл «\*4 4\*» -ч<1 ^асооо со со о со о to ' о^\*>ооо' оо Ф сл ' о1 top ' сл toco ' ело ОСЛ^М СОМ^Ю Ю СЛО) 00 tO,4\*. о op cdcdcdcdcdcd оооо оооооо I оооооо оооо оооо сл Vj ql «^cOOi-JO-^'^^rf^O сл tooico-. о аэсо С7>СЛ-^ 0>"sJ — ООО О О Ъ>00 00 СО 00 ООООСЛ • 4\*0 оооо СО00 COO t04s» оооооо ooo^oogoo Саз. to оо о pop 00 00 4\*» 05 4\*» tO COCO ^ t04s» — ООО -JO $=> p СЛ О oo сл ООО OO щ ¦ Sggg I 3 о о . о о ооо о <?> ооо op о ооооо о ооооо оо О СЛ СОСЛ -^-vj-si-sjoio-^iotoooo'^ioo 4\*» слео — слел а> CnO4a»\*4COCS0000—OCDO — tOOO СЛ — О СО СЛ СО СЛ — СЛ С "- ~ - " 1СЛ 00СООЭ СЛ СЛ СЛ О СО — 4\* - I 4> 00 >| ^ 00 >| I сл о to: сл со с- cOgv -JO> cdcdcdcdcdcdcdcdcdcdcdp p cdcdcdcdcd о рро ооо о ^^bi^O^Vj^'boViVi^ со 4\*. со"\*»— W Ъ> "^ со"-чЪ>с&ооЪь 00 — -^tOtOO^OiO-^OOO (Л О© 4а» О С?> 4\*» — \*Ч 00 О\* СЛ С~ — СО 4\* — fO CO 0D -4 00 -ч! tO О^ " • i5 5 3B\*22-\*l8 ррррр О СТ> О СТ> О со оо toco — слоо сл to-<i ill I I OpOOp 4\*\* COO^\*\* <j> to oo 4\*. to coco со со со о oo о «4 I "СЛЪ 05 0> ' ' CD СЛ ' СЛ CO 00 — CO о о g c^ cp <d cd p> cd a> <d cd cd g о о op op p p o-o op о о ~-)Ъ> I "сл о>"сл^о"—"^"toooVjViVj со Ф»сооа»а» o> ^"to"-»! сл-слов\*<Ь >»— ' ослелел — сл — сосоа>слсо сл аэ со а> со о сл о>со4^кгсЬсло СЛ СУ> СЛ СТ> О — ->J tO 00 -J -^ \*4 СО 45\* COO ослелел — сл — со со о сл со сл аэсоа> 00 — tO-4 4а» О СЛ COCO-slO • О 4\* tO coo ,. юсл со Р с=>р> о о слел eft ю ' ' —to ' со • 00 0000 -Ч ill I о р р о о -д а> сл соо СЛ-vl to 00 СО -°-°| -асл ' •<j to 4s\* СЛ 5\*8' о сл 3 CD CD ООрОрОО CD CD CD CD CD CD OOOOOOO S^ lr"r4->rboogooo > bi\*i"oV>» I g@ to^^ слоосл ' — ' COtOCOCDtOO^l tO— 4аьф\* <Л«— \* О CO 00 — CO "^ Л. cr> »^ too елсосо— cooo-^co^- ьосл со to со §1 СЛ ф — 00 ' О ' tO ' СЛ — 4\*. — cooo со toco cocoon oo oo coo ' toco ОСО ->I05 00 C0 4W СЛ o> ' ' oico ' — 00 4\* СЛ 4^ о о о g! I N ь I g! 00 <J> О poo———— o— "rri^lr^ooo— I bo "to oo 0>4\* tOOOOOCnQ^l \* —CO' — G> 00 CO ->4СЛСО •^¦^J 4\*» О О О О СО I I I 4a» I 4a» Сл ' ' » -<1 ' CD to о сл

2,0 1 1.5 1.0 0,7 0,5 0,3 0,2 о 0,05 0.02 о о 0,005 0,002 0.001 I о 0.0001 S / 1 / \*" / s ! / ч / о- / \* / «\* / Л 0,342 0.196 0,663 [ 0,641 0,210 0,649 0,639 оою о> од\*-\* со СО СО "Ч> i "Ф <N ^ t COCN СО | О^СО | о" о о о" о о" СО»- ION OS . <OW | Ю NIC , | СЧСО | О^СО 1 о о о о о ©0C4CS) N ОЮ COO>N COCO NN , СО CNCO—« ОЮ СО О О" О О О О\* О —< оосм ^ 1 1 ?. | S.8.S | о" о" оо ^СЯ N N СО—\* тН 00 СМ СО О Ю СО , ^ СО N СМ —< СО N | о" о сГ о о" о" о" coco -\* оо—«сосм iQxFNCO—«NNCD ооо о ©"ооо — С7> Ю О ,| 0G 00 00 | "И\* СО 1Л J 00 СО — | 00 N о\* о" о" о" о" о" § |8$?$ |3 | о" ооо о" ' 0.754 0,93 0,571 0,36 0,905 0,882 0,810 0,95 0,657 0,45- 0,927 0,915 1 lo^sg |5 i о о" о о\* о 0,896 0,808 0,65 \* 0,965 0,961 0,853 0,972 <М 00 1 1 1 §> 1 1 1 «. о о N00 ОСО Ю—' 00 CO Ю CO N ^\* CO , CN 00 -^00 , , —<tN ,Ю , Gi CO^COCO —«Ю | COOO , O>00 1 1 005 | —« | —< 00 Ю CM N CO О о" о" 1 o\*o —«о —\* —.о" о о" о-\*—• ОО"^4 О)—1 Ср-< CDC000OJO 1 \*\*-ГГ t СОЮ . |3)^ , | | (NOOWNO | | 1 «Я00. I 00Ю | |0000| 1 ONIOINN | | о"о о о о о ^о"о"'оо\*' —"О О) CO СО тр N NCO-HCOOINO J tJ\*N- NCO 00NQO0O | 0>NlO (NCONlD о" о" о о о о о\* о" о" о о\* о о" о" о\* ""Ф ЮЮ О ^ ¦\*• 00—\* О? —«0>СО , о> F , ю © , .n^o.cOi^co, ,оэо}о>о о о"о" о"о о о о" о\*о\* о"о СМОЮ —<Ю СО 0> 00 ,ОЭСОСМ СОООЮ \*-\* , «Ф Ю СО Ю 00 . | lOCONO .^CNQCNO^QO 1 ION-CNNCM j [NNN00 | 00 N CO CO CO Ю-\* о© ©о© ©о"©\*©" ©"©"©\*" ©"©"о© 0,607 0,313 0,752 0.281 0,757 0,748 6,792 0,799 0,737 0,362 0,718 CD O» -«NCO-« CON<N74h О(МЮ00О0H) © ю , co^oo^n.coloooo) .оюоо л^-^ор COCO CO^CXCM JNNNN JoONCOCONlO^ о" о ©"©""©'©~ ©\*©"©"©" ©©\*©©©©"©"\* CM 00O5—'COtOCD©CO© ©,CM »nOO(NOO<NOO) О CO00-\*O)CO.Nlf3O5O) —«\*—< , ^ОО^ФООЮМ N NN^NCOCO^NNOOOO O0NN^NinW; о\* о о"о\*о\*о"о"о"о"о\*о"©" о"о\*о\*о"о о о О) со <м -^ —• <n смсосмсо "^^csj N O(NO(NCJ>01 i "Ф^тМО , . CO p> CM , ¦ . N 0000 Ю 00 CO СО 00000000 OONlO | 1 о" ©~ о" о\* о" о" о" о" о" о" о\* о\* о\* о\* -\* —< «<\* см ^ © © оо оо J ao«<i«\*j<ou|aoQOoo|oo| j | [ о" о" о" о' о" о о" о" о ^ (DOMNO)^ О\* СМ -« Ю О) "ч\*4 Oi CM Oi — <N00©iDN . OCN^^OO , 00)(N , , , 00 ООХ005ЮЮ O>OVO>O>00 | O5 00N j j | o" oo"oooo ooo'o"© o"oo CN -ФЮт}" , СОЮС0СО(М'СОе0С4 , CO I , , , , <y> c&OiN J со со см oio^cioo о 1 | | II о" о"о"о ' о"о\*"о"о"о"о"о"о" о" •st\* 00 Ю CD —| СО 1 МММ |<\*^а>о>о> | q | | | | | ооооо о СОО>СО GOOONCOlONSlO СО . NOOlO , 00 © NCOCOCOCOCD , СО | 1 | | г OiG>00 N00^0^050HH^ О о о" о" о" о" о" о о о о" о" о 1 I 11 1 11 II 1 1 1 1 1 II N 1 1 о о о 1 III I ill 111111111111 , о о о @ «Р \* ' : ¦| 271

UZ

2LZ юге я^ж g i P ? ЪР ^ oo о о to to .— со to о о ii 11 со P \* pp CO 00 CD СП ' <4>— 00 '88 СЛ4\* oo to to tOO to to 00 "8fe CD OO 0000 ^0 CO I I I I I pppp botototo »g ел osos о 05 oooo fefefele »— to as 4\*. о о о oo to bo 00 со ' to 00 00 so CO 4\* о poop bo I «sitototo о to •—»•— \*—' СЛ OS WS\*- o о bo bo о ел oo 4\* to о oooo 35 f feS$ о о Vl bo en >— о oo sbo 00 CD 8 oooo "ел bo bo bo CO 4\*. OS 4\* о о ooo "as s boVjV] S СЛ 0<1CO 4\*> 00 о op >— -sj Сл &l 8§ 4\*> 4\* 4^ OS О ^СЛ о о ooo ?0cfe2w О О О О О О О О О О О О О О О "to \*\* ел "ел "ел со со s V "-4 "•<! "-g Vj bo со ЧЧСЛЮн-»004^СОСЛСОСТ>О>СТ>00а5 CO00C0OS»—OltO-»4»—Ot04\*COOCO о о pop "ел os ososas СЛ 4> 00ОСП 00 4\*OitO ooooooooooooooo 'pop as "ел ел 4\* 4\* CO oooo 4\*00 COS» ' I Jb. K\*i Г\*\ Г-п ppppp . - ¦ OS OS OS OS CO tOOOl1 О \*<l \*-<l-4 >- CO tOCO СОСОСЛ4^СО s oooooco p p ppppp ">— ел "сл^^а"-"!"^ СЛ 00 tOOCOOS4^ о as p p ppppp \*- "ел VcoosVias о со ootoos»--co p , p, 04\* 00 ' as 4\* , 00 OOOOOOOOOOOOOOO .— со ел W со со \*q to "ел bs as "ascd"— OOtOCOOStOCOH-OSSCOCOCOCOtOS CDCOOSSOCOCOOCD4^ ^-4^4\*. tO p p ppppp о ел 4s» "to "ел os "os OS 1— OS tOOS СЛ tO СО СЛ 00 I I s pppppppppppppp ososco I 004\*. ' \*\*1 OS OS 8 to p CO p . p 8:1 «S ppppppppppppppp >"tO OS "СЛ 4a» 4\* ?ь V] to Ф» bn СЛ СЛ 4\* "\*— '\*^OOCOOS4^-»4CO^-\*tOSOO-vj»— ^\* ?ЭЮ05СЛ4\*».4\*4\*^К>4\*СЛСЛСЛ4!».\*-\* о-^оосоо>4\*-»4со~ to s oo -<i — •^СЛОСЛн-ЬЭ^СЛСОСОСЛСОСОСО р р ррррр о "ел "ел"»— V а>"сл 4\* 00 4^0)^04 со to ooo ооооо Mill S2ffi I 5°^слслЬ ° I ° I O OS CO/ ' CO ' OS CO I I ? oo.-po\*- p pppp~ со "to 4\*. to bs"— со сослслсло tOCOOO-slOO' 4\*.' •—CO4^C0COl OStOSOSOtO О COCO-4SC0 О CD 4^ СЛ (V> I CO ' tO ' S CO

ш %%%P9999QQ999Z& 1 ЬЭ to 09 J 0,280 0,031 0,474 1 0,485 ! 0,450 1,046 M.H.Mr Op Ом о О N3 О мир Vwbi >-к^ V"\*-bbb wV о ю j^ h- ^ СП СО 00 О 00 СО СО 4\* 00 00 СП go> со •\*»> о оо to со •— осо to 0,229 0,035 0,462 0,476 1,277 0,210 1,2 2,934 0,435 6.28 1,972 0,460 0,474 1,762 2,08 0,194 0,459 0,474 0,181 5,89 0.507 0.460 0.476 2^352 3,11 0,159 1U1 0.592 3,206 4,76 18.28 0,690 4,365 7,44 0,129 2U02 0,801 5,907 11,83 34,20 0,935 7,921 19.11 0,110 43,0 1,065 10.49 30,9 1,184 13,70 50,1 1|1 1 М 1 1 1 1 1 |1 1 1 0,091 22,28 1,538 27,77 205,0 <1 1 С1 1 1 1 1 II 1 1 II 1 1 1 \*» си /| п / к / 1 / s / / 2 2,5 5° о 3,5 4,0 »,u J \*сл 5,0 о 7,0 8.0 9,0 10,0 о 12,0 13,0 14,0 15.0 З'ЗЗЗЗЯлл 1 0,85 0.780 0,754 0,88 0,89 0,700 0,670 0,84 0,851 0,87 0,608 0,533 0.789 0.799 0,79 0,477 0,420 0,731 0,746 0,75 0,387 0,326 0.68S 0,667 0,690 0.67 0,298 0,214 0,392 0,605 0,628 0,621 0,62 0,202 ООрОррОр M\*bioi ел "ел ел Ъэ ">— СЛСОООО©»—tf^COOl 1 0 — м- —Cn<qc>0 ооррррро 1— фк. СП СП 4ь СП \*t01— 0 00 сп о> о> >-\* со о 4\* СО СО 4\* tO О СО СО 0,288 роорооро О 4\* Ъ> Gi СО СП Ю О 0>-q \*—to СО »—СО О СО СО О СО 4\* 1— -\*J О opppoo ^o>Vjco~cnco 1 00 go to O) to to ' 1 со со 0 со 00 00 0000000 ОСЛООСОСОСЛ4\*. I >?» CO О tO CO СП h- ¦ » 4^. СП О CO CO tO tO 0,678 0,678 0.309 0,037 1 S>Pr\*\*\*S=>c>~ oooo^jtocnto Wh-Ю^ОО^м. ' cn^joo' cotoo> w /\ л> / и / 1 •о / о / 1 я / 1 0,0001 0,0005 0.001 0,002 0,005 0 1 0 р 1 ! 1 0,05 0,1 © кэ 0,3 о 0,7 о ел 0

15,0 14,0 13,0 о О 10,0 9,0 8,0 7,0 6,0 5,0 иэ 4,0 3.5 3.0 2,5 S / /\* / а\* / ® 1 1 111 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 © i i i i i i i i i i 15-3 1 м 1 1 1 1 1 1 1 1 1 ! М§ 1 1! 1 1 1 1 1 М II 1 1 1 I 1 1 1 1 1 1 I М \ 0,770 46,3 16.41 2,95 1 1 1 § II 1 1 1 1 1 1 1 1 12-§ 1 18. 1 1 1 1 1 1 1 1 1 ' О СО —< CN 1,45 0,559 19,92 9,40 2,44 , 1 1-.Ч1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 \Ш\ iSl 1 1 II II 1 1 | 1 1 ill I I I I I I I I I ;i?.2.i if i Гп i i i 1.1 О 00 Ю \*- М 111 1 1 П 1 1 1 1 1 1 S.R | | ? | | | | | | ¦ | | | О Ю СО ~ , ; 1 1 1 § 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1|В1 1 § 1 1 1 1 1 1 1 1 1 о со см ~ \ - II 111 1S1 1 1 1 ! 1 1 1 S8 | 11 | | 1 | 1 | | | | О О CNCN ~ 1 1 II 1111 1 111 1 1 1 1 1 1 1 11 1 1 1 1 1 1 1 1 о О \* о ; 0.060 0,982 0.170 0.615 0.579 0.533 0,50 0,790 0,678 0.49 1,352 1,897 1.510 2,18 1.125 0,481 0,893 5,54 12,2 29.0 0,048 co\*\*t> oot^Tt\* юг\*- со oit\*-b- <N 1 n i iflli i|SSi^"i i^igi mill OOO "OOO \*-н »-н ¦—\* ~\* о О О Ю СО СО CN О ji CN OCOt^CO CN СО ~ СО CN О\* СО ^t« b-\* лО 00 1 CN^I^^O^ThOC^^lflCOC^COC^^^OOcOcpOOOCNCOCOLOCVJCO 0000»^СОЮиэСО^^СОС^теООСО'^1Л1^0^т^ОО^-\*СООСМОО^О СО COCN00 "Ф OS СО ^СОСОСООСОСО-^О 3\* 41 1 а. | | | gfes | | sss | fessss^sss | | | i s i s \*-ч о\* о"\* о\* о\*с>о о о\*—»rtrti-1 o"oo\* о\* о с? с?

9ZS 3 13.3 3 3 3 иГ'лО'О'О'ЕГО'ЯЖ!» to» РЗв9В9»^В>в)ВЗ»М \ S> P S> '" Р \* wo ^^ Р Р . , . , . о <эр~&ррс> о ррррррррр 1 О^^ОГОСЛСЛСЛ МО 4^СО00О>^СЛСЛ4^^ 1 1 1 1 1 1 со » to "Ч СО 00 tSD rf\* tO • ' ISP ' ' СЛ4\*ОООООЮСО N3SI ' ^1 Ю ЬЭ rf\* >^ СЛ О ^4 O -\*1СОСОС04\*СЛ\*00>СО 1 ~~Фос>р&р~~ррррррррр<эрс>ррс><э op oo^^'VsoioVrf^o^Vocn^oiod'aico.'^Vi'j^ сосоЪЬоЪт^а 1 oo>o 0>M«0 000^(»OOW№»-WWS4COSsJWMO>-tO-»- ' ЬОСО COCO -^1 00 \*— 0> СЛ CO CO CT> CO OO ¦— >- ф. CO OO 4». ОО О «^ ¦— О СЛ 4^ O>0> 0,878 0,753 0,508 0,860 0,617 1,060 0,305 0.423 1,070 0,518 0,539 0,518 0,235 1,255 0,390 0.647 0.048 0,285 0,934 0J83 0,626 0\*293 0,410 0,890 0,153 0,590 0,335 0,517, 0,541 0,517 0,216 1,977 0.377 0,664 0.307 38,8 1,259 2,31 0,398 0,544 0.519 0.200 0,365 0,874 0,649 0,276 0,388 1,060 0,307 0,518 0,547 0,520 0,354 0,986 0,677 0,265 0,373 1,280 0,28 0,336 1,578 1.979 0,25 2,51 3,18 0,22 4,01 II 1 1 1 II 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 i HI 1 1 1 1 1 1 1 1 i 1 1 1 1 1 1 I 1J 1 1 I I 1 1 1 1 1 1 1 f 1 1 1 I 1 1 1 7,91 I i i i i i i I i i i I I l i i I i i i i i i i i i i i I CO /1 3 / 2 / Я / / s 2,5 : 3.0 3.5 4,0 4.5 5.0 6.0 7.0 8,0 9,0 10,0 о 12,0 13,0 14.0 15.0

ПРИЛОЖЕНИЕ 12 КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИЙ НЕКОТОРЫХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ ПРИ 25° С [3], [53], [143] При растворений слабого электролита в воде устанавливается равновесие КА±? К+ + А~9 • где КА — недиссоциированная часть электролита; /С+ и А~ — свободные ионы. По закону действующих масс к = аК+аА~ ^ Ч+СА~ fK+fA-. = a2C f.KbfA~ (П.Ш) где К — константа диссоциации электролита; • а — соответствующие активности; с — соответствующие концентрации; / — коэффициенты активности; а == у- —> степень диссоциации электролита; А — эквивалентная электропроводность электролита при концентрации с; А0 = Х^\_ + lP\_ — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении; Xj\_ — подвижность катиона; Х^ — подвижность аниона (значения Xj\_ и Х^\_ приведены в приложении 15), Если раствор достаточно разбавлен 1 —\* Хо(Х0 —a) v ' где к s /^.д К т\* —• функция диссоциации. i j Для многоосновных кислот Н3Л ±? Н+ 4- Н2Л~; К - ан+°НаА"" ; (П-12) аН\*А Н2Л~ ±? Н+ + НЛ2"; К - flH+g;HA2" ; . (ГЫЗ) aH2A- нл2-^ н\*+43-; \*\* g^!~ i дп-н) \*НА~ 277

Продолжение прилож. 12 1 Электролит ' Кислоты Борная Сернистая Сероводород Угольная Фосфорная Бензойная Лимонная Ступень диссоциации - 1 I 1 1 11 | I 11 1 11 • 111 \* • \* , 1 К 5,70-1(Г10 1,3 10 6,31-Ю-"8 1,26-1(Г2 4,31-Ю-7 5.6Ы0-11 7,52-10~3 6,23-10"8 2,2.103 6,46-10~5 8,4-Ю~4 Электролит Лимонная Молочная Муравьиная Уксусная Фенол Щавелевая Основания Аммония гидроокись Гидроксиламин Анилин !\_• : ,.. Ступень диссоциации 11 Ш | 1 11 • 4 \* К 1.8 10~б 4-Ю-6 1.374-Ю-4 1,774 10"\*4 1,76-10 1.21 Ю-10 1 5.90.10-2 1 6,40-10~5 1,79-ИГ6 1,0-Ю-8 3,82.Ю-10 ! ПРИЛОЖЕНИЕ 13 ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ и р.== 1 омм {142] Кв = «н+ йрн-» (п'15) 6013,79 ЫКв 23,6521 lg T + 64,7013 (П-16) /в°С 0 5 10 15 18 20 V10" 0,114 . 0.185 0,292 0,451 0,570 0,681 t в °С '25 30 35 40 45 50 1 1 1,008 1,469 2,089 2,919 4,018 5,474 ! t в °С | 55 60 70 80 90 100 Vх014 7,297 9,614 17 26 39 ! 59 ПРИЛОЖЕНИЕ 14 ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ В ЙОДЕ , ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ р = 1 атм [3], [143] — [145] Ироизведение растворимости электролита KmAttt распадающегося, в воде на ионы по уравнению КтАп = тКп+ + пАт^, равно LKmAn^(aK^r(aAm-)nt (П-17) где акп+ — активность катиона /C\*+, ядт~~— активность аниона Ат~\ По произведению растворимости молено найти растворимость электролита в воде в г-моль/л и концентрации катиона и аниона в насыщенном водном растворе в г-ион/л. 278

Продолжение прилож. 14 1 Электролит Ag3As03 AggAs04 AgB02 AgBr AgBKK Ag(CH3GOO) Ag(C4H9C00) Ag (QH4OHCOO) AgCQHeCOO) AgCN AgCNO AgCNS AgCNSe Ag2C03 Ag2 (COOJ AgCl Ag2Cr04 Ag2Cr207 Ag3Fe(CNN Ag4Fe(CNN Ag2[Fe(CNMNO] AgJ AgJOa | AgMn04 Ag2Mo04 AgNQ2 Ag20 AgOH АезР04 AAg2S Ag2S04 Ag3V04 Ag2W04 Al (OHK кислота свежеосажденная после старения I А1 (ОН)8 основание AsO (НО) 1 [ As2S3 I / в °С 25 25 25 18 25 20 25 25 20 20 20 18 18—20 18 25 18—20 25 25 4,7 9,7 25 50 100 15 25 25 25 25 25 13 25 9.4 25 25 18 25 25 18 20 25 25 20 18 18 18 25 18 25 25 1 18 1 L 4,5.10-19 1,0-10—19 3,6.10-3 4,0-Ю-13 6,3. Ю-13 3,97-Ю-5 5,77-Ю-5 4,4. Ю-3 8-10-6 1,4. Ю-6 9,3.10-5 2,2. Ш-13 2,3-10-7 0,49-Ю-12 1,16- Ю-12 4.0-Ю-1\* 8,15. Ю-12 1,1. Ю-11 0,2Ь Ю-10 0,37. Ю-10 1,7» Ю-10 13,2. Ю-10 21.5.10-?° 1,2.Ю-12 i 9-Ю-12 2-10-7 9,8-10-2в 1,5.10-4! 7,8-Ю-13 0,32. Ю-1» 8,5. Ю-1\* 0,92\*10-8 3,2-10-8 З.Ы0-11 3,1 «№-" 7,2-10-4 20-10-8 1,5\*10—8 1,8\*10-18 5.9-Ю-62 6-10-е 5-10-7 5.2\*10-1° 6-10-13 1,5-Ю-15 3,7-10-^ 2.0. Ю-32 1,9. Ю-33 6-10-1° 1 4.10-2»! Электролит 1 Au2Os Ва (ВЮ3J ВаС03 Ва (СООJ ВаСЮ4 BaF2 BaJ03 BaMn04 ! BaS04 1 Ве(ОНJ Н2Ве02 Ве20(ОНJ BiOCl Bi (OHK BiO (ОН) Bi2S8 CaC03 Са (СООJ Са(С4Н406) СаСЮ4 CaF2 Са (J03J Са(ОНJ СаНР04 Са3 (Р04J CaS04 CdCOs Gd (COOJ Cd (OHJ • CdS 1 Се [(COOJh Се(С4Н406J Се (J03L \t в °С 1 25 1 25 25 25 18 25 9,5 18 26 10 25 25 25 25 25 25 25 18 ! 25 25 ,15 25 | 18 j 25 18 18 18 26 10 18 25 30 18 25 25 25 10 25 | 25 | 18 18 25 20 1 20 20 L 1 8,5-10-46 3.3.10-5 4.93-10-9 1 1.7-10-7 ; 1,6.10-1° 2.3-10-1° | 1,6-10-6 . \* 1,7-10-6 1,73-10-6 8,4-10-и 1 1,25-10-э 2,5-10-1°' 9,9-Ю-п 2,7-10-19, 2-10-30 4-10-19] 7.10-9 1 4,з- ю-»; l-10-i2 7Д-Ю-61 0,99-10-8 4,82.10-9 1,78-10-9 3 8^10-9 7.7-10-7 2,3. Ю-2 3,4\* 10-и 3,95\*10-" 2,2-10-7 7,4-10-7 1,9-10-6 3,9-10-6 \ 5,5.10-6 з,ыо-5 5-10-6 ыо-26 6,Ы0-5 6,26-10-5 1,82-10-14 1,53-10-8 2,62-10-15 1,2\*10-28 2,6.10-29 9,7-Ю-20 3,5.10-1° 279

Продолжение прилож. 14 1 Электролит СоС03 Со (ОНJ Со(ОНK CoS-a . CoS-p CoS-т NaK2Co (N02)e 1 Сг (OHJ Сг (ОН)з Cu2Br2 Cu2(CNSJ СиСОз Gi(COOJ Си2С12 СиС12 Cu2J2 Си (J03J Си (ОНJ СиаО CuS Cu2S , FeCOs Fe(COOJ j .^e(OH)t Fe{OHK FeS 1 FeaS3 Ga(OH)8 GeQ8 | HfO(OHJ Hg2Br2 Hg2(CH3COOJ i Hg2(C4H4Oe) Hg2(CNJ Hg2(CNSJ 1 Hg2C03 i "'&' \t в °C 25 1 I» 1 25 i 25 ! 25 18 25 18 17 25 25 25 25 25 25 25 25 - 25 18 25 25 25 25 20 25 25 18 25 18 25 25 22 25 25 25 25 25 18 25 25. 25 18 25. 1 - ¦\*¦ — L 1,45. Ю-13 1,6-10-18 2,5.10-4» 3,1.10-23 1,9-10-27 3,0-10-26 2,2.10-u 2,0.10-2° 5,4.10-81 6,7.10-3i 5,3.10-9 4.10-14 2,36- 10-i° 2,87-10-8 1,8.10-7 2,9-10-6 1,1.10-12 1,4.10-7 1.3b IO-20 , 5,6-10-20 1.2.10-i5| 3,2.10-38 2,6-10-49 2,5.10-u 2ДЫ0-И 2,Ы0-7 0,95.10-15 1,65.10-15 3.16-10-88 4-10-88 3,8.10-20 1,0-10-88 5-10-87vJ 1.1-10-1° 1.10-25 4,6-10-23 2-10-15 2.IO-10 5-10-40 3,0^0-2° 9,0-10-17 2.10-13 1,15.. 10-18 — J Электролит I HggCrO\* HggJ2 Hg2(J03J Hg2o HgO Hg2(OHJ HgS . ! Hg2so4 Hg8W04 1г2Оз као4 КН (С4Н4Ов) K2PtCl6 K2PdCle La2 (QO\*)!, ( La2 (C4H4Oe)s La (JQ3)8 La (OHK Li2C08 LiF Lu(OH)8 . .MgC03 Mg(COOJ i MgF2 MgNH4P04 . Mg(OH)a ! . Mgs ;мпсо3 Mn(OHJ MnS Na2(C204K. NiC03 Ni (OHJ NiS-a NiS-P NiS-1 ; /в°С 25 1 25 25 25 25 18 18 18 25 25 18 25 25 18 18 25 18 18 18 25 25 I 25 25 25 18 18 27 25 25 25 25 18 25 25 25 18 25 18 18 18 L 2.10-9 4,95.10-29 3,0-10-20 | 1,8.10-24 1.4-10-26 7,8-10-24 1,Ы0-2б 1,0-10-47 1 -10-45 4,7.10-7 1,1.10-17. \* 10-45 j 1,07.10-2 3,8-10-4 1,1-10-5 5,97-10-6 1 2-10-28] 2-10-19 5,9-10-ю J IO-201 ' 1 1,66-10-8 Sj 5,2-10-3 10-26 1.0.10-5 , 8.6-Ю-5 7,1-10-9 6,4-10-9 2,5-10-18 5,5-10-12 2,0-10-15 5,05.10-1° 4.10-14 l.MO-i5 5,87-10-29 | 1,35.10-^7 1,35.10-16 1,6-10-14 3,0.10-21 Ы0-26 1,4-10-24

Продолжение прилож. 14 1 Электролит РЬВг2 Pb (Вг0зJ РЬСОз Pb (COOJ РЬС12 PbClF РЬСЮ4 PbF2 РЬНР04 PbJ2 Pb (J03J PbO Pb02 Pb304 Pb (OHJ РЬз(Р04J PbS PbS04 Pd(OHJ Pt(OH), PtS F RaS04 г 1 RbC104 j Sb (OHK I • SbO(OH) 1 Sb203 I Sb2Ss ! Sc(OH)8 HaSiOa Sn(OHJ Sn (OH>4 SnS^ 1. 1 Jt-UMI IIIHJII' iii ц \t в °С 25 25 25 18 25 25 25 1 18 27 25 15 25 9,2 18 26 25 25 25 18 25 25 25 25 25 25 20 25 20 25 25 25 25 25 20 20 '25 i L 6.3-10-« 1,6-10-4 J 7,24-10-14 3,2.10-n 1.7.10-6 2.8-10-9 1,8-10-14 2.7-10-8 3,2-10-8 3,7-10-8 1,2.10-ю 7,47.10-9 8,7-10-9 5,3-10-14 1.2-10-13 2,6-10-13 5,5-10-16 Ы0-64 5,3-10-51 6,8 Л 0-13 1,5-10—32 6,8.10-29 1,8-10-8 1-10-24 1-10-35 1 Ы0-68 4,25-10-n j 2,5-10-3 4-10-42 10-и 10-17 2,9-10-69 10-28 ЬЮ-" 1,4-10-28 1-10-66 1,0-Ш-27 1 Электролит SrC08 Sr(COOJ SiCO\* SrF2 Sr(HC03J SrS04 TeO(OHJ Te(OHL Th (OHL Ti203 TiO(OHJ TIBr TlBr03 T1CNS T1C1 T1J TIJO3 T10H Tl (OH)8 TlaS U02(OHJ ,Y(OHK Yb (COOJ ZnC08 Zn(COOJ Zn (OHJ ZnS-a ZnS-P ZnS04.3Zn(OHJ ZrO(OHJ t в °С 25 18 15 27 25 3 25 25 18 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 : IB 25 25 25 25 25 18 25 25 25 20 25 L 9.42.10-Ю 5,6-10-8 3,5-10-6 3,4-10-9 1,83-10-6 2,77-10-7 2,8-10-7 ЫО-11 7-10-53 1-10-50 1-10-40 1.10-З0 4,2-10-6 3,9-10-4 2,2-10-4 2,6-10-4 5,8-10-8 3,4-10-6 7,2-10-1 1,4-10-53 4,5-10-23 2-10-16 I-IO-24 4,45-10-26 9,98-10-n 7,5-10-9 i 1,97-10-17 4?-Ю-" ! 7,4-10-27 j 1,1-10-24 3-10-54 j 1-10-26 | 281

ПРИЛОЖЕНИЕ 15 ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В ВОДЕ ПРИ 25е С [3], [142], [146] в омг1 см2/г-экв Ион н+ U+ Na+ к+ Rb+ 1 С\*+ NHf - | Ag+ T1+ V2Be2+ 4JW+ 1/2Ca2+ ' i/aSr2\* | V3Ba2+ ( УДа\*\*- V2Mn2+ • V2C02+ . V2Ni2+ V2Cu2+ • x/22n2+, ViCd\*+- • 1/2Pb2+ V2Fe2+ VsFe3+ д/зА13+ • V\*Sc\*+ VaLa3^ VsCe3+ 1 П р и м е ч а ] ведены для I = i x° 349.7 38,7 50,1 73,5 77,5 76,8 73,7 61,9 74.9 ' 45 t 53,1 59,5 59,5 1 63,7 66,8 53,5 54 54 56 53,5 54 70 53,5 68 63 64,7 69,7 67 иие. 18° С Ион VsPrs+ ViNd\*\* VsSm3\* 'l/ja\* i/8Co(NH8)g+ V.eThf\*- DH- F- i Cl- арГ ClOi" аоГ Br- B,r°r J- JOi" J0T SH- SOsH1 SCN- N3~ " -NtV NQg- N00- po4h^- As04HJ" CO.H- CN Подвижности ионов x° 65,4 64,3. 65,8 67 102 23,8 \* 200 • 55,4 76,3 52 . 64 68 78,4 56 76,9 41,0 55,6 65 50 66,5 69,5 72 71,4 64,6 36 ! 34 44,5 78 , отмеч Ион MnO^ ReQf HCOO- CHsCOO- cich2coo- CNCH2COO- сн3сн2соо- CH3(CH2JCOO- с6нбсоо- - HQO^ i/2SO^ ' 72sof- V2S201- VAOj- VAOfr- 1 ЧАО\*- \ 4&\*\*t V2PO4H2- f ' 1/2C02- V2Cr02- ViMoQj- ViWOj" . V2C2OI- Vi(QHA)\*T • 1/3Fe(CN)|~ VaCeHsO^- V4Fe (Сменные звездочкой, х° 62,8 46,5 \* 54,6 41 39,8 41,8 35,8 32,6 32,3 40,2 72 79,8 85 66,5 93 86 75,7 57 72 85 74,5 69,4! 63\* 55\* 101 60\* 111 при- jlfll 111. 'Цинику

ПРИЛОЖЕНИЕ t СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ Me-> Мел++/к? ПРИ 25°С [5], [139], [143], [147] V^= ЁЖ ПРИ №) 4-H8^H++e = ° (П-18) Электрод Eu/Eu2+ Li/Li+ Rb/Rb+ . К/К+ Cs/Cs+ Ra/Ra2+ Ba/Ba2+ Sr/Sr2+ Ca/Ca2+ Yb/Yb2+ Na/Na-f ' Ac/Ac3+ La/La3+ , CeYCe3+ Pr/Pr3+ Nd/Nd3+ Pm/Pm3+ Sm/Sm3+ Eu/Eu3+ Gd/Gd3+ Tb/Tb3+ Mg/Mg2+ ¦ Y/YH- Dy/Dy3+, Йо/Но3+ Am/Am3+ Er/Er3+ Tu/Tii3+ Потенциал в в —3,40 —3,045 —2,925 —2,925 —2,923 —2,92 —2,90 —2,89 —2,87 —2,80 —2,714 —2,6 —2,52 —2,48 —2,47 —2,44 —2,42 —2,41 —2,41 —2,40 —2,39 —2,37 —2,37 —2,35 —2,32 —2,32 —2,30 —2,28 Электрод Yb/Yb3+ Lu/Lu3+ Sc/Sc3+ Pu/Pu3+ Th/Th\*+ Np/Np3+ Be/Be2+ 'U/U3+ Hf/ffl\*+ Al/AW- Ti/Ti2+ Zt/Zt\*+ U/U«+ Np/Np4+ Pu/PuH- Ti/Ti3+ V/V2+ Mn/Mn2+ Nb/Nb3+ Cr/Cr2+ V/V3+ Zn/Zn2+ Cr/Cr«+ Ga/GaH- Ga/Ga2+ Fe/Fe2+ Cd/Gd2+ ln/ln3+ Потенциал —2,27 —2,25 —2,08 —2,07 —1,90 —1,86 —1,85 —1,80 —1,70 —1,66 —1,63 —1,53 —1,50 —1,354 —1,28 -1,21 —1,18 —1,18 —1,1 —0,913 —0,876 —0,762 —0,74 -0,53 —0,456 —0,440 —0,402 —0,342 Электрод T1/T1+ Mn/Mn8+ C0/C02+ Ni/Ni2+ Mo/Mo3+ Sn/Sn2+ Pb/Pb2+ Fe/Fes+ H2/H+ Sn/Sn^-f Bi/Bi3+ Sb/Sb3+ As/As3+ Cu/Cu2-f- Co/Co3-f Cu/Cu+ Rh/Rh\*+ T1/TP+ Pb/Pb\*+ Hg/Hg|+ Ag/Ag+ Rh/RhH- Hg/Hg2+ Pd/Pd2+ lr/lr3+ Pt/Pt2+ Au/Au3rl- Au/Au+ Потенциал в в —0,336 —0,283 —0,277 —0,250 -0,2 —0,136 —0,126 —0,036 0,000 +0,007 +0,226 +0,24 +0,3 +0,337 +0,418 +0,521 +0,6 % +0,723 4-0,784 +0.789 +0,799 +0,80 +0,854 +0,987 + 1,000 +1,19 +1.50 + 1,68

ПРИЛОЖЕНИЕ 17 ОБРАТИМЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ [59], [139] № по пор. 1 I 2 3\* | 4 \* 5\* 6\* ; 7\* 8\* ' 9\* 10\* 11\* 12\* 13\* 14\* 15\* 16\* 17\* 18 19\* 20 21 22 23\* 24\* 25\* 26 Уравнение реакции А. Нейтральные среды (рН = 7) А1 (ОНK 4 Зе—\* А1 4- ЗОН- FeS + 2e-\*Fe4-S2- Сг (ОНK + Зе -\* Сг 4- ЗОН- Zn (ОНJ 4-2е—> Zn + 20Н~ Ti02 + 2H20 4 4e -> Ti 4 40Н~ Fe (ОНJ 4- 2е -^ Fe 4 20Н~ Н+ 4 Н20 4 2е-\*Н2 4 ОН~ Cd @НJ + 2е —> Cd 4 20Н- Со (ОНJ 4 2е —\* Со 4- 20Н- Fe304 + Н20 4 2е —> 3FeO 4- 20Н- Ni (ОНJ + 2е -> Ni + 20Н PbO-fH20 4- 2е-> Pb 4 20Н~ Fe (ОН)з 4 ё-~> Fe (ОНJ 4 ОН- Мп (ОН)з 4 е —> Мп (ОНJ 4 ОН~ Си20 4Н20 4 2e-->2Cu4 20H- . ; ~ v CuO 4 Н20 4 2е->Си4 4 &ОН~ Си (ОНJ 4 2е -> Си 4 20Н- AgCl+e;->Ag4(:H 02 + 2Н20 4 2е —> Н202 4 20Н- j , Hg2Cl2-b2e->2Hg4 2aL Fe(CN)|- + e-^Fe(CN)t- J24 2e—\*2J- . CrO|- 4 4НаО 4 3e -> Сг (OHK 4 50H~ 024 2H4 + 4e-\*20H- MnOJ- 4 8H4 4 5e —> Mn«4 + 4H20 , Br3+.2e->2Br- Обратимый I потенциал в в 1 —1.90 —1,00 —0,89 .. —0,83 —0,54 J —0,46 .1 —0,414 1 —0,40 I —0,32 —0,315 -0,25 —0,16 I -0,15 4-0,014 +0,053 +0,156 +0,19 +0,222 +0.268 +0,268 +0,36 +0,536 +0,557 +0,815 +0,87 +1.06 1 ЦП 1 L 111 1\* , J ШИШ 284

Продолжение прилож. 1? М по пор. 27\* .23\* 29 30\* 31 32\* ,33 34\* 35\* 36\* 37\* 38\* 39 40 41\* 42\* 43\* 44\* 45\* 46 47\* 48\* 49\* 50\* При тенциалс Уравнение реакции MnO^ + 2H20 + Зе -> Мп02 + 40Н- Н202 + 2е-\*20Н- С12 + 2е —\*2С1~ 03 + Н+ + 2е -> 02 + ОН- S20|--b2e->2SO^ Б. Кислые среды (рН = 0) 2Н+ + 2е->Н2 Fe3+ + e—>Fe2+ NOJ" + ЗН+ + 2е -\* HN02 + Н2Р HN02 + Н+ 4- е-> NO 4- Н20 02 + 4Н+ +4е-\*2Н20 Сг20^- + I4H+ + бе—\* 2Сг«+ + 7Н20 C10J- + 6Н+ + бе —> С1- + ЗН20 Мп3+ + е—^Мп2+ РЬ4+4-2е—\*РЬ2+ В. Основные среды (рН = 14) Щ (ОНJ + 2е -+ Mg + 20Н- Н2А10з + Н20 + Зе ~» А1 ¦+ 40Н- Мп (ОНJ + 2е -> Мп + 20Н~ СО!"" + 2Н20 + 2е-~> НСО^ + ЗОН- 2H20 4.2e-\*H2-f-20H- FeCOs 4- 2е —> Fe + GO|~ СН3ОН (водн.) + Н20 + 2е-\*СН4 (газ) + 20Н- ClOf + Н20 + 2е -\* QOJ" + 20Н- 02 + Н20 + 4е->.40Н- С103~ + ЗН20 + бе -> 60Н- + С1~ мечание. Подробные сводки окислительно-BOccTaHOBHTej >в приведены в книгах и справочниках [3], [139], [143] ¦J. - Л 1 !¦ 1 . „ . , ,1 i , -¦ и i || Обратимый потенциал в в +1,128 +1,36 | +1,36 +1,65 +2,05 j 0 j +0,771 +0,94 +1,00 +1,229 + 1,33 +1.45 j + 1.51 +1,69 —2,69 —2,35 —1,55 —0,95 —0,828 —0,756 | -0,25 +0,33 +0,401 +0,62 ПзНЫХ ПО- 285'

ПРИЛОЖЕНИЕ i& Э. Д. С. И ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ КОРРОЗИОННЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ 25° С и рН « 7. Металл Mg А1 Мп Сг- Zn V ' Fe Cd Со Ni Hg Pb Cu Ag Твердый продукт реакции Mg (ОНJ А1 (ОНK Мп (ОНJ Мп02 Сг (ОН)8 Zn (ОНJ Fea04 Fe(OHJ Fe (OHK Gd (OHJ Co (OHJ Ni(OHJ Hg20 , HgO PbO Cu20 CuO Gu(OHJ Ag20 1 N Примечание опубликованных [64 ций с кислородной э. д. с. и изобарн деполяризацией. Коррозия с водородной деполяризацией (Рн — 5-Ю\*"-7 am) Me(m) + 2Н20(яе) = = Ме (ОНJ (го) + Н2(г) ! или . Me (m) -J- Н20 (ж) = МеО (т) + + Н8(г) ?¦«98 В в +2,071 + 1,455 +0,804 +0,077 +0,663 +1,059 +0,270 ' > +0,235 +0,131 ' +0,191 +0,161 +0,016 —0,039? —0,733 —0,065 —0,282 —0,385 —0,418 —0,986 Af898 п\* в ккал/г-экв Me - —47,8 —33,6 —18,5 -1.8 —15,3 ' —24,4 -6,2 —5,4 —3,0. -4,4 —3,7 -0,4 +0,9 +16,9 +1,5 +6,5 +8.9 +9,6 +22,7 Коррозия с кислородной ] деполяризацией ] (Р0 =0,21 am) J Me (m) + Н20 (ж) + -у 02 (г) »| = Me (OHJ (m) J или J Ме(т) + -|-02(г) = МеО(т) 1 Е298 В в +3,104 +2,488 +1,837 +U1 +1,696 +1,636 +1,303 +1,268 +1,164 +1.224 +1,194 +1,049 I +0,994 +0,300 +0,968 +0.751 +0,648 +0,615 +0,047 A Z29s ] в ккал/г-экв Me ] Л —71,6 —57,4 —42,4 —25,6 —39,1 —37,7 —30,0 —29,2 | ,—26,8 | —28,2 —27,5 | —24,2 —22,9 ^6,9 —22,3 —17,3 —14.9 —14,2 —1.1 ' ' !. В таблице приведены откорректированные значения э. д. с. и изобарных потенциалов коррозионных реак- деполяризацией и рассчитанные нами заново значения ых потенциалов коррозионных реакций с водородной ¦, .. .— ,. \.„ .. 286

ПРИЛОЖЕНИЕ 19 СТАНДАРТНЫЕ ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭНТРОПИИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ: В ВОДЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [66] Вещество Галогениды AgBr AgCl AgJ BaF2 CaF2 CuBr CuCi CuJ CuGl2 Hg2Br2 Hg2Cl2 Hg2J2 LiF MgF2 PbBr2 PbCl2 PbF2 PbJ2 SrF2 TlBr T1C1 T1J Сульфиды AftS CoS-a CuS Cu2S FeS Hg2S M й\*§ MnS NiSro PbS PtS SnS TI2S ZnS-P Окислы Ag20 Au203 «\*)кя\ ; Рассчитано из L —22,77 —26,24 —15,83 —274,04 —278,57 —23,86 —28,55 —16,66 --54,72 —42,76 —50,31 —26,61 —139,41 —252,40 —62,05 —75,01 —148,10 —41,50 —277,0 —39,66 —43,99 —29,97 —9,67 —22,99 —15,58 —22,24 —25,43 —7,23 —13,59 —109,03 1 —53,80 1 —19,08 —24.22 —17,36 —23,09 —25,71 —47,85 —2,63 18,08 ! (щ) КкаЛ/М0ЛЬ Из справочника [б], [15] —22,93 —26,224 —15,85 —274,5 —277,7 1 —23,81 —28,4 —16,62 -t-39,8 ; I —42,7i ; 1 —50,35 —26,60 —139,6 —250,8 —62,24 —75,04 1 —148,1 —41,53 — —39,7 —44,19 —29,7 ' —9,62 i —22,96 —11,7 —20,6 —23,32 — —11,67 — —49,9 —18,2 —22,15 — —19,7 — —47,4 —2,586 18,72 [10]; 39,0 i— , ; (вж)к А„ <т) кал/моль-град Рассчитано из L " 25,0 23,0 27,3 21,5 19,2 22,0 22,4 23,5 65,7 51,1 46,7 57,2 7\*9 19,1 38,0 32\*4 29,2 42,2 16,9 28,4 25,3 29,6 35,1 14,7 29,1 34,6 23,4 — 25,2 102,9 32,1 16,5 28,9 6,2 35,1 55,0 15,6 29,2 Из справочника И, [Щ ' 25,60 22,97 27,3 23,0 16,46 21,9 20 23.1 15.6 50,9 46,8 57,2 8,57 13,68 • 38,6 32,6 29 • 42,3 — 28,6 25»9 29,4 34,8 15,0 15,9 28,9 16; 1 — 18,6 — 18,7 ~^ 21,8 — 23,6 — 13,8 29,09 30 287

Продолжение прилож. 19 Вещество Cu20 Hg20 HgO lr203 PbO Pb02 Гидраты окислов AgOH Al (ОН)з Be(OHJ Bi(OH)s Ca (OHJ Cd(OHJ Co (OHJ Co (OH)s Cr(OHJ \* Cr(OHK Cu(OHJ Fe(OHJ Fe(OH)8 Ga (OH)8 Hg2(OHJ Hg(OHJ La(OHK Lu(OHK Mg(OHJ Mn (OHJ Ni(OHJ Pb (OHJ Pd (OHJ Pt (OHJ Sb(OHK Sc(OHK Sn(OHJ Sn (OHL Th(OHL TIOH Tl (OHK U02(OHJ Y(OHK Zn(OHJ Сульфаты Ag2S04 BaS04 CaS04 Hg2S04 (^ж)ктАп { Рассчитано из L —35,18 —12,73 —14,25 —39,82 —45,12 —51,00 —29,83 —272,40 —179,27 —138.55 —214,33 —112.75 —108,89 —141,27 ! —141,45 —202,92 —85,90 —115,64 —166,30 —198,88 —69,85 —71,20 —312,96 —303,24 —199.53 —146,86 —106,56 —102,2 —69,63 —67,56 —152,62 —294,66 —115.96 —225.81 —401.55 —45,55 —122,53 ,—331,63 —309 61 —132,66 —147.20 —324,94 —315,25 —149,11 , шч ккал/моль 1 Из справочника И. [Щ —34,98 — —13,99 — —45,25 —52,34 ' — — — — —214,33 —112,46 — — — — — , —115,57 — —199 — — —312,8 — —199,27 —145,9 —108,3 ! —100,6 — —68,2 — — -117,6 —' — —45,5 — — —308,3 — -147,17 —323,4 —315,56 —149,12 (S2Q^KmAn (щ) ^/моль-град Рассчитано из L 1 24,8 31,1 18,1 — 15,6 ~ 13,8 — 20,4 '?о 29,8 18,2 ' 23,7 12,2 8,6 — ¦ ? 16,7 19,1 28,8 — — — — — 16,0 24,3 1 13,5 26,0 17,7 28,3 — — 21,6 20,7 107,1 17,4 135.5 ? — 20,3 47,9 36,9 24,4 47,9 [ Из справочника [5], [15] 24.1 ; — 17,2 — ' 16,2 18,3 J, г — — — — 18,2 22,8 — — — — — 1 19 — — 1 — I — 1 — ] — г 15,09 21,1 19 21 — 1 26,5 — — 23,1 "\*" — 1 17,3 — 1 — ] — 1 — 1 47,8 31,6 25,5 47,98 288

Продолжение при лож. 19 Вещество ! pbso4 RaS04 SrS04 Карбонаты Ag2C03 ВаСОз СаСОз CdC03 С0СО3 CuC03 РеСОз Hg2C03 Li2C03 MgC03 МпСОз NiCOs РЬСОз SrC03 ZnCOa Хроматы Ag2Cr04 BaCr04 CaCr04 Hg2Cr04 PbCr04 SrCr04 Броматы AgBr03 Ba (Br08J Pb(BrOsJ TlBr03 Оксалаты Ag2(COOJ 1 Ba(COOJ Ca(COOJ Cd(COOJ {^т)ктАп Рассчитано из L —193.96 —325,99 1 —319,48 —104.65 —271,55 —269,75 —163,35 1 —154.89 —123,82 -161,09 —111,26 —270,45 —242.03 —192,30 —146.69 —149,52 —272,02 —175,04 —147,48 —315.95 —303,22 —143,82 —193,37 —308,06 23,55 —118,31 10,81 —1,51 —144,47 —309,87 ' —310,28 —196,62 ,ms ккал/моль Из справочника [б]. [15] —198,89 —326,0 —318,9 —104,48 . —272,2. —269,78 —160,2 — —123,8 — 161,06 —112,00 —270,66 1 —246 —195,4 —146,7 —149,7 —271,9 —174,8 — — —305,3 — — ! — — !¦ — — — — — — — (Sm)KmAn (m) \*\*л/"о»-ерад Рассчитано из L 35,5' 35,4 32,0 40,6 24,6 22,1 35.7 21,9 21,2 22,3 41,5 \* 20.9 2,2 10,0 21,7 30,7 23,5 ! 20,6 , — 34,7 25,2 — — \_ — — — 31,7 72,1 ~~\* — — Из справочника [5]. [15] 35,2 ~34 29,1 40,0 26,8 22,2 25,2 ; — 21 22,2 44,0 21,6 15,7 20,5 21,6 31,3 23,2 19,7 ' — ~~ 32 — — — — — — — — — I — ~~~~ 19 Жук 2304 289

Продолжение прилож. 19 Вещество Се2 [(СООJ]3 Си (СООJ Fe(COOJ Hg2(COOJ La2 [(COOJ]3 Mg(COOJ Nd2 [(СООJ]з Pb (COOJ Sr (COOJ Yb(C00J Zn (C00J Иодаты AgJ03 Ba(J03J ! Ca(J02K Cu(J03J Hg2(J03J La(J03J Pb (J03J T1J03 Ag3As04 I Ag(CH3COO) Hg2(CH3C00J AgCN Hg2(CNK Ag2Cr207 AgMn04 BaMn04 AgN02 Ag3P04 Ca3(P04J CaHP04 MgNH4P04 PbHP04 KC104 RbC104 K2PtCl6 Sr(HC03J PbCIF , [\*\*\*\*)ктАп Рассчитано из L -^879,15 —161,38 —195,79 —146,85 —882,71 —280,92 —872,85 —186,60 —309,47 —328,60 —213,66 —25,19 —210,94 ! —204,77 —58,62 ; —54,58 —250,28 —88,17 —47,45 —122,63 —74,58 —162,78 38,73 62,44 —278,78 —97,51 I —236,2 5,69 —214,01 —920,84 —400,91 —390,28 —282,86 —72,73 —73,57 -264,80 —421,65 —114,91 ' (m) ккал/моль Из справочника [5], [15] — \_\_ — — \_ — — , — — — — — — — — — —47,6 — — 39,20 \_\_ ""\* — — '— — —929,7 —401,5 — — —72,7 —73,19 ( --265,1 — i D»)\*ОТЛ„ (ет) \*«м/««-\*рвд Рассчитано из L — — \_\_ — — — 54,2 — — — — — — г— — — — — 45,6 105,6 21,7 — — — — — — 36,9 19,2 — — 36,2 39,6 78,8 — """"\* Из справочника [5], [15] " 1 — ~~ — — — ~~ — — — I — 35,7 \*" — — \_\_ — — I — 1 \_\_ ч 1 20,0 — — — — 33,68 — 57,6 21 — "~ 36,1 38,4 79,8 — """"" I 290

Приложение йб ЭНЕРГИЯ АКТСИЬАЦЙЙ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ [148] t в °С Q в кал/моль 0 5060 50 3420 100 2800 150 2110 ПРИЛОЖЕНИЕ121 ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ РАСТВОРА 0,5iV NaCI + 0,005M Na2G03 + 0,005M NaHCOs (рН = 9,2) при t •= 20° С [59] & = a + \*'lg\*K (П 19) V6 о <?,4 fe р Y -~?г й % Zn 1 h— рь r-Сталь- =\*-<: \fU Ч 44i •Pt 4/fo| 0 0ff 1,0 iKm/Cft2 Электрод f при iV 0,5 ма/смг 1,0 ма/см\* Постоянная Ъ' Платина Золото , Серебро Медь Цементированное железо Железо Н«кель \ Чугун • 'Графит .Оксидированное железо Хромоникелевая сталь . Хром Олово Кобальт Магнетит Кадмий Свинец Тантал Ртуть Цинк Магний Оксидированный магний 0,65 0,775 0,875 0,99 0,995 1,00 1,04 1,055 0,835 1,105 1,12 1,155 1,175 1,15 1 115 1,38 1,39 1,38 0,80 1,675 2,51 2,84 0,705 0,85 0,97 1,05 1,07 1,075 1,09 1,09 1,175 1,18 1,185 1,205 1,215 1,25 1,265 1,445 1,50 1,62 1,75 <2,55 2\*945 0,116 ; 0,125 ' 0,13 \* 0,103 19 291

ПРИЛОЖЕНИЕ Ы ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ РАСТВОРА 0,5tf NaCl + 0,005Л\* Na2C03 + 0,005M NaHC08 (рН «= 9,2) ПРИ НАЛИЧИИ ПАРАЛЛЕЛЬНО ПРОТЕКАЮЩЕГО ПРОЦЕССА КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ iK = 3 ма/см>; t = 20°C [59] Электрод Оксидированное же- Магнетит Цементированное железо Хромоникелевая I сталь .,...'.... ] Хром t] В в 0,23 0,29 | 0.425 1 0,425 1 0,44 1 0,455 0,485 0.565 0,58 ! 0,62 1 0,67 0,75 Электрод Серебро Алюминий Тантал Кадмий Оксидированный 1\ В в ] 0,755 0,84 0,865 0,88 < 0,925 1,02 1,09 1,16 1,255 1,845 1,855 ПРИЛОЖЕНИЕ 2$ ЗНАЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ а л Ь УРАВНЕНИЯ! i) = а+ 6 Ig//с ДЛЯ РЕАКЦИИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА РАЗНЫХ МЕТАЛЛАХ ПРИ \*== 20° С [98] Металл Кадмий Платина гладкая . . . \* Экстр аполиров\* \*\* Исправлено на 1 \*\*\*Приг>1 а/Ы Состав раствора l,0#H2SO4 \JNH2SO^ : IMH2SO4 1,0WHC1 190N КОН i,?wh2so4 l,0JVH2SO4 1,0#HC1 l,0JVHaSO4 ! i.ojvhci 5fiN H2SO4 1,<W HCl 2,0WNaOH 0,llJVNaOH 1.0АГНС1 1,1NK9H 1,0АГ HCl 5,0#HC1 IfiN HCl , l,0iVNaOH + l,5NNaaSO4 l.tWHCl jbo от / = 10^5 а/см2. концентрационную поляриз а в в 1.56 1,55 • 1,415 • 1,406 1,51 1,40 1,24 1,24 - 0,80 • 0,95 ¦ - 0,95 0,70 \* 0,76\* 1 < 0.64 - - 0,62 0,53 0,23 0,55 0,10\*\* 0,31 \*\* 0,3 \*\*\* ацию. b в в j ОЛЮ 0,140 0,113 0,116 0,105 • 0,120 0,118 0,116 0,115 • 0,116 1 0,13 0,125 ! 0,112 • 0,100 - 0,140 0,130 0,040 0,11 0,13\*\* 0,097\*\* , 0,14\*\*\* i 292

ПРИЛОЖЕНИЕ 24 ПОТЕНЦИАЛЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ 2N РАСТВОРА H2S04 ПРИ 25° С НА ТЕХНИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ [149] Ч tgin -В99 1 -301 -602\*778 1 -ЗОЦа/см2) 0,001 iH 0.005 0.01 0,02 ОМ 0,06 0,1 0,2 а/см2 1К в а/см2 0,001 0,005 0.01 0,02 0,04 0,06 0,1 0,2 -VKB6 Pb Zn Sb Al Sn Cd Си Та Ge.Fe Mo Ag Co Ni W Re 1,05 1,11 1.И 1,17 1,20 1,22 1,24 1,26 стоянная b 0.095 0,83 0,95| 1,01 1,05] 1,10 1,13 1,17 1,22 0,63 0,70 0,72 0,76 :0,79| 0,81 0,83| 0,861 0,17 0,10 0,58 |o,64 0,67 [0,69 10.72 0,74 0,76 |0,79 0,09 i0,63 0,68 0,70 0,74 0,78j 0.Й0 0,83 0,86 0,10 0,51 0,65] 0,71 |0,77| |0,84J 0,87 0,93 1,00 0,21 0,48 0,561 0,60 0,66 0.68| |0,71 0,74] 0,78 0,46 0,51 0,55 0,56 0,58 0,59 0,61 |0,39 0,54 0,62 0,68 0,76 0.78 0,85; 0,921 0.13 0,075 0,23 0,36 0,44] 6,47| 0,51 0,551 ,0,57 0,60 0,64 0,12 0,35 0,42 0,45 0,48 0,52 0,53 0,56 0,59 0,105 0,34 :0,40 i0,42 0,44 0,47 0,49 0,50] 0,53; 0,32 0,39 0,42 0,45 ,0,48 j0,50| [0,52 0,56 0,08 0,10 0,30 0,37 0,4Q 0,42 0,44 0.46 0,49 0,51 0,26 !о,зз ;0,37 0,39! 0,42, |0,43 0,46 0,49 0,09 0,23 lo,27 0,32 0,095 0,10 0,14 Примечание. Хотя авторы исследования [149] и называют приведенные ими в таблице и на графике потенциалы выделения водорода перенапряжением, однако это не совсем так. Дело в том, что активность водородных ионов в 2tf H2S04 при 25° С аух+ — я\*н-|\_т. = = 1,035«2-0,13 = 0,27, в то время как авторы исследования полагают flL,\_j\_— 1. Таким образом, потенциал водородного электрода в этом растворе У Л = —0,034 в, в то время как авторы исследования полагают Уц = 0. Следовательно, для определения перенапряжения водорода из приведенных выше значений потенциалов надо вычесть Уц = — 0,034 в.

ПРИЛОЖЕНИЕ 25 ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ [24], [150] Сплав ! Au —Pd Ag —Pd Cu —Pd Си —Аи Ag — Au \ Zn — Au Ni — Pt Mn — Ag Защищающий компонент Pd Pd Pd Au Au Au Pt Ag Границы устойчивости (атомные доли) \*/« 4/8 2/8;4/8 V8; а/8; 4/8 2/8;V8 Чь 2/8 6/8 Сплав Mg — Ag Zn —Ag Cu — Ni Mg —Cd Fe —V Fe —Si Fe —Cr Защищающий компонент Ag Ag Ni Cd V Si Cr Границы I устойчивости ] (атомные долй)[ 7/8 % Ve; r/es 4/8 V8; % %; 4/8 V\* V8; s/e ПРИЛОЖЕНИЕ 26 РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА В ВОДЕ [151] 1 л воды, насыщенный воздухом (свободным от СОг и NH3), содержит при нормальном давлении G60 мм рт. ст) и температуре t ы °с 0 Ш И 12 . 13 и 15 • 16 17 ¦ IS ". If 1 \* " 0, в см9 10,19 7,87 7,69 ' ' 7,52 7,35 s 7,19 7,04 6,89 6,75 6,61 6,48 \* в°С 20 21 22 23 24 ! 25 26' 27 28 29 30 Оа в см9 1 6,36 6,23 6Д1 6,00 5,89 5;78 5,67 5.56 5,46 5,36, 5,26

ПРИЛОЖЕНИЕ 27 Фиг. 9 РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ВОДЕ снУ/1 г о 7. Растворим 0s \* \v ч' "•> ч\ 44 < V ^ ^ "-», \*^ч» // у у /у '<ZA> 0+> s sS t,7ama J,o 'Л8~ ,0,6- 4\* , ¦0,2 \* 20 40 SO 80 100 t'C I ость кислорода в воде при разных температурах и давлениях [65], [152]. ПРИЛОЖЕНИЕ 28 РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 1 » >/•/. §>\* 80, 1| 60 а §• ,- | ill г \* о Фиг. 98. Вли5 при 25° Na2S04 кг: Ь JO\* 4а HN »нс ^ 1 s о3 1 КО\* Nat f 1Н' —/ L ГУА f2Si "aCL .... [NaCL JiqCLt h "г г ^ —С 1 2 3 4 5 Нормальность растворов 1ние концентрации электролитов на растворимость кислорода в в С (растворимость в чистой воде принята за 100) [3], [1521. > оде 295-

ПРИЛОЖЕНИЕ 29 ПОСТОЯННАЯ ГЕНРИ ДЛЯ РАВНОВЕСИЯ ВОДА — КИСЛОРОД, ОБЪЕМ ГРАММ-МОЛЯ КИСЛОРОДА ПРИ 760 мм рт. ст. И ПОСТОЯННЫЕ k2 и k ДЛЯ КИСЛОРОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [112] где(еоЛ.- (со,)г \*2 = V - k . ч — «х«2 — «» (с02)г < -концентрация кислорода в воде в мг/л; - концентрация кислорода в газовой фазе в мг/л\ — постоянная Генри; 760а ; ' " 32005 — объем грамм-моля кислорода при 760 мм рт. ст. в Температура воды 10 20 30 40 50 Постоянная Генри kt \ \ 0,071 0,058 0,050 0,045 0,040 Объем грамм-моля кислорода v в л 23,2 24,0 24,9 25,6 26,5 . 760\* \*2~~3200~ 0,55 0,57 0,59 0,61 0,63 (П-20) л; k = kik2 I 0,039 0,033 0,030 .. 0,027 0,025 ПРИЛОЖЕНИЕ Щ \ КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА [153] В воде: при t = 16°С kD = 1,86.10-5 см\*/сек; при t = 21,7° С ?D = 1 ,875-10-5 см2[се$. В водных растворах NaCl при /«=18° С: \ cNaCl B °/о ftp в см\*/сек 1 1,98.10-5 . 20 l,740-« 30 1,6Л0-5 . 40 1,1-10-5 J щ

ПРИЛОЖЕНИЕ 31 НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО СУЛЬФИТИРОВАНИЮ ВОДЫ Сульфит натрия кристаллический технический (ГОСТ 903-41) Составляющие Сульфит натрия NaoSOo'TF^O не менее Карбонат натрия Na2CO3\*10H2O не более Нерастворимый остаток не более Содержание в °/0 38 , 0,1 ол мин. § '/ «3 Время ре 0 1 2 ' А у < 20 60 100 °С Фиг. 99. Длительность суль- фитирования воды в зависимости от температуры [65]: 1 — дозировка сульфита натрия в эквивалентном количестве; 2 — дозировка сульфита натрия с 25%-ным избытком. 8 L№H. Фиг. 100. Обескислороживание воды сульфи\* том натрия A0%-ный избыток) при различных температурах [154]. 3 \* 56 MUH. Фиг. 101. Обескислороживание воды сульфитом натрия A0%-ный избыток) в присутствии катализаторов [154]. т

ПРИЛОЖЕНИЕ 32 ЗНАЧЕНИЯ МИНИМАЛЬНОЙ ЗАЩИТНОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА [128] Металл Железо Цинк Железо Цинк Сталь и .чугун Сталь Медь » » Железо 1 \* » Цинк Сталь и чугун Сталь Железо 1 \* 1 \* 1 \* 1 я . Коррозионная среда Ш НС1 4 1 ' 0,5tf НС1 0,ШНС1 IN HC1 0,5W HC1 0,ШНС1 0,65N H2S04 j 0,65WH2SO4' 0,0Ш H2S04 0,001—0,lJVH2SO4 1^(NH4JS208 0,ltf(NH4JS2O8 0,8NCuCl2 5#NaCl 3°/0 NaCl 0,0002—0,6% NaCl 0,05iVKCl 0,l#NaCl Высококоррозионная, почва с 1 0,5% NaCl Морская вода Резервуарная вода, Почва 1 \* 5#NaOH 1(W NaOH 5WKOH Ш КОН Минимальная защитная плот- | ность тока в ма'/м\* 920 000 510000 350000 360000 310000 32000 310000 I 60000 6000—220000 600 125 000 42 500 37500 1000-3000 130 106 1500 4460—6300 400 170 140 16,6 ¦ 0,7 2000 4000 3000 3000 Условия испытания Умеренное перемешивание путем пропускания воздуха То же » \* » » » i » i » Умеренное ме- i ханическое перемешивание Спокойный рас-1 твор 18°С То же я я Спокойный раствор — Умеренное перемешивание То же — — —^ С разрушенным битумным покрытием С доброкачественным битумным покрытием v 100°С \ 100° С 100°С - . 100° С nim'if т.,,,.,-,.!,..-. , п.—"in. , ,'iiи, >!¦,,; Автор Хейфец и Идельчик Те же » 1 я I » г » 1 я | » 1 Томсон Клемент и Уолкер Томашов » 1 Я I ' Артамонов Дырмонт и Хейфец | Бауэр и Фогель Булах Томсон 1 Притула 1 Her реев 1 Субрабин j Ольсен 1 \* I Стендер, Артамонов, Богоявленская Те же г ' \* 1 ! \* 1 29S

ПРИЛОЖЕНИЕ 33 УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГРУНТОВ [119], [155], [156] Грунт Болотистый грунт . . Щелочный грунт . \* . Торф Удельное электрическое сопротивле- ние Рз , в ом-м 0,6 2,5 3—150 3,5—300 10—20 1 10—500 Грунт Садовая земля .... Супесь Каменистая земля . . Удельное электрическое сопротивление рэ в ом-м 50 75—450 100—700 200 250 ПРИЛОЖЕНИЕ 34 ХАРАКТЕРИСТИКА БИТУМНЫХ ПОКРЫТИЙ [120] 1 Покрытие ¦ Тип 1 I II III IV V Наименование Нормальное Нормальное защищенное Усиленное Усиленное защищенное Весьма усиленное Примечав Последовательность слоев покрытия Грунтовка, два слоя битума Грунтовка, два слоя битума, защитная обертка Грунтовка, два слоя битума, укрепляющая об^ мотка, два слоя битума Грунтовка, два слоя битума, укрепляюшая обмотка, два слоя битума, защитная обертка Грунтовка, два слоя битума, укрепляющая обмотка, два слоя битума, укрепляющая обмотка, два слоя битума j [ и е. Для изношенного пок Количество слоев битума 2 2 4 4 6 рытия ляющих обмоток — — 1 1 2 \*>6 Пример- ! ная толщина покрытия в мм 4 4,5 9 9,5 14 0 ом\*м2. Сопротивление изоляции ! < в ом-м2 200 200 400 400 600 ПРИЛОЖЕНИЕ 35 ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТОЯНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ И ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ [118] Общая оценка состояния покрытия Отличное Хорошее Удовлетворительное . Плохое Очень плохое ш Совершенно разрушенное Наличие повреждений Нет ~ \* Самые мелкие в единичном количестве Мелкие в небольшом количестве \ Заметные, значительной площади' Покрытие сильно разрушено Следы покрытия на трубе Примерные пределы электрического сопротивления Rn В ОМ'Мг 10000 10 000—2500 2500—500 500—50 50—5 Меньше 5 | 299

ПРИЛОЖЕНИЕ 36 ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА СОПРОТИВЛЕНИЯ РАСТЕКАНИЮ ЗАЗЕМЛИТЕЛЕЙ (АНОДОВ) [46], [119], [157] В приводимых в таблице расчетных формулах приняты следующие обозначения: р3 — удельное электрическое сопротивление грунта (земли) воМ'М\ ?о — удельное электрическое сопротивление обмазки анода в ом-м; п — количество одинаковых вертикальных анодов, входящих в слолшые заземления. Заземлитель Схема заземлителя Формула для расчета сопротивления Одиночный вертикальный анод (труба) \*=ii-in-!- <"»> Одиночный вертикальный анод (труба) с искусственным окружением (обмазкой) (П-22) Одиночный вертикальный анод (труба), находящийся ниже поверх^ ности земли Горизонтальный айод (труба), уложенный под поверхностью' земли \* Ш цр$т&\* щ # = -1 Рз 2п1 X 4,11 2'\_L ! I 2t + ~2 X|ln^ + Tln:—T 2t — 2 ' (П-23) ~2та vln dH + +Ini) (Л-24) ЩЧффГфФ 1Ш (П-25)

Продолжение прилож. 36 Заземлитель Схема заземлителя Формула для расчета сопротивления Горизонтальный анод (труба), уложенный под поверхностью земли с искусственным окружением (обмазкой) J?el.7J&Lln\*L + + In -L + 2-1-2) ;(П-26) Горизонтальный анод (труба) на поверхности земли «=?lni v-27' Горизонтальный анод (полоса) на поверхности земли \*RF5T?rai?rw /?=Ii\_lnil '(П-28) ' (П-29) Горизонтальный анод (полоса), уложенный под поверхностью земли Кольцевой анод из трубы на поверхности земли к4н »»Жр - -4 8D -Ц)>ш \*=wln^r .<п-31> 301

Продолжение прилож, 36 Заземлитель Схема заземлителя Формула для расчета сопротивления Кольцевой анод из трубы, уложенный под поверхностью земли 1 . Р\* Лп 8Д | + ln\*-g-) (П-32)| 8D 2%т +-т) (П-33) Кольцевой анод из полосы на поверхности земли \* W/ИЙ • йили;/л /?== Рз \*2D In 16D (П-34) Кольцевой анод из полосы, уложенный под поверхностью земли -С S 2^2D Йг(ь 16D + + lnic-^-) (П-35) р= Р\* \* 2%Ю 16D (П-36) Круглая пластина на поверхности земли У&ФШ ?з 2D (П-37) 302

Продолжейие прилож. 36 Заземлитель Схема заземлителя Формула для расчета сопротивления Условия применения формулы Круглая пластина под поверхностью земли AD (¦+? arc sin X X "+tf)') \*yw+tf) o> (П-38) Полушар щ^щ R = 9з %D (П-39) Шар в земле \*~2^Я <П-40) о> ?> Комбинированная система заземления, состоящая из вертикальных труб и соединительной горизонтальной трубы йщ У&Тф #/=0,366 + |ig я» >И]и + f (П-41) (П-42) Значение] коэффициента %| находится по при ложе-1 нию 39 Комбинированная система заземления, состоящая из вертикальных анодов, расположенных по сторонам прямоугольника -® ш ;jT В > 0,25 R = Комбинированная система анодов, расположенных по окружности Щи (П-43) А Значения | коэффициента %| находятся по приложе-| нию 39 -•toh- 303

ПРИЛОЖЕНИЕ 3?i КОЭФФИЦИЕНТ ПОДСАЛИВАНИЯ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ [118], ' [155], [157] . . J :' Грунт Удельное электрическое сопротивление грунта до подсаливания р в ом-м ft t 9а А = - прасч Глина \* Суглинок Супесок Песок 50 100 200 300 400 500 600 1000 1,6 2,0 2,5 3,5 4,'0 4,4 5,0 8,0 20 40 60 100 150 200 250 300 2,3 2,3 3,2 4.0 5,0 6,0 6,5 7,5 1,5 1,5 2 2 2 2,5 2,5 . 2,5 Примечание. Длина анодной трубы 1,5—3 ж. Раствор поваренной соли не менее 30—40 кг на трубу при содержании в 1—1,5 л воды 1 кг соли. р3 — удельное электрическое сопротивление грунта до подсаливания; р'3 — то же^ после подсаливания; Ra — сопротивление растеканию ..трубчатого .заземлителя. до подсаливания; R'a —то же\* после подсаливания; kpaai ~ расчетный коэффициент подсаливания с учетом влияния сезонов года. ПРИЛОЖЕНИЕ 38 КОЭФФИЦИЕНТ ПРОМЕРЗАНИЯ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ [118] \*\ Тип и расположение заземления Коэффициент промерзания knp Вертикальный заземлитель длиной 2,5—3 м при глубине заложения 0,5—0,7 м (до верхнего конца) Вертикальный заземлитель длиной от 4 л и более..... Горизонтальная магистраль при укладке на глубине 0,5—0,7 м , . ' 1.5-3 1 2-4 304

ПРИЛОЖЕНИЕ 39 КОЭФФИЦИЕНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ВЕРТИКАЛЬНОГО РЯДА ТРУБ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ ' [ 11в] а т 1 2 3 1 2 3 1 2 3 1 2 3 1 2 3 I 2 3 1 2 3 я 2 2 2 3 3 3 5 5 5 10 10 10 15 15 15 1Ю 20 20 50 50 50 Чи 0,84-0,87 0,90-0,92 0,93-0.95 0,76-0,80 0,85-0,88 0,90-0,92 0,67-0,72 0,79-0,83 0,85—0,88 0.56-0,62 0,72-0,77 0.79-0,83 0,51-0,56 0,66-0,73 0,76-0,80 0,47—0,50 0,65—0,70 0,74—0,79 0,38—0,43 0,56-0,63 0.68-0,74 пг1и 1,69-1,75 1,81-1,85 1.86-1,89 2,3-2,4 2,55—2,65 2,7-2,75 3,35-3,59 3,95-4,15 4,25—4,42 5,6-6,2 7,2—7,7 7,9—8,3 7,7-8,5 10,0-11,0 11,5-12,1 9,5-10,5 12,9-14,0 14,8-15,8 19,0-21,5 28,0-31.5 34-37 II f п Ofi Ofi OS OJ V \ л —\ % X v ^ Э ч V. ь^, —— гп к \*i 5 =вк 0 8 16 24 32 40 46 56 64 бо/? Число вертикальных труд в заземлении Принципиальная схема заземления. Шш шл итпппг \* Примечание, а — расстояние между трубами заземления в л; / — длина трубы заземления в ж; п — число заземлителёй; г\ — коэффициент использования для вертикаль- ного ряда труб; наименьшее значение t\u соответствует —г- = 20; наибольшее значение соответствует —г = 68; d —• диаметр трубы заземлителя в м. 0,8 1 1 ^ \S 1 fd ±\*20 ±1— =45 L s d 30 ^ч 0,74 | 0,6 1 I 5 0,4 \* 0 4 8 12 16 п Число Вертикальных труб л заземлении if- I?- ^ 0f66 f' 0,58 0,50] Принципиальные схемы заземления j-\* §Г • \* • • • \*ч "Ы-'-и • > \о,М | %в,34 I 0,26 Г" \\ « к \ \\ ^ §1 ^ ? ^ г 1\*68 45 30 "If 5TJ ^д^ \ \*68; -20 f яГ jf- -1 r -J 4 <\*\*- H Г ^ J- ' 0 80 160 240 320 n Число Вертикальных труб В заземлении 305 20 Жук 2304

ПРИЛОЖЕНИЕ 40 КОЭФФИЦИЕНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ МАГИСТРАЛИ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ РАСПОЛОЖЕННЫХ В РЯД ВЕРТИКАЛЬНЫХ ТРУБЧАТЫХ ЗАЗЕМЛИТЕЛЕЙ, ОБЪЕДИНЕННЫХ МАГИСТРАЛЬЮ В ЗЕМЛЕ [118] Отношение расстояния между трубами к длине трубы а/1 1 2 3 Коэффициент использования т\м при числе труб в ряду п 3 0.81 0,91 0,94 4 0,77 0,89 0.92 5 0,74 0.86 0,90 8 0.67 0,79 0,85 10 0,62 0,75 0,82 20 0,42 0,56 0,68 30 0,31 0.46 0.58 50 0,21 0,36 0,49 65 0.20 , 0.34 0.47 ПРИЛОЖЕНИЕ 41 РАДИУС ДЕЙСТВИЯ ЦИНКОВОГО ПРОТЕКТОРА ПРИ ЗАЩИТЕ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В РАСТВОРАХ Na€l РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ [129] • \ 4 < Концентрация NaCl в V0 3.00 ! о.оз 0,01 0.006 0.003 0.001 0,0006 Дистиллированная вода i « Г' Г 0 / / / Г / / 3 "АсомШаЩ Удельная электропроводность при 18е С в ом— 1см—1-10\* 404,0 5,19 • 2,11 1,06 0.54 0,22 0.11 ( . 0.015 Радиус действия протектора в см 500 >15 10 3,2 2.7 1.4 0,5 -0,1 ф i •' 1 306

ПРИЛОЖЕНИЕ 41 g НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О РАБОТЕ ПРОТЕКТОРОВ В СИНТЕТИЧЕСКОЙ МОРСКОЙ ВОДЕ [129] [sn=W см\ S = 168 см\*\ $~ = 0.0655 Защищаемый . 1 металл - Дуралюмин Железо кровельное Материал протектора А1 •'"Сплав Al —Zn A% Zn) Сплав Al — Zn E% Zn) Сплав Al —Zn A0% Zn) Zn Без протектора Al Сплав Al — Zn A % Zn) Сплав Al — Zn E% Zn) Сплав Al — Zn A0% Zn) Zn Без протектора Потеря веса протектора в г Общая потеря за 68 дней 0,0099 0,0268 0.0531 0.0520 0,1736 0,0312 1.0933 0,9524 1.4256 2,8916 Потеря с 1 см\* поверхности за 100 час. 0,00005 0.00015 0.00029 0.00023 0,00097 0,00017 0,00610 0,00530 0,00800 0,01630 Потеря, рассчитанная из силы тока за 68 дней со всей поверхности 0,0053 0,0168 0,0468. 0,0510 0,0990 0,0160 0,5360 0,6757 0,8092 2,5390 1 К. п. д. протектора в о/о 53.5 63,0 88,0 . 98.0 57,0 51,5 49,0. 71,0 57,0 88,0 Потеря веса защищаемого металла в г Общая потеря за 68 дней 0,0440 0,0247 0,0248 0,0246 0,0322 0,1996 0.0667 0,0503 0,0620 0,0585 1,5924 Средняя .потеря с 1 см\* поверхности за 100 час. 0,0000160 0,0000090 0,0000090 0,0000089 0,0000117 0,0000730 0,0000243 0,0000183 0,0000226 0.0000213 0,0005792 Защитное действие в 4° 78.1 87.7 87.7 87,8 84,0 95,8 96,8 96,1 96,3

ve -0,9 -0,7 -0,5 ^\*\*>- \<^ K\_ / -J.-4 ^ I.. , : 2 ———J ==3: 5 10 Добавка к AL Фиг. 102. Изменение электрохимических потенциалов сплавов алюминия в 3%-ном растворе NaCl в зависимости от процентного содержания: / —Mg;2 — Zn (по данным Г. В. Акимова Г. Б. ' и Г. Кларк) 1129]. Фиг. 103. Изменение во времени электрохимических потенциалов Al, Zn и их сплавов в ~0»7?^ 3%-ном растворе NaCl: -0,6 / —Al; 2-A14-Zn ^ (lo/0); З-AIfZn -Л$С s%); ^Al-fzn ^^ A0%); 5-Zn [129]. V 4/ I \ 1л I r^r-ft-Tr:. у-йЗ\*»\* С2Г =a=T" \*«:?=•- i^S^^c 3 ^~- \_«o—«^ " 1 .-^» 1 90 Тдни Фиг. 104. Изменение во времени силы тока пары дуралюмин — протектор в синтетической морской воде для разных материалов протектора: /~Al; 2-Al-fZn A%) 5-Al+Zn E%); 4- Al+Zn A0°/0); 5- Zn [129]. 20 40 60 Тдни Фиг. 105. Зависимость потенциалов различных протекторов от айодной платности тока в синтетической морской воде: /— Al;2-Al+Zn П°/о); 3-Al+Zn E%); 4- Al+Zn (lOo/o); 5- Zn [129]. 10 2QiaMtl/cMt 308

ПРИЛОЖЕНИЕ 43 ПРИБЛИЗИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О РАБОТЕ ПРОТЕКТОРОВ В ПОЧВЕ [158] Показатели Цинк Магний чистый Сплав типа МЛ-4 Алюминий с 5% цинка Удельный вес в bjcm\* Материал упаковки (наполнитель; Теоретический выход тока в а-ч\кг Практический выход тока в а-ч/кг К. п. д. в % . Потенциал в.в . 1,73 Гипс с глиной , 2200 1080 49 —1.4 737 90 -0.8 1.94 2,92 Гипс, NaCl, каломель 2200 1210 55 — 1,25 2870 1120 39 —0,1 -1,35 -1J5 -0,95 -0,75 \*-] J - » —и I 2 Г ИГ \*Ч с I, ' 0"|| < I ' «о I " 1 ' |о PnJ j I Л Г 22 U t>6 има/дн\* Фиг. 106, Влияние плотности тока на потенциал магниевых анодов: / — магниевый сплав @,0?°/0 Мп, 0,27% Fe) в насыщенном растворе CaS04; 2 — магниевый сплав (C°/0A1. c°/0Zn) в насыщенном растворе CaS04; 3 — магьиеьый сплав A%А1, 3% Zn) в среде, способствующей анодной поляризации (насыщенный раствор Na2S08, pH = 11) [163]. 309

ПРИЛОЖЕНИЕ 44 УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОТЕКТОРОВ [158] Наполнитель Удельное электрическое сопротивление р0 В ОМ'М Глина Бентонит , . . Бентонит + гипс E0:50) Глина -f> гипс E0:50) . Глина + гипс G5:25) . Чистый гипс Гипс + глина -f NaCl . . Гипс + песок E0: 50). . 6—9 5 2 2 2 2,5 0,1—0,25 5 ПРИЛОЖЕНИЕ 45 РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ЦИНКОВЫМИ ПРОТЕКТОРАМИ ПРИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЕ ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ [119] I м if | .им \*.4 3,6 2,8 Щ щ ? \ \ \ СП г— \\ Pes \ \*=» \\ ^ lV -я. > N К. ч. чъ, 1 ':' \ 1 •'\*' . Схема размещения j npOlTtcnmuf/uu j f Трубопровод ^ITX'X^ 1 f Jhv"$7;i^/ :$"# ;ib^ 1 1 i 3 Y< e адч k Протектор j k % ~ V 4^ \*\*^ • ^w- \* \* Й8\*5 ^.- ^% ^-i /00 #70 J00 400 500 600 Диаметр защищаемого труйолровода В мм Фиг. 107. График для ориентировочного определения расстояния между цинковыми протекторами в зависимости от диаметра трубопровода, длины протекторов Г и плотности защитного тока (iK = 5 ма/м2 для изолированного трубопровода и iK =\*; «= 10 ма/м2 для оголенного или плохо изолированного трубопровода) [1191. 310

ПРИЛОЖЕНИЕ 46 РАЗМЕРЫ И ВЕС ПРОТЕКТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАТОДНОЙ ЗАЩИТЕ, И СИЛА ТОКА, ДАВАЕМАЯ ИМИ В ПОЧВЕ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ [118], [119], [124] Наименование протектора Пластинчатый полосовой Пластинчатый квадратный Стержневой квадратный Стержневой круглый Стержневой круглый Металл Цинк Цинк Цинк Цинк Алюминий Форма\_ проте ктора „ 1Г 1 i 1 CU ' л \*\*\*\*\* 1 1J \~-ь Я U ц ц г ~\*Н [Г 1"\*° Вес протектора в кг 6,3 10,4 8,5 5,4 4,1 8,2 3,8 10,6 Размеры в мм а 12,5 12,5 12,5 25 — — ь 75 75 300 25 — — ~/ 900 1500 300 1200 600 1200 500 500 d — — — 35 35 60 100 Примерная сила тока, даваемая протектором в почве, в ма 30 50 — — 12,5 25 — 3U

Продолжение прилож. 46 Наименование протектора Стержневой ' круглый Стержневой круглый Стержневой плоско-выпуклый Стержневой квадратный Стержневой круглый Металл А1+ +5% Zn Магний Магний Магний Сплав типа 1 МЛ-4 Форма протектора ц ц li ц Ц "J u4 1 V 2l Вес протектора в /сг 11,5 7 22 26 8,8 7 Размеры в мм а — — \* 100 75 — ь — — 100 75 < — / 500 500 400 1500 900 450 d 100 100 200 — — 9 400 Примерная сила тока,1 даваемая протектором! в почве, в ма 120 90 300 330 180 90 312 ч

ПРИЛОЖЕНИЕ 47 ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ ГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОПЫТНЫХ ДАННЫХ [160]— [162] При обработке опытных данных ширрко применяется графическое изображение функциональной зависимости между двумя переменными величинами, связанными уравнением у = / (я), причем эта зависимость не всегда может быть выражена математически. Графическое изображение опытных данных дает наглядное представление о взаимной зависимости исследуемых величин. Одновременно графики дают возможность производить ряд. измерительных и вычислительных операций. 1) Графическое изображение опытных данных При графическом изображении результатов измерений обычно применяется система прямоугольных координат. Большим облегчением при построении графиков является применение миллиметровой бумаги и других видов координатных бумаг, например логарифмической. Результаты опытов, т. е. соответственные значения х и у наносят на график в виде точек, которые и служат основой построения кривой. При графическом изображении данных рекомендуется учитывать следующие замечания. Выбор масштабов по осям координат: а) Масштаб для независимого переменного откладывается \* вдоль оси абсцисс. б) Масштабы нужно выбирать таким образом, чтобы координаты любой точки графика могли быть определены быстро и легко. На миллиметровой бумаге наиболее удобно выбирать такой масштаб, в котором 1 см принят за одну, две, четыре или пять единиц, или эти значения, умноженные на 107, где п — целое число. в) Масштабы следует выбирать так, чтобы наносимая на графике кривая занимала весь лист. г) При выборе шкал по осям координат нет необходимости начинать с нулевого значения. Шкала для каждого переменного может начинаться с наименьшего округленного значения из всех данных или несколько ниже и кончаться наибольшим округленным значением из опытных данных или несколько выше. д) Относительную величину масштабов на той или другой оси следует выбирать так, чтобы кривая не была слишком плоской, растянутой вдоль одной из осей. Относительная ошибка отсчетов по такому графику может заметно возрастать. Нанесение точек, соответствующих имеющимся опытным данным, должно быть выполнено тщательно и отчетливо. Проведение кривой через нанесенные точки. а) Кривая,, проводимая через нанесенные точки от руки или с помощью лекал, должна быть плавной, без резких искривлений и углов, и должна проходить насколько возможно ближе ко всем нанесенным точкам. б) Кривая не обязательно должна проходить через каждую отдельную точку. в) Кривая не должна содержать необъяснимых разрывов, самопересечений или других особенностей. 2) Линейное и графическое интерполирование Если требуется найтл значение у при вполне определенном значении xQy> при бегают к линейному интерполированию, основанному на пред положении прямой пропорциональности между у и х. Измеряют два значения У (tfi и Уъ) ПРИ значениях хг и jc2 > близких к х0 и расположенных по возможности по обе стороны от него. Если есть основания предполагать, что в интервале (x% — \*i) изменение у пропорционально изменению х, что отвечает на графике прямой линии, то можно написать пропорцию: v У\*> У\* «. У\* #1 /ГГ лл\ ~^~^г xJ^T' {П'и) откуда получаем У0"У1 + (х0-Хг)У2~Уг , (П-45) т. е. можно определить значение у0, не производя его непосредственного измерения. 313

Если в интервале (х2— \*i) линейная зависимость не имеет места, прибегают к графическому интерполированию, т. е. на точно выполненном графике непосредственно отсчитывают по масштабу значение y0i соответствующее х0. По графику можно также определить значения одной величины, которые соответствуют максимальным или минимальным значениям другой величины, хотя бы последние и не были измерены непосредственно. 3)^Графическое дифференцирование Для графического определения производной функции у = / (д:) при определенном значении х (фиг. 108) следует построить касательную к кривой в точке (\*i> У\) и определить угол а, образуемый этой касательной с положительным направлением оси х. Это следует из того, что, как известно, df (x) dy dx dx «tga. (П-46) Эта задача графически может быть решена лишь приближенно, так как провести касательную в данной точке произвольной кривой можно лишь с очень ограничен ной точностью. При таких построениях рекомендуется проводить предварительно ЬУ Ух Фиг. 108. Графическое дифференцирование. \*1 \*2 Фиг. 109. Графическое интегрирование. вспомогательную нормаль сс9 считая небольшой участок кривой вблизи точки (xlf уг) дугой конического сечения, в простейших случаях — дугой окружности. Построение нормали можно выполнить несколько точнее, но и при этом условии провести касательную удается все же лишь очень приближенно. \* 4) Графическое интегрирование Графическое интегрирование, т. е. определение площади, заключенной- между осью абсцисс, частью кривой АВ (фиг. 109, а) и двумя ординатами уг и у2, производится при помощи сложения площадей узких полосок, на которые разбивается рядом ординат вся определяемая площадь. Вверху каждой полоски проводят отрезок горизонтальной прямой так, чтобы заштрихованные площади (рис. 109, выбыли равны. При этом условии площадь каждой из полосок можно считать равной пло^ щади соответствующего прямоугольника, основание которого равно ширине полоски Д\*, а высота равна ординате точки пересечения кривой АВ с горизонтальным отрезком. Общая сумма площадей этих прямоугольников и дает величину определяемой площади. Более простой, но не очень точный прием (±5%) состоит в том, что график #=/(\*) вычерчивают на плотной равномерной толщины миллиметровой бумаге, вырезают площадь, подлежащую определению, и взвешивают ее на аналитических\* весах. Взвесив прямоугольный кусок той же бумаги с известной длиной сторон, находят коэффициент для перевода веса в площадь. 314

5) Спрямление кривых при помощи функциональных сеток Если некоторую кривую у = f (х) изображать графически, применяя сначала равномерную сетку, а затем различные функциональные сетки, то, очевидно, форма кривой во всех этих случаях будет различной. Этим пользуются на практике, выбирая функциональные шкалы на осях координат такого вида, при котором данная кривая получает возможно более простую форму, например преобразовывается в прямую линию. Если зависимость между у и х определяется некоторой кривой у = f (х), то для ее преобразования в прямую линию надо ввести новые переменные X и У, отвечающие условиям Х = П(х, У),У = П(х>У), s (П-47) и подобрать функции <?г и <р2 так, чтобы величины X и У оказались связанными линейной зависимостью. В этом случае в системе координат (X, Y) получаем некоторую прямую, уравнение которой имеет вид Y=a+bX. (П-48) Величины X и У определяются из уравнений (П-47) и строится возможно точнее соответствующая прямая. Так, логарифмическая и полулогарифмическая сетки дают возможность преобразовывать ряд кривых в прямые линии или, как говорят, спрямлять кривые. Действительно, логарифмируя, например, уравнение у2 = ах, находим: 21gt/« Iga + lg\*. Это уравнение в логарифмической сетке изображается прямой линией. Уравнение у2 = ах дает прямую и в функциональных сетках у2 = f (х) и у = f (V х). Логарифмическая сетка спрямляет кривые уп = ах. Кривая у == a lg x + Ь спрямляются полулогарифмической сеткой у —( (lg х), а кривые у2+ау = Ъх спрямляются X сеткой -; = f (у). 6) Представление данных с помощью уравнений На основании опытных данных, состоящих из ряда соответственных значений двух каких-либо величин, может быть подобрано алгебраическое выражение, которое в пределах опыта с достаточней точностью определяет зависимость между этими величинами — эмпирическая формула. Значения постоянных коэффициентов в этой формуле определяются на основании результатов измерений. а) Графический метод Построив прямую, определяют постоянные коэффициенты а и Ь уравнения (П-48), так как значение а определяется ординатой точки пересечения прямой с осью У, а значение b отвечает тангенсу угла, который образует прямая с осью X. Можно также подставить в уравнение (П-48) координаты двух каких-либо достаточно удаленных друг от друга точек, через которые проходит эта прямая и которые определяются по графику. Из полученных таким путем двух уравнений У2 - а 4- ЬХг, а + ЬХ2 31S \* определяют значения а и Ь.

Определив значения коэффициентов а и Ь, получают эмпирическую формулу, устанавливающую зависимость между величинами X и У. На основании этой формулы можно затем найти эмпирическую формулу, устанавливающую зависимость непосредственно между величинами х и у. б) Метод наименьших квадратов Метод наименьших квадратов хотя и дает наиболее вероятные значения для коэффициентов уравнения принятого вида, но обычно требует довольно сложных вычислений. Поэтому его следует применять в случаях, когда графический метод не дает достаточной точности. Основное положение метода наименьших квадратов состоит в том, что для лучшей кривой сумма квадратов отклонений опытных точек от кривой по вертикальному направлению, т. е. сумма квадратов величин &у (фиг. 110), должна быть наименьшей: 2 Д#2 «= минимум. (П-49) Так как эта величина является всегда положительной, то при условии (П-49) сумма. абсолютных значений величин ку также должна быть наименьшей, а при этом условии кривая должна проходить возможно ближе ко всем опытным точкам; При определении методом наименьших квадратов уравнения прямой линии, представляющей опытные данные у «== а + Ьх, (П-50) сумма Д у2 = ?(# — у0J = 2(а + Ьх — у0J; [здесь у обозначает величины, определяемые из , уравнения (П-50), полученного по способу наименьших квадратов, а г/о — измеренные значения] имеет минимальное значение при коэффициентах а и by определяемых из уравнений с\* Фиг. НО. Трафик #=f(x), иллюстрирующий метод наименьших квадратов. Л2\*2-B\*J (П-51) (П-52) Таким образом, по таблице опытных значений хя у0 следует рассчитать суммы, входящие в уравнение (П-51) и (П-52),.найти, решив эти уравнения, а и b и, наконец, подставить найденные значения в уравнение (П-50), что дает искомую зависимость. Для проверки точности полученной эмпирической формулы следует подставить в нее последовательно все данные значения х и, вычислив соответствующие значения у, сравнить их величину с опытными данными. Метод наименьших квадратов является самым точным и может обеспечить вполне надежные результаты, если все вычисления производить с достаточной точностью. Рекомендуется все исходные данные, которые служат для вычисления коэффициентов а и bf рассматривать как числа точные, т. е. при всех вычислениях следует крайне осторожно производить округление чисел или отбрасывать знаки, считая их лишними. Только закончив вычисления обоих коэффициентов, следует в их окончательных значениях отбросить излишние знаки. Оба коэффициента необходимо давать с таким числом десятичных знаков, чтобы значения у, вычисляемые по уравнению, имели ту же точность, как и его табличные значения; пример — см. стр. 45.

ПРИЛОЖЕНИЕ 48 ЗНАЧЕНИЯ — = 1 — ф( т=-\ Для разных значений g с с. 1,00 0,90 0,85 0.80 0,75 0,70 0,65 0,60 ' 0,55 0,50 Щ ода 0,44 0,42 0,40 6,38 0.36 0,34 0,32 У 2уТ^ 0,000 0,090 0,135 0,179 0,235 0,272 0,321 0.371 0,423 0,477 0,500 0,522 0,546 0,570 •0,595 0,621 0,647 0,675 0,703 Примечание. Ф- с 0,30 0,28 0,26 0,24 0,22 0,20 ' 0,18 0,16 ч 0,14 ! 0,12 0,10 0,09 0,08 0,07 0,06 0,05 0,04 0,03 0,02 У 2/V 0,733 0.764 0,796 0,831 0,867 0,906 0,948 0,994 1,044 1,099 1,16 1,20 | 1,24 1,28 1,33 1,39 ; 1,45 1,53 1,65 — \* с0 0,016 0,012 0,010 0,008 0,006 0,005 0,004 0,003 0,002 0,0016 ' 0,0012 0,0010 0,0008 0,0006 0,0005 0,0004 0,0003 0,0002 0,0001 -трансцендентная функция Крампа. У 2T^V 1,70 1,78 ' 1,82' 1,88 1,94 1,99 2,04 2,10 2,19 2,23 2,29 2,33 2,37 2,43 2,46 2,51 2,56 2,63 . 2,75 2304 317

OS OOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOOO qS Vd VD "W "tO Vd N5 NO "tO "tO "tO "»- "ь- \*U- ".— ">- "~ "U ">- ~— "t— © О О О О О О О О О "со со со ю to "w "to "to "to "ю "ю ^-\* "^- "•— "\*-• "\*- "ь— "U- "н- V- о о о о о о о о о о СйМи{000^СП^(йЬЭО<0д0Ч0>вЮЮ»-О©00М0>СЛ\*М.МмО QtoOQ^H-ooO)COM<g^5iCOM©go\*JQW^WiOM)-oOOOO ф»>— ©©©СО©н-^ф>СОЮСОСЛ00СО00СЛСОЬЭ1ОСОСЛС»СОС»Ф»Ю©© оооооооооо. ооооооороорооорооооо \*© "to Ю Ь М Ь "(О М М М « '^ м м 'м и и м и м О О О О О "© О О О О (ОООЧО)СЛ^ОЗЮ»-0<ОООЧСЙСЛ^СОЮмОсООО<105СП^МЮмд ^СОСОЮЮЮЮ^-^^н-н-ООООООООООООООООО.О h-^COC0©CO©C»©CONO©OO^©<^^CONONOh-»— н^©0©©©©© о о о о о о о о о о о о о о о о о Ъ "о о о о о о о о о о о о ^COCOCOCOlObDtOtOtON-^-N-H->-\*OOOOOOOOOOOQOQO tO(DO>^^coo)^tdOQoo>^bdM <ооо«\*1сБслф»сою»— •— ооооо rfkOlSOCnCO^W^MMMOiOOWOOOlM^ObiMOiOOMOOWMh-O оооооооооооооороооороооооооооо 1о "ю "to Ь Vd w Vd m lo "м \*>- T— 1— "~ \*~ г- "U. ">— "^- "о о о о о о о о о о о ooso>BiiUWMi-o<ooo40>on^ceMH.-o©oo4o5cncn^w»t-o Ю(Ои^Ф>СЛФО)ЧЧ^ОООООООО(О(О(О@СОСОФ(О(ООООООО « О О) W Ф СП О СЛ О^ООи.^^фму^О)ЧОООР(ОФ ,0, ООООО о о о р о р р р р р р р р р р р р р р р о р р pop о о р о ЭСЛ СЛ Ь \*СЛ СП СЛ СП СЛ СЛ V "ф> "ф; "\*" \*\* \*¦ \*\* \*\*\* "»К "\*»> СО "СО СО СО "СО "СО "СО "СО СО "СО -4 >1 \*4 СЛ СО н- О СО Ф Ч ОЗ О О) О О @ 00 О) 00 Ю СЛ со о to О) О) О ^ W и 00 N0 © S СО ь- СЛСЛСПСЛ^^ЛЛ-фк^ЛСОООСЙСО CnWMO-«SOiiSw^O«OSO>\* WSM:O)'-4M^CiO0CnMSCCe >»СООЮ(»ОСОЧЮмОО>-^Ф о о р JS-S3 р р р р р р р р р р р р р pop© СЛ СЛ СЛ СЛ СЛ "СЛ СЛ "СЛ "ф» "ф\* "ф> "ф» "А. Ф\* ф.' Ф\* Ф» оо^. cncn^coNDOcoooscncnSwW'- "\*OOQCn«NJM^oosC)Ui^WtOMO ЮО>Ю0О^н-00ЧСЛ. i^COCO^OlOlOO о © © © р о со со со "со со "со \_. СЛ Ф\* СО N0 н- О -^ к| д> © ел ел ф> 00 N5 © О СЛ © СЛ 818 СЛ Ф\* СО Со to 88 ' NO S W ^ о ел ф» I—» Х-» О 00000©00©0©©©.© <ooooooosscno)o5cncncn^^ СОСОСПи-ЧМСОСПн-Оогл^асл СОСЛЬО»— Оь-Ь0СЛС0Ф\*О©Ф\*С0 1-&&&<5<Э?>&<Э& О © р © © 1 V а V 1 b со со м и со ю w м « »• \* о sr 1 «V н + <ъ 1 1 <v. W 1 к» л 1 1 1 Ли 1 н + J \*| \* 1 ..4. & 4 i \* a о ?a . К X J= hi

с> & & о р Р Р Р CDCOCDCDCOCD0006 СП 4\* СО tO н О (О 00 totototototototo СП СП СП СД \*^ 'rfk V ф| до ел со о оо ел со и- 1 Сл04».С04>СОСлО Sipcn09C0O>H^CO I t\*m М\* к—1 \*тЛ »\*\* |\_Л «\_\* О О О О О Ъ> О О "CD © ^ о,сл о © м ов СЛ \*sj. О 4> Ф СЛ » ^ " .4128 ,4229 ,433J ,4434; ,4339 ,4645 ,4753 .4862 1' р р р р р о о р J OOtOOC©»— 034\*4\*. со со to to to "to to "to м о <o oo \*g o> ел 4\* cocococococococo ч Ь Ь ел en ел f \*¦ ooscocoostococn OJCOMQQCnOCn tOCO00O\*CO4\*COO\* .5831 .6019 ,6209 : .6400 1,6593 1,6788 , 1,6984 1,7182 .8725 ,8884 .9045 ,9208 ,9373 ,9540 ,9709 ,9880 p p о p о p p о 00 00 00 00 00 00 OO 00 0H)СЛСЛСЛСЛ^Ф> f и'Щ ft CO и 0D «Л ! СО »\*J н- СЛ .00 >— ?0 СЛ оооооооооо 23 "8 8 -fe 8 Й 2 8 3 S totototototoiojototo со "со "со со to to to to to "»— QQ Сл СО •— CO S d^ W О 00 cwcocDocoo-^acnco»— (DtOS^COCntDCn^Cn О О О О О О О О- О р Ь b-b Ъ Ь со со оо оо оо 004O1^W^O00n}Q \*>оспюоосли.оо^^ ОО»— СО О) О СЛ м Q0 СЛ ^ 4\* со со со со со со со со со ocDOOKia>cn4\*coto»— tO СО С04\* 4\*. СП , Сл , \*\*4 00 СО СОЮСЛО\*ЧСЛ4\*4\*»С&СО О ОО О О О - О О ОО i$ "<5 Й5 9? Ф Ъ> 2? Ъ> о> ег> ocoiO'aooseo»»oi to to "to to ">— ">-\*- "»-» \*\*- ">— "и— СОЮ»— Q CO » 4 Oi СЛ ^. CO CO-XO CO CO CO рЗ. ?й 60 СО 4\* СО СО W к Ь tO "•-\* ">-\*¦>- to оо ел to оо сл to оо ел to mSWOS^NCOOO. О) ЬОЮСЛ»— к- 4\* О СО tO 00 Oi^MOCDSCnWWO ^•ojsco-wcnooow cnoo\*cn4\*.oootooocn COCO00Q0SN4N>14 CH4\*.tO»-\*CD00O>CnCOtO 05»—СЛОСЛО.О»— "Ч СО oomoosnoo^s^w ОООООООООО 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 4>. СО СО CO-CO tO Ю CD .\*- . >— tO СО СЛ CO О -<| 4\* >— -\*1 4а. О) >3 j<I,\_ -S» Ф.,\_Сд со\_ О .00.. 4\*. о 2,1598 0,8484 ,3114 0,6469 со 3,0957 1,3863 ,7093 , 0,8110 о р СП СЛ 2,1170 2,1383 0,8223 0.8353 .2947 .3030 0,6352 0.6411 to ^ 3,0344 3,0649 1.3524 1.3693 ©"88 СЛ to Сл О О О оо Ъо Q. ° \*«4 4\*. 0) ^-? о 4\*. 2,0959 0.8094 о о о о о р Vj "-j "-si "-^ Ъ> а> со to •— о со оо о о о о со со S СД W н- СО Ч СЛ 4а- 4\*. СО СО СО н- 4\*> О -00 -sj СО О О О О О О S? ^ ^ V\* "^ -,<\* СО 00 -sj СЛ 4а. СО Сл со •— оо о со О) 00 М О) м 0) to to to to to to to 00 S 4 CD СП Л ijk C7> 00 О tO СЛ -sj О СЛ СЛ О) 00 tO Ч-СО 3639\*0 ~ 1—» о 3,0042 1,3357 ' .6685 0,8005] p О О О О О O) O) o> o> o> ch -4 СП СЛ 4a. CO tO "со со со "oo СП CO >— CO ,4a. 4a. СП О) , tO 00 СП 4а. p О О О Vj Va q> о to о со oo н- СО OV 4а. со о -оо о to to to to CO СЛ 00 ^ О 00 00 СО о о р о р р р о о р Ь Ь О) Ь СЛ СЛ СП СП СП СЛ Йь-^OCOCDOOSMOi СОСПО^ООмСЛООн-^ м(Оч1^0СЛО^Ч10 о "Ъ> о о о "о СО 00 <1 С7> СП 4\*. to to to to to to со со со oo oo oo ¦^ ^ r 2 ^ ю 4\*. 4\* СП О -«4 CO 00 \*^ 4a. 4>. -^ tO со со to to to to W О 00 S Oi CO » M OS О 00 S О СЛ to О \*n| CD a s s г 8 s СЛ M CO O) CO м tO J— tO 4\*. 00 CO о о о p о- о "-<j Vj Vj V| "-<1 ^ CO CO 00 00 00 -g ft CO Ю- СЛ м S со ю сл -vi jdo\_cd о о о. о СО Ю м О 2.7183 2.7456 2,7732 2,8011 1 to to •— »— КЗ О Ф N to сл О сл о со ч ьэ ,5431 ,5549 ,5669 ,5790 о о о о "S Ь$ Ъ$ Ы N Л О) Q со со сл •— CQ CD, ДО CD, 1,8589 1.8776 0.6605 0,6725 .1984 ,2051 0,5511 0,5581 66\*0 86\*0 2,6645 2,6912 .1446 .1598 | 0,61 1,8404 o~ 4a. 8S ,1919 0.5441 0,97 2,6379 | 0,60 1.8221 0,6367 ,1855 0,5371 0,96 2,6117 ,1144 ,1294 .5085 ,5199 ,5314 0,753lj 0,7574] 0,7487] .4973 0,7443] \* sr \* \* \* \ CO cr H <\* cr H I

со СЛ СО СМ CD Г\*\* -^ ^ N Ю ~\* СО СМ —|. О со" со" n со оГ о СО СО N ^ N rj< N t««- со \*-\* о Ь -н ^ ю lo со ~\* СО 00 N О со со\* о" ю СО СО ^f tJ« CN г-\* СО N СО СЛ Tf N Ю n о n О О тр СО СО LO LO \*-н ТН и « Ю СО N т? м Of LO\* О\*" LO <М СО Tt\* СО ~н СО СЛ О LO СО СМ ~\* СО Ю N,N CN -Г CN 2 8\* OJ CM N СО СЛ СО СЛ О ^ (О -и О) N LO СЛ О СЛ Ю —• О СО "\*» ~\* О О со" со" N оо" ел" с5 Ю СЛ СО Ю N ^ О СМ -Г см" СЛ ^ N LO со — LO CO" "\* '8 Ю СО LO »-¦ СО —t см см 2 & со см" ^ см см 8 СЛ СЛ СЛ ~\* со со см ~-« —« СО со ел со со со со К 8 § 4 ^ S =: ^ Is\* СЛ \*-\* \*-\* СО СО Ю Tf h. ^ h. "^ ел ^«" о n\* ^ Ю СО СО ел ¦\* N со О СО о со. 8 СЛ СЛ ю о со о —« n 8 2 g?§8 «^ -н СО ТН со с\* ^ ^ CM\* LO ~ " см со $ ^ (N О' LO N CM ?S Д ?f 00 О N -^ CM CM Ю N S N (N Ю s СМСОСЛ^тРЮСОСМ OOCDS^NQOOCO ^—• 4j< CO 'Ч' •-•О'—«LO rf oo -^ ^ о см со" ^ со" od о" -• н ^ м н CN CM Tf< CM CM CO «-« ^ СЛ n - CM со Й. ел rh LO t\* CO ТГ S2 Я W CO CO 00 Ф к С „ , -^ w, Ю CO CD CO ^ О ^ О) Ю: CN ^ s 8- CO -M N 00 , СЛ — ел" of - ел о см СЛ CM —• CM CM N O CN CO 00 CO CO со о CO Th 8 CM CM CM О "Ф ^ M CO S СЛ CM CD — со \*Ф со см Tt<" O" GO Q tJ< N СЛ CO CM CM CM CO Ю CD N 8 8 О 2 CM CO § LO CDN СО СЛ О «-^ CM « § 3 CD N 00 § О ^ (N CO ^ Ю CO S 00 O) 8 CO CN CN CN СЧ CN CO CO CO CO CO CO CO CO\* CO W' ¦\*" ^\* 'Ф ^\*" ^ ^\* ^" ^ rf Tj? Ю Ю lO Ю\* LO" LO" to" Ю" LO" LO" CD" CO" CO CO N —« Th N О О» ^Г^О СО N NN S COiOCONWN^'rtCO^O СО СМ N ТР 00 СМ COffiH^^cOHCOWNQ^WlONffiHCOlflCOCOOCNCOiOKOOOHiOCOCO со со nn nn oo оо- соеооваоH>фо>ооооон»м^и^^м.мсо\*10 оооосОсоооооооооооооооооооооооооелслслслсл~л~ — —\* — ~\*. \_ \_ -~ ~ о о о о о о о <zf о о\* о" о о о о о" ел о СЛ СЛ СЛ СЛ СЛ. СЛ СЛ" СЛ о о о о" о" с>. о о СЛ СЛ о о" о о cocoThcoTt<NcMO ел ~~\* "^ юсмососо\*^сосмоосл OCN^LONO^^COLONOO О О О О О О «—c«-«i-^.-hi—i см см" <n" cm cm cm" cm" cm" cm" cm" cm О 00! 00 ~+ CD CO СМ "ЧИ CO'LO ""\* LO OJLO -^LO COLO COLO N CMCO <Л CM О 0500C0 05^0^C^CO-WN^^Tt\*NOCONCON^NCM^NNN О CM \*?t« (fr 00 -^ « W fej,0> r! CO CO CO О CO Ю N CM О. t-н СО Tt\* СО СО LO CM CM CM -CM CN СО- СО СО СО СО ^ Tt<. ^ ^ Ю Ю LO LO СО Д -f N \*-« q О Ю of of of of of of of of о\* of of of of of of см" см" см" см СО СО СО ^ "\* LO LO 43 тн СО СО «н СО СО N O3C0<J5NN0>C005NNOaC00>CO06'-r«COCO СО- Ю СЛ СОСОСМСМ СЛСЛ^ОСМ 0000000»q>OHM^iOSO)rt^coO)(N. IOGJ N.«P OiftOJ^ft^QWiOMOO. COhNN© 8 OHN^wso»rt^coojwioaw.(o Tt'COOOOCMTFCO^'r'COLOOOOCNLON 00 00 00 СЛ СЛ СЛ СЛ " СЛ О^-О О О у-\* \*-• »—' —< СО LO N \_ ts. N N S ^^^. ^^^^^^^ ^ ^ ^ см"\* см" cn см см" csr см" (N ^ N ф (N ^ К см см см см со со / со Of CN CM CN CM" CM CM-Of Ol" Of Of CO CO" s СЛ CN \% ^ Tf. Tf LO 2 8 ¦^ oi ^ ел ел N CO LO r\*t -^ »-• LO СЛ CO N —\* со оо со-ел ел о со со со со" со" со со O^NN^OCNO—«N NOJOlCOiO con ooococoo)coSr;cO-C4-oo^- OeOhtNCO^acOOOWN-COH °» П Ч w w со со eq v -\* ю^-ю^ со q N TJ\* ^ ^S^p ^sj^ Xj^ ^!П- ^чг ^T\* ^^ \*^P ^^ ^P ^\*5П ^^ ^ч^ ^5\* ^^\* ^f\* —\* Ol О OJ OJ СЛ CO LO M« CO СЛ eg CD CO -< О СЛ со" со" n" со" ел" ел" »-\*" со ср см t^ см СМ СО -ф LO СО N СО СЛ СО СО СО СО СО СО СО СО § § 3 LO СО & СО СЛО\*-ч CMCO 4fLOCON 00 СЛ ОО О О О О ООО ^^Ю1ОЮЮЮЮ1П1ОЮЮ'<0^ОС?.СЛО~нСМОО^' г-Г ^-7 г-7 г-? ^ ^J «" ~ ,-Г 4J-T ^ г^ ~ -н" т4 y-Z of of of oi of

N'^'-HQNlO^N^OGOONN С&Ю Ю««\*,т|\*сОСОСМСЧСМ'-«^'-нО©0 COCO 00 OTCN CN <N CN CN CN ~ ~ »-«•.-« ~\* -\*• •-» »-\*w »-«¦ ,-4-^-r»-. ,-r~-f -^--^-4 ,-\*. \*^-« . COOOOCD^<N'HOO)OON?OiOiO'\*,\*cCiCO(NW'H^^000005050> COCOCN c^<N<N<N<N'-H^'-\*'--«^^--«^H^'--t'-a\*'--'»-^^^'-<^'-«^ OXD^CO^OOOt^COCOiO^^COCNCN^ —<^OOO050>030>00000000 lQC0^0500NCOlO^.COW(N(N-H'-'OOOJQ050>OOOOa)OONNNNN ^0>t^CDlO"^COCS<N^»-<»-«00>0505QOOOOOt^t^.|St^CO<0<D<D^DCDlC <N^OOOSOOOO^^r^CO«3<OCDiOLOiOlOl0^t,Tt\*Tt<'^Tf\*Tt<,4t«xt4COCOCO 00 00^^Ф^1ОЮЮ^^^^^^С0СОС0С0СОСОС0СОС0СОС^СЧС^О4С^ Tt\*t\*COCOCOcOCO<N(NCN(MC^C^<NC41C^CQ<N<M\* NipOcgcC-«N<N<i5oOOOO>00<?>COOiir3 0lOOCONO{NlONUQ05i СО^^О>©С01Л©^Ф00<»^<Ф^^00^О>тГСОСЧЮа0^СХЭЮГ>.00С ,q О « \_ \_ \*л csjc^l CN (M CO С ^NOONCOOiNQOOiOOiOOM^ ^ cs« ?:> c4\* ^r 'T? ^ b« SP c^ ^ cp i^. с 5 !\* Г^ !Z! ИЭ'Ю CO g\*\*0 \*-\*05C3iCN050>rt«COt^h-CSJCO'-«'4hlO<N <Ь t^ §\* CO © СОХО 0)CS|^C00)^C0^t^0>OC4^lO1t^00a>»-<<NC0i0C0t^009^ »3\* ©0~"-"~"-«CNCNCNCl CO CO CO CO CO %•< РФ ^^^ЮЮЮЮЮЮШ,! СЧ Г^ C> CO ^ CO Ю © CN © Cp ^ C\*l ^ С\* Ю W CO 00 00 CO COO © 00 CN CO © Ю <0 ^QOO^Q^COt^O^^CS|^OCOCOO^C»r^o6^^t^O<NTt«ioS С\>СОО)СОЮО)^^ФО)^СО Ю,Ь\* OO©<NCOiO<DOOa5\*-<CNCOiO<0^OOa> 0 00»^\*^'^C^(N^SCNCOCOCOCOCOrt<rH^^Tr^.T^i0^iOlOlQiOiJQU!i © © ^ w^ ^\*Q 00 Ю 00 00 СО "^ CN CN ^ 00 С© 00 <Л СО О) 0>lO t^ <D © ^ Ф СО L© ^<T»COl>00^^0^^0>OOOt^^^^COOOCSItOOCOC005--<<NTHUD >^юа5сч11ооО'^^<оооосою<оооос^со10срооа>»-^счсо^соь-ооо> сю ^ © © со ^ с^ © ю со ю ^ со ^ со ^ © w oo © ^ ю cn ^ со оо © t^ cn <N СХЭ © СО Ю ^ CN 00 CS Ю ^ 00 00 ^ Ю СО © СО ~ СО ~ Ю © CN Ю h-. © ~\* СО ^юсос\!юсю^со^оо©^^сооо©^с010сосо©©^со^юг^оо 000\*^г^т^С^СлаСЧС>1СОСОСОСОСО^^^^^^т^Ю10Ю101010Ю COCN^cOCOOOlOlO'-' СО "Ф С0т1\*иЭ00'^|С0О^'чГ«ОеМ0>^ОЮГ>Ю-^С0 00 © СО © С^ ~ ©Ю © СО Ю СО СО Ю СО ^ 00 ^ © 1Л © т^ 1> ~« <ч1« СО 00 © CN СО ©^OOCNWCO©COOOO©CN^COOO©^COlOCOaO©©CNcOTt'lOt^OO© )CO<NOQOONO<NCO^<?)OSCOON ©СОООЮСОООСОЮ"^©^ lt^©©COc0t^~00Tt<'3<COCN©COCO00CO 00 ЛМ CO©CNU3t^©OCN )^^t^OC0lC00O<NTf^000^^C0^CDt^0)O'-^C0Tpi0C0000i СО СО 00 СО <N ОС т^ЮСМ t О Щ 00 - - - , . \_ , , 000'-^'-\*^CNCNCNCMCOCOCOCOcOCO«\*TtiTP'< чф\*ф10иПЮЮтиа1ЫО 0^(NOi^^^'\*COOOOCN|'4t<t^CNO^O^CN'\*'^^'--'lLOlO' O^C^C0<?>cD"^OiO00^CN<N'--"Ol^iO^t^CNt\*-'-^L0 00^'4fC0000>'- О^Г^^^^©СОЮ^©СЧ^СОС»©т^сО'\*сОГ\*'.©©^СО''\*ЮСОГ'-«Сг OQO^^^WC^ClC4COWOOCOCOCO,\*"\*',tTf <^^ЮЮЮЮ1СЮЮ10 О^СЧСО^ЮО^ООС^О^^С^СО'\*Ю<ОГ>\*0005 0'^СЧСО'^'ЮСО^ООО> ^«^^^^ч^^,-,^,-,^, CNC4CNCNCNCNCNCNCNCO00COCO0OCOCOCOCOCO 21 Жук 23b4 321

O0^0Sc^0>0>0000Q000CH00^t^t^l>»t^^^^C0OC0c0C0C0C0C0c0c0 p- •к ФОООООООООО^^^^^^^СОСОЮСОСОСОСОСОСОЮЮЮЮЮЮЮЮ OON-b^N. t^t-t-- COCO COCO COCOCO СОЮ ЮЮЮЮЮЮЮЮЮЮЮЮ^^ I p С0(ОС0<О(О«ОЮЮЮЮЮЮЮЮЮЮЮЮ^^^^^^^^^^^^ ЮЮЮЮЮЮЮЮ^^^^^^^^^^^^^^ПСОСОСОСОСОСОСО ^^^т^тР^^^^^СОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОСОС\* cococococococococococococ\*c^csieitMCNe\*oi<N<NC^ CN<NC^C4PJ<NCNCvlC>4CNCNCS|CN<NCNe<C>lC>l\* tS МЮ Ю <N 00 <N CO CO^I>.CMlOCO^O,,\*^t^^'\*COt^r>-lOCSJO>'\*0^<Nm ^ СФС\* « <N "-\* ^« О C> 00 CO Ю CO «-- <Л<Ь- lOOJOt^-^-HOOlOCNOOiO^OO4\* „ г—\* С?Ф«0 ^JOCG t>00 00 OS О \*-\* CN СО CO \*tf li^COI^-b-OOOSCDO^^CMCOCO4\* СрСОСОСОСОСОфЮОСО^Г^^^^Г>-1>-^^Г^^1>^00000000000000 ¦ ¦ 1 -: у ; Ы\*СМ n\* »Ь CO oS CM ^ ^ С\* C> CO CO 00 00 CO CO <^тН ^ Ф О О СЮ СО ON o~^^^ooo\*os^in^c^ocx)co^^a>coc\*i^oo^^oo^^t^oo ^О?С0т\*\*ЮС0^^00О)О^^СЦС000^10С0<0^0005ОО^^'^С><С0 cococoococococococo^t>.^^t^t^.h\*t^b.t^r^i>.t^ooooQOoooooooo 833\* 38S H5<Л0б^С0ЮСГ>г^О001ПС^«^00СОС0О^^О^^Р^С0 > ю со ь\* oo o> о — см со со <\* ю со со t^ oo a> a> о — »-» cn со со ^ > cO со со со со ^ t^ t~ t> ^ t^ i^ t^ N. ь- is-1>\* t^ oo oo oo oo oo oo oo IC'-^IOCOO' ICD^OlfKNCOGWW^OO^OKMlOcDCOlONOJiOOJCOcO ^ ^ \_. \_. JOt^bOCN О5С0С0ОС0С0СПС0Г' oo a\*.c\*o> c^o>oot>co^Tt»c^^o>^ic<NOt^^<Mg5coc^ococ^g^coc S^CNCOT^^COt^.OOO^O^CSItNCO^lftcOCO^OOOOa^O^^C^WCO'" со со со ю со со со со со N b~ N N N N N ^ n r-~ N N \*>•• oo oo oo oo oo oo с ОООСОСМООСОКО tfJCNOCOCMOtOOJ 0>00-н<МСМСО-ф noooooooooooooo юоооо1^^осоюсоюсоо>,\*сх)Осм(М'--д>сосмг-::^'\* со^оос^о^^сясо^ююст^схзооо^оо-^сдсмсо^ 5 a\* cnco ^1Лс1ог^о6а>о^^сяс^^Ю10с^^схэ6оо5о )CO CO JO CO СО СО СО СО СО N N Г- t- t> Ь- t>- Ь- N- N N N t^ OO Ю CO CO CO CD CO l~ " " О \*-»\* <N CO 4t« Ю < со со со со со cO < „ >, — „, - \_ ~\* ^ - .., ^ \_\_ oN.^f'-<00,^,'-«Q0,<\*O >Ъ^00ОО^^О1С0^ЮЮС0^00 000^ОО^С>1СМС0^ jcococot^t^t^b-r-tvi^t^t^c^^^t^oooooooooooooo )-4t«cO<M^tOOOCO't:04 0o6lOCOC (NacOlflTpwCOCDOOSCONOiOQN^OJCO^C ^т^1иОЮ1ЛЮ^СОСО<^ОО^^Ю^^СЛ^^С^а5С^^я §^с^сл^1лсо^»а>оо^счсо^^1осо^1>ооо>с сососососососососо^г^^г^-г^ь^ь-^^г-к^^с >N ^ONCOO ) О •-« CM CM CO \*\* H0O0 00 00 00 00 СОС0^т^^^СОСОСМ^О^00СОЮС0»-чО>СО,^«'^00СОС0 O-CO CO О CO CO OS о^с^со^юсоь-ооо^оо^смсо^^юсо^^ооо^оо^смсмсдсо 8 cococococococococo^^t^^^^t^t^t^-t^t^-t^t^- SSc — ЮС л. . CC6H0«CNW^^iSOSNC006^0^^CNCO< coco^cocococococon^nnnn^n^N^nnooooooooooc r-. OOCNlOiO CN CM COCO CO . \_ \_ , Q —« CSJ CO. Tj< Ю CO о \_.. •^ xjj\* ^\* СЧСО^ЮСО^ОООЭО^С^Л^ЮСО^ООО^О^СЧСО^ЮСО • tj< -^rf чф«^^т^ ююююююююю lococococococococococo

CDЮЮ^ДЮЮЮЮЮЮlДlC^OЮЮЮЮ,,t^'\*^^^^,^,^,,\*^^'\* ЮЮЮЮЮЮЮЧ'^^^^^^^^^^^^^^^^^^^^^М Tt\*^-^<'^'^\*«4t<<T!\*^Tt,'4t\*,^',^Ti\*r|\*,^«^^,C0 СО СО COCOCOCOCOCOCOCOCOCO чф^^тр^сососососососососососо coco сососососососососо coco со COCOCOCOCOCOCOCOCOCOCOCOCOCOCOCOCOC^C^C4<NCNCNJCSlCNiC^CNCS|<NC^ tNC4CN<NWC^(>aCSieNCNCNI<>aC^C4CNCSlC^CNC>lC^ (N<N<N<NCS|(N<N(N(N(NCS|<N<M<N<N<NCN\* «ooooooooooooo SNSCOlOWO^in^iOOCCCOOOOOOOO^OOCOCOONCOOOCCOO^C ^^^PP^Q^^^^^cooocoop^^^o^cooocoopc^^^ooi^c JIQCO COl^C > 00 00 00 00 С >COCOGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiC IS > CO t^ Ь« 00 00 Gi OS С "iGiGiGiGiGiGiGiC о^^^о^^оюо^ооос^'^ююю^со'-'ооюс^оотг'аэеооо^ осос^оосоо^ю^сос^^^оосооососогооосооосч^е\*со--100'\*о> 00 00\*00 00 О0 CO CO CO CO Gi G> Gi G> G> G> G) G> Gi G> G) Gi CO Gi Gi G> G> Gi Gi Gi G> ^lOlOWCOr'OOfOlOOlNlONOOOOO^OOCO^^NCOO^OCON 05lO^^COC^r^O<O^COC>^l^CN^COOOCOt^<Nt^CV|IS.^COOirD05^00 ТРЮС0Ю^^000^С>©О^^С^С^С0С0^^ЮЮОС0^^00 0000ОЭ0> ,0000000000000000 CO^Gi GiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGiGi >Ф^юмоз^с25со^(Ьс\*;^ю^Ю;5Нс^ \*\* ю со со t^-1^- < oo oo oo oo go oo с 0>^ocp^^e4^c4^<Ntsc4t^^co^ijo©ioo>coc 0000О?ОH>С>СЛОгСЛО^©^О^СЛС?О^О^О^О^0^СЛО5О^С Cj^rtCONOSCOO^QOC^lOtsOOOOOJOOtO^^aO^OiOOi'OO OO^QCDCN^COC2jT^OLO^CO^OCN^<NCO^O^COpWO^O>cOI^ ^^SSfifc:^0505SSQ!r!rM^^2?^^l^l^>COCOf:-l^0000 000505 ООС^ООООООООООООООСЛО^О^О>СЛОО^О^О^О^О^ОО^Р^С7)СЛ0500^0^0^ COl>.t^t^CD ^^^-СООрСОСОО^СМСОЮЮЮ tOc0<NO5t> СОбЮ^СОО'\* ^^<^43rH^c505^Sl20^^^^SP'^tD^tooiooio05'^oooot^ № \_ . , OOOOOiCfiO'-^'—«CNCMC- - . - COCOC0C0COO0COG>GiGiGiG>GiGiGiGiGiGiGiC > Gi Gi Gi Gi Gi Gi Gi O^.^»-iO00i0C}00c0S'-'^C0Q0G)OOO05M0( NMOIO-<СОСЧЮОС005^0ЮОЮО<0\*-нСООЮ01 ^ЮЮСОГ^Г^ОООРО^О^О\*^^^С^СЧ^ОСОТ|Н^Г1010СОС 0000000O 000000000000 0>05 05СЛО^О^ОСЛО>050>0>< loiter со—• coo> >o^rh o>coooc\*co > CO b- 1^. 00 00 Gi Gi iGiGiGiGiGiGiGi COW^lO^(NOCOWNN@ 05NCO,\*lO>OlO^(NON^'-'CDWN'-"lO NOJOH)«»CO^^Hb<N500COtOOOOOOOO}NlOCOO)@<NS<NN\*-\* Siotococots-oooocn g> о о^^с^счсо^^^изюсоср^^оооослсл 00000000000000€»OOa>O^O^O^OC^O^O^OCT>O^O^O^oSo)O^O^Oi0^oS ^ГОСОСОС^^орЮ^Ср^ЮОО^СОгРЮЮЮтрС^ОООЮ^^СОООСЧСО Ю^^СОО^ЮООСЗ^-СОООСОСЛ'^ОЭтгСТ) t\*vO> ^OiCOOOCOh-CNCO^lO TftO Ю COCOC-- 00 CO Gi OJOO^^INOJ CO CO \*#\*&1ЯЮ CO CO h- h- 00 00 Gi Gi \*ююсо ) 00 00 00 ^ . „ „ lOL, оооооооооооооо.ослс&а>о>оа>сэслоэа> >h- h-OOOO GiGi i Gi Gi Gi Gi Gi Gi О\*-«<NC0'4t,l0C0t^000iO\*-«CvlC0^MCC0t^000^O^-«CNCOTfuocOh-0005 l^^^t^t^t^^i>-t^C^00000000000000000000O5a5O5O5O5CnO>O>O^O5 311\* 323

ЛИТЕРАТУРА 1. Акимов Г. В., Основы учения о коррозии и защите металлов, Мета л- лургиздат, 1946. 2. Том а шов Н. Д., Теория коррозии металлов, Метаялургиздат, 1952. 3. Справочник химика, т. I и II, Госхимиздат, 1951; т. III, Госхимиздат, 1952. 4. Вайнер Я. В., Да со ян М. А., Дринберг А. Я^, Тарасе н к о А. А.; X а и н И. А., Справочник по защитно-декоративным покрытиям, Машгиз, 1951. 5. Карапетьянц М. X., Химическая термодинамика, Госхимиздат» 1953. 6. Карапетьянц М. X., Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, 1953. 7. Т е м к и н М. И. и Шварцман Л. А., «Успехи химии», 17,259, 1948. 8. Карапетьянц М. X., «Журн. физ. химии», 28, 186, 353, 1954. 9. Слав и некий М. П., Физико-химические свойства элементов, Метал - лургиздат, 1952. i л 10. М. de Kay Thompson, The total and free energies of formation of the oxides of thirty-two metals, N. Y., 1942. 11. Вольский A. H., Основы теории металлургических плавок, Металлург- издат, 1943. v 12. Воеводский А. А. и Гольберт К. А., «Журн. физ. химии»» 10, 831, 1937. 13. К а п у с т и н с к и й А. Ф. и . М а к о л к и н И. A., «Acta physicoch URSS», 10, 245, 1949. 14. Б р и ц к е Э. В., К а п у с т и н с к и й А\*ф., ВеселовскийБ. К., •< Шамовский Л. М., Ченцава Л. Г., А н в а е р Б. И., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949. 15. Rossini F. D., Wagman D. D>, Evans W, H., Levi n e S.,. J af f e I., Selected values of chemical thermodynamic properties, Girc. Nat. Bur. V Stand., 500. 1952. 16. Pilling N. В., Bed worth R. E., «J. Inst. Met.», 29, 529, 1923;: ([1], стр. 65). 17. Францевич И. H., Труды 2-й Всесоюзн. конф. по теоретич. и прикладн. электрохимии, изд. АН УССР, Киев 1949. 18. ГОСТ 5272-50, Коррозия металлов, Терминология, Стандартгиз, 1950; КТТ, Терминология по коррозии и защите металлов, изд. АН CCGP, 1951. 19. Dunn J. S., «J. Inst. Met.», 46, 42, 1931; ([21], стр. 136) 20: Гуляев А. П., Металловедение, Оборонгиз, 1943. 21. Э в а н с Ю. Р., Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941; ([1], стр. 30). 22. Жук Н. П., Линчёвский Б. В., «Журн. физ. химии», 28, 440, 1954; 29, 1143, 1955. 23. Heindlhofer К., Larsen В. М., «Trans. Am. Soc. Metals», 21; 865, 1933; ([46], кн. 2, стр. 659). 24. Тамман Г., Металловедение, ОНТИ, 1935. 25. М а колки н И. А., «Журн. прикл. химии», 24, 460, 1951. 26. Крылова Т. Н., «Изв. АН СССР, ОТН», № 10, 89, 1938. 27. Скорость окалинообразования на металлах и сплавах, ч. 1, изд. Ленингр» ун-та, 1954.

28. Wagner C„ «Zs. phys. Chem». (B), 21, 25, 1933; 32, 447, 1936; 40, 455, 1938; «Trans. Farad. Soc», 34, 851, 1938; ([1]—[2]). 29. Tread we 11 W. D., «Zeitschr. Elektrochem»., 22, 414, 1918. 30. F e i t к n e с h t W., «Zeitschr. Elektrochem.», 35, 142, 1929; 36, 16, 1930. 31. L e о n t i s T. E., Rhines F. N., «Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.», 166, 265, 1946; ([46,] kh, 2, стр. 704). 32. A p x a p о в В. И., Окисление металлов при высоких температурах, Металлу ргиздат, 1945. 33. Жук Н. П., «Журн. физ. химии», 26, 315, 1952. 34. Е с и н О. А. и Г е Л ь д П. В., Физическая химия пирометаллургиче- ских процессов, ч. 1, Металлу ргиздат, 1950. 35. Ростовцев СТ., Теория металлургических процессов, Металлург- издат, 1945, стр. 70—71. 36. Уманский Я-С.,Финкельштейн Б.Н., Блантер М. Е., Физические основы металловедения, Металлургиздат, 1949. 37. Fischbeck К., Salzer F„ «Metallwirtsch.», 14, 753, 1935; ([81], стр. 14). 38. Н a t f i e 1 d W. H., «J. Iron and Steel Inst.», 115, 486, 1927; ([1], стр. 88). 39. Кочетков А.А„ «Изв. АН СССР, ОХН», № 6, 390, 1944. 40. Utido, Saito, «Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.», 13, 391, 1924—1925; ([41]). 41. Романов M. M., Вер О. И., Огнестойкие сплавы, ОНТИ, 1935. 42. Dunn J. S., W i 1 k i n s F, J., «Review of Oxidation and Scaling of Heated Solid Metals», 1935; ([21], стр. 164). 43. Vernon W. H. J., Akeroy d E. L, Stroud E.G., «J. Inst. Met.,» 65, 301, 1939; ([44], стр. 58). 44. E v a ns U. R., Metallic corrosion, passivity and protection, London, 1948. 45. Литье магниевых сплавов, сборник статей под общ. ред. С. М. Воронова и М. Я. Телис, Оборонгиз, 1952. \* 46. Коррозия металлов, под ред. В. В. Скорчеллетти, кн. 1 и 2, Госхимиздат, 1952. 47. Kubasehewski О., Hopkins В. Е., Oxidation of Metals and Alloys, London, 1953. 48. М-и н к е в и ч А. Н., Химико-термическая обработка стали, Машгиз, 1950. 49. Катц Н. В., Линии к Е. М., Электрометаллизация, Сельхозгиз, 1953. 50. Копы то в В. Ф., Безокислительный нагрев стали, Машгиз, 1947. 51. Шмыков А. А., Малышев Б. В., Контролируемые атмосферы при термической обработке сталей, Машгиз, 1953. . 52. Адам Н. К., Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947. 53. Г л ее стон С., Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951. 54. П е р е л ь м а н В. И., Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1954. 55. Притула В.А., Катодная защита трубопроводов от почвенной коррозии, Гостоптехиздат, 1945. 56. Францевич И. Н., Хрущова Е. В., Францеви ч-З а б л у- довская Т. Ф., Катодная защита магистральных газопроводов, изд. АН УССР, Киев, 1949. 51 О з е р с к а я М. Л., Исследование коррозии подземных металлических сооружений методами электроразведки, Гостехиздат, 1950. 58. Михайлов М. И., Акуленок В. Н., Марченко А. Ф., Защита междугородных кабелей связи от коррозии, Связьиздат, 1953. 59. Т о м а ш о в Н. Д., Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, изд. АН СССР, 1947. 60. G e 11 у О., Spooner Е. С., The Electrode Potential Behaviour of corroding Metals in Aqueous Solutions, Oxford, 1938; ([1], стр. 140). 61. Pourbaix M., «Metaux et corrosion», 13> № 159, 189, 1938. 62. HI у л тин А. И., «Журн. физ. химии», 15, 358, 1941. 63. Жук Н. П., «Журн. физ. химии», 28, 188, 1954. 64. Warner J. С, «Trans. Electrochem. Soc», 83, 319, 1943. 65. Ma мет А. П., Доррозия теплосилового оборудования электростанций, Госэнергоиздат, 1952. 66. Жук Н. П., «Журн. физ. химии», 28, 1523, 1954; 28, 1690, 1954. 325

67. Л е в и ч В. Г., «Журн. физ. химии», 18, 335, 1944; 22, 575, 711, 721, 1943; Физико-химическая гидродинамика, изд. АН СССР, 1952. 68. Горбачев СВ., «Журн. физ. химии», 24, 888, 1516, 1950; 25, 1133, 1951; 26, 1303, 1952; 28, 1684, 1954. 69. Горбачев С. В., Жук Н. П., «Журн. физ. химии», 25, 841, 1951. 70. Г о р б а ч е в С. В., И з м а й л о в А. В., «Журн. физ. химии», 25, 1384, 1951; 26, 296, 399, 933, 1952; 28, 229, 236, 1529, 1954. 71. Измайлов А. В., «Журн. физ. химии», 28, 178, 1954. 72. Горбачев СВ., Старостенко Е. П., «Журн. физ. химии», 26, 624, 787, 802, 1952. 73. Г о р б а ч е в СВ., В а с е н и н Р. М., «Журн. физ. химии», 27, 261, 1953; 28, 135, 1795, 1922, 1928, 2156, 1954. 74. Горбачев СВ., Юркевич Ю. Н., «Журн. физ. химии», 28, 1120, 1954. 75. Бродский А. И., Физическая химия, т. П., Госхимиздат, 1948. 76. Ройте р В. А., Юза В. А., «Журн. физ. химии», 6, 1252, 1935. 77. Томашов Н. Д., Синелыцикова Г. П., Веденеева М. А., «Журн. физ. химии», 23, 289, 1949. 78. Томашов Н. Д., Матвеева Т. В., Исследования по коррозии металлов, 1, (АН CCfcP\* «Труды ИФХ», вып, II), 146, изд. АН СССР, 1951. 79. А к и м о в Г. В., Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945. - ь ) 80. Ш е х т м а н В. Ш.> Веденеева М. А., Жук Н. П., «Журн. физ. химии», 28, 2199, 1954. 81. Uhlig H. H., The Corrosion Handbook, N.Y., 1948; ([46]). 82. С л а в и н Д. О. и Ш т е й м а н Е\* Б.^ Металлы и сплавы в химическом машиностроении и аппаратостроении, Машгиз, 1951. 83: Von d г асе k R., Izak-Krizko J., «Rev. Trav. Chim.», 44, 376, 1925; ([1], стр. 210). : 84. Conroy J. Т., «J. Soc. Chem. Ind.», 20, 316, 1901; ([1], стр. 238). 85. Л е в и ч В. Г., Ф р у м к и н А. Н., «Журн. физ. химии», 15, 748, 1941. ,86. Томашов Н. Д., Т и м о н о в а М. А., «Журн. физ. химии», 22, 222 1948 ' 87, А к и м о в Г. В., К л а р к Г. Б., ДАН СССР, 30, 798, 1941; ([79], стр. 88);. 88. Томашов Н. Д., «Заводская лаборатория», № Ю, 1207, 1951; № 8, 1013, 1952. 89. Акимов Г. В., «Заводская лаборатория», № 8, 1008, 1952. ъ' 90. Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, сборник работ под ред. Г. В. Акимова, Оборонгизу 1950. 91. Томашов Н. Д., «Доклады АН СССР», № 7, 615, 1941. 92. Акимов Г. В., «Успехи химии», 12, № 5, 374, 1943. 93. Л е в и н И. А,, Акимов Г. В., Кларк Г. Б., «Доклады АН СССР», 58, № 7, 1403, 1947; 59, № 1, 75, 1948. 94. А к и м о в Г. В., Кларк Г. Б., «Доклады АН СССР», 58, № 8, 1669, 1947; 58, № 9, 1973, 1947. . 95. Л е в и н И. А., Г и н ц б е р г С. А., Исследования по коррозии метал-, лов; 1, (АН СССР, «Труды ИХФ», вып. II), 188, изд. АН СССР, 1951. 96. Р о з е н ф е л ь д И. Л., Замедлители коррозии в нейтральных средах, изд. АН СССР, 1953. 97. Томашов Н. Д., «Доклады ДАН СССР, Новая серия», 24, № 2, 151, 1939. , 98. Фрумкин А. Н., Багоцкий B.C., И о фа 3. А., Кабано\* нов Б. Н., Кинетика электродных процессов, изд. Моск. ун-та» 1952. 99. Скор, челлетти В. В. и Шултин А. И., Химическая стойкость сплавов на железной основе, ГОНТИ, 1938. 100. Батраков В. П., Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах, Оборонгиз, 1952. 101. Ба'ранник В. П., Краткий справочник по коррозии, Госхимиздат, 102. Коррозионная и химическая стойкость материалов, под ред. Н. А. Доллежаля, Машгиз, 1954. 326

103. Ill у л тин А. Й., Труды 2-й конф. по коррозии металлов, 1, изд. АН СССР, 1940, стр. 201. 104. Томашов Н. Д., Сборник «Проблемы морской коррозии», 175, изд. АН СССР, 1951. 105. Скорчеллетти В. В., Тукачинский С. Е., «Журн. прикл. химии», 26, 30, 1953. 106. Томашов Н. Д., «Успехи химии», 24, вып. 4, 451, 1955. 107. Химушин Ф. Ф., Нержавеющие, кислотоупорные и жароупорные стали, Металлургиздат, 1945. 108. Ш рей дер А. В., «Журн. прикл. химии», 28, вып. 6, 608, 1955. 109. Field В. Е., «Trans. Am. Inst. Min. a. Met. Eng.», 77, 149, 1929; ([21], стр. 480). ПО. Акользин П. А., Глушенко В. В., «Известия ВТИ», № 5, 1952; «За экономию топлива» № 6, 1952. 111. Акользин П. А., Г л у ш е н ко" В. В., Юшин Д. А., «Сталь» № 3, 268, 1954. 112. А к о л ь з и н П. А., «Теплоэнергетика», № 2, 1954. 113. Б а л ез и н С. А., Б а р а н н и к В. П., Путилова И. Н., Применение ингибиторов кислотной коррозии, Госхимиздат, 1948. 114. Балезин С. А., Руководство к практическим занятиям по физической и коллоидной химии, Госхимиздат, 1950. 115. Л а й н е р В. И., Кудрявцевы. Т., Основы гальваностегии, ч. I, Металлургиздат, 1943; ч. II, Металлургиздат, 1946. 116. Изгарышев Н.А., Горбачев С. А., Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951. 117. Горбачев СВ., Теория возникновения новой фазы, Диссертация, МХТИ, 1941. 118. Притула В. А., Катодная защита трубопроводов и резервуаров, Гостоптехиздат, 1950. 119. Цикерман Л. Я-, Борьба с коррозией подземных металлических трубопроводов, ГИЗ л-ры по строит, и архитект., 1951. 120. Спирин А. А., Цекун Н. А., Салам-Заде М. М., Электрическая защита подземных металлических сооружений от коррозии, Азнефтеиздат, Баку 1954. 121. Harrel D., Clare M. «Petr. Eng.», 11, № 1, 1939; ([55], стр. 22). 122. S с h w e r d t f e g e г W. Y., Mc. D о r m a n O. N., «Corrosion», 8, №41, 391 1952 H'r ir' ' 123. Holier H. D'.f «Jourrt. Electrochem. Soc», 97, 277, 1950. 124. Коррозия металлов (электрохимическая защита подземных и морских сооружений от коррозии), сборник переводов статей под ред. Г. В. Акимова и и И. Л. Розенфельда, ИЛ, 1953. 125. Жук Н. П., «Журн. физ. химии», 28, 1869, 1954. 126. Corey R. С, Finnegan Т. J., «Proc. Am. Soc. Test. Mat»., 39, 1242, 1939. 127. Лунев А. Ф., Тезисы докладов на совещании по коррозии и защите металлов, АН СССР, ИФХ, 1954. 128. Притула В.А., Катодная защита заводской аппаратуры, Госхимиздат, 1954. 129. Томашов Н. Д., Защита металлических конструкций от коррозии протекторами, Оборонгиз, 1940. 130. Лунев А. Ф., А к и-м о в Г. В., «Изв. АН СССР, ОХН», № 4, 1951. 131. Рябченков А. В., Коррозионно-усталостная прочность стали, Машгиз, 1953. 132. Л е п и н ь Л. К., В а й в а д е А. Я., «Журн. физ. химии», 28, 435, 1954. 133. Lange W., Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde, Berlin"-— Gottingen — Heidelberg, 1949. 134. К а п у с т и н с к и й А.' Ф., «Доклады АН СССР», 32, 59, 1941. 135. Крестовников А. Н., Шахов А. С, Физико-химические и термодинамические свойства редких элементов, т. II, Металлургиздат, 1943. 136% Титан и его свойства, под ред. А. И. Евстюхина, ч. 1, ИИЛ, 1953. 137. Metals Handbook American Society of Metals, Cleveland, 1948. 327

138. Smithels С. J., Metals Reference book, London, 1949. 139. Л а т и м е р В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, 1951. 140. Landolf — Bornstein, Physikalisch- chemische Tabellen, II Erg., Berlin, 1931. 141. Фалькенгаген Г., Электролиты, ОНТИ — Химтеорет., Л. 1935. 142. Harned H. S., Owen В. В., The physical chemistry of electrolytic Solutions, N. Y., 1943; Харнед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 19§2. 143. Лурье Ю. Ю., Расчетные и справочные таблицы для химиков, Гос- химиздат, 1947. 144. Капустинский А. Ф., «Журн. прикл. хим». 16, 50, 1943. 145. А к се л ьр уд Н. В., Фиал ков Я. А., «Укр. хим. журн.», 16, вып. % 283, 1950. 146. Сборник физических констант, под ред. Я- Т. Дорфмана и С. Э. Фриша. ОНТИ, 1937. 147. Бокрис Д., Герингшоу Д., «Успехи химии», 20, 246, 1951. 148. Glasstone S., L a i d 1 е г К., Е у г i n g H., The Theorie of rate Proceses, N. Y. a. London, 1941; Глесстон СЛейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ГИЗ ИЛ, М, 1948. \* 149. Печерская А. Г., Стендер В. В., «Журн. физ. химии», 24, в. 7, 858, 1950. 150. Скорчеллетти В., Шултин А., Химическое разрушение металлов, ОНТИ, 1935. 151. Спутник химика, т. II, Госхимтехиздат, 1932. . ' 152. S р е 11 е г F., Corrosion Causes and Prevention, N. Y., 1935; Спеллер Ф. Н., Коррозия железа, ее причины и предупреждение, ОНТИ — НКТП СССР, 1936. 153. International Critical Tables, V, N. Y., 1929. 154. К л я ч к о В. А., Кастальский А. А., Очистка воды для промышленного водоснабжения, Стройиздат, 1950. 155. Б е л як р в A. it., Основания для проектирования заземлений электрических установок, ГЭИ, 1938. ^ 156. Э б и н Л. Е., А л у к е р Ш. М., Электрический расчет сетей с использованием земли в качестве одного из фазных проводов, ГЭИ, 1949. 157. Вайя ер А. Л., Заземления, ДНТВУ, Харьков 1938. \ 158. WatiLquist H. W., Fan e 11 H. M., Cathodic Protection, А ЗутрОт < slum by the Electrochem. Soc, and'the Nat. Ass. ofrCofrosion Engineers, 114, 1949; ;, ([124], стр. 334), , -"I\*, 159. Robinson H. A., Cathodic Protection, A Symposium by the Electrochem. Soc. and the Nat. Ass. of Corrosion Engineers, 104, (949; A124], стр. 301). • 160. Яковлев К.П., Математическая обработка результатов измерений, ГИТ-ТЛ, 1950. ' х 161. Уорсинг А., Геффнер Дж., Методы обработки экспериментальных данных, ИИЛ, 1953. 162. Блох Л. С., Основные графические методы обработки опытных данных\* Машгиз, 1951.

ОГЛАВЛЕНИЕ Предисловие ! 3 Глава I. Химическая коррозия 5 1. Термодинамическая возможность химической коррозии 5 2. Условие сплошности пленок 17 3. Скорость химической коррозии 19 4. Законы роста пленок на металлах 24 5. Постоянная скорости окисления металлов 40 6. Влияние температуры . . 41 7. Расчет коррозионного разрушения 61 Глава II. Защита от газовой коррозии. 64 1. Жаростойкое легирование . .' . , 64 2. Защитные покрытия 69 3. Защитные атмосферы 'i' . . . . : . 75 Глава III. Электрохимическая коррозия . 79 1. Обратимые электродные потенциалы , 80 1) Потенциалы металлов 80 2) Водородный электрод 82 ,. 3) Электроды второго рода (каломельный электрод) 83 4) Кислородный электрод ....'. 84 5) Потенциалы катодных реакций .... 85 2. Необратимые электродшне\* потенциалы \* ¦ . • 91 3. Термодинамическая возможность электрохимической коррозии ... 96 1) Коррозия с кислородной и водородной деполяризацией 97 2) Термодинамические постоянные труднорастворимых в воде электролитов 98 4. Поляризация 105 1) Катодная поляризация 106 а) Водородная деполяризация i. . . . 108 б) Кислородная деполяризация 109 2) Анодная поляризация 112 3) Установление типа поляризации 113 5\* Скорость электрохимической коррозии 121 f 1) Показатели коррозии 121 2) Изменение скорости коррЬзии во времени 125 3) Влияние температуры \* 125 6. Аналитический расчет коррозионного процесса 134 ^ 1) Особенности коррозии с кислородной деполяризацией 136 2) Контролирующий (ограничивающий) фактор коррозии - 139 7. Графический расчет коррозионного процесса 144 1) Расчет скорости коррозии 145 2) Контролирующий (ограничивающий) фактор коррозии ...... 146 3) Сопротивления стадий ионизации и диффузии кислорода при коррозионном процессе 146 4) Определение степени контроля катодного процесса в. 148 5) Определение скорости коррозии и соотношения катодной и анодной фаз .1 .... : 148 329

8. Расчет многоэлектродных коррозионных элементов 1) Расчет разностного эффекта 158 2) Идеальные и реальные кривые поляризации 159 3) Определение тока саморастворения 160 4) Расчет межкристаллитной коррозии сплавов 161 Глава IV, Защита от электрохимической коррозии 169 1. Легирование 169 1) Границы устойчивости твердых растворов 170 2) Облегчение наступления пассивности 171 3) Сообщение сплаву особых свойств 173 2. Обработка коррозионной среды 178 1) Уменьшение содержания деполяризатора 178 а) Термический способ 178 б) Десорбционный способ 180 в) Химическое обескислороживание. ,. . 186 ' г) Сталестружечный метод 187 2) Введение замедлителей коррозии '. . 189 3. Защитные покрытия 198 1) Гальванопокрытия ..".... 198 2) Гальванотермические покрытия 202 4. Электрохимическая защита 205 1) Катодная защита внешним током (электрозащита). . 207 а) Защитный потенциал стали . . 208 б) Максимальный потенциал 210 в) Станция бесконечной длины 211 г) Станция конечной длины , 212 д) Сопротивление трубы v ..... , 214 е) Сопротивление покрытия 215 ж) Анодное заземление '. 216 з) Сопротивление соединительных проводов 220 и) Источник тока катодной защиты . . . 220 к) Защита нескольких сооружений. . . 220 л) Катодная защита заводской аппаратуры 222 2) Катодная защита с помощью протекторов 223 Приложения х , 1. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 245 2. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов , . \* . 246 3. Отрицательные весовые показатели коррозии для некоторых металлов и сплавов. . 247 4. Термодинамические величины некоторых простых веществ и соеди- нений : 248 5. Величины Мп для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцмана - 250 6. Постоянные А и В уравнения ДЯу. « ЛДЯ^ -f В для реакций образо- вания некоторых веществ 251 7. Некоторые свойства элементов и их окислов 252 8. Данные для расчета глубины коррозионного разрушения при окислении магния и его сплава . ¦, ...... \* . 262 9. Данные для расчета глубины коррозионного разрушения при окислении железа и стали . . . \* 263 10. Кривые равновесия различных газовых атмосфер с металлами . . . 264 11. Средние коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 25° С 268 12. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в воде при 25° С 277 13. Ионное произведение воды при различных температурах и р == 1 атм. 278 14. Произведение растворимости труднорастворимых в воде электролитов при р == 1 атм . 278 15. Подвижности ионов в воде при 25° С , ; 282

16. Стандартные электродные потенциалы металлов для электродных реакций при 25° С 283 17. Обратимые потенциалы катодных реакций 284 18. Э. д. с. и изменение изобарных потенциалов наиболее распространенных коррозионных реакций при 25° С и рН = 7 286 19. Стандартные изобарные потенциалы и энтропии труднорастворимых в воде электролитов 287 20. Энергия активации вязкости воды 291 21. Перенапряжение ионизации кислорода на различных электродах из раствора 0,5N NaCl + 0,005M Na2C03 + 0,005 м NaHC03 (рН = 9,2) при t = 20° С 291 22. Перенапряжение выделения водорода на различных электродах из раствора 0,5N NaCl + 0,005М Na2CQ3 + 0,005М NaHC03 (рН = 9,2) при наличии параллельно протекающего процесса кислородной деполяризации при iK «в 3 ма/см2 и t = 20° С 292 23. Значения постоянных а и Ь уравнения т\ = а + b lg iK для реакции катодного выделения водорода на разных металлах при t — 20° С . . 292 24. Потенциалы выделения водорода из 2N раствора H2S04 при t = 25° С на технических металлах , 293 25. Границы устойчивости некоторых твердых растворов 294 26. Растворимость кислорода воздуха в воде 294 27. Растворимость кислорода в воде 295 28. Растворимость кислорода в водных растворах неорганических веществ. 295 29. Постоянная Генри для равновесия вода — кислород, объем грамм- моля кислорода при 760 мм рт. ст. и постоянные &2 и & Для кислорода при различных температурах 296 30. Коэффициент диффузии кислорода. . . . . 296 31. Некоторые данные по сульфитированию воды . v 297 32. Значения минимальной защитной плотности тока 298 33. Удельное электрическое сопротивление некоторых грунтов 299 34. Характеристика битумных покрытий 299 35. Характеристика состояния защитного покрытия и его электрического сопротивления ' 299 •> 36. Формулы для расчета сопротивления растеканию заземлителей (анодов) \* 300 37. Коэффициент подсаливания анодного заземления 304 38. Коэффициент промерзания анодного заземления 304 39. Коэффициенты использования для вертикального ряда труб анодного заземления . . . • 305 40. Коэффициенты использования для горизонтальной магистрали анодного заземления, состоящего из расположенных в ряд вертикальных трубчатых заземлителей, объединенных магистралью в земле . . 306 41. Радиус действия цинкового протектора при защите железных поверхностей в растворах NaCl различных концентраций 306 42. Некоторые данные о работе протекторов в синтетической морской воде 307 43. Приблизительные данные о работе протекторов в почве 309 44. Удельное электрическое сопротивление некоторых наполнителей для протекторов '. 310 45. Расстояние между цинковыми протекторами при катодной защите подземных трубопроводов 310 46. Размеры.и вес протекторов, применяемых в катодной защите, и сила тока, даваемая ими в'почве с наполнителями 311 47. Основные приемы графического анализа опытных данных .... 313 с { у \ 48. Значения •— = 1 — Ф ( ' ¦) для разных значений 317 со \ 2|/ kf)% I 2 У kpz 49. Значения показательных и гиперболических функций 318 50. Четырехзначные логарифмы . 321 Литература .•\*..... ... 324

Николай Платонович Жук КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ. РАСЧЕТЫ Редактор издательства А. Л, Таирова Технический редактор Е.. И. Матвеева Корректор 3. М. Пивоварова Сдано в производство 19/1V 1957 г. Подписано к печати 22/Х 1957 г. Т-09652 Тираж 7000 экз. Печ. л. 20,75 Уч.-изд. л. 21,5 Бум. л. 10,38 Формат 60x92Vie Зак. 2304 Типография № 6 УПП Ленсовнархоза Ленинград, ул. Моисеенко, 10

Страница 85 103 103 119 119 123 176 196 275 275 313 По нять м ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ Строка 1-я сверху 12-я сверху 9-я снизу 12-я сверху 10-я, 17-я и 18-я снизу 4-я снизу Табл. 55, 2 и 3-я графы 10-я сверху 1 и 3-я графы, 17-я снизу 5-я графа, 17-я снизу 4-я снизу правка. На стр. 264 естами. Напечатано 5-10—Б атм 272,43 ккал/моль 5-10-"/0 0,020 а/см2 1д = 2 ма/см2 V(a + bJ4abm 111,691 11,66 | 7,47 мг/л |К2СО8|0,39| 10,49| УоУх \_ УгУг ХЬХХ Х2 — х1 в фиг. 90 обозначения i - . Должно быть 5-10—7 атм —272,43 ккал/моль 5-Ю-60/о 0,002 а/см2 iA = 0,2 ма/см2 V(a-i-bJ--4abm 111,711 11,74| 0,0048 мг/л — — 1/о — Ух ^ Уг — Ух Х0—ХХ. Х2—х1 сривых 2 и 3 надо поме Жук Н. П. Зак. 2304.