

Вступ

*Вивчення хімії має подвійну мету: одна -
удосконалення природних наук, інша - примноження
життєвих благ ...*

(М.В. Ломоносов)

Ці слова першого професора хімії, видатного новатора в історії хімії всіх часів, допоможуть вам працювати, оволодівати основами науки про корозію металів і стати досвідченими інженерами, гідними продовжувачами хімічних справ майстрів! Корозія металів - складний процес, який призводить до значних збитків у всіх галузях виробництва і завдає шкоди навколишньому середовищу. Тому необхідний надійний захист металевих споруд від корозії. Правильний вибір методів захисту від корозії неможливий без глибоких знань теоретичних основ корозійних процесів, особливостей різних металів і сплавів, а також знань про нові конструкційні матеріали. Усе це необхідно знати спеціалісту - інженеру для успішного оволодіння своєю професією. Дисципліна є спеціальною і тісно пов'язана з загальними інженерними дисциплінами, а також необхідна при вивченні спеціальних курсів: «Машини та апарати хімічних виробництв», «Розрахунки і конструювання в хімічному машино-і апаратобудуванні», «Обладнання хімічних виробництв» та інші та під час виконання дипломного проекту.

Конспект лекцій містить в стислому вигляді відомості за 7 темами курсу «Корозія металів та захист від неї» та питання для самоперевірки, що допоможуть краще освоїти лекційний матеріал.

Тема 1. Загальні уявлення про корозію. Показники швидкості корозії

1. Процеси корозії та їх роль у техніці, на виробництві та в природі

Корозія – це процес руйнування металів унаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії їх із корозійним середовищем. Середовище, в якому метал кородує, називається корозійним середовищем. Корозія призводить до значних збитків у всіх промислово розвинених країнах. Утрати від корозії складаються з вартості виготовлених металевих виробів (конструкцій), що стають непридатними у виробництві в результаті корозії, і безповоротних втрат металу у вигляді продуктів корозії. З розвитком промислового потенціалу у всіх країнах темп зростання корозійних втрат став перевищувати темп зростання металофонду. Це обумовлено двома основними причинами:

- 1) зміною структури використання металу;
- 2) значним підвищенням агресивності атмосфери і природних вод унаслідок забруднення їх промисловими викидами.

2. Загальні уявлення про термодинаміку та кінетику корозії

Причина корозії полягає в термодинамічній нестійкості металів, унаслідок чого в природі вони завжди перебувають в окисненому стані.

Визначити можливість перебігу корозії, як і будь-якого хімічного або електрохімічного процесу, можна за зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG (вільна енергія Гіббса). Спонтанно проходять лише ті процеси, в результаті яких відбувається зменшення енергії Гіббса, тобто $\Delta G < 0$. Так,

ΔG^0 реакцій перетворення металів магнію, міді та золота в їх гідроксиди відповідно становлять на 1 моль металів: -598, -120 і +66 кДж. Із цих даних випливає, що магній і мідь зазнають окиснення, окиснення ж золота неможливе.

Константу рівноваги реакції взаємодії металу з киснем $\text{Me} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MeO}_2$ можна виразити через рівноважне значення активності кисню a'_{O_2} або рівноважне значення тиску кисню p'_{O_2} , яке називають пружністю дисоціації оксиду:

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{a'_{\text{O}_2}} = \frac{1}{p'_{\text{O}_2}}$$

При цьому зміна вільної енергії Гіббса (ΔG^0) для даного процесу пов'язана з константою рівноваги реакції рівнянням

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{рівн}}.$$

Використовуючи ці рівняння і визначаючи зміну вільної енергії Гіббса через величини рівноважного p'_{O_2} і парціального p_{O_2} тиску кисню, остаточно отримуємо

$$\Delta G = -RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}}.$$

Якщо $p_{\text{O}_2} > p'_{\text{O}_2}$, то $\Delta G < 0$, отже, процес окиснення можливий. Якщо $p_{\text{O}_2} < p'_{\text{O}_2}$, то окиснення неможливе, оскільки при цьому $\Delta G > 0$. Пружність дисоціації оксиду p'_{O_2} (або рівноважний тиск кисню) зростає з підвищенням температури. Тому незважаючи на те, що підвищення температури прискорює хімічну реакцію окиснення, термодинамічна ймовірність цього процесу знижується. Якщо ж знизити парціальний тиск кисню або застосувати

безкисневу атмосферу, то не будуть окиснюватися навіть такі метали, як залізо, нікель, цинк.

Корозія належить до гетерогенних процесів, і тому швидкість цієї реакції визначається проходженням таких основних стадій:

1. Доставка до поверхні металу корозійно активних частинок (іонів, молекул) за рахунок процесів дифузії або конвекції. Відповідно до закону Фіка швидкість дифузії (кількість речовини, перенесена в одиницю часу через одиницю площі), а отже і швидкість самого процесу корозії визначається таким рівнянням:

$$V_D = K_D \cdot S \frac{dC}{dX},$$

де K_D – коефіцієнт дифузії ($\text{м}^2/\text{сек}$);

S – площа перетину, крізь яку проходить дифузія;

dC/dX – градієнт концентрації.

2. Взаємодія корозійно активної частки з металом. Швидкість реакції в такому випадку буде визначатися не тільки концентрацією корозійно активних компонентів, а й енергією активації даного процесу, що пов'язане з рівнянням

$$V_p = k_p \cdot C \exp\left[-\frac{W}{RT}\right],$$

де k_p – константа швидкості реакції;

C – концентрація частинок;

W – енергія активації процесу;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

З рівняння випливає, що швидкість реакції вище при низькій енергії активації і що вона зростає зі збільшенням концентрації і температури.

3. Відведення продуктів корозії від поверхні металу.

Здійснюється відповідно до закону дифузії. Слід зазначити, що продукти корозії у багатьох випадках відіграють вирішальну роль у гальмуванні корозійного процесу. Так, при утворенні на поверхні металів оксидних або сольових плівок, що перешкоджають проникненню корозійно активних частинок до поверхні металу, процес корозії майже припиняється.

3. Класифікація корозійних процесів

Корозію класифікують: за механізмом проходження; за умовами проходження; за характером корозійних уражень.

За механізмом проходження розрізняють хімічну і електрохімічну корозію металів.

За умовами проходження процесу найбільшого поширення набули такі види корозії:

- газова корозія;
- рідинна корозія в електролітах і в неелектролітах;
- корозія в природних умовах;
- мікробіологічна корозія (біокорозія);
- структурна корозія, що виникає внаслідок структурної неоднорідності металу;
 - корозія зовнішнім струмом;
 - корозія блукаючим струмом, що виникає при проходженні блукаючого струму по коліях, не передбачених проектом;
 - контактна корозія, яка виникає при контакті металів, що мають різні потенціали;
 - щілинна корозія;
 - корозія при кавітації, що виникає при одночасному впливі на поверхню металу рідкого корозійного середовища і ударної дії мікропорожнеч у рідині;

- фретінг – корозія (корозійна ерозія) – руйнування металу, обумовлене одночасним впливом корозійного середовища і сил тертя;
- корозія під напругою – результат одночасного впливу корозійного середовища і механічних напруг;
- корозійна втома – локалізована у вигляді тріщин металу при одночасному впливі корозійного середовища і знакозмінних (або циклічних) механічних навантажень;
- корозійне розтріскування локалізоване у вигляді тріщин металу при одночасному впливі корозійного середовища та сталої напруги при розтягуванні.

За характером корозійних уражень розрізняють загальну (суцільну) і місцеву корозію.

Розрізняють такі різновиди місцевої корозії:

- корозія плямами;
- корозія виразками;
- точкова корозія;
- наскрізна корозія;
- ниткоподібна корозія;
- підповерхнева корозія;
- міжкристалітна корозія;
- ножова корозія.

4. Оксидні плівки

При взаємодії металу з киснем продуктами корозії є оксидні плівки різної товщини, від властивостей яких залежить подальший процес корозії. Плівка продуктів корозії захищатиме метал від подальшої корозії за таких умов:

1. Плівка є суцільною;
2. Коефіцієнт теплопровідності плівки повинен бути близький до коефіцієнта теплопровідності металу;
3. Плівка повинна мати гарну адгезію з металом;

4. Плівка повинна бути стійкою в газовому середовищі.

5. Кристалічні решітки плівки та металу мають бути відповідні.

Оксидні плівки можуть бути суцільними і не суцільними. Піллінг і Бедфордт сформулювали умову, при якій утворюються суцільні плівки, здатні перешкоджати подальшому окисненню металу.

Умова суцільності оксидної плівки (критерій Бедфордта):

молекулярний об'єм оксиду $V_{ок}$ повинен бути більшим за об'єм металу $V_{ме}$, витраченого на утворення молекули оксиду.

Оптимальне співвідношення $v_{ок} / v_{ме}$ повинно бути в певних межах: $2,5 > \frac{V_{окс}}{V_{ме}} > 1,5$.

5. Показники корозійних процесів

Показники швидкості корозії – зміна будь-яких характеристик, що об'єктивно відображає зміну властивості металу. Розрізняють прямі та непрямі.

Показник зміни маси при корозії – це зміна маси металу в результаті корозії, віднесене до поверхні металу S і часу τ .

а) від'ємний показник зміни маси:

$$K^- = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

де Δm – втрата маси металу за час корозії τ після видалення продуктів корозії;

б) позитивний показник зміни маси:

$$K^+ = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

де Δm – збільшення маси металу за час корозії τ внаслідок росту плівки продуктів корозії.

Об'ємний показник корозії – об'єм поглинутого газу або газу, що виділився в процесі корозії металу V_0 і віднесений до одиниці площі поверхні металу S та одиниці часу τ :

$$K_{об} = \frac{V_0}{S \cdot \tau}.$$

Струмовий показник корозії. Для дослідження електрохімічної корозії металів зручно користуватися струмовим показником, що відповідає швидкості даного корозійного процесу:

$$i = \frac{K_m^- \cdot n \cdot F}{A \cdot 10000} = K_m^- \frac{n}{A} \cdot 2,68 \cdot 10^{-3},$$

де i – анодна густина струму, А/см²; K_m^- , г/(м²·ч) – від'ємний ваговий показник; n – число електронів, що беруть участь в анодному процесі іонізації металу; F – стала Фарадея, А·ч/моль; A – атомна маса металу, г/моль.

Глибинний показник корозії K_{Π} – глибина корозійного руйнування металу Π в одиницю часу τ (наприклад, мм / рік):

$$K_{\Pi} = \frac{\Pi}{\tau}, \quad K_{\Pi} = \frac{K_m^- \cdot 8,76}{\rho_{Me}}.$$

На основі глибинного показника швидкості корозії побудована десятибальна шкала корозійної стійкості металів. Абсолютно стійкими вважають метали, для яких глибинний показник корозії (K_{Π} , мм / рік) не більше 0,001, а нестійкими є метали, для яких $K_{\Pi} > 10$.

До непрямих показників швидкості корозії відносять: зміну електричного опору і механічні показники.

Зміну електричного опору зразка металу за певний час випробувань визначають за формулою

$$K_R = \frac{R_0 - R_1}{R_0}, \quad \text{де } R_0 \text{ і } R_1 - \text{ електричний опір}$$

зразка відповідно до і після корозії.

Механічний показник корозії K_M – це зміна будь-якого показника механічних властивостей металу за час корозії τ . Часто користуються зміною межі міцності.

Показник міцності K_σ за час τ виражається формулою, пов'язаною зі зміною межі міцності $\Delta\sigma_B$ при розтягуванні:

$$K_\sigma = \frac{\Delta\sigma_\epsilon}{\sigma_{\epsilon 0}} \cdot 100\% .$$

Питання для самоперевірки:

1. Дайте визначення термінів «корозія», «корозійна середовище». Наведіть приклади факторів, які викликають корозію, а також цифрові дані про збитки від корозії.
2. Від яких факторів залежать термодинаміка і кінетика корозійного процесу.
3. Перелічіть основні види корозії за характером корозійних уражень і умов проходження.
4. Яка роль оксидних плівок на метали? Сформулюйте критерій Бедфордта.
5. Охарактеризуйте основні показники корозійного процесу.

Тема 2. Хімічна корозія металів. Корозія металів у технологічних середовищах

1. Загальні уявлення про хімічну корозію

Хімічна корозія – це мимовільний процес взаємодії металу з корозійним середовищем, при якому окиснення металу і відновлення окисного компонента корозійного середовища проходять в одному акті. За умовами проходження процесу розрізняють два види хімічної корозії:

- 1) газову;
- 2) корозію в неелектролітах.

Газова корозія – корозія металів, що викликається дією парів і газів зазвичай при високих температурах, коли конденсація вологи на поверхні металів неможлива. Корозія в неелектролітах – це корозія металів у рідинах, що не проводять електричний струм.

Поведінка металів при високих температурах має велике практичне значення і може бути описана за допомогою двох важливих характеристик – жаростійкості і жароміцності.

Жаростійкість – здатність металів чинити опір корозійному впливу газів при високих температурах.

Жароміцність – це здатність металів зберігати при високих температурах високі механічні властивості.

Так, наприклад, алюмінієві сплави жаростійкі, але не жароміцні при температурі 400 – 450 °С. Швидкорізальна вольфрамова сталь при 600 – 700 °С жароміцна, але не жаростійка.

2. Кінетика газової корозії

Процес взаємодії кисню з поверхнею металу можливий не тільки за повної відсутності плівки, а й при

дуже тонкій або пористий (несуцільній) плівці, і навіть при суцільній плівці (рис. 1).

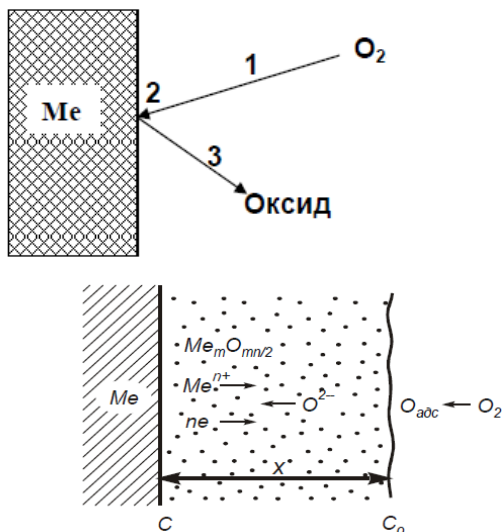


Рисунок 1 – Схема взаємодії кисню з металом: а – при тонкій або пористій плівці; б – при суцільній плівці

Швидкість газової корозії $V_{\text{газ}}$ можна визначити через швидкість росту оксидної плівки:

$$v_{\text{газ}} = \frac{dx}{d\tau},$$

де x -товщина оксидної плівки.

Якщо на поверхні металу утворюється не суцільна, пориста оксидна плівка (рис.1 а), то швидкість корозії описується рівнянням **лінійного росту оксидної плівки**

$$x = k' \cdot \tau,$$

де $k' = k_p \cdot C_0$, k_p – константа швидкості реакції; C_0 - концентрація кисню; A – стала інтегрування; τ - час.

Лінійний закон окиснення характерний для лужних і лужноземельних металів, коли утворюються несуцільні плівки.

Якщо плівка суцільна (рис.1 б), то вона призводить до гальмування проникнення кисню до поверхні металу. В цьому випадку, скориставшись рівнянням Фіка, можна записати

$$\frac{dx}{d\tau} = K_D \cdot S \frac{dC}{dx},$$

де K_D – коефіцієнт дифузії кисню ($\text{м}^2/\text{сек}$);

S – площа оксидної плівки, крізь яку проходить дифузія кисню;

dC/dx – градієнт концентрації кисню.

Остаточно після поділу змінних і інтегрування одержуємо рівняння параболічного росту оксидної плівки

$$x^2 = k'' \cdot \tau,$$

де $k'' = 2K_D C_0$,

C_0 – концентрація кисню у поверхні оксидної плівки.

Часто зростання плівки проходить повільніше, ніж це впливає з параболічного закону. Це можна пояснити тим, що відбувається ущільнення плівок або з'являються дефекти у вигляді бульбашок чи розшарувань, що гальмують дифузію. У цих випадках зростання плівки проходить відповідно до логарифмічного закону. Рівняння логарифмічного росту оксидної плівки має відповідний вигляд:

$$x = \ln(k \cdot \tau).$$

Механізм газової корозії пояснює іонно-електронна теорія Вагнера.

Відповідно до цієї теорії в оксидній плівці проходить зустрічна дифузія іонів металу і кисню. Поверхня металу є анодною ділянкою, де утворюються позитивні іони металу, а електрони, що звільнилися, переміщуються в плівці роздільно

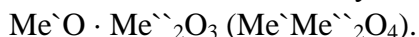
від іонів. Адсорбовані з газової фази молекули кисню дисоціюють на зовнішній поверхні оксиду. Атоми кисню, приймаючи електрони, рухаються від поверхні металу назустріч іонам металу. Таким чином, у середині оксидної плівки проходить зустрічна дифузія іонів металу та іонів кисню, що призводить до утворення оксиду.

3. Теорії жаростійкого легування

В основі теорії зменшення дефектності окалини, що утворюється (Вагнер, Хауффе та ін.) лежить положення про те, що в оксидній плівці, утвореній атомами основного металу, необхідно мати малу концентрацію дефектів. Це можливо, якщо атоми легуючого елемента мають іншу валентність, ніж атоми основного металу. Крім того, оксид легуючого елемента повинен бути розчинний в оксиді основного металу.

Теорія створення захисного оксиду (А. А. Смірнов та Н. Д. Томашов) виходить з необхідності створення на поверхні металу оксиду легуючого елемента, здатного захистити основний метал від окиснення. При цьому оксид легуючого елемента повинен бути суцільним, мати високий електричний опір для того, щоб перешкоджати зустрічній дифузії іонів металу, електронів та іонів кисню. Радіус атома легуючого елемента повинен бути менше радіуса атома основного металу. Теплота утворення оксиду легуючого елемента має бути більшою, ніж теплота утворення оксиду основного металу.

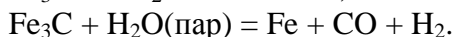
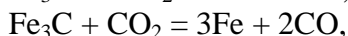
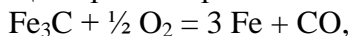
Теорія утворення високозахисних подвійних оксидів (П. Д. Данков, В. І. Архаров, І. І. Корнілов) ґрунтується на тому, що підвищення жаростійкості досягається в тому випадку, якщо легуючий елемент утворює з основним металом подвійні оксиди типу шпінелі



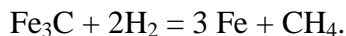
Ці оксиди володіють значно більш високою захисною здатністю, ніж оксиди кожного металу окремо. Це дозволить запобігти утворенню на поверхні сплавів фази (FeO), що є найбільш проникною при дифузії іонів заліза.

4. Деякі види хімічної корозії в технологічних середовищах

Зневуглицювання (декарбюризація) – зниження концентрації вуглецю в поверхневому шарі сталі, що приводить до зміни структури сплаву і погіршує механічні властивості, особливо межу втоми і межу міцності при розтягуванні. Цей процес проходить за схемами:

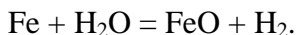


При підвищених температурах і тиску сталь, мідь та її сплави, а також інші метали руйнуються під дією водню. Такий процес руйнування називається **воднева корозія** – корозія, яка обумовлюється здатністю водню до адсорбції, дифузії і розчинення в металі. Розчинений водень зменшує вміст вуглецю в сталі:

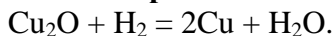


Унаслідок таких процесів утворюються пари води або газів (CH₄), що послаблюють зв'язок між кристалітами, і це приводить до крихкості, створення внутрішнього тиску і до подальшого розтріскування металу.

Наводнювання – проникнення водню в сталь, яке відбувається тільки за наявності на її поверхні адсорбованих атомів водню. Наводнювання сталі при підвищених температурах може відбуватися при виплавленні, зварюванні, термічній обробці:



Мідь і її сплави схильні до водневої корозії, яку називають – **воднева крихкість**:

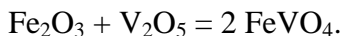


Утворені при цьому пари води порушують зв'язок між кристалітами, і в металі виникають тріщини.

Карбонільна корозія – руйнування металів і сплавів при впливі на них в особливих умовах оксиду карбону (II);
 $\text{Me} + n \text{CO} = [\text{Me}(\text{CO})_n]$,

Унаслідок таких процесів утворюються сполуки – карбоніли, які здатні при подальшому охолодженні розкладатися на метал і CO.

Ванадієва корозія – це корозія, що виникає в тому випадку, якщо газовим середовищем є продукти горіння палива, що містять ванадій. Причина ванадієвої корозії – здатність V_2O_5 розчиняти оксидні плівки на залізі з утворенням ванадатів:



Руйнуючи захисну плівку, V_2O_5 утворює в ній пори, через які відносно легко проникає кисень газової фази.

Корозію, яку спричиняють **сірчистими сполуками**, виділяють в окремий вид газової корозії. Інтенсивно руйнуються вуглецеві сталі, мідь, нікель. Стійкість проявляють хром і хромисті сталі, алюміній.

Корозія газоподібним хлором і хлористим воднем – корозія відбувається при високих температурах під дією сухого хлору і хлороводню HCl. Найбільш стійкими матеріалами в атмосфері хлору і хлористого водню є нікель і його сплави, а також нержавіючі сталі.

5. Методи захисту металів і сплавів від газової корозії

Для захисту від газової корозії використовують різні методи. Основними з них є:

- а) жаростійке легування;
- б) захисні покриття;
- в) створення захисних атмосфер.

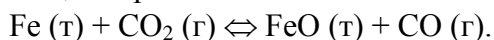
Жаростійке легування – введення до складу сплавів компонентів, що підвищують його жаростійкість. До таких компонентів в основному відносять хром, алюміній, кремній.

Термодифузійні покриття утворюються в результаті дифузії з твердої фази алюмінію, хрому, кремнію в основний метал. Процес проводять при високій температурі, у вакуумі, в нейтральному або відновлювальному середовищі, в атмосфері газоподібного хлору. Вироби поміщають в порошок або в розплав, що містить елемент, який наносять, і який термічно розкладається при температурі.

Термоалітування – покриття алюмінієм, термохромування – покриття хромом, термосиліціювання – покриття кремнієм.

Жаростійкі емалі являють собою склоподібну масу, яку одержують сплавленням шихти (пісок, крейда, глина, польовий шпат та ін.) і плавнів (бура, сода, поташ, фтористі солі та ін.) У шихту, крім того, вводять оксиди хрому, титану, цинку, що підвищують жаростійкість, надають емалі потрібного забарвлення. Емалеву суспензію наносять на очищену поверхню виробів зануренням у розплав. Можна також цей процес проводити пульверизацією зі спеціального пістолета, після чого зразки обпалюють до спікання в полум'яній або муфельній печі при температурі 880 – 1050 °С.

Захисна атмосфера – це газоподібне середовище, яке виключає термодинамічну можливість проходження хімічної реакції взаємодії металів із компонентами газового середовища. Розрахунок складу захисної атмосфери для даного металу і сплаву проводять з використанням констант рівноваги, що встановлюється в системі метал – газ. Наприклад, для реакції



Константа рівноваги цього процесу дорівнює:

$$K = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 2,2.$$

Це означає, що якщо $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} > 2,2$ – відбувається відновлення оксиду заліза (II), а якщо $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} < 2,2$ – відбувається окиснення заліза. У наш час для створення захисних атмосфер у промисловості застосовують суміші чотирьох типів:

- а) водень - водяний пар - азот;
- б) водень - водяний пар - оксид вуглецю (II) - азот;
- в) оксид вуглецю (II) - оксид вуглецю (IV) - водень - водяний пар - азот;
- г) азот - оксид вуглецю (II) - водень.

6. Корозія в неелектролітах

До неелектролітів відносять більшість органічних рідин: нафту та продукти її переробки, безводні спирти, хлороформ, бензол, толуол, хлоровані вуглеводні та інші, а також деякі неорганічні рідини, наприклад, рідкий бром, розплавлена сірка. На процес корозії в середовищі рідких неелектролітів значно впливає підвищення температури, а також присутність вологи. Найбільше практичне значення має корозія металів у нафті та її похідних. Корозійна активність нафти визначається в основному вмістом у ній меркаптанів, тіоспиртів (R-SH), сірководню і елементарної сірки. Меркаптани викликають корозію кобальту, нікелю, свинцю, олова, міді, срібла, кадмію; сірководень викликає корозію заліза, свинцю, міді, срібла; елементарна сірка викликає корозію міді та срібла. Розплавлена сірка реагує практично з усіма металами з утворенням сульфідів (меншою мірою вуглецеві сталі, титан і алюміній). Рідкий бром сильно руйнує алюміній, вуглецеві сталі, титан, меншою мірою – нікель і незначно – залізо, свинець, платину і золото.

Металеві конструкції, що працюють в розчинах неелектролітів, виготовляють з матеріалів, стійких у даному середовищі, наприклад, із високохромистих сталей, що використовуються для апаратурного оформлення каталітичного і термічного крекінгу нафти, або зі сталей із нанесеними на їх поверхню захисними покриттями, наприклад, покриття сталі алюмінієм для сірководневих середовищ. Таким чином, основними заходами боротьби проти корозії в неелектролітах є використання корозійностійких матеріалів і захисних покриттів.

Питання для самоперевірки:

1. Дайте визначення понять «жароміцність», «жаростійкість». Наведіть приклади металів і сплавів із такими характеристиками.
2. Які кінетичні закони росту оксидних плівок вам відомі?
3. Яким чином відбувається ріст оксидних плівок? Як описується процес дифузії іонів в оксидній плівці?
4. Які види хімічної корозії найбільш часто зустрічаються в різних технологічних середовищах.
5. Дайте коротку характеристику теоріям жаростійкого легування.
6. Перелічіть і охарактеризуйте методи жаростійкого легування.

Тема 3. Електрохімічна корозія. Анодні процеси

1. Загальні уявлення про електрохімічну корозію

Електрохімічна корозія – це процес мимовільного руйнування металевих матеріалів унаслідок електрохімічної взаємодії їх з навколишнім середовищем, при якій іонізація атомів металу і відновлення окисного компонента корозійного середовища проходять не в одному акті, а їх швидкості залежать від величин електродного потенціалу металу, що кородує.

Електрохімічні процеси – це сукупність двох процесів – анодного і катодного:

- анодна реакція – іонізація металу: $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$;
- катодна реакція – процес відновлення окисного компонента корозійного середовища $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red^-$.

2. Термодинаміка електрохімічної корозії

На відміну від хімічних реакцій електрохімічні процеси головним чином залежать від електродного потенціалу кородуючого металу. Термодинамічну можливість проходження електрохімічної корозії можна визначити за зміною вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = -nFE,$$

де F – число Фарадея;

E – різниця потенціалів ϕ , що характеризують катодну та анодну реакції:

$$E = \phi_K - \phi_A,$$

n – число електронів, що беруть участь в анодному процесі іонізації металу .

Відповідно до рівняння Нернста потенціали для катодного ϕ_K і анодного ϕ_A електродів можна записати в такому вигляді:

$$\varphi_k = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

$$\varphi_a = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

де φ^0 – стандартні потенціали;

R – універсальна газова стала;

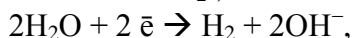
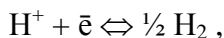
T – абсолютна температура;

a – активність іонів (активна концентрація).

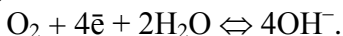
Величини стандартних електродних потенціалів різних металів дозволяють зробити загальний висновок, що чим більш електронегативним є потенціал металу, тим більш активним є метал.

У водних розчинах окиснювачами (деполяризаторами), як правило, є іони водню і молекули кисню. Тому основні катодні реакції такі:

воднева деполяризація – відновлення (розряд) іонів водню:



киснева деполяризація – відновлення (іонізація) молекул кисню:



Вираз для розрахунку рівноважного потенціалу реакції водневої деполяризації має вигляд

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 + 2,3(RT/nF) \lg a_{H^+} / P_{H_2}^{1/2},$$

$$\text{де } \varphi_{H^+/H_2}^0 = 0,0 \text{ В, } n = 1.$$

Потенціал кисневого електрода позитивніше водневого на 1,23 В:

$$\varphi_{O_2/OH^-}^0 = 1,23 - 0,059 \text{ рН.}$$

Ураховуючи конкретні анодні та катодні реакції, можна визначити можливість проходження процесу корозії.

Корозія можлива, якщо $\Delta G < 0$, тобто якщо $\varphi_K > \varphi_A$. Корозія неможлива, якщо $\varphi_K < \varphi_A$.

3. Необоротні потенціали металів

При контакті металу з електропровідним середовищем на межі поділу фаз відбувається електростатична взаємодія між зарядженими частинками. При цьому баланс зарядів у кожній фазі порушується і виникає **подвійний електричний шар** (ПЕШ). Подвійний електричний шар (ПЕШ) – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.

Рівняння Нернста дозволяє визначити величину потенціалу металу, зануреного в розчин власних іонів – **оборотний потенціал**. У цьому випадку прямий і зворотний процеси забезпечуються переміщенням через межу метал-розчин тільки одного сорту іонів - іонів металу. При цьому не спостерігається втрат металу ($\Delta m = 0$). У реальних умовах, коли метал кородує, процес обміну іонами не здійснюється тільки одним сортом іонів (рис. 2).

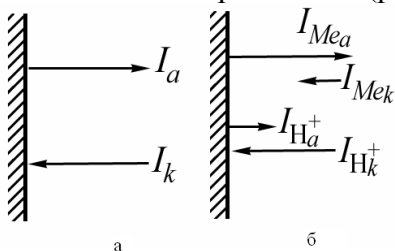


Рисунок 2 - Анодний і катодний струми, що виникають при оборотному (а) і необоротному (б) потенціалах металу

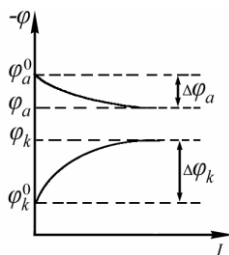


Рисунок 3 – Зміна потенціалів анода ($\Delta\varphi_a$) і катода ($\Delta\varphi_k$) гальванічного елемента із зростанням струму, що проходить між електродами

Потенціал, який при цьому встановився, називається необоротним, або стаціонарним. При цьому з часом

відбувається зміщення (зсув) потенціалу електрода від його рівноважного значення при проходженні через межу поділу фаз струму даної густини. Явище зміни потенціалу електрода від його рівноважного значення називається електродною поляризацією $\Delta\phi$. (рис 3).

Величина електродної поляризації для катодного процесу $\Delta\phi_k = \phi_k^0 - \phi_k$, а для анодного $\Delta\phi_a = \phi_a - \phi_a^0$.

4. Поляризація електродних процесів

Зміна потенціалу катода внаслідок проходження корозійних процесів називається катодною поляризацією $\Delta\phi_k$, а анода – анодною поляризацією $\Delta\phi_a$. Виникнення електродної поляризації пов'язане безпосередньо з тією реакцією, яка визначає швидкість всього процесу, тобто є найбільш повільною стадією. Встановлення природи кожної стадії, числа стадій і найбільш повільної стадії є основним завданням кінетики електродних реакцій. Залежно від того, яка стадія є найбільш повільною (швидкість визначальною), розрізняють поляризацію: концентраційну, електрохімічну, хімічну.

5. Кінетика анодної реакції

Для опису кінетики анодного процесу слід враховувати, яка стадія є найбільш повільною і визначає швидкість.

Повільність дифузійної стадії призводить до виникнення **концентраційної поляризації**. При цьому граничний струм дифузії не залежить від потенціалу і визначається за рівнянням

$$i_D = K_D \frac{C_0}{\delta} nF$$

де K_D – коефіцієнт дифузії; C_0 – концентрація іонів в розчині, δ – товщина дифузійного шару, n – заряд частинки, F – число Фарадея.

Якщо найповільнішою стадією електрохімічного процесу є перехід заряджених частинок через межу поділу фаз, то має місце уповільнена стадія розряду – іонізації. Теорія, що описує кінетичні закономірності перенесення заряду через межу поділу фаз, називається – **теорія уповільненого розряду**. Вперше була сформульована М. Фольмером і А. Н. Фрумкіним. У таких випадках зв'язок між швидкістю електрохімічного процесу і електродним потенціалом описується рівнянням Фольмера – Фрумкіна.

$$i_a = k a_{Me} \exp[\beta n F (\varphi - \varphi_p) / RT],$$

де i_a – швидкість анодної реакції; a_{Me} – активність металу;

β – коефіцієнт перенесення; φ і φ_p – електродний потенціал металу в даних умовах і рівноважний відповідно.

Шляхом перетворень і деяких припущень отримуємо рівняння залежності перенапруги від $\lg i_a$. Рівняння записане у вигляді

$$\Delta\varphi = a' + b \lg i_A,$$

де a' – стала, $b = \frac{d \lg i_A}{d\varphi}$ – характеризує швидкість розчинення

металу, було сформульоване Тафелем і отримало назву рівняння Тафеля. З рівняння випливає, що швидкість анодної реакції іонізації металу тим вище, чим вище струм обміну і більше величина зсуву потенціалу-перенапруження. Величину b – називають тафелевим нахилом. Поняття нахилу означає, що при збільшенні густини струму в 10 разів потенціал електрода в мВ змінюється на величину b . Графічну залежність потенціалу від струму (щільності струму) або, навпаки, струму від потенціалу називають поляризаційною кривою (ПК) (рис. 4).

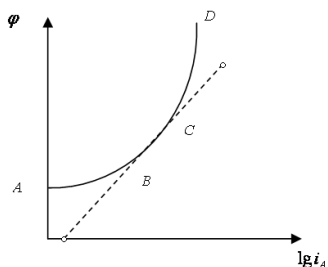


Рисунок 4 – Графік залежності перенапруги $\Delta\phi$ від $\lg i$ густини струму

Іноколи анодне розчинення металів ускладнюється вторинними явищами. Так, утворення на поверхні кородуючого металу фазових або адсорбційних сольових або оксидних шарів призводить до пасивації анодного розчинення, яке проявляється в ослабленні залежності його швидкості від потенціалу, а іноді й у зміні типу залежності.

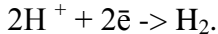
Питання для самоперевірки:

1. Чим відрізняється електрохімічна корозія від газової, хімічної корозії?
2. Як утворюється подвійний електричний шар? Опишіть його будову?
3. На підставі яких термодинамічних величин можна зробити висновок про можливість корозії?
4. Що називається поляризацією? Які види поляризації анодних процесів можна виділити? Охарактеризуйте їх.
5. Наведіть основне рівняння кінетики електрохімічної реакції з уповільненою стадією розряду – іонізації.
6. Наведіть рівняння Тафеля. В яких координатах реалізується прямолнійна залежність між густиною струму і потенціалом?

Тема 4. Електрохімічна корозія металів. Катодні процеси

1. Корозія металів з водневою деполяризацією

Корозія металів з водневою деполяризацією - це процеси корозії металів, у яких роль катодного деполяризатора виконує іон водню. Загальна реакція розряду іонів водню на катоді може бути подана рівнянням



Значення рівноважного потенціалу водневого електрода залежно від рН середовища для парціального тиску водню розраховується за формулою

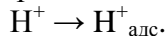
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi^0 - 0,059 \text{pH} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}^0}{P_{\text{H}_2}},$$

де $P_{\text{H}_2}^0 = 1$ атм (0,1 МПа) ; P_{H_2} – парціальний тиск водню (в атмосфері $5 \cdot 10^{-8}$ МПа).

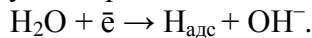
Катодний процес водневої деполяризації в кислих середовищах складається з таких стадій:

1. Транспорт іонів водню (H^+ , H_2O) до поверхні кородуючого металу

2. Адсорбція іонів водню на поверхні металу:



3. Розряд (відновлення) іонів водню: $\text{H}_{\text{адс}}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}$
або в лужних розчинах:



4. Дифузія і розчинення частини атомів водню в металі.

5. Молізація (рекомбінація) атомів водню в молекулу:



або електрохімічна десорбція:



5. Відведення молекул водню від поверхні металу.

Водневе перенапруження ($\Delta\varphi$) залежить від густини катодного струму. Цю залежність вперше виявив Тафель, який запропонував емпіричну формулу

$$\Delta\varphi = a + b \lg i.$$

З рівняння Тафеля випливає, що перенапряга водню є лінійною функцією від логарифма густини катодного струму $\lg i_K$.

Теорії перенапруження водню

Теорія уповільненого розряду – ґрунтується на тому, що повільною стадією є реакція приєднання електрона – реакція Фольмера ($\text{H}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{H}_{\text{адс}}$), вона і визначає швидкість всього процесу відновлення іонів водню.

Теорія уповільненої рекомбінації доводить, що реакція, яка визначає швидкість утворення молекул з атомів водню – реакція Тафеля ($\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \Leftrightarrow \text{H}_2$).

Для корозії металів із водневою деполяризацією найбільш характерними є такі ознаки:

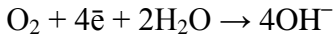
- порівняно мала залежність процесу від перемішування розчину, особливо в розчинах кислот;
- чітко виражена залежність процесу корозії від рН. Зі зменшенням рН перенапруження водню в кислих розчинах зменшується, в лужних – збільшується. Зі зменшенням рН оборотний потенціал водню стає більш позитивним;
- велика залежність швидкості корозійного процесу від природи і концентрації катодних домішок. Чим менше перенапруження водню на катодних домішках і чим вище їх концентрація, тим більше зростає швидкість корозії в початковий період. Це обумовлено тим, що в процесі корозії виникають нові катодні зони. Чим більше загальна площа

катодів, тим менше перенапруження водню і, отже, тим легше (з більшою швидкістю) проходить корозійний процес.

2. Корозія металів із кисневою деполяризацією

Корозія металів із кисневою деполяризацією – це процеси корозії металів, у яких катодна деполяризація здійснюється розчиненим в електроліті киснем.

Катодна реакція кисневої деполяризації



характерна для корозії металів у нейтральних і лужних середовищах, а в кислих середовищах вона проходить за рівнянням:



Значення рівноважного потенціалу кисневого електрода залежно від рН для парціального тиску кисню розраховується за формулою

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0_{\text{O}_2}},$$

де $P^0_{\text{O}_2} = 1$ атм (0,1 МПа), P_{O_2} – парціальний тиск кисню (зазвичай в атмосфері 0,021 МПа).

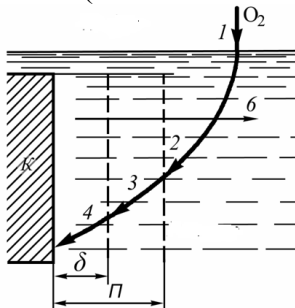


Рисунок 5 – Схема стадій процесу кисневої деполяризації:

П – шар Прандтля; δ – дифузійний шар

Процес кисневої деполяризації містить такі основні стадії (рис. 5):

1. Розчинення кисню повітря в розчині електроліта.
2. Транспорт розчиненого кисню в розчині електроліта (за рахунок дифузії або перемішування) до шару Прандтля товщиною Π .

3. Перенесення кисню в частині шару Прандтля ($\Pi-\delta$) в результаті руху електроліта.

4. Перенесення кисню в дифузійному шарі товщиною δ за рахунок молекулярної дифузії. На цій стадії перенесення кисню може здійснюватися через шар вторинних продуктів корозії.

5. Іонізація кисню в загальному випадку за реакцією $O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ або



6. Відведення іонів гідроксилу від катодних ділянок кородуючого металу (за рахунок дифузії або конвекції).

При корозії металів із кисневою деполяризацією лімітуючими стадіями бувають:

а) реакція іонізації кисню на катоді. Поляризацію, що при цьому виникає, називають **перенапруженням іонізації кисню** ($\Delta\phi_{O_2} = \eta_{O_2}$). У цьому випадку говорять, що процес проходить з кінетичним контролем. Такий процес можливий, наприклад, при інтенсивному перемішуванні розчину, при високих концентраціях кисню в розчині, а також при тонких шарах електроліта на кородуючому металі (наприклад, при атмосферній корозії);

б) дифузія кисню до катода. Поляризацію, що при цьому виникає, називають **концентраційною поляризацією або перенапруженням дифузії**. У цьому випадку говорять, що процес проходить з дифузійним контролем і в спокійних електролітах із низькою концентрацією кисню.

Головною особливістю реакції кисневої деполяризації порівняно з катодною реакцією водневої деполяризації є

виникнення дифузійних обмежень. Тому в багатьох реальних випадках швидкість корозії з кисневою деполяризацією обмежується швидкістю подачі молекул кисню до поверхні кородуючого металу.

Якщо скласти ряд металів за зростанням перенапруження розряду іонів водню, то він не буде збігатися з подібним для перенапруги іонізації кисню. Цей факт вказує на те, що метали неоднаково поведуться по відношенню до катодних процесів.

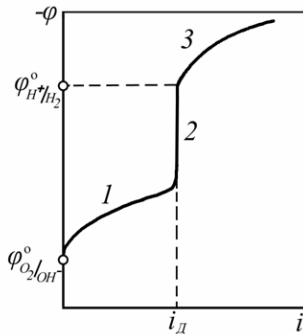


Рисунок 6. Повна крива катодної деполяризації

На рис. 6 зображена в координатах $\Delta\varphi-i$ повна крива катодної деполяризації, на якій можна виділити три ділянки. Ділянка 1 відображає процес, швидкість якого визначається швидкістю іонізації кисню. Досягається граничний струм дифузії при цьому потенціал різко зміщується в негативну сторону (ділянка 2 на кривій). Після того як потенціал стає рівним потенціалу розряду іонів водню, починає протікати процес водневої деполяризації (ділянка 3). Тут швидкість корозії вже повинна визначатися швидкістю відновлення не тільки молекул кисню, а й іонів водню.

3. Корозійні діаграми

Діаграми, на яких графічно відображена кінетика анодного і катодного процесу називають **корозійні діаграми**. На цих діаграмах негативне значення потенціалу відкладають вгору, а по осі абсцис відкладають величини і анодного, і катодного струмів, незалежно від того, що вони мають протилежний напрямок (рис 7 б).

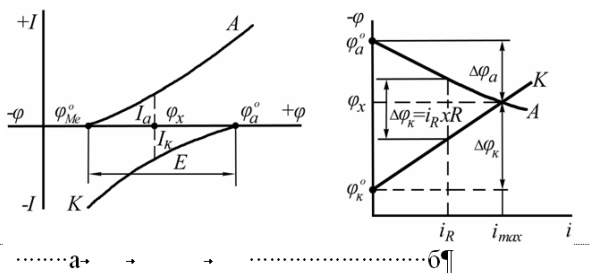


Рисунок 7 б – Два види корозійних діаграм

Відповідно до кінетичних закономірностей катодного і анодного процесу при проходженні через корозійну систему струму спостерігається анодна $\Delta\phi_A$ й катодна $\Delta\phi_K$ поляризації. При цьому встановлюється загальне значення потенціалу ϕ_x . Точка перетину анодної А і катодної К кривих зазначає на осі абсцис величину максимальної густини струму корозії i_{max} . Максимальний струм корозії відповідає повній відсутності омичного опору (при $R = 0$). Якщо ділянки, на яких проходять анодний і катодний процеси, просторово розділені, то опір $R \neq 0$, можна провести графічний розрахунок корозійного процесу. В цьому випадку слід урахувувати омичну складову гальмування. При наявності опору R спостерігається омичне гальмування

$\Delta\phi_R = I_R R$. При цьому не досягається максимальна густина струму корозії i_{max} , а корозія проходить зі швидкістю i_R . Корозійні діаграми дозволяють визначити гальмівний

(контролюючий) фактор процесу корозії. Якщо $\Delta\phi_A \gg \Delta\phi_K$, то корозія проходить з анодним контролем, тобто саме анодна гальмування визначає швидкість процесу. Якщо $\Delta\phi_K \gg \Delta\phi_A$, то корозія проходить з катодним контролем. Якщо $\Delta\phi_K \approx \Delta\phi_A$, то це випадок змішаного катодно-анодного контролю. При значній величині R з'являється омична складова $\Delta\phi_R$ і в цьому випадку корозія проходить з омичним контролем (Змішаний катодно-анодно-омичний контроль ($\Delta\phi_K \approx \Delta\phi_A$, $R \neq 0$)).

Визначення контролюючого процесу електрохімічної корозії металу має велике значення при вивченні корозійного процесу, оскільки для зменшення швидкості корозії найбільш ефективним є, як правило, вплив на контролюючий процес, тобто на уповільнену стадію.

4. Пасивність металів. Теорії пасивності. Способи пасивації

Пасивність – перехід металу в пасивний стан, обумовлене утворенням захисних поверхневих сполук при взаємодії металу з компонентами середовища в процесі анодного розчинення. Шар, що утворюється на поверхні металу, називають пасивуючий шар. Пасиватори – речовини, що викликають у певних умовах настання пасивного стану металів. Речовини або процеси, які порушують пасивний стан металів або ускладнюють настання пасивності, – депасиватори, або активатори. Активаторами є відновники (наприклад, H_2 , $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 та ін.).

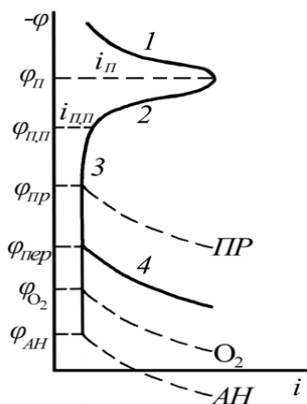


Рисунок 8. Анодна поляризаційна крива

Основний метод дослідження пасивності – потенціостатична зйомка анодних поляризаційних кривих. При цьому методі за допомогою потенціостату на досліджуваній метал подаються строго певні значення потенціалу та реєструється швидкість анодного процесу (анодна густина струму).

Ця крива має чотири характерних ділянки (рис. 8): 1 – область активного розчинення металу; 2 – область формування пасивного стану (потенціал пасивації); 3 – область пасивності (потенціал повної пасивації $\phi_{п.п.}$). Флад-потенціал ($\phi_{ф}$) – це потенціал, при якому настає активація металу. Якщо в корозійному середовищі наявні іони – активатори, то настає передчасне порушення пасивного стану (потенціал «пробою» ($\phi_{пр}$); 4 – область перепасивації:

Перепасивація – процес збільшення швидкості розчинення металу знову після області пасивації.

Найбільшого поширення набули дві теорії, що описують процеси пасивності металів – плівкова і адсорбційна.

Плівкова теорія пасивності – пасивність настає в результаті утворення на поверхні металу дуже тонкого, часто невидимого захисного шару в більшості випадків оксиду металу.

Адсорбційна теорія пасивності – пасивність настає в результаті адсорбції на поверхні металу кисню або інших окиснювачів.

Найбільш поширеними способами переходу металу в пасивний стан можна назвати такі:

- легуванням металу іншим легко пасивувальним металом;
- легуванням металу іншим металом, що підвищує швидкість катодного процесу
- введенням у корозійне середовище додаткового окиснювача або підвищення його концентрації;
- застосуванням електрохімічного захисту;
- застосуванням інгібіторів корозії;
- застосуванням катодних покриттів.

Катодні покриття захищають метал механічно, екрануючи його від корозійного середовища. За наявності в катодних покриттях дефектів основний метал, більш анодний, може інтенсивно кородувати в місцях тріщин. Однак якщо метал, що захищається катодним покриттям, схильний переходити в пасивний стан у даному середовищі, то інтенсивне анодне розчинення металу в зонах тріщин може підвищити анодний струм до i_n і метал буде запасивований.

Питання для самоперевірки

1. Які електрохімічні реакції відбуваються при водневій і кисневій деполяризації на катоді?
2. Чим відрізняються лімітуючі стадії при водневій та кисневій деполяризації?

3. Охарактеризуйте ділянки на повній кривій катодної деполяризації.

4. Що являють собою корозійні діаграми? Яке їх значення для з'ясування механізму процесів корозії? Наведіть приклади.

5. Що таке пасивність? Як можна перевести метал у пасивний стан?

Тема 5. Корозія основних конструкційних металів і сплавів

1. Корозія заліза і його сплавів

Конструкційні матеріали на основі заліза – чавуни і сталі – є найпоширенішими конструкційними матеріалами як за обсягом їх виробництва, так і за частотою використання. Стандартний електродний потенціал заліза залежно від умов процесу може мати такі значення:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,037 \text{ В}.$$

У зв'язку з тим що потенціал переходу $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ має більш негативне значення, при корозії заліза в розчин переходять переважно в катіони Fe^{2+} .

Сталі – сплав заліза з вуглецем, де вміст вуглецю не перевищує 2,03 %.

Чавуни – сплав заліза з вуглецем, де вміст вуглецю більше 2,03 %.

Корозія заліза та сплавів на його основі залежить від концентрації кисню у воді, рН розчинів, концентрацій кислот, лугів, складу електроліта. При підвищенні концентрації кисню у воді швидкість корозії спочатку збільшується, досягаючи максимального значення при вмісті кисню $16 \text{ см}^3/\text{л}$, а потім зменшується.

У кислих середовищах при підвищенні рН до 4 швидкість корозії зменшується. А при рН = 4-9,5 залишається постійною. Це пов'язано з тим, що при цих значеннях рН залізо кородує з кисневою деполяризацією і утворюється гідроксид заліза (II), насичений розчин якого має рН = 9,5. При великій концентрації луку і підвищеній температурі швидкість корозії заліза збільшується.

У неокиснювальних кислотах – хлоридній, розведеній сульфатній та інших – корозія заліза та сплавів на його основі проходить з водневою деполяризацією. При

підвищенні концентрації **сульфатної кислоти** швидкість корозії заліза спочатку збільшується, досягаючи максимального значення при концентрації близько 50 %, а потім зменшується. У 70–100 % розчинах H_2SO_4 залізо пасивується і корозія не відбувається.

При підвищенні концентрації **нітратної кислоти** швидкість корозії сплавів заліза спочатку підвищується (приблизно до 30 %), а потім зменшується і при концентрації кислоти близько 50 % залізо пасивується. При концентрації нітратної кислоти 94–100 % залізобуглецеві сплави внаслідок явища перепасивації знову сильно руйнуються. Введення в розчин сульфатної кислоти аніонів Cl^- , Br^- , I^- зменшує швидкість корозії.

Зі збільшенням концентрації $NaCl$ у розчині швидкість корозії залізобуглецевих сплавів спочатку зростає, а потім спадає.

2. Сучасні корозійностійкі сплави і сталі

Низьколеговані сталі – сталі, в яких сумарний вміст легуючих елементів (міді, хрому, нікелю, кремнію, алюмінію та ін.) становить близько 3 %.

Високолеговані сталі – сталі з високою корозійною стійкістю містять великі кількості хрому, нікелю та кремнію. Ці легуючі елементи полегшують перехід сталей у пасивний стан.

Корозійностійкі сталі – сталі, до складу яких обов'язково входить хром у кількості 12 % і більше (до 30 %).

Високохромисті сталі – сталі, що містять від 11,8 до 35,8 % хрому, і утворюють з залізом тверді розчини заміщення на основі кристалічної решітки фериту і аустеніту.

Правило Таммана – стрибкоподібне підвищення стійкості сплаву відбувається при частці благородних або корозійностійких атомів у сплаві, що дорівнює $n / 8$, де n – ціле число (1,2,3,4,6).

Основним недоліком хромистих сталей є їх висока схильність до крихкого руйнування. Для подолання цього їх легують нікелем.

Хромонікелеві аустенітні сталі – сталі, що містять не тільки хром як легуючий елемент, але й нікель.

Міжкристалічна корозія (МКК) – найбільш небезпечний вид місцевої корозії, що приводить до виборчого руйнування кордонів зерен, що супроводжується втратою міцності та пластичності сплаву. З підвищенням вмісту вуглецю кількість зерен карбідів хрому, що випадають по межі зерен, збільшується і схильність сталі до міжкристалічної корозії підвищується (необхідний вміст вуглецю до 0,015 % і менше).

Ножова корозія – це різновид міжкристалічної корозії, сконцентрованої у вузькій зоні (від сотих до десятих міліметра) на межі зварний шов – основний метал.

Жаростійкі сплави заліза – це сплави на основі заліза, призначені для широкого застосування при підвищених температурах. Жаростійкість хромистих сталей визначається вмістом у них хрому.

Сільхроми – це залізні сплави, леговані хромом і кремнієм. Мають підвищену жаростійкість і жароміцність.

Хромалі і фехралі – це хромисті сталі, додатково леговані алюмінієм. Домішки алюмінію більш ефективно підвищує жаростійкість залізного сплаву, ніж добавка хрому.

Жаростійкі чавуни – це хромисті, нікелеві, алюмінієві і кременисті чавуни.

Хромисті чавуни – чавуни, що мають корозійну стійкість тільки за умови вмісту хрому не менше 11,7 % Cr.

Нікелеві чавуни (СЧЩ-1 і СЧЩ-2) – стійкі до впливу розплавів лугів. Нікелеві чавуни жароміцні і жаростійкі.

Алюмінієві чавуни «чуголь» – мають гарну жаростійкість, але знижену жароміцність. Залежно від структури корозійностійкі сталі поділяються на: мартенситні та мартенситно-феритні, феритні, аустенітні, аустенітно-феритні.

Сталь аустенітного класу застосовується для виготовлення обладнання, трубопроводів у виробництві нітратної кислоти та аміачної селітри, карбаміду і капралактаму, фосфорної кислоти і мінеральних добрив. Ефективним способом підвищення корозійної стійкості хромонікелевих сплавів у сильно окисних середовищах є легування їх кремнієм.

Сталь феритного класу – це хромовмісні (від 11 % до 30 % Cr) сталі. Їх використовують при виготовленні теплообмінників для роботи в концентрованих хлоридних розчинах і в морській воді. Схильні до міжкристалічної корозії (МКК).

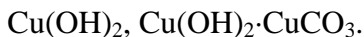
3. Корозія міді та її сплавів

Мідь та її сплави

Стандартний електродний потенціал міді:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В і } \varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0,52 \text{ В.}$$

Термодинамічно більш імовірним процесом є утворення двовалентних іонів міді. Корозія міді можлива тільки з кисневою деполяризацією, і в розчин електроліта переходять катіони Cu^{2+} . В атмосферних умовах висока корозійна стійкість міді пов'язана з утворенням на її поверхні захисних плівок, що складаються з продуктів корозії –



Мідь кородує з великою швидкістю в аерованих аміачних і ціаністих розчинах із утворенням комплексних іонів, у присутності сірчистого газу, сірководню, сірки. В неокиснювальних кислотах – хлоридній, розбавлених сульфатній, фосфатній, оцтовій – за відсутності кисню мідь стійка. Використовується мідь в електротехнічній промисловості, а також для виготовлення теплообмінників, холодильників, вакуумних апаратів.

Латуні – це сплави міді з цинком, застосовуються як матеріал для труб конденсаторів у паросилових установках, особливо для корабельних конденсаторів, що охолоджуються морською водою. Для простих латуней характерний вид корозії – знецинкування, вони схильні до корозійного розтріскування (за наявності в атмосфері аміаку).

Бронзи – сплави міді з оловом (мають хороші антифрикційні властивості і володіють прекрасними ливарними якістьми), а також із алюмінієм (стійкі в розведених розчинах кислот, у тому числі в хлоридній, фосфатній, оцтовій, лимонній і багатьох інших), кремнієм, марганцем (не дають іскор при ударі).

4. Корозія алюмінію та його сплавів

Алюміній та його сплави за масштабами виробництва і застосування в промисловості займають одне з перших місць.

Стандартний електродний потенціал алюмінію дорівнює $\varphi_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66$ В. Наявність оксидної плівки підвищує електродний потенціал алюмінію до $-0,55$ В (може кородувати і з кисневою, і з водневою деполяризацією). Алюміній має високу корозійну стійкість в нейтральних розчинах електrolітів (збільшення і зменшення рН середовища призводить до збільшення швидкості корозії), в концентрованих розчинах нітратної та сульфатної кислот,

оцтовій кислоті при невисоких температурах. Сильний вплив на руйнування алюмінію і його сплавів має краплиннорідка і пароподібна ртуть. Сірчисті сполуки в газових середовищах на алюміній не діють.

Дюралюміній – містять: (2,0–7,0) % Cu; (0,4–1,8) % Mg; (0,3–0,9) % Mn. Високих механічних властивостей дюралюміній набуває лише після природного або штучного старіння, схильний до міжкристалітної корозії.

Силуміни – мають такий склад: (0,8–13,0) % Si; (0,2–4,5) % Cu; (0,5–13) % Mg (руйнуються в лугах і в плавиковій кислоті). До недоліків сплавів можна віднести небезпечний контакт із міддю та її сплавами, а також із залізом і сплавами на його основі.

5. Корозія магнію

Магній та його сплави як конструкційний матеріал використовуються в авіабудуванні і при виготовленні протекторів. Стандартний електродний потенціал магнію ($\varphi_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2,37$ В) свідчить про можливість корозії з водневою і кисневою деполяризацією в нейтральних розчинах електролітів. Магній нестійкий у кислотах, особливо при підвищених концентраціях (виняток становлять хромові і плавикові кислоти), у розчинах хлориду амонію. Стійкий у лугах, у харчових середовищах.

6. Корозія нікелю та його сплавів

Нікель і його сплави. Стандартний електродний потенціал металу нікель дорівнює $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25$ В, схильний до пасивування, кородує з кисневою деполяризацією, що прискорюється в розчинах у присутності окиснювачів. Не стійкий у присутності сірчистих сполук.

Сплав монель-метал, який містить 70 % Ni, 28 % Cu і 1,5–2,5 % Fe має підвищену корозійну стійкість.

Хастелой - сплави нікелю з молібденом визначається міцністю, пластичністю та хімічної стійкістю.

Ніхром – сплав нікелю з хромом, відомий як жаростійкий матеріал. Одночасно він має корозійну стійкість в агресивних середовищах.

Інконель – хромовий сплав на нікелевій основі. Відмітою рисою інконелю є збереження високої міцності і опору повзучості при підвищених температурах.

7. Корозія цинку та кадмію

Цинк і кадмій. Стандартний електродний потенціал металів цинку дорівнює $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В, а кадмію

$\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,40$ В. У нейтральних розчинах і під тонкою плівкою вологи (атмосферна корозія) цинк і кадмій кородують з кисневою деполяризацією. У кислих середовищах цинк і кадмій кородують з водневою деполяризацією. Цинк характеризується максимальною стійкістю в інтервалі рН між 9 і 11 (амфотерні властивості). У забруднених SO₂, SO₃, HCl середовищах індустриальних районів стійкість цинку та цинкових покриттів помітно знижується.

Кадмій має підвищену корозійну стійкість у тропічних умовах і в розчинах, що містять хлориди.

8. Корозія олова

Стандартний електродний потенціал **олова** дорівнює $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14$ В. Алотропічне перетворення білого олова в сіре олово, що відбувається при перепаді температур, аналогічне за зовнішнім проявом корозійному руйнуванню. В

органічних харчових середовищах за відсутності або при нестачі кисню олово має більш негативний потенціал, ніж залізо. Олово є стійким в атмосферних умовах, у розведених розчинах сульфатної та хлоридної кислот, в органічних кислотах. У нітратній кислоті олово сильно руйнується, нестійким є олово в лугах.

9. Корозія свинцю

Стандартний електродний потенціал металу **свинець** дорівнює $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13$ В. Корозійна стійкість свинцю визначається багато в чому стійкістю продуктів його корозії. Свинець нестійкий в нітратній і оцтовій кислотах, а також у лугах, але в сульфатній та фосфатній кислотах свинець відрізняється високою корозійною стійкістю.

10. Корозія титану

Титан належить до термодинамічно нестійких металів, його стандартний електродний потенціал становить $\varphi_{Ti^{2+}/Ti}^0 = -1,63$ В і $\varphi_{Ti^{3+}/Ti}^0 = -1,21$ В.

Однак він легко пасивується і внаслідок цього інертний у багатьох середовищах. Титан стійкий у середовищах, що володіють окисними властивостями і містять хлорид-іони, стійкий у царській горілці, але в хлоридній кислоті стійкий тільки до концентрації 10 %. Титан розчиняється в розчинах плавикової кислоти. У розбавлених лугах до концентрації 20 % титан також є стійким. Унікальна властивість титану – це його повна корозійна стійкість в морській воді та морський атмосфері.

Питання для самоперевірки

1. Які особливості поведінки заліза в кислих і лужних розчинах? Як впливають концентрації кислот, лугів і кисню в розчинах на процес корозії заліза?

2. Дайте характеристику низьколегованих і високолегованих сталей на основі заліза. Які метали використовують для отримання нержавіючих сталей?

3. Особливості поведінки міді та її сплавів у нейтральних, кислих і лужних розчинах. У яких середовищах мідь і сплави на її основі (бронзи, латуні) є нестійкими?

4. Чим обумовлена корозійна стійкість алюмінію в нейтральних і окиснювальних середовищах? У яких середовищах алюміній не є корозійностійким?

5. Дайте характеристику корозійної стійкості металів магнію, цинку, кадмію титану. Чим відрізняються дані метали? У яких середовищах і за яких умов можлива корозія цих металів?

6. Особливості корозійних процесів металів нікелю, олова, свинцю. Вкажіть, у яких середовищах метали цієї групи є найбільш стійкими, а в яких ні?

Тема 6. Методи захисту від корозії металів і сплавів

1 Захисні покриття

1.1. Металеві покриття

Нанесення захисних металевих покриттів – один із найпоширеніших методів боротьби з корозією. За способом захисної дії металеві покриття ділять на катодні та анодні.

Катодні покриття – це покриття з металів, які мають більш позитивний електродний потенціал. Анодні покриття – це покриття з металів, які мають більш електронегативні електродні потенціали порівняно з потенціалом металу, на який вони нанесені. Анодні покриття захищають метал не тільки механічно, але, головним чином, – електрохімічно. В утвореному гальванічному елементі метал покриття стає анодом і піддається корозії, а оголені (в порах) ділянки основного металу виконують роль катодів і не руйнуються.

Основний метод нанесення захисних металевих покриттів – гальванічний. **Гальванічний метод** осадження захисних металевих покриттів – це електрохімічне осадження металів у гальванічній ванні при проходженні через розчин електроліта постійного струму. Недолік гальванічного методу - нерівномірність товщини покриття на виробках складного профілю.

Застосовують також:

- **термодифузійний** – метод, що базується на поверхневому насиченні основного металу атомами легуючого компонента в результаті дифузії його при високих температурах);
- **плакування** – термомеханічний спосіб, який полягає в тому, що на матрицю основного металу накладають з обох боків листи іншого металу, потім весь пакет піддають гарячій прокатці;

- **металізацію розпиленням** – нанесення розплавленого металу на поверхню виробів за допомогою струменя стисненого повітря або інертного газу;
- **занурення у розплав.**

Гальванічні покриття

Цинкові покриття – покриття з цинку, застосовують для захисту від корозії деталей машин, трубопроводів, сталевих листів. Він захищає основний виріб механічним і електрохімічним способами, оскільки за наявності пор або оголених місць відбувається руйнування цинку, а сталева основа не кородує. Покриття з цинку займають домінуюче становище. Цинкування проводять в кислих, ціанідних і цинкатних електролітах. Осадження цинку відбувається з високим виходом по току. Цинкові покриття відрізняються високим ступенем чистоти, хімічною стійкістю і гарними механічними властивостями.

Значно поширені **нікелеві покриття** – покриття металом нікелем, дуже стійким в атмосфері, розчинах лугів та деяких органічних кислот, що обумовлено сильно вираженою здатністю нікелю до пасивації в цих середовищах. Нікель в парі з залізом є катодом, оскільки має більш електропозитивний потенціал, ніж залізо. Нікель може захищати сталь тільки механічним шляхом, отже, покриття не повинно мати пор і товщина повинна бути не менше 20 – 25 мкм. Існують кілька різновидів нікелевих покриттів. Нікелювання матове - нанесення на поверхню металевих деталей матового шару нікелю.

Блискуче нікелювання використовують для захисно-декоративної обробки поверхні. Блискучий нікель можна наносити на деталі зі складним профілем, він має знижену корозійну стійкість порівняно з матовими покриттями.

Нікелювання чорне – електролітичне нанесення на поверхню металевих виробів шару нікелю чорного кольору. Таке покриття використовують як із захисно-декоративною метою, так і для зменшення коефіцієнта відбиття світла. Воно знайшло застосування в оптичній промисловості та в деяких галузях машинобудування. У чорного нікелю низькі показники корозійної стійкості, пластичності та міцності зчеплення з поверхнею.

Хромові покриття – покриття металом хромом, відносно сталі є катодом, і при їх контакті руйнуватися буде сталь. Тому хромові покриття на сталі повинні бути суцільними і безпористими. Хромування – дуже складний процес. Хром виділяється на катоді тільки при дуже високій густині струму (1000 – 3000 А/м²). Змінюючи режим електролізу, можна отримати блискучі, матові (сірі) або «молочні» покриття хрому. Блискучі покриття мають найбільш високу твердість, хороше зчеплення з основним металом і найменшу крихкість. Матово-сірі покриття відрізняються високою крихкістю. Покриття «молочним» хромом мають високу твердість, пластичність, значно меншу пористість і більш високу захисну здатність. Сталеві деталі приладів і машин, що працюють в жорстких умовах експлуатації, покривають двома шарами хрому: нижній – молочний і верхній – блискучий. Це забезпечує гарний захист від корозії і високу зносостійкість при необхідних декоративних якостях.

Олов'яні покриття застосовують головним чином для захисту від корозії в розчинах органічних кислот і солей, що містяться в харчових продуктах, а також від атмосферної корозії в приладобудуванні.

1.2. Неметалічні покриття

1.2.1. Неорганічні покриття

Існують різні методи отримання таких неметалічних покриттів – плівок, що відрізняються хімічним складом. Найбільш поширені оксидні та фосфатні плівки, хоча за захисними властивостями вони поступаються металевим покриттям. Процес виготовлення оксидних покриттів на метали отримав назву **оксидування**, а фосфатних – **фосфатування**. Фосфатування використовують для виробів, які експлуатують в морській воді, в тропічних районах. Недоліком фосфатних плівок є низька міцність і еластичність. Вони мають короткий термін експлуатації.

Особливо широко застосовується оксидування алюмінію і його сплавів. Це найбільш простий і надійний метод захисту їх від корозійного руйнування. Процес утворення оксидних плівок на поверхні алюмінію називають **анодування**. На практиці анодування алюмінію і його сплавів проводять у розчинах сульфатної кислоти, хромового ангідриду і щавлевої кислоти.

Сучасний метод **оксидування (воронування)** – хімічна та електрохімічна обробка деталей у лужних розчинах.

Оксидна плівка на маловуглецевій сталі має глибокий чорний колір, а на високовуглецевих сталях – чорний із сіруватим відтінком. Протикорозійні властивості поверхневої плівки оксидів невисокі, тому сфера застосування цього методу обмежена. Основне його призначення – декоративна обробка. Майже вся стрілецька зброя і ряд точних приладів піддають воронуванню, в результаті чого вироби набувають гарного чорного кольору. Воронування використовують і в тому випадку, коли необхідно зберегти початкові розміри виробів, оскільки оксидна плівка становить всього 1,0–1,5 мікрона.

Емалі неорганічні – це захисні неорганічні покриття у вигляді склоподібної маси, що одержують сплавленням шихти (пісок, крейда, глина, польовий шпат тощо) і плавнів (бура, сода, поташ, фтористі солі та ін.). Крім скло утворювальних речовин, у шихту вводять оксиди хрому, титану, цинку, що підвищують жаростійкість, зчеплення з металом і надають емалі потрібного забарвлення. Емалеві покриття стійкі до мінеральних і органічних кислот, солей у газових середовищах, але руйнуються гарячими розчинами концентрованих лугів, плавикової кислоти і фтористими сполуками.

1.2.2. Органічні покриття

Захист металів лакофарбовими покриттями – найбільш давній і один із найпоширеніших способів захисту від корозії. Основними перевагами лакофарбових покриттів є:

- 1) порівняльна дешевизна;
- 2) відносна простота нанесення;
- 3) легкість відновлення зруйнованого покриття;
- 4) сполучуваність з іншими способами захисту, наприклад, із протекторним захистом, фосфатними та оксидними покриттями;
- 5) можливість отримання покриттів будь-якого кольору, що мають поряд із захисними властивостями красивий зовнішній вигляд.

Лаки – це колоїдні розчини масел, які висихають, або смол в органічних розчинниках. Захисне тверде покриття утворюється внаслідок випаровування розчинника, полімеризації масла, смоли при нагріванні, або під дією каталізатора. Фарби являють собою суспензію мінеральних пігментів і речовин плівкоутворювачів.

2. Обробка корозійного середовища

2.1. Зниження агресивності корозійного середовища

У промислових умовах зменшення втрат від корозії може бути досягнуто за допомогою зміни складу агресивного середовища. Використовують два прийоми:

1) видалення з агресивного середовища речовин, що викликають корозію металів;

2) введення в агресивне середовище спеціальних речовин, які викликають значне зниження швидкості корозійного процесу. Такі речовини називаються сповільнювачами, або інгібіторами корозії. Інгібітори корозії (ІК) – хімічні сполуки, які, будучи наявними в корозійній системі в достатній концентрації, зменшують швидкість корозії без значної зміни концентрації будь-якого корозійного реагенту. Здатністю уповільнювати корозію металів в агресивних середовищах володіє багато неорганічних речовин.

Здатність до гальмування корозійних процесів у цих сполук обумовлюється присутністю в них катіонів (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) або аніонів ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Неорганічні катодні інгібітори зменшують швидкість корозії внаслідок зниження ефективності катодного процесу або скорочення площі катодів. Анодні неорганічні інгібітори утворюють на поверхні металу тонкі ($\sim 0,01$ мкм) плівки, які гальмують перехід металу в розчин. Плівкоутворювальні інгібітори захищають метал, створюючи на його поверхні фазові або адсорбційні плівки. До них входять деякі сполуки з лужними властивостями: фосфати, поліфосфати, силікати, борати та ін. Органічні інгібітори – це інгібітори змішаної дії, тобто вони впливають на швидкість як катодної, так і анодної реакцій.

3. Електрохімічний захист

3.1. Катодний захист

Електрохімічний захист – це зменшення швидкості електрохімічної корозії за рахунок поляризації електродних процесів. Залежно від виду поляризації розрізняють катодний і анодний захист.

Катодний захист – вид електрохімічного захисту, що застосовується в тих випадках, коли метал не схильний до пасивації, тобто має подовжену область активного розчинення, вузьку пасивну область, високі значення струму пасивації (i_n) і потенціалу пасивації (φ_n). Катодний захист заводської апаратури (холодильників, теплообмінників, конденсаторів та ін.), що піддаються впливу агресивного середовища, здійснюють шляхом приєднання до **негативного полюса зовнішнього джерела** струму або до металу, що має більш електронегативний електродний потенціал. У останньому випадку немає потреби у зовнішньому джерелі струму, оскільки утворюється гальванічний елемент з тим самим напрямом струму, тобто деталь, що захищається, стає катодом, а більш електронегативний метал, що називається протектором, – анодом. Як протектори можна застосовувати метали: Al, Fe, Mg, Zn. Однак використовувати чисті метали як протектори не завжди доцільно.

3.2. Анодний захист

Анодний захист – захист, який застосовують при експлуатації обладнання в гарних електропровідних середовищах і виготовленого з легко пасивуючих матеріалів – вуглецевих, низьколегованих нержавіючих сталей, титану, високолегованих сплавів на основі заліза. Анодний захист здійснюється приєднанням металевої конструкції до позитивного полюса зовнішнього джерела постійного струму

або до металу з більш позитивним потенціалом (катодний протектор). Як катодний проектор можна використовувати такі матеріали, як вуглець, діоксид марганцю, магнетит, діоксид свинцю, що мають значно позитивний потенціал. Метод анодного захисту має відносно обмежене застосування, оскільки пасивація ефективна в основному в окиснювальних середовищах за відсутності активних депасивуючих іонів.

Для успішного застосування анодного захисту об'єкт повинен відповідати таким вимогам:

а) матеріал апарата повинен пасивуватися в технологічному середовищі;

б) конструкція апарату не повинна мати заклепок, кількість щілин і повітряних кишень повинна бути, мінімальною, зварювання повинно бути якісним;

в) катод і електрод порівняння в пристрої повинні постійно знаходитися в розчині.

Питання для самоперевірки:

1. Як поділяють захисні металеві покриття за способом їх захисної дії? Наведіть приклади.
2. Які неорганічні речовини можуть бути використані як покриття на металах для захисту їх від корозії?
3. Охарактеризуйте лакофарбові органічні покриття, назвіть їх позитивні якості та недоліки.
4. Що таке інгібітори? Який механізм їх дії?
5. Які види електрохімічного захисту? Яке їх призначення? Наведіть приклади.