

**Міністерство освіти і науки України
Донбаська державна машинобудівна академія**

А.П.Авдєєнко, О.Є.Поляков, Ю.П.Холмовой

**ОРГАНІЗАЦІЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
з дисципліни
“КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ МЕТАЛІВ”**

Навчально-методичний посібник

**Перезатверджено
на засіданні кафедри хімії та охорони праці.
Протокол № 9 від 24 січня 2012 р.**

**Рекомендовано
для подальшого використання
методичною радою ДДМА
Протокол № 6 від 16.02.2012 р.**

Краматорськ 2012

УДК 620.197
ББК 6П4.52
А 18

Рецензенти:

Присянік Олександр Василійович, д-р хім.наук, професор кафедри органічної хімії, Український хіміко-технологічний університет

Бурмістров Костянтин Сергійович, д-р хім.наук, професор кафедри фізичної хімії, Український хіміко-технологічний університет

Авдєєнко А. П., Поляков О. Є., Холмовой Ю. П.

А 18 Організація самостійної роботи студентів з дисципліни “Корозія та захист металів”: Навчально-методичний посібник/ А.П.Авдєєнко, О.Є.Поляков, Ю.П.Холмовой. – Краматорськ: ДДМА, 2008. – 76 с.

ISBN 978-966-379-252-1.

Наведені програма з дисципліни “Корозія та захист металів”, план лабораторних занять, приклади рішення типових задач, а також задачі для самостійного розв’язання.

УДК 620.197
ББК 6П4.52

ISBN 978-966-379-252-1

© А. П. Авдєєнко, О. Є. Поляков,
Ю. П. Холмовой, 2008
© ДДМА, 2008

ЗМІСТ

Вступ	
1 Програма курсу “Корозія та захист металів” для очної форми на- вчання.....	
2 Робочий план лабораторних робіт для очної форми навчання	
3 Питання робочої програми	
4 Програма курсу «Корозія та захист металів» для заочної форми на- вчання	
5 Робочий план лабораторних робіт для заочної форми навчання	
6 Стислі теоретичні відомості	
7 Приклади рішення типових завдань.....	
8 Завдання для самостійного рішення	
9 Завдання до контрольної роботи для заочної форми навчання	
Додаток А. Атомні маси і щільності деяких металів	
Додаток Б. Десятибальна шкала корозійної стійкості металів	
Додаток В. Стандартні електродні потенціали	
Додаток Г. Діаграми Пурбе, необхідні для виконання завдання 2	
Література	

ВСТУП

Із задачі підвищення рівня підготовки фахівців, які мають справи з металами, їхньою обробкою і використанням як конструкційних матеріалів, логічно витікає необхідність засвоєння такого найважливішого напрямку, як корозія й захист металів від корозії. Тому цей навчально-методичний посібник призначено для допомоги студентам під час організації самостійного опрацювання курсу “Корозія та захист металів”, поліпшити орієнтацію в новому матеріалі, надати необхідний напрям роботі студентів над засвоєнням курсу, зменшити непродуктивні витрати часу при підготовці до занять та при пошуках навчальної та методичної літератури.

Окрім переліку питань робочої програми до курсу “Корозія та захист металів”, робочого плану лабораторних робіт, у посібнику наведені приклади рішення типових завдань, умови завдань для самостійного рішення, а також додатки – табличний фактографічний матеріал, необхідний для рішення завдань.

Курс “Корозія та захист металів” розраховано на 1,5 кредиту (54 години). Теоретичний матеріал лекцій обмірковується під час самостійної підготовки до лабораторних і контрольних робіт, яка полягає в тому, що ознайомившись в робочому плані з необхідними темами, переліком питань з теоретичного матеріалу та літературних джерел, прикладами рішення типових завдань, а також перевіривши свої знання шляхом самостійного рішення завдань, наведених далі, студент має оптимальну можливість в необхідному обсязі спланувати свої відповіді на занятті в усному або письмовому вигляді.

Увесь курс “Корозія та захист металів” розраховано на один триместр; матеріал складається з двох модулів. Оцінка за модуль – це оцінка за колоквиум за індивідуальними білетами, який враховує відповідний лекційний матеріал. Модульна оцінка є підставою для рейтингової оцінки при завершенні навчального триместру.

1 ПРОГРАМА КУРСУ «КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ МЕТАЛІВ» ДЛЯ ОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ

Тема 1. Вступ

Визначення терміна “Корозія металів”. Приклади корозії металів. Проблема корозії: значення корозії та захист металів у народному господарстві. Задачі вчення про корозію та захист металів. Значення курсу для сучасного інженера-металурга. Термодинаміка і кінетика корозії. Класифікація корозії за найбільш важливими критеріями. Показники корозії.

Література: [1, с. 3–13; 2, с. 8–23; 3, с. 3–9].

Тема 2. Теорія газової корозії

Хімічна корозія металів. Термодинамічна можливість хімічної корозії металів. Газова корозія металів, хімічний механізм корозії та окислення металів. Господарське значення боротьби з окалиноутворенням при виробництві чорних металів. Термодинаміка високотемпературної корозії металів. Адсорбція кисню на металах. Утворення плівок продуктів корозії на металах. Класифікація плівок та їх захисні властивості. Умови суцільності плівок, напруження у плівках й руйнування останніх. Кінетика газової корозії. Закони зросту плівок на металах. Механізм високотемпературного окиснення.

Література: [1, с. 13–23; 2, с. 23–33; 3, с. 10–17].

Тема 3. Внутрішні та зовнішні фактори газової корозії та методи захисту від газової корозії

Внутрішні фактори газової корозії. Зовнішні фактори газової корозії. Захист від газової корозії. Жаростійке легування. Теорія жаростійкого легування. Захисні покриття. Захисні атмосфери. Методи зменшення окиснення металів. Прокатка під вакуумом в інертній атмосфері.

Література: [1, с. 23–28; 2, с. 111–121; 3, с. 18–27].

Тема 4. Хімічна корозія металів у рідких середовищах

Корозія металів у неелектролітах. Руйнування металів у рідких металах-теплоносіях. Взаємодія твердих металів з домішками у рідкому металі. Кавітаційно-ерозійна корозія для рідких металів.

Література: [1, с. 28–30; 2, с. 121–140; 3, с. 51–53].

Тема 5. Теорія електрохімічної корозії. Внутрішні та зовнішні фактори електрохімічної корозії

Електрохімічна корозія металів, приклади корозії. Основи теорії електрохімічної корозії. Подвійний електрохімічний шар та електродні потенціали. Оборотні та необоротні електродні потенціали металів фактори, що впливають на їх величину. Термодинаміка електрохімічної корозії. Діаграми Пурбе.

Механізм електрохімічної корозії. Поняття про місцеві гальванічні елементи. Умови виникнення електрохімічної гетерогенної поверхні розділу метал-електроліт. Схема та характерні особливості електрохімічного корозійного процесу. Анодний та катодний процеси при корозії металів. Кінетика анодної реакції. Поляризація електродів та її причини. Концентраційні обмеження анодної реакції та роль продуктів корозії. Воднева депольаризація. Киснева депольаризація. Корозійні діаграми. Пасивність металів; теорія пасивності металів.

Термодинамічна стійкість та положення металів у періодичній системі елементів Менделєєва. Склад та структура сплаву. Склад та концентрація корозійного середовища. Кислотність. Температура, тиск та перемішування. Зовнішній електричний струм. Радіаційна корозія. Біологічна корозія.

Література: [1, с. 32–79; 2, с. 149–265, 324–372; 3, с. 27–50].

Тема 6. Корозія у природних умовах (для спеціальності ОМТ)

Атмосферна корозія. Ґрунтова корозія. Морська корозія. Корозія під впливом блукаючих струмів.

Література: [1, с. 114–125; 2, с. 372–405; 3, с. 54–60].

Тема 7. Корозія основних конструкційних матеріалів на основі заліза та його сплавів

Корозія заліза, сталі та чавуну. Внутрішні та зовнішні фактори корозії цих металів.

Література: [1, 125–135; 3, с. 61–66].

Тема 8. Класифікація методів боротьби з корозією. Металеві захисні покриття

Класифікація методів захисту металів від корозії. Гальванічні покриття. Термодифузійні покриття. Метод занурювання у розплавлений метал. Плакування. Металізація напиленням.

Література: [1, с. 144–16; 3, с. 67–72].

Тема 9. Неметалеві захисні покриття

Неорганічні покриття. Лакофарбні покриття. Покриття смолами та пластмасами. Емалі.

Література: [1, с. 166–176; 3, с. 72–75].

Тема 10. Інгібітори корозії та антикорозійні мастила. Обробка корозійного середовища

Інгібітори для розчинів. Інгібітори атмосферної корозії. Антикорозійні мастила. Обробка корозійного середовища.

Література: [1, с. 176–186; 3, с. 77–80].

Тема 11. Електрохімічний захист. Консервація металовиробів

Катодний захист. Анодний захист. Консервація металовиробів.

Література: [1, с. 186–210; 2, с. 426–472; 3, с. 81–85].

Тема 12. Методи корозійних іспитів (для спеціальності ОМТ)

Класифікація методів та мета досліджень. Лабораторні методи. Польові та природні іспити.

Література: [3, с. 89–95; 4, с. 42–45, 97–99].

2 РОБОЧИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

З метою покращення засвоєння теоретичних знань проводяться лабораторні роботи (за вибором в залежності від спеціальності – ОМТ або ЛВ).

Примірний перелік лабораторних робіт:

Найменування тем лабораторних робіт	Завдання на СРС
Тема 1. Швидкість високотемпературного окислення вуглецевої сталі на повітрі.	[6, с. 5]
Тема 2. Вплив температури на швидкість газової корозії вуглецевої сталі.	[6, с. 16]
Тема 3. Застосування мідного індикатора і фероксил-індикатора для корозійних випробувань.	[6, с. 22]
Тема 4. Визначення швидкості корозії металів в кислотах по кількості виділеного водню.	[6, с. 30]
Тема 5. Вплив інгібітору на швидкість кислотної корозії сталі	[6, с. 37]
Тема 6. Контактна корозія цинку в розчині сірчаної кислоти	[6, с. 42]
Тема 7. Хімічне окисдування сталі.	[6, с. 47]

3 ПИТАННЯ РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ

До колоквиуму 1

- 1 Визначення корозії. Корозійна стійкість.
- 2 Проблеми корозії. Прямі та непрямі збитки від корозії.
- 3 Класифікація корозії за механізмом, видам корозійних руйнувань та умовам корозії.
- 4 Швидкість корозії, способи її вираження.
- 5 Теорія газової корозії. Жароміцність та жаростійкість.
- 6 Термодинаміка газової корозії.
- 7 Типи оксидних плівок.
- 8 Умови суцільності плівки. Критерій Піллінга-Бедвордса.
- 9 Кінетика газової корозії.
- 10 Внутрішні фактори газової корозії. Склад та структура сплаву. Деформації.
- 11 Зовнішні фактори газової корозії. Склад газового середовища. Температура. Тиск газів. Швидкість руху середовища.
- 12 Захист від газової корозії. Основні методи захисту.
- 13 Легування сталей. Теорії жаростійкого легування.
- 14 Створення захисних атмосфер.
- 15 Захисні покриття металеві та неметалеві.

До колоквиуму 2

- 16 Електрохімічна корозія. Визначення. Умови її виникнення.
- 17 Механізм електрохімічної корозії.
- 18 Типи катодної деполяризації. Воднева та киснева деполяризації.
- 19 Термодинаміка електрохімічної корозії.
- 20 Діаграми Пурбе.
- 21 Кінетика електрохімічної корозії. Діаграма Еванса. Катодний, анодний та омичний контроль.
- 22 Пасивність. Анодна поляризаційна крива.
- 23 Внутрішні та зовнішні фактори електрохімічної корозії.
- 24 Термодинамічна стійкість та розташування металів в періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва.
- 25 Вплив складу та структури сплаву на електрохімічну корозію.
- 26 Вплив складу та концентрації агресивного середовища.
- 27 Вплив кислотності середовища .
- 28 Вплив температури та тиску.
- 29 Корозія в природних умовах.
- 30 Атмосферна корозія.
- 31 Ґрунтова корозія. Вплив блукаючого струму.
- 32 Морська корозія.
- 33 Біокорозія.
- 34 Корозійно-механічне руйнування металів.
- 35 Методи захисту від корозії: принципи, класифікація.

- 36 Дія на металевий матеріал.
- 37 Дія на навколишнє середовище.
- 38 Дія на конструкції.
- 39 Покриття, плівки. Класифікація.
- 40 Металеві покриття. Катодні та анодні металеві покриття.
- 41 Неметалеві покриття. Неорганічні плівки. Оксидування, азотування, фосфатування.
- 42 Лакофарбові покриття.
- 43 Покриття смолами та пластичними масами.
- 44 Інгібітори корозії. Анодні та катодні інгібітори. Інгібітори атмосферної корозії.
- 45 Антикорозійні мастила.
- 46 Обробка корозійного середовища.
- 47 Електрохімічний захист: катодний та анодний.
- 48 Протекторний захист.
- 49 Консервація металевих виробів.
- 50 Методи корозійних випробувань. Класифікація та мета досліджень. Лабораторні методи.
- 51 Екологічні проблеми корозії.

4 ПРОГРАМА КУРСУ «КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ МЕТАЛІВ» ДЛЯ ЗАОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ

Тема 1. Хімічна корозія металів у рідких і газоподібних середовищах

Визначення терміна “Корозія металів”. Термодинаміка і кінетика корозії. Класифікація корозії по найбільш важливим критеріям і її показники.

Хімічна корозія металів і її термодинамічна можливість. Газова корозія металів, хімічний механізм корозії та окислення металів. Термодинаміка високотемпературної корозії металів. Внутрішні і зовнішні фактори газової корозії. Корозія металів у неелектролітах. Руйнування металів у рідких металах-теплоносіях.

Література: [1], с. 3-79; [2], с. 8-33, 111-140.; [3], с. 3-60.

Завдання на СРС: Атмосферна корозія. Ґрунтова корозія. Морська корозія. Корозія під впливом блукаючих струмів. Адсорбція кисню на металах. Утворення і закони росту плівок продуктів корозії, їх класифікація та захисні властивості. Умови їх суцільності, напруження у плівках і їх руйнування. Кінетика газової корозії. Механізм високотемпературного окислення. Взаємодія твердих металів з домішками у рідкому металі. Кавітаційно-ерозійна корозія для рідких металів.

Тема 2. Електрохімічна корозія і її внутрішні та зовнішні фактори

Основи теорії електрохімічної корозії і її механізм. Подвійний електрохімічний шар та електродні потенціали. Оборотні та необоротні електродні потенціали металів. Фактори, що впливають на їх величину. Термодинаміка електрохімічної корозії. Діаграми Пурбе. Схема та характерні

особливості електрохімічного корозійного процесу. Анодний та катодний процеси при корозії металів. Кінетика анодної реакції. Поляризація електродів та її причини. Концентраційні обмеження анодної реакції та роль продуктів корозії. Термодинамічна стійкість та положення металів у періодичній системі елементів Менделєєва. Склад та структура сплаву. Склад та концентрація корозійного середовища.

Література: [2], с. 149-265, 324-405.

Завдання на СРС: Воднева деполяризація. Киснева деполяризація. Корозійні діаграми. Теорія пасивності металів. Кислотність. Температура, тиск та перемішування. Зовнішній електричний струм. Радіаційна корозія. Біологічна корозія.

Тема 3. Корозія основних конструкційних матеріалів на основі заліза та його сплавів

Корозія заліза, сталі та чавуну. Внутрішні та зовнішні фактори корозії цих металів. Класифікація методів захисту металів від корозії. Захист від газової корозії. Жаростійке легування. Теорія жаростійкого легування. Захисні покриття. Захисні атмосфери. Методи зменшення окислення металів. Прокатка під вакуумом в інертній атмосфері.

Література: [1], с. 125-135; [3], с. 61-67; [4], с. 42-45, 97-99.

Тема 4. Методи боротьби з корозією

Гальванічні покриття. Термодифузійні покриття. Неорганічні покриття. Лакофарбні покриття. Покриття смолами та пластмасами. Інгібітори корозії для розчинів. Інгібітори атмосферної корозії. Катодний захист. Анодний захист.

Класифікація методів корозійних іспитів та ціль досліджень. Лабораторні методи.

Література: [1], с. 144-210; [2], с. 426-472; [3], с. 67-95.

Завдання на СРС: Плакування. Металізація напиленням. Метод занурювання у розплавлений метал. Емалі. Антикорозійні мастила. Обробка корозійного середовища. Консервація металовиробів. Польові та природні іспити.

5 РОБОЧИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ДЛЯ ЗАОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ

Основна ціль лабораторних робіт – засвоєння та закріплення теоретичних знань і формування практичних представлень про корозійні явища і процеси на основі навчальних експериментальних досліджень.

Найменування тем лабораторних робіт	Завдання на СРС
Тема 1. Вплив температури на швидкість газової корозії вуглецевої сталі.	[6, с. 16]
Тема 2. Визначення швидкості корозії металів в кислотах по кількості виділеного водню.	[6, с. 30]
Тема 3. Кінетика високотемпературної газової корозії вуглецевої сталі на повітрі.	[6, с. 10]
Тема 4. Вплив інгібітору на швидкість кислотної корозії сталі.	[6, с. 37]

6 СТИСЛІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Корозією називається мимовільне руйнування металів і металевих матеріалів при хімічній або електрохімічній взаємодії з навколишнім середовищем.

Здатність металів пручатися корозійному впливу, називається **корозійною стійкістю**.

6.1 Класифікація корозії

За механізмом:

- хімічна;
- електрохімічна.

За умовами протікання:

- атмосферна;
- рідинна (у неелектролітах й електролітах);
- газова;
- підземна (грунтова);
- під зовнішнім струмом;
- біокорозія;
- під дією блукаючих струмів;
- контактна корозія;
- щілинна корозія;
- корозія під механічною напругою (статичною або знакозмінною);
- корозійна ерозія;
- корозійна кавітація.

За характером корозійних руйнувань:

- суцільна (рівномірна, нерівномірна, виборча);
- місцева (плямами, крапкова, виразкова, наскрізна, нитковидна, підповерхнева, міжкристалічна, ножевидна (у зоні зварених швів), корозійне розтріскування, корозійна крихкість.

6.1.1 Показники корозії (швидкість корозії)

Прямі показники:

- збиток (збільшення) маси на одиницю поверхні, $\text{г/м}^2 \times \text{час}$;
- глибина корозійного руйнування (проникність), мм/рік;
- обсяг газоподібного продукту корозії, що виділився;
- час появи першого корозійного руйнування;
- кількість осередків корозії на одиницю поверхні.

Непрямі показники

- величина струму корозії;
- зміна фізико-механічних властивостей;
- електричний опір.

Найчастіше швидкість корозії виражають через ваговий показник корозії

$$v = \frac{\Delta m}{S \tau} \text{ [г/(м}^2\text{×год)]}, \quad (6.1)$$

де v – швидкість корозії; Δm – зміна маси металу за проміжок часу τ на поверхні металу S .

Для листового металу й обичайок застосовують глибинний показник корозії

$$\Pi = \frac{\delta}{\tau} \text{ [мм/рік]}, \quad (6.2)$$

де Π – глибина проникнення корозійного руйнування в тіло металу за час τ .

Між цими двома показниками існує простий взаємозв'язок

$$\Pi = \frac{8,76v}{\rho}, \quad (6.3)$$

де ρ – щільність металу.

6.2 Хімічна корозія

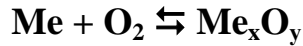
Хімічна корозія – це корозія, що не супроводжується виникненням електричного струму. Окислювально-відновний процес протікає в одному акті. Типовий приклад – корозія в газовому середовищі при високій температурі або в середовищі неелектролітів.

6.2.1 Жароміцність і жаростійкість

Жароміцність і жаростійкість – різні характеристики металевих матеріалів. Під жароміцністю розуміють здатність матеріалів зберігати високі міцнісні характеристики в умовах високих температур. Жаростійкістю називається здатність матеріалу пручатися корозійному руйнуванню при високих температурах. Ці дві якості не завжди сполучаються: алюмінієві сплави жаростійкі, але не жароміцні при 400 – 450°C, а швидкорізальна вольфрамова сталь при 600 – 700°C жароміцна, але не жаростійка. Система Ni – Cr і жаростійка й жароміцна.

6.2.2 Термодинаміка газової корозії

Причина корозії – термодинамічна нестійкість металів, тобто для реакції окислювання металів киснем повітря



енергія Гіббса $\Delta G < 0$, тобто така реакція для більшості металів прагне проходити мимовільно. Константа рівноваги для гетерогенного процесу окислювання металу киснем повітря може бути виражена як

$$K_p = \frac{1}{P'_{\text{O}_2}}. \quad (6.4)$$

З термодинаміки випливає:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}}, \quad (6.5)$$

де P'_{O_2} – парціальний тиск кисню в умовах експлуатації виробу; P_{O_2} – пружність дисоціації оксиду (рівноважний тиск кисню над оксидом в умовах експлуатації).

При $P_{\text{O}_2} < P'_{\text{O}_2}$: $\Delta G < 0$ і процес корозії термодинамічно можливий; приклад – залізо, цинк.

При $P_{\text{O}_2} > P'_{\text{O}_2}$: $\Delta G > 0$ і процес корозії термодинамічно неможливий; приклад – срібло при температурі більше 400°C, мідь при температурі більше 2000°C.

Пружність дисоціації оксиду P_{O_2} збільшується з ростом температури, тому температура хоча й прискорює корозію, але знижує її термодинамічну ймовірність.

6.2.3 Кінетика газової корозії

Гетерогенний процес газової корозії складається з трьох послідовних стадій. Розглянемо цей процес на прикладі найбільше розповсюдженого випадку газової корозії – взаємодії металу з киснем повітря.

Найбільш повільна (лімітуюча) стадія – найчастіше третя (дифузійний контроль процесу). Утвориться оксидна плівка, що сильно впливає на швидкість корозії. Така плівка може бути істотною перешкодою для протікання першої стадії, і, отже, для всього процесу в цілому. Корозійні плівки на металах (найчастіше оксидні) сильно знижують активність металів.

Плівки бувають:

- тонкі (невидимі) товщиною $\delta < 40$ нм;
- середні (дають кольору мінливості) – $40 < \delta < 500$ нм;
- товсті $\delta > 500$ нм (видимі).

Товщина плівки залежить і від природи металу, і від часу, і від умов корозії. Є багато способів виміру їхньої товщини. Вимірюючи товщину плівки δ із часом вивчають кінетику процесу газової корозії.

Захисні властивості плівки продуктів корозії визначаються її механічною міцністю, газонепроникністю, міцністю втримання на поверхні металу, еластичністю. Найважливішою характеристикою такої плівки є її суцільність. Плівки можуть бути суцільними або не суцільними й цим визначається їхня ефективність у зниженні швидкості корозії.

6.2.3.1 Умова суцільності плівки, критерій Бедфордта

Щоб плівка була суцільною, потрібно, щоб її обсяг перевищував обсяг металу, що окислився, $V_{\text{окс}} > V_{\text{мет}}$, але якщо обсяг плівки занадто великий, вона спучується й погано захищає метал. У реальних умовах можна користуватися емпіричним критерієм Бедфордта: ефективність захисної дії плівки висока, якщо

$$1 \leq \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} \leq 2,5. \quad (6.6)$$

Це співвідношення не залежить від кількості прокородуваншого металу, залежить лише від природи металу і природи оксиду й легко може бути обчислено. Якщо взяти 1 моль металу, то

$$\begin{aligned} V_{\text{окс}} &= \frac{M_{\text{окс}}}{n\rho_{\text{окс}}}; & V_{\text{мет}} &= \frac{A_{\text{мет}}}{\rho_{\text{мет}}} \\ \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} &= \frac{M_{\text{окс}}\rho_{\text{мет}}}{n\rho_{\text{окс}}A_{\text{мет}}}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

де n – число атомів металу в молекулі оксиду; $M_{\text{окс}}$ – мольна маса оксиду; A – атомна маса металу; $\rho_{\text{мет}}$ й $\rho_{\text{окс}}$ – щільності металу й оксиду відповідно. Користуючись формулою 6.7, можна легко визначити захисну ефективність оксидної плівки металу:

– якщо $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} < 1$ – плівка не суцільна й погано захищає від газової корозії (Na, K, Ca);

– якщо $2,5 < \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} < 1$ – суцільна плівка, добре захищає від газової корозії (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 й ін.);

– якщо $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} > 2,5$ – спучена плівка, газопроникна, погано захищає

від газової корозії (WO_3 , MoO_3). У цьому випадку внутрішні напруження в плівці настільки великі, що плівка спучується й відшаровується.

6.2.3.2 Кінетичні рівняння швидкості газової корозії

Зручно швидкість газової корозії виражати через швидкість росту оксидної плівки. Якщо на поверхні металу за час $d\tau$ утворилася плівка продуктів корозії товщиною dx , то швидкість росту плівки (а, отже, і швидкість корозії) можна представити як

$$v = \frac{dx}{d\tau} . \quad (6.8)$$

Можливі наступні випадки:

а) кінетичний контроль – при відсутності плівки або при її високій газопроникності (пориста, несучільна плівка). Тоді дифузія кисню через плівку значно вище швидкості взаємодії металу з киснем, тобто концентрація кисню на поверхні металу C_x і на поверхні плівки C_0 практично однакові. Відповідно до закону дії мас швидкість такого процесу пропорційна концентрації кисню:

$$\frac{dx}{d\tau} = kC_0 , \quad (6.9)$$

де k – константа швидкості реакції; $C_0 = C_x$ – концентрація кислю біля поверхні металу.

Розділивши змінні й проінтегрував, одержимо:

$$x = kC_0 \tau + A = k'\tau + A, \quad (6.10)$$

де $k' = kC_0$, A – константа інтегрування. Знайдемо величину A : при $\tau = 0$: $x = A$, тобто фізичний зміст величини A – початкова товщина плівки. Уважаючи, що $A = 0$, одержимо:

$$x = k'\tau . \quad (6.11)$$

Швидкість росту плівки – лінійна, тобто товщина плівки пропорційна часу. Лінійний ріст плівки характерний для дуже тонких або газопроникних плівок.

б) дифузійний контроль – якщо плівка суцільна й сильно гальмує корозію (дифузія кисню через плівку значно повільніше, ніж хімічна взаємодія металу з киснем). Тоді швидкість корозії обмежується (і описується)

швидкістю дифузії кисню через плівку продуктів корозії. Швидкість дифузії, як відомо, відображається рівнянням Фіка

$$\frac{dx}{d\tau} = K_d S \frac{dC}{dx}, \quad (6.12)$$

де K_d – коефіцієнт дифузії; S – перетин дифузії; $\frac{dC}{dx}$ – градієнт концентрації (зміна концентрації кисню по товщині плівки).

Виразимо градієнт концентрації як $\frac{C_0 - C_x}{x}$, а $K_d S$ як k_d (візьмемо до уваги, що для даних незмінних умов добуток $K_d S$ є величина постійна й що якщо дифузія – фактор, що лімітує, то $C_x = 0$), розділимо змінні й після інтегрування одержимо

$$\frac{x^2}{2} = k_d C_0 \tau + A_1. \quad (6.13)$$

Позначимо $k_d C_0 = k'_d$ і знайдемо, що $A_1 = 0$ (тому що при $\tau=0$: $x=0$), тоді рівняння 6.13 придбає вид

$$x^2 = k'_d \tau, \quad (6.14)$$

у підсумку одержуємо параболічний закон росту плівки.

У загальному випадку, якщо контроль не є цілком дифузійним або цілком кінетичним (змішаний контроль), $C_x \neq 0$ і $C_x \neq C_0$ (дифузно-кінетичний режим), одержимо універсальну формулу

$$\frac{x^2}{k_d} + \frac{2x}{k} = k'' \tau, \quad (6.15)$$

де $k'' = 2C_0$.

При дуже малій товщині плівки ($x \rightarrow 0$) першим доданком можна зневажити $\left(\frac{x^2}{k_d} \ll \frac{2x}{k} \right)$ й формула 6.15 трансформується в $x = k' \tau$ (лінійний закон росту плівки).

При значній товщині плівки можна зневажити другим доданком і тоді формула 6.15 виглядає як $x^2 = k'_d \tau$ (параболічний закон росту плівки).

На практиці часто ріст плівки відбувається повільніше, ніж по параболічному законі (через ущільнення, розшарувань й інших дефектів плівки). Тоді має місце логарифмічний закон росту плівки:

$$x = \ln(k \tau). \quad (6.16)$$

Приклади:

- лінійний закон – газова корозія Na, Ca, Mg;
- параболічний – газова корозія Cu ($t^\circ > 100$), Fe, Ni;
- логарифмічний – газова корозія Al, Zn, Cr.

На кінетику росту плівки сильно впливає температура й зовнішні умови, внаслідок чого закон росту плівки може змінюватися.

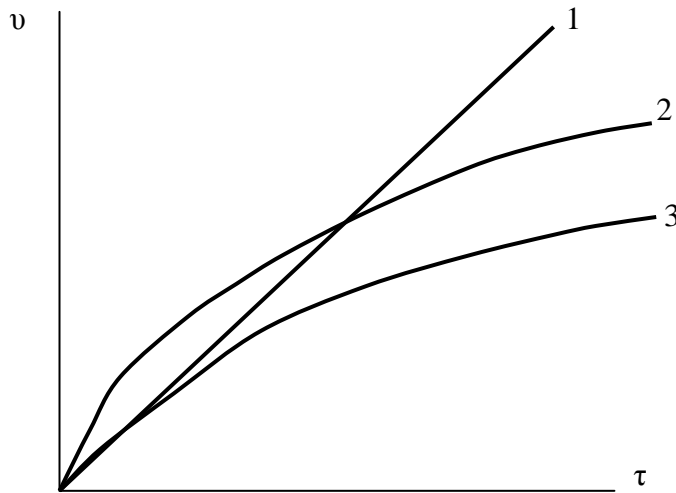


Рисунок 6.1 Кінетика високотемпературної газової корозії при лінійному (1), параболічному (2) і логарифмічному (3) законах росту плівки продуктів корозії

Приклад: для міді при температурі менш 100°C спостерігається логарифмічний закон росту плівки; в інтервалі температур $300\ldots 1000^\circ\text{C}$ – параболічний. Для заліза при температурах до 400°C має місце логарифмічний закон росту плівки, а в інтервалі температур $500\ldots 1100^\circ\text{C}$ – параболічний.

Іноді ріст окисних плівок при дифузійно-кінетичному режимі може бути виражений степінним законом:

$$x^n = k\tau \quad (n > 2). \quad (6.17)$$

Це спостерігається при частковому руйнуванні захисної окисної плівки. Приклад – газова корозія кобальту в кисневій атмосфері.

6.2.4 Внутрішні й зовнішні фактори газової корозії

Різноманітні причини, що впливають на швидкість корозії, прийнято називати факторами корозії. Їх можна розділити на внутрішні (залежні від природи й складу металевого матеріалу) і зовнішні (залежні від умов протікання корозії).

До внутрішніх факторів відносяться:

- а) Склад і структура сплаву

Захисні властивості оксидної плівки сильно залежать від природи й складу сплаву. Швидкість окислювання сталей при високих температурах з підвищенням змісту вуглецю знижується. Це пов'язане з інтенсифікацією утворення CO (присутність S, P, Mn, Ni – практично не впливає на швидкість газової корозії).

Вплив легуючих елементів на швидкість газової корозії пов'язують з утворенням більш-менш ефективних захисних плівок і з відносною хімічною спорідненістю до кисню легуючих елементів й основи сплаву. Основні теорії жаростійкого легування будуть розглянуті пізніше.

Найбільш ефективними легуючими елементами, що знижують швидкість газової корозії, є кремній, алюміній і хром.

Ti, Cu, Co, Be – сповільнюють швидкість корозії, але незначно, їх застосовувати для жаростійкого легування недоцільно.

V, W, Mo – підсилюють високотемпературну газову корозію – їхні оксиди летучі й відіграють роль каталізаторів високотемпературної газової корозії.

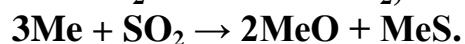
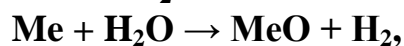
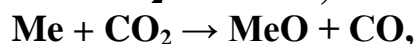
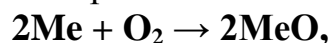
Сплави Ni – Cr (ніхроми) проявляють дуже високу стійкість до високотемпературної газової корозії. Ніхроми володіють і високою жаростійкістю й відносно високим електричним опором і застосовуються для виготовлення тепловиділяючих електричних виробів.

б) Деформація металів в умовах газової корозії порушує суцільність плівок і прискорює корозію. Цим, зокрема, порозумівається високий відсоток втрат металу (вигар) при куванні.

До зовнішніх факторів відносяться:

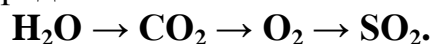
а) Склад газового середовища.

Найважливіші окислювачі металів при високих температурах – CO₂, H₂O (пара), SO₂. У загальному виді взаємодія металів із цими корозійними агентами при високих температурах може бути виражена такими схемами:

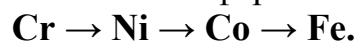


Константи швидкостей цих реакцій і захисні властивості плівок, що утворюються, різні й це визначає відносні швидкості цих реакцій.

Для Fe, Co, Ni при температурі 900°C швидкість окислювання зростає в ряді:



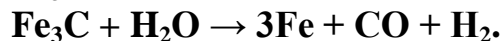
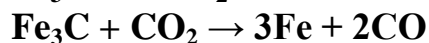
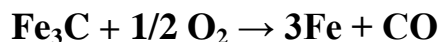
У всіх атмосферах швидкість окислювання зростає в ряді:



Сильно впливають навіть незначні кількості домішок цих речовин в атмосфері.

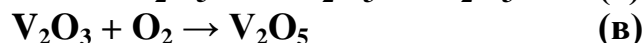
Присутність SO₂ у повітрі може викликати міжкристалічну корозію сталі.

В атмосферах, що містять O₂, CO₂ і H₂O може відбуватися зневуглюцювання (декарбонізація):



Навпаки, при великому змісті CO або CH₄ поряд зі зниженням швидкості газової корозії може відбуватися науглецювання.

Дуже небезпечна присутність у газах (продуктах згоряння мазуту) оксиду ванадію V₂O₅. Зола, що містить V₂O₅, налипає на метал й збільшує швидкість корозії в десятки разів (ванадієва корозія). Причина – V₂O₅ розчиняє оксидні плівки:



Ванадат, що утвориться в реакції (а), розпушує оксидну плівку, що приводить до її відшаровування. Реакції (б) і (в) ілюструють каталітичну дію оксидів ванадію, завдяки чому швидкість високотемпературної газової корозії багаторазово зростає. Такий вплив ванадію враховується при оцінці якості палив, особливо мазуту.

б) Температура.

Для всіх металів підвищення температури змінює величину енергії Гіббса ΔG_p у позитивну сторону, тим самим зменшує термодинамічну ймовірність корозії. Але з іншого боку, температура збільшує швидкість (константу швидкості) реакції й прискорює дифузійні процеси в плівках.

Таким чином, у тім температурному інтервалі, де зберігається негативне значення енергії Гіббса реакції, температура збільшує швидкість корозії.

Залежність швидкості газової корозії від температури близька до експонентної. Температурна залежність константи швидкості корозії виражається рівнянням Арреніуса

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.18)$$

або в логарифмічній формі

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (6.19)$$

де **k** – константа швидкості корозії; **E_a** – енергія активації процесу корозії; **R** – універсальна газова стала; **T** – абсолютна температура; **A** – предекспонентний співмножник.

Варто пам'ятати, що температура впливає на склад і закон швидкості росту плівок.

в) Тиск газу.

При зниженні парціального тиску окислювача швидкість корозії зменшується.

При окислюванні багатьох металів в умовах постійної досить високої температури й підвищенні парціального тиску кисню швидкість окислювання спочатку збільшується, а потім, при досягненні деякого критичного значення парціального тиску кисню – різко зменшується. Явище зменшення швидкості газової корозії при підвищенні парціального тиску кисню називається високотемпературною пасивацією. Пасивний стан металу порозумівається утворенням на його поверхні більше досконалої плівки. Пасивація приводить до різкого падіння швидкості корозії при підвищенні парціального тиску окислювача. Високотемпературна пасивація характерна для хромистих сталей, міді, титану, цирконію й ряду інших металів і сплавів. Для цілого ряду нержавісталей (наприклад, 08X13, 30X13, 12X17, 08X18N10T) може спостерігатися перепасивація – прискорення корозії при подальшому підвищенні парціального тиску окислювача.

г) Швидкість руху середовища – впливає подібно тиску. Підвищення швидкості руху газового середовища може викликати збільшення швидкості окислювання.

д) Режим нагрівання може істотно вплинути на швидкість високотемпературної газової корозії. Коливання температури при нагріванні в ході термообробки або в умовах експлуатації металу збільшують швидкість корозії, тому що в захисній плівці виникають термічні напруження, що приводить до її розтріскування й відшаровування. Іноді термостійкість плівки можна збільшити легуванням.

е) Деформація металу може трохи підсилити високотемпературну корозію, якщо температура не перевищує температуру рекристалізації. Такий вплив попередньої деформації є істотним лише в початковій стадії корозії й порозумівається підвищеною енергією деформованих поверхневих ділянок металу.

ж) Характер обробки поверхні металу. Ніж чистіше й ретельніше оброблена металева поверхня, тим швидкість окислювання металу менше. Це порозумівається кращими умовами утворення бездефектної захисної плівки на поверхні металу.

6.2.5 Захист від газової корозії

Основні методи захисту від газової корозії:

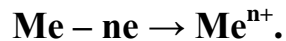
- 1 жаростійке легування;
- 2 створення захисних атмосфер;
- 3 захисні покриття.

Розглянемо ці методи послідовно

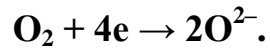
Легування. Сталі для підвищення жаростійкості легують хромом, алюмінієм і кремнієм. Розглянемо механізм дії легуючих добавок.

Теорія жаростійкого легування. Для з'ясування принципу високотемпературного легування розглянемо механізм високотемпературного окислювання металів.

Відповідно до іонно-електронної теорії окислювання в оксидній плівці протікає зустрічна дифузія іонів Me^{n+} й іонів O^{2-} . При цьому поверхня металу є анодом, на ній протікає процес іонізації атомів металу:



Зовнішня поверхня плівки є катодом, на ній кисень приймає електрони:



Іони металу, що утворилися в анодному процесі, й електрони рухаються в плівці роздільно, причому електрони переміщуються швидше. Зустрічний рух іонів металу й кисню може бути описаний як електричний струм й охарактеризований законом Ома.

Швидкості дифузії Me^{n+} трохи більше, ніж O^{2-} , тому ріст плівки відбувається внаслідок рекомбінації протіонів у середині товщини плівки, ближче до поверхні оксиду. Швидкості дифузії іонів в оксидній плівці можуть бути оцінені величиною питомого електричного опору або питомої електропровідності шару оксиду – чим нижче електропровідність, тим повільніше окислювання металевих матеріалів.

Існує кілька теорій жаростійкого легування:

а) теорія Вагнера й Хауффе – теорія дефектів. Відповідно до цієї теорії дифузія іонів металу протікає головним чином у результаті переміщення по дефектах кристалічних ґрат оксиду. Тому зменшення дефектів у плівці оксиду повинне сповільнювати корозію. У залежності від типу провідності оксиду (електронна або дірочна), варто легувати металом або з більшою валентністю, чим основний метал, або з меншою.

б) Теорія Смирнова й Томашова базується на ідеї створення на поверхні оксиду легуючого елемента, здатного охоронити основний метал від корозії. До легуючого елемента пред'являються такі вимоги:

- оксид легуючого елемента повинен утворювати суцільну плівку;
- оксид легуючого елемента повинен мати високий електричний опір;
- радіус атома легуючого елемента повинен бути менше радіусу атома основного металу, щоб він легше дифундував до зовнішньої поверхні металу й утрудняв дифузію атомів основного металу через оксидну плівку;
- теплота утворення оксиду легуючого елемента повинна бути більше, ніж оксиду основного металу;
- оксид легуючого елемента повинен мати високі температури плавлення й сублімації, він не повинен утворювати низькоплавкі евтектики в суміші з оксидами основного металу;
- легуючий елемент повинен при даному змісті в сплаві утворювати з основним металом твердий розчин, щоб рівномірно розподілитися в сплаві й утворювати захисну плівку на всієї поверхні металевих виробів.

в) теорія Архарова В.І. – підвищення жаростійкості досягається, якщо легуючий елемент утворює із основним металом подвійні (змішані) оксиди типу шпінелі: $Me'O \cdot Me''_2O_3$ ($Me'Me''_2O_4$).

Такі оксиди мають більше високі захисні характеристики, чим оксиди кожного металу окремо. По цій теорії легуючі елементи повинні запобігати утворенню на поверхні заліза вюстита, що найбільш проникний для дифузії іонів заліза. Високими захисними властивостями володіють: $FeCr_2O_4$; $NiFe_2O_4$; $NiCr_2O_4$ – їхня проникність для іонів низька, корозія повільна.

Всі вищезгадані теорії не суперечать одна одній, а є вдалими взаємодоповненнями.

Створення захисних атмосфер. В окремих випадках при виготовленні або високотемпературній обробці металів створюють вакуум або штучні захисні атмосфери з інертних газів (азот, аргон й ін.). Прикладом може служити виробництво титану.

Захисні покриття. Як захисні покриття, на практиці знаходять застосування металеві й неметалічні покриття. Металічні покриття досить надійні. Часто використовуються термодифузійні покриття: алюмінієві (термоалітування), хромові (термохромування), кремнієві (термосиліцування).

Термодифузійні покриття дають економію легуючого елемента, відносно легко наносяться і є досить ефективними.

Як неметалічні покриття застосовуються жаростійкі емалі.

6.3 Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія металів – мимовільне руйнування металів внаслідок електрохімічної взаємодії з навколишнім електролітичне провідним середовищем. Цей тип корозії металів є найпоширенішим. Причиною електрохімічної корозії є термодинамічна нестійкість металів у присутності розчинів електролітів. У випадку електрохімічної корозії процеси окислювання металу й відновлення окислювача протікають не в одному акті, вони просторово розділені й протікають із високими швидкостями. Це можливо у випадку одночасного виконання двох умов:

- 1 поверхня металу неоднорідна, містить ділянки, що мають (внаслідок наявності домішок або деформації) різні значення електродного потенціалу;

- 2 метал контактує з розчином електроліту.

Обидві ці умови виконуються дуже часто: технічні метали завжди електрохімічно неоднорідні, в умовах експлуатації дуже часто стикаються з атмосферою або технологічною вологою. Прикладами електрохімічної корозії металів можуть служити корозія різноманітних металовиробів і конструкцій (верстатів, устаткування заводів, мостів, каркасів будинків, транспортних засобів) в атмосферних умовах, корозія металевих корпусів судів, іржавіння підземних металевих комунікацій і комунально-

енергетичних мереж, корозійне руйнування ємностей і реакторів у хімічній промисловості.

6.3.1 Виникнення електродного потенціалу

Найважливішим поняттям у теорії електрохімічної корозії є поняття електродного потенціалу – стрибка потенціалу на границі метал – розчин. Якщо метал контактує з електролітом, то катіони металу, що перебувають на поверхні металу, мають певний надлишок потенційної енергії. Полярні молекули розчинника (наприклад, води) у результаті дії кулонівських сил орієнтуються біля поверхневих катіонів металу й полегшують перехід катіонів у розчин. Рухомою силою цього процесу є енергія сольватації катіонів. Ця енергія робить процес переходу іонів у розчин енергетично вигідним, покриваючи витрату енергії на вихід іона із кристалічної ґрати. Електрони, які через малий розмір не можуть бути сольватовані, залишаються в тілі металу. Такий оборотний процес може бути виражений хімічним рівнянням:



Оскільки між катіонами металу, що перебувають у розчині, і негативно зарядженою поверхнею металу існують сили взаємного притягання, виникає так званий подвійний електричний шар.

Стрибок потенціалу на границі метал – розчин називається електродним потенціалом. Його абсолютну величину виміряти неможливо, тому оперують величиною відносного потенціалу електрода (позначається ϕ), обмірюваного стосовно стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно дорівнює 0 вольт. Для оборотного металевого електрода потенціал може бути обчислений по формулі Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a_{\text{Me}^{n+}}. \quad (6.20)$$

де ϕ і ϕ^0 – нестандартний й стандартний електродний потенціал; z – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі (для металевого електрода z чисельно дорівнює заряду іона металу n); a – активність іонів металу в розчині (у розведених розчинах практично збігається з концентрацією).

6.3.2 Механізм електрохімічної корозії

Електрохімічний механізм корозії полягає в тому, що процеси окислювання й відновлення розділені просторово. Можливість поділу процесу корозії на два сполучених процеси – анодний і катодний полегшує його

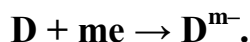
протікання. Окислювач грає лише роль деполяризатора, що віднімає електрони у металу, але не реагуючого з металом.

Метал ніколи не буває однорідним, він містить ділянки, що відрізняються по хімічних або фізичних властивостях, – катодні або анодні ділянки, що утворюють короткозамкнені мікрогальванічні елементи.

При цьому на анодній ділянці відбувається окислювання металу:



а на катодному – відновлення деполяризатора:



У реальних умовах корозії зустрічається 2 види катодної деполяризації:

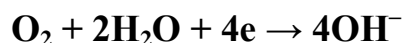
а) воднева деполяризація:



$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}, \text{ при } \text{рН} = 7: \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}.$$

Воднева деполяризація зустрічається в кислому середовищі, а також у нейтральній або (рідко) у лужному середовищі у відсутності кисню.

б) киснева деполяризація:



$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +1,23 - 0,059 \text{ рН}, \text{ при } \text{рН} = 7: \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0,82 \text{ В}.$$

Кількість електронів, що вивільняються металом, дорівнює числу електронів, приєднаних деполяризатором.

6.3.3 Термодинаміка електрохімічної корозії

Термодинамічна можливість протікання електрохімічної корозії визначається зміною енергії Гіббса:

$$\Delta G = -z F \varepsilon < 0, \quad (6.21)$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса в результаті електрохімічної корозії; z – число електронів, що приймають участь в електродному процесі; F – постійна Фарадея; ε – електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елементу.

З рівняння 6.21 випливає, що корозія термодинамічно можлива, якщо ЕРС, яка мимовільно утворилася з гальванічного елементу, позитивна, тобто:

$$\varepsilon = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} > 0,$$

звідки:

$$\varphi_{\text{К}} > \varphi_{\text{А}}, \quad (6.22)$$

тобто потенціал катодної деполяризації повинен бути більше потенціалу анодного окислювання металу. Величини оборотних електродних потенціалів металів у реальних умовах корозії сильно відрізняються від їхніх стандартних потенціалів і можуть бути розраховані по відомому рівнянню Нернста.

Процес катодної деполяризації полягає у зв'язуванні електронів, що звільняються в анодному процесі частками деполяризатора. Найчастіше на катоді протікають:

– воднева деполяризація – $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

– киснева деполяризація – $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$.

Виходячи з рівняння Нернста й з огляду на те, що стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, кожен іон водню приєднує один електрон ($z = 0$), а зворотний логарифм активності іона водню дорівнює pH , одержимо для водневої деполяризації при температурі 25°C

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} . \quad (6.23)$$

Стандартний потенціал кисневого електрода дорівнює $+1,23 \text{ В}$, тому аналогічне рівняння для кисневої деполяризації має вигляд:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059\text{pH} . \quad (6.24)$$

Рівняння залежності потенціалів водневого й кисневого електродів від pH представляють прямі лінії.

Таким чином, з огляду на конкретні анодну й катодну реакції, можна пророчити термодинамічну можливість протікання електрохімічної корозії для різних металів залежно від характеру середовища.

Ті метали, потенціали яких розташовані вище ліній рівноваги водневого або кисневого електрода, можуть кородувати відповідно з водневою або кисневою деполяризацією. За цією ознакою всі метали можна розділити на п'ять груп:

I – метали, здатні кородувати у будь-якому середовищі як з кисневою, так і з водневою деполяризацією ($\varphi < -0,41 \text{ В}$);

II – метали, здатні кородувати у будь-якому середовищі з кисневою деполяризацією, але з водневою деполяризацією кородуючі тільки в кислому середовищі ($0 > \varphi > -0,41 \text{ В}$);

III – метали, здатні кородувати тільки з кисневої деполяризацією у кислому або нейтральному середовищі ($+0,82 > \varphi > 0 \text{ В}$);

IV – метали, здатні кородувати тільки з кисневої деполяризацією у кислому середовищі ($+1,23 > \varphi > +0,815 \text{ В}$);

V – метали, не здатні кородувати у будь-якому середовищі з будь-якою деполяризацією ($\varphi > +1,23 \text{ В}$).

Отримані висновки сильно спотворюються при наявності захисних плівок. Наявність і захисні властивості плівок визначаються головним чи-

ном величиною електродного потенціалу металу (тобто природою метала) і водневим показником навколишнього середовища, тобто **pH**. Обидва цих фактора знайшли відбиття в діаграмах Пурбе.

6.3.4 Діаграми Пурбе

Бельгійський учений Пурбе побудував діаграми стану системи метал – вода у координатах електродний потенціал – **pH**. Ці діаграми дозволяють оцінити можливість протікання процесу корозії для кожного технічно важливого металу. У цих діаграмах ураховуються три можливих рівноваги в системі метал – вода.

1 Рівноваги, зв'язані тільки з окислювально-відновними процесами, наприклад:



Ці рівноваги визначаються тільки величиною електродного потенціалу й не залежать від **pH**. На діаграмах такі рівноваги представлені горизонтальними лініями $\varphi = \text{const}$.

2 Рівноваги іонного обміну, не пов'язані з окислювально-відновними процесами, наприклад:



У цих рівновагах немає переходу електронів від відновника до окислювача, вони не залежать від величини електродного потенціалу й на діаграмах вони представлені вертикальними лініями – **pH = const**.

3 Змішані рівноваги, які залежать і від **pH**, і від величини електродного потенціалу, наприклад:



Для цих рівноваг електродний потенціал залежить від **pH**:

$$\varphi = \varphi^0 - 0,059 \text{ pH}, \quad (6.25)$$

на діаграмах Пурбе їм відповідають похилі лінії.

Розглянемо як приклад діаграму Пурбе для цинку (рис. 6.2).

Лінії діаграми відповідають наступним рівновагам:

- 1 $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{e}$
- 2 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$
- 3 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$
- 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5 $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$

Пасивність зони III порозумівається утворенням плівки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ й Zn.

Положення областей істотно залежить від складу середовища – наприклад від присутності іонів Cl^- й SO_4^{2-} .

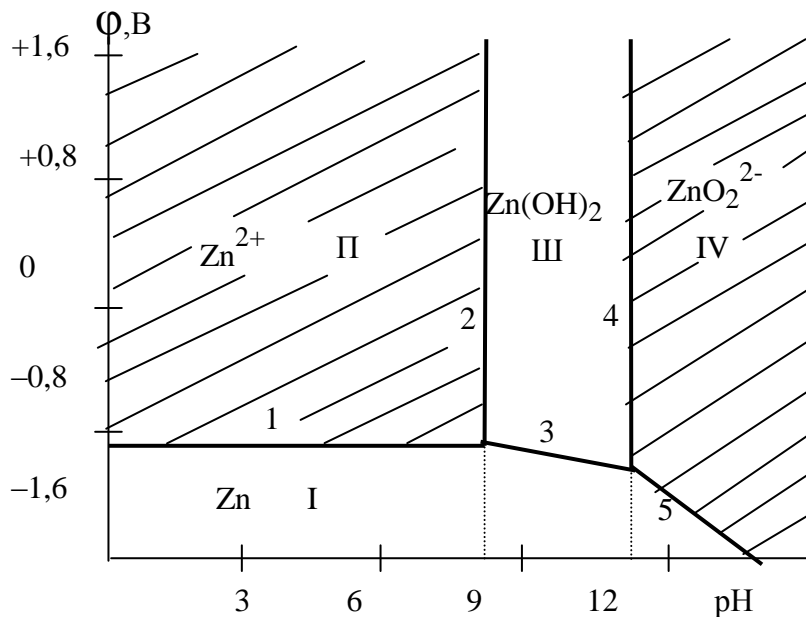


Рисунок 6.2 Діаграма Пурбе для цинку
I - область термодинамічної стійкості (іммунності);
II, IV - корозія; **III** - область пасивності

6.3.5 Кінетика електрохімічної корозії

Термодинамічні дані не дають можливості оцінити щирі небезпеку корозії, тому що не дають інформації про можливу швидкість корозії. При розгляді кінетики процесу корозії варто брати до уваги обидва сполучених процеси – анодний і катодний. Вони взаємозалежні умовою електронного балансу – кількість електронів, генерованих на аноді, повинна строго відповідати кількості електронів, зв'язаних деполаризатором. Розглянемо спочатку кінетику анодної реакції. Її результат може бути визначений по збитку маси металу, але не менш зручно характеризувати швидкість величиною струму корозії **I**, або величиною щільності струму **i** (тобто відношенням сили струму до поверхні). Такий спосіб вираження швидкості впливає із закону Фарадея, відповідно до якого маса окисленого на аноді металу **dm** пропорційна його електрохімічному еквіваленту **k_e**, силі струму **i** й часу **dτ**. Тому що зміна маси в часі, віднесена до одиниці поверхні, є швидкість корозії

$$\frac{dm}{d\tau} = k_e i, \quad (6.26)$$

а електрохімічний еквівалент для даного металу є величина постійна, то щільність струму прямо пропорційна швидкості корозії.

Швидкість корозії може бути виражена через силу струму корозії:

$$I_{\text{корр}} = \frac{\varepsilon}{R} = \frac{\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0}{R}, \quad (6.27)$$

де I – корозійний струм; ε – ЕРС корозійного гальванічного елемента; $\varphi_{\text{к}}^0$ й $\varphi_{\text{а}}^0$ – рівноважні потенціали катодної й анодної реакцій; R – електричний (омічний) опір корозійного ланцюга.

Насправді струм завжди менше, тому що електроди поляризуються, тобто потенціал анода стає більше позитивним, потенціал катода – більше негативним стосовно їхніх рівноважних значень.

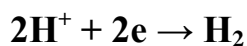
$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{а}}^0 + \Delta\varphi_{\text{а}}, \quad (6.28)$$

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{к}}^0 - \Delta\varphi_{\text{к}}. \quad (6.29)$$

де $\Delta\varphi_{\text{а}}$ й $\Delta\varphi_{\text{к}}$ – анодна й катодна поляризації – відхилення потенціалів електродів від їх рівноважних значень. Причина поляризації – відставання електродних процесів від швидкості переміщення електронів. Величина поляризації залежить від:

- щільності струму: $i = \frac{I}{S}$;
- природи й стану поверхні металу;
- концентрації й природи присутніх у розчині іонів;
- температури.

Катодні процеси для електрохімічної корозії практично завжди зводяться до вже згаданих процесів водневої й кисневої деполяризації. Воднева деполяризація характерна для корозії металів у кислих середовищах, але може протікати й у нейтральному середовищі при відсутності розчиненого кисню у випадку корозії металів, що мають більш негативні значення електродних потенціалів. Розряд іонів водню на катодних ділянках



протікає порівняно повільно. У результаті потенціал катода зміщується в негативну сторону (поляризація електрода). Це явище подібно з перенапруженням при електролізі й кількісно виражається з перенапруженням η . Перенапруження характеризує утрудненість протікання катодного процесу й описується рівнянням Тафеля:

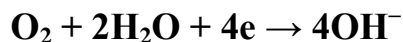
$$\eta = a + b \ln i. \quad (6.30)$$

Коефіцієнт b для більшості металів у випадку водневої деполяризації при 20 °С близький до 0,12. Коефіцієнт a , чисельно рівний перенапруженню при густині струму, рівній одиниці, дуже сильно залежить від природи матеріалу катода.

Потрібно помітити, що при дуже малих густинах струму залежність перенапруження від величини густини струму лінійна. Високе перенапру-

ження водневої деполяризації може бути використане для уповільнення корозії, якщо штучно в гетерогенному сплаві локалізувати катодні ділянки на компонентах, що мають високе перенапруження виділення водню. Практично ніколи воднева деполяризація не лімітується дифузійними процесами, тому перемішування не впливає на швидкість цього процесу.

Процес кисневої деполяризації



характерний для корозії металів у нейтральних і лужних середовищах у присутності розчиненого кисню. Киснева деполяризація зустрічається набагато частіше, ніж воднева. Рівняння перенапруження для кисневої деполяризації аналогічно рівнянню Тафеля. Важливою особливістю процесу кисневої деполяризації є те, що розчинність кисню у воді невелика (близько 8 мг/л при кімнатній температурі) і зменшується при нагріванні. Тому дуже часто швидкість корозії з кисневою деполяризацією лімітується швидкістю дифузії кисню до катодних ділянок металу. Тоді щільність катодного струму, що обмежує дифузією, описується модифікованим законом дифузії

$$i = zFD \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (6.31)$$

або з урахуванням участі чотирьох електронів у реакції кисневої деполяризації

$$i = 4FD \frac{C_0 - C}{\delta}. \quad (6.32)$$

де i – щільність корозійного струму; z – кількість електронів, що беруть участь у реакції; F – константа Фарадея; D – коефіцієнт дифузії; C_0 й C – концентрація кисню в масі розчину й на поверхні катода; δ – товщина дифузійного шару. Коефіцієнт дифузії кисню у воді при температурі 20°C дорівнює $1,87 \cdot 10^{-8}$ см²/с. При зростанні корозійного струму концентрація кисню поблизу поверхні металу прагне до нуля й тоді досягається величина граничного дифузійного струму i_d

$$i_d = 4FD \frac{C_0}{\delta}. \quad (6.33)$$

Останнє рівняння показує, що у випадку кисневої деполяризації можна досить ефективно знижувати швидкість корозії, зменшуючи зміст (розчинність) кисню в середовищі електроліту.

6.3.6 Корозійні діаграми

Прийнято проводити аналіз корозійних систем за допомогою діаграм, на яких графічно відбита кінетика катодного й анодного процесів. Ці діаграми можуть бути побудовані в різних координатах. Звичайно як показник швидкості корозії застосовують величину струму I або густину струму i , іноді $\ln i$. По іншій осі відкладають або значення потенціалу ϕ , або величину поляризації $\Delta\phi$. Найбільше вдалою і найпоширенішою формою корозійних діаграм є форма, запропонована англійським ученим Евансом. На цих діаграмах негативне значення потенціалу відкладають на осі ординат, а на осі абсцис відкладають величини катодного й анодного струмів, поза залежності від того, що вони мають протилежний напрямок.

Початкова різниця потенціалів (тобто ЕРС корозійного гальванічного елемента) $\varepsilon = \phi_{\text{к}}^0 - \phi_{\text{а}}^0$ являє собою різницю між рівноважними потенціалами катодного й анодного процесів (при відсутності струму в ланцюзі, тобто при відсутності корозії). Відповідно до кінетичних особливостей катодного й анодного процесів при протіканні струму ($i_{\text{корр}}$) у системі спостерігається анодна $\Delta\phi_{\text{а}}$ й катодна $\Delta\phi_{\text{к}}$ поляризації й різниця потенціалів між електродами зменшується до величини U . Якщо омичний опір ланцюга зневажливо мало (це часто зустрічається, якщо перетин металевого виробу великий, а відстань між анодною й катодною ділянками дуже мала), то встановлюється загальне для обох електродів значення потенціалу $\phi_{\text{х}}$, а щільність корозійного струму досягає максимуму i_{max} .

З наведеної діаграми Еванса добре видно, що густина корозійного струму не може бути розрахована за законом Ома як відношення електрорушійної сили до омичного опору корозійного ланцюга. Для розрахунку корозійної щільності струму (швидкості корозії) необхідно враховувати кінетику електродних процесів. Це можна зробити, якщо ввести поняття катодної й анодної поляризуємості (поляризаційного опору):

$$P_{\text{а}} = \Delta\phi_{\text{а}}/i \quad \text{й} \quad P_{\text{к}} = \Delta\phi_{\text{к}}/i. \quad (6.34)$$

З обліком вищесказаного рівняння для розрахунку швидкості корозії (корозійної густини струму) можна записати в такий спосіб:

$$i = \frac{\phi_{\text{к}}^0 - \phi_{\text{а}}^0}{R + P_{\text{к}} + P_{\text{а}}} = \frac{\Delta\phi^0}{R + P_{\text{к}} + P_{\text{а}}}. \quad (6.35)$$

За допомогою цього рівняння можна досить точно розрахувати швидкість корозії по поляризаційних кривих.

Максимальний корозійний струм відповідає повної відсутності омичного опору, що можливо при мінімальній відстані між анодною й катодною ділянками металу в сполученні з відносно більшим перетином тіла металу:

$$i_{\text{max}} = \frac{\phi_{\text{к}}^0 - \phi_{\text{а}}^0}{P_{\text{к}} + P_{\text{а}}}. \quad (6.36)$$

Стала швидкість електрохімічної корозії, відповідна силі корозійного струму, визначається опором його окремих стадій (R , P_a , P_k). Стадія процесу корозії, що має найбільший опір і тому робить основний вплив на швидкість процесу в цілому, називається контролюючою стадією. Кількісно це виражається ступенем контролю процесу даною стадією.

$$C_a = \frac{P_a}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi_R + \Delta\phi_a + \Delta\phi_k} = \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi^0}; \quad (6.37)$$

$$C_k = \frac{P_k}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\phi_k}{\Delta\phi_R + \Delta\phi_a + \Delta\phi_k} = \frac{\Delta\phi_k}{\Delta\phi^0}; \quad (6.38)$$

$$C_R = \frac{R}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\phi_R}{\Delta\phi_R + \Delta\phi_a + \Delta\phi_k} = \frac{\Delta\phi_R}{\Delta\phi^0}, \quad (6.39)$$

де C_a , C_k , C_R – ступені анодного, катодного й омичного контролю, виражені в частках одиниці. Ці величини іноді виражають у процентах, для чого отримані цифри множать на 100.

У реальних умовах зустрічається шість основних випадків контролю електрохімічних процесів корозії металів:

I – катодний контроль при основній ролі перенапруження іонізації кисню. У цьому випадку $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$. Спостерігається при корозії металів у нейтральному середовищі при гарному підведенні кисню до поверхні металу;

II – катодний контроль при основній ролі дифузії кисню. У цьому випадку $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$. Спостерігається при корозії в нейтральному середовищі в електролітах, що не перемішують;

III – катодний контроль при основній ролі перенапруження водню. У цьому випадку $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$ й $I_{H_2} > I_{O_2}$. Спостерігається при корозії заліза, цинку й інших металів, що мають негативне значення стандартного електродного потенціалу в розчинах кислот, що не окисляють, а також при корозії магнієвих сплавів у нейтральному середовищі;

IV – змішаний катодний контроль. У цьому випадку $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \approx \Delta\phi_a$. Спостерігається при корозії заліза, нержавіючих сталей, алюмінію й ряду інших металів у пасивному стані;

V – змішаний катодно-омичний контроль. У цьому випадку $R \neq 0$, $\Delta\phi_k \approx \Delta\phi_R \gg \Delta\phi_a$. Цей вид контролю зустрічається при корозії внаслідок роботи макропар на більших відстанях в електролітах з дуже низькою електропровідністю, наприклад при корозії підземних комунікацій внаслідок роботи макропар, обумовлених нерівномірною аерацією;

VI – змішаний катодно-анодно-омичний контроль. У цьому випадку, $\Delta\phi_k \approx \Delta\phi_a \approx \Delta\phi_R$. Цей вид контролю зустрічається при легкому доступі кисню до поверхні металу, що легко пасивується при великому омичному опорі електроліту, наприклад при вологій корозії сталі під тонкою плівкою атмосферної вологи.

Визначення типу контролю має велике практичне значення, тому що найбільш ефективного вповільнення корозії можна домогтися, якщо діяти саме на контролюючий процес.

6.3.7 Пасивність металів

Пасивність – це стан відносно високої корозійної стійкості металів, викликане гальмуванням анодної реакції. Потенціал металу в пасивному стані сильно зміщується в позитивний бік, що свідчить про сильний анодний контроль. Ступінь пасивності металу можна охарактеризувати коефіцієнтом пасивності π , що являє собою відношення анодної поляризації до катодної:

$$\pi = \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi_k}. \quad (6.40)$$

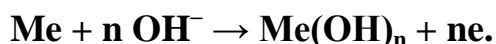
Пасивний стан як правило настає при контакті металів із сильними окислювачами, такими як кисень O_2 , пероксид водні H_2O_2 , іони хромату CrO_4^{2-} , дихромату $Cr_2O_7^{2-}$, перманганату MnO_4^- , з концентрованою азотною або сірчаною кислотою й іншими. Схильні до переходу в пасивний стан залізо, хром, алюміній, титан, нікель й інші. Хоча схильність до утворення пасивного стану металу сильно залежить від багатьох умов, можна представити приблизний ряд зменшення ступеня пасивності металів:

$Zr - Ti - Ta - Nb - Al - Cr - Be - Mo - Mg - Ni - Co - Fe - Mn - Zn - Cd - Sn - Pb - Cu$.

Гальмування анодного процесу пов'язане з утворенням на поверхні металу нерозчинного оксиду:



або гідроксиду:



6.3.8 Анодні поляризаційні криві

Основний метод дослідження пасивності – потенціостатичний. На досліджуваний метал подається строго певний потенціал і реєструється швидкість анодного процесу, тобто величина анодного струму. На рис. 6.3 наведена типова анодна потенціостатична крива.

6.3.9 Зовнішні й внутрішні фактори електрохімічної корозії

а) Термодинамічна стійкість і положення металу в періодичній системі.

Залежно від величини стандартного електродного потенціалу ϕ^0 всі метали можна розділити на 5 груп, розділених величиною потенціалів водневого й кисневого електродів у різних середовищах:

Таблиця 6.1 Потенціали водневого й кисневого електродів у різних середовищах

Середовище	Нейтральне	Кисле
Потенціал водневого електрода, В	-0,415	0,000
Потенціал кисневого електрода, В	+0,815	+1,23

1) Величина потенціалу металу більш негативна, чим $-0,415$ В. Метали підвищеної термодинамічної нестабільності (Na, Mg, Be, Al, Zn, Fe і ін.). Можуть кородувати навіть у нейтральному водному середовищі у відсутності розчиненого кисню й окислювачів.

2) Потенціал металу лежить у межах $0 > \varphi > -0,415$ В. Термодинамічно нестабільні метали (Cd, Mn, Ni, Si, Pb). Вони стійкі в нейтральних середовищах у відсутності розчиненого кисню, але в кислих середовищах кородують.

3) Потенціал металу лежить у межах $+0,815 > \varphi > 0$ В. Метали проміжної термодинамічної стабільності (Bi, Re, Cu, Rh, Ag). У відсутності розчиненого кисню стабільні в кислих і нейтральних середовищах.

4) Потенціал металу лежить у межах $1,23 > \varphi > +0,815$ В. Метали порівняно високої термодинамічної стабільності (Ir, Pd). У нейтральних середовищах стійкі й у присутності кисню.

5) Потенціал металу більше $+1,23$ В. Метали повної термодинамічної стабільності (Au, Pt). Вони стійкі в будь-яких середовищах у присутності кисню. Можуть кородувати у присутності комплексоутворювача при наявності сильних окислювачів.

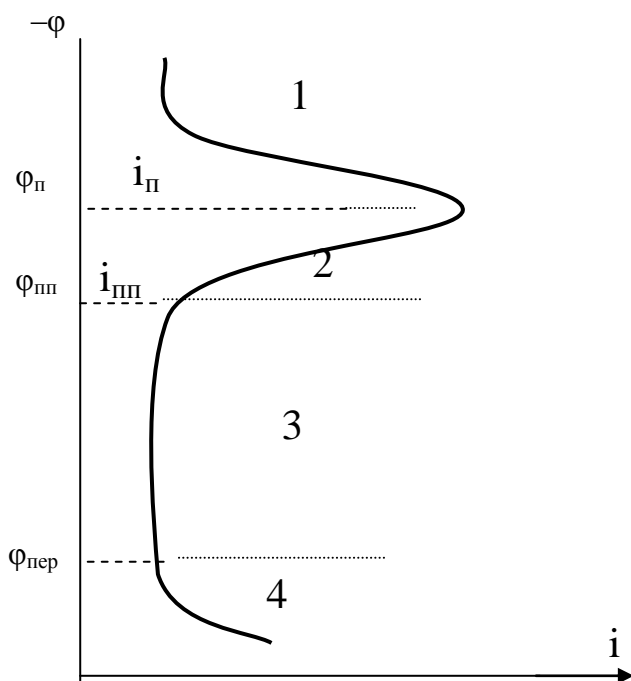


Рисунок 6.3 Анодна поляризаційна крива

*1 - область активного розчинення; 2 - формування пасивного стану;
3 - область пасивності; 4 - область перепасивації*

Положення металів у групах не є однозначною характеристикою його корозійної стійкості, проте є деякі закономірності:

- найменш стабільні метали IA й IIA груп;
- метали групи IB – стійкі (Cu, Ag, Au);
- метали групи IIB більше стійкі, чим групи IIA;
- легко пасивуються метали груп IVB й VIB (Ti, Zr, Cr, Mo), а також групи VIIB.

б) Склад і структура сплавів

Метали в промисловості дуже рідко застосовують у чистому виді, звичайно застосовуються сплави. Гомогенні сплави більше корозійно стійкі. Самий несприятливий фактор гетерогенності – катодні включення. Для чавуну це карбід, графіт, для дюралю – інтерметалід CuAl_2 . Однак катодне легування може й гальмувати корозію (наприклад, Mg_2Si в системі Al-Mg-Si), або викликають пітінг або міжкристалічну корозію.

На підставі електрохімічної теорії найважливіші шляхи створення корозійної стійкості сплавів можна класифікувати таким чином:

- підвищення термодинамічної стабільності сплаву – легування міді золотом, нікелю – міддю, хромистої сталі – нікелем;
- зменшення площі катодних ділянок шляхом перекладу катодних ділянок сплаву у твердий розчин (наприклад, при загартуванні вуглецевих сталей або дюралюмінію);
- введення добавок, що збільшують перенапруження катодної реакції – легування кадмієм, ртуттю, марганцем, миш'яком (для латуней);
- легування, що підвищує анодну пасивність, – легування залізних сплавів хромом, нержавіючих сталей – титаном, ніобієм, танталом.

в) Вплив складу й концентрації агресивного середовища.

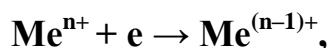
Найчастіше саме аніони впливають на швидкість корозійного процесу, але іноді впливають і катіони.

Всі іони зовнішнього середовища прийнято ділити на активатори й інгібітори.

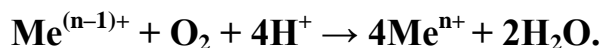
Аніони-активатори діють подвійно:

- можуть порушувати пасивний стан металу або заважати його виникненню (Cl^- , Br^- , I^-) – вони адсорбуються на плівці оксиду, витісняють кисень і розчиняють плівку;
- можуть полегшувати іонізацію металу, зв'язуючи іони металу Me^{n+} у комплекси. Це зменшує активність іонів металу, знижує анодну поляризацію. Приклад – аміак прискорює корозію міді, утворюючи стійке комплексне з'єднання $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Катіони-активатори – це іони металів, що мають змінну валентність (іони двох- і тривалентного заліза, одне- і двовалентної міді й т.д.), вони беруть участь у катодному процесі як деполяризатори:



потім взаємодіють із киснем:



Розчинність іонів металів більше, ніж кисню, тому значно прискорюється катодний процес.

Аніони-інгібітори можуть робити різну дію на процеси корозії:

- аніони-окислювачі переводять метал у пасивний стан, гальмують протікання анодного процесу. До таких аніонів відносяться $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- і інші;

- аніони можуть взаємодіяти з іонами металу і утворювати нерозчинні плівки. Для сплавів на основі заліза вповільнення корозії досягається в присутності $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- ; для алюмінієвих сплавів – S^{2-} , SiO_3^{2-} , HPO_4^{2-} ; для магнієвих сплавів – F^- , PO_4^{3-} , OH^- , AlO_2^- ; для свинцевих сплавів – F^- , SO_4^{2-} .

Катіони-інгібітори – утворюють важкорозчинні гідроксиди з іонами OH^- , які утворюються в результаті катодної реакції. Вони уповільнюють катодний процес, створюючи на катодних ділянках ізолюючу плівку. До таких катіонів відносяться: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} .

Пасивація металів (заліза, хрому, алюмінію) кислотами-окислювачами (азотною й сірчаною кислотами) добре відома й використовується на практиці. Азотна кислота пасивує залізо при концентраціях вище 35 – 40 %, сірчана кислота – при концентраціях 50 – 55 % і більше.

г) Вплив кислотності

Кислотність середовища впливає подвійно:

- збільшення концентрації іонів водню (зменшення **pH**) змінює величину потенціалу водневого й кисневого електродів:

$$\varphi_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}; \varphi_{\text{O}/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}.$$

Чим менше **pH**, тим більш позитивна величина потенціалу та більше ймовірність корозії. На анодний процес **pH** не впливає.

- **pH** впливає на розчинність продуктів корозії.

Виходячи з типу залежності корозія – кислотність середовища, всі метали діляться на 5 груп:

I – метали, стійкі в будь-якому середовищі в силу дуже позитивного значення потенціалу (Au, Ag, Pt). Швидкість не залежить від **pH**;

II – метали, стійкі в лужному середовищі, але нестійкі в кислому і нейтральному (Mg, Mn, Fe). У лужному середовищі вони утворюють нерозчинну плівку гідроксидів;

III – метали нестійкі в кислому, але стійкі в лужному й нейтральному середовищі (Ni, Co, Cd). Гідроксидні плівки відрізняються високими захисними властивостями;

IV – метали, стійкі в кислому й нейтральному середовищі, але нестійкі в лужному (Ta, Mo, W). Ці метали утворюють кислі гідроксидні плівки, які добре розчиняються в лужному середовищі;

V – метали, стійкі тільки в нейтральному середовищі (Al, Zn, Sn, Pb). Вони утворюють амфотерні оксиди й гідроксиди.

д) Вплив температури

Температура підвищує швидкість електрохімічної корозії в силу декількох причин:

- температура збільшує швидкість дифузії деполяризатора до катодних ділянок металу;
- вона знижує перенапруження, збільшує швидкість електрохімічного процесу;
- температура збільшує розчинність продуктів корозії.

Але температура може й сповільнювати корозію, зменшуючи розчинність кисню при температурі більше 70 – 80°C у відкритому резервуарі. Це приводить до зниження швидкості кисневої деполяризації.

е) Вплив тиску

Тиск, як правило, збільшує корозію, також як і перемішування (крім випадків пасивації).

6.4 Біологічна корозія

Біологічна корозія (біокорозія) – це корозія в результаті дії мікроорганізмів і продуктів їхньої життєдіяльності. Вона викликається в основному бактеріями, які перебувають у ґрунті й воді, найчастіше навесні, коли умови для життєдіяльності мікроорганізмів більше сприятливі (тепло й волого). Усе бактерії, що провокують біокорозію, можна розділити на аеробні (їхня життєдіяльність вимагає присутності кисню) і анаеробні, що розвиваються у відсутності кисню.

До аеробних бактерій, що викликають корозію, відносяться бактерії, що окисляють сірку до сірчаної кислоти, концентрація якої може досягати 10 %. Ці бактерії добре розвиваються в кислому середовищі ($\text{pH} \approx 0\ldots6$). Інший вид аеробних бактерій – залізобактерії – розвиваються при $\text{pH} \approx 4\ldots10$. Вони поглинають іони заліза й виділяють їх у нерозчинному стані, неоднорідне відкладення таких з'єднань створює неоднорідність потенціалу на поверхні металу, що приводить до виникнення електрохімічної корозії.

Анаеробні бактерії в основному сульфатредуючі, вони розвиваються в безкисневому середовищі при $\text{pH} \approx 5\ldots9$. Вони відновлюють іони сульфату до сірководню або сульфідів: $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$.

Активно поглинаючи водень, що виділяється в катодному процесі, вони прискорюють водневу деполяризацію. Крім того, пухкий сульфід заліза FeS, що відкладається на металі, прискорює корозію.

6.5 Корозійно-механічне руйнування металів

При експлуатації метали піддаються механічним навантаженням. Статичні навантаження збільшують термодинамічну нестабільність металів (електродний потенціал зміщується в негативну сторону).

Корозійне розтріскування – результат впливу корозійного середовища й напружень, що розтягують. Воно характерно для сталі, алюмінієвих, магнієвих, мідних, титанових, нікелевих і деяких інших сплавів.

Для корозійного розтріскування характерні наступні особливості:

- крихкий характер тріщин;
- напрямок тріщин перпендикулярно напруженням, що розтягують;
- утворення міжкристалічних тріщин;
- залежність часу до розтріскування від величини напруги, що розтягує.

У розвитку процесу розтріскування під напругою, що розтягує, можна виділити три етапи:

- I – інкубаційної період ($\approx 85\%$ часу);
- II – розвиток тріщини;
- III – лавинообразне руйнування.

Доведено, що процес корозійного розтріскування має електрохімічну природу й обумовлений виникненням корозійних гальванічних елементів внаслідок:

- нерівномірного розподілу напружень;
- місцевого порушення захисної плівки.

Звичайно, для виникнення корозійного розтріскування потрібно одночасна дія як корозійного середовища, так і механічних напружень.

Залежність часу до розтріскування τ від величини напружень σ , що розтягують прикладених, описується рівнянням:

$$\tau = \frac{K}{\sigma - \sigma_{кр}}, \quad (6.41)$$

де K – константа; $\sigma_{кр}$ – критичне (граничне) напруження, нижче якої сплав у даному корозійному середовищі не піддається корозійному розтріскуванню.

Із цього рівняння випливає, що зі збільшенням напружень, що розтягують, час до розтріскування сплаву зменшується й що є критичне (граничне) напруження, нижче якого корозійне розтріскування не відбувається. На величину критичного напруження впливають: хімічний і фазовий склад сплаву, склад корозійного середовища, характер і величина внутрішніх напружень, нерівномірність розподілу напружень, що розтягують.

Руйнування під дією корозійного середовища й циклічних навантажень називається корозійною втомою.

6.6 Корозія в природних умовах

6.6.1 Атмосферна корозія

Більше 80 % металоконструкцій й інших металовиробів експлуатуються в умовах атмосферного впливу.

Атмосферна корозія протікає на поверхні металу, вкритого тонкою плівкою води. Тому найважливіше значення має ступінь і тривалість зволоження металу.

На металі можуть утворюватися фазові (видимі) або адсорбційні плівки води. Фазові плівки утворюються при вологості близько 100 % (дощ, інші опади). Адсорбційні плівки утворюються при вологості вище критичної (60 – 70 %).

Відносна вологість, при якій починається адсорбційна конденсація води називається "критичною вологістю". Величина критичної вологості залежить від природи й стану поверхні металу, від забруднення повітря й температури. Так, наприклад, для міді вона вище, ніж для заліза.

Атмосферна корозія протікає майже завжди з кисневою деполяризацією. Її прийнято класифікувати по товщині плівки води, що утворилася на поверхні металу:

В області сухої корозії плівки води на поверхні металу практично немає й тому корозія протікає по хімічному механізму.

В області вологої корозії на поверхні металу вже є електроліт (адсорбційна плівка), корозія протікає з анодним контролем. Оскільки плівка води дуже тонка, кисень із повітря проникає у неї дуже легко й катодна деполяризація не утруднена. З іншого боку, у тонкій плівці утрудняється гідратація іонів, що утворюються при корозії, і досить велике омичне гальмування процесу.

В області мокрої корозії на металі вже є фазова плівка води, доставка кисню через яку вже утруднена – має місце катодний контроль швидкості корозії.

Остання область відповідає повному зануренню, тому швидкість корозії практично постійна, вона обмежується дифузійною кисню у воді.

Особливості атмосферної корозії залежать не тільки від природи й складу сплаву, складу атмосфери й температури, але й від конструктивних особливостей виробу. Так, наявність вузьких щілин і зазорів, у яких можливий застій води, збільшує атмосферну корозію.

Забруднення атмосфери газами, пилом, часточками солей, особливо оксидами сірки, азоту, хлоридом натрію різко прискорює корозію. Це спостерігається в промисловій атмосфері й на морському узбережжі. Стійкість металів до атмосферної корозії залежить від їхньої природи, фазового й хімічного складу й стану поверхні.

6.6.2 Ґрунтова корозія

Дуже багато металевих виробів (трубопроводи, кабелі, опори, ємності) експлуатуються в підземних умовах. У США загальна довжина підземних трубопроводів більше 3 мільйонів кілометрів. Щорічні витрати на ремонт і заміну потерпілих від корозії труб досягають до мільярда доларів у рік.

На швидкість ґрунтової корозії впливають: вологість, пористість ґрунту, його неоднорідність, сольовий склад, кислотність, електропровідність ґрунту, наявність мікроорганізмів.

Захист від ґрунтової корозії. Запобігання ґрунтової корозії здійснюють двома основними методами:

- а) нанесення захисних покриттів (бітум, полімери й ін.);
- б) електрохімічний захист.

6.6.3 Корозія під дією блукаючих струмів

Промислове використання потужних джерел постійного струму із заземленням одного з полюсів (рейковий електротранспорт, гальванічні виробництва, станції катодного захисту) приводить до появи так званих блукаючих струмів. Вони виникають у ґрунті, відгалужуючись від заземлених джерел струму, найчастіше постійного. Струм, що йде з металу в ґрунт, поляризує ділянку металу анодно й викликає корозійне руйнування рейки й підземної металевої комунікації. Місце входу струму із ґрунту в метал є катодною зоною. Блукаючі струми мають радіус дії в кілька кілометрів. Неважко порахувати, із законом Фарадея, що струм в 1 Ампер за рік окислить кілька десятків кілограмів металу, тому такі струми надзвичайно небезпечні. Для боротьби із цим явищем застосовують комплекс захисних мір: електричну ізоляцію підземних комунікацій, надійні контакти між рейками, електричний дренаж, тобто з'єднання підземних комунікацій з рейками металевим провідником.

6.6.4 Морська корозія

Морської корозії піддаються корпуси судів, металеві спорудження, підводні металеві комунікації.

Найнебезпечніші фактори морської корозії – висока солоність (а, виходить, і висока електропровідність) морської води, наявність іонів Cl^- , розчиненого кисню, мікроорганізмів, обростання. Сама небезпечна ділянка – ватерлінія й ледве вище.

Морська корозія протікає винятково з катодним контролем. Омічний контроль бути не може: питомий опір морський води дуже малий ($\rho \approx 0,2 \dots 0,4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Зміст розчиненого кисню близько 8 мг/л. Істотно прискорює корозію рух морської води.

Для боротьби з морською корозією застосовують якісні лакофарбні покриття, що містять токсичні для мікрофлори й морських організмів компоненти (CuO , HgO , Pb_3O_4); металеві покриття – краще всього кадмій; протекторний і катодний захист.

6.7 Методи захисту металів від корозії

Універсальних методів захисту металів від корозії не існує, вибір методу в конкретному випадку залежить від багатьох факторів. Методи захисту від корозії повинні бути економічно виправдані, враховувати й фізичне старіння, і моральне.

6.7.1 Класифікація методів захисту від корозії

I Вплив на металевий матеріал:

- а) антикорозійне легування;
- б) термообробка;
- в) різні покриття (металеві, неметалічні, органічні);
- г) інгібітори й змащення;
- д) електрохімічний захист.

II Вплив на середовище:

- а) інертні й захисні атмосфери;
- б) знекисення;
- г) осушення атмосфери;
- д) летучі інгібітори.

III Вплив на конструкцію:

- а) запобігання контакту з іншими металами й неметалами;
- б) виключення наявності застійних зон;
- в) вибір характеру з'єднання металевих елементів конструкції.

Розглянемо найбільш застосовувані методи захисту металів від корозії більш докладно.

6.7.2 Металеві покриття

Металеві покриття не тільки захищають метал від корозії, але й надають металевим виробам привабливий зовнішній вигляд, твердість, зносостійкість.

По механізму дії металеві покриття підрозділяються на катодні й анодні. Катодні покриття мають більше позитивний, а анодні – більше негативний електродний потенціал у порівнянні з потенціалом металу, що захищає. Як катодні покриття для сталей використовуються мідь, нікель, срібло, золото, хром, олово, свинець. Прикладами анодних покриттів для сталей можуть бути цинк, кадмій, алюміній.

Катодні покриття захищають метал механічно, ізолюючи його від навколишнього середовища. Основна вимога до них – суцільність. У випа-

дку порушення цілісності такого покриття, що захищає метал, він відіграє роль анода й руйнується електрохімічне, це – недолік катодного покриття. Достоїнства катодних покриттів – висока механічна міцність, еластичність, відносна дешевина, довговічність.

Анодні покриття захищають не тільки механічно, але й електрохімічне. У випадку ушкодження такого покриття метал, якій захищають, відіграє роль катода й не руйнується. Недоліками анодних покриттів є їхня відносна дорожнеча, крихкість (для цинку), утруднення при нанесенні (для алюмінію).

Найважливіший спосіб нанесення металевих покриттів – гальванічний. Цим способом наносять мідні, золоті, срібні, нікелеві, хромові покриття. Застосовують також термодифузійний і механотермічний методи (наприклад, нанесення алюмінію, хрому, кремнію), металізацію напилюванням у вакуумі, занурення в розплав (цинкові покриття). Останній метод дає покриття досить товсті, але нерівномірні по товщині, витрата металу велика.

6.7.3 Неметалічні покриття

а) **Неорганічні покриття.** Природні оксидні плівки на металах (особливо на чорних) часто не забезпечують надійного захисту від корозії. Однак хімічним або електрохімічним шляхом можна створити на поверхні металу штучні плівки з високим захисним ефектом. Найпоширеніші оксидні й фосфатні плівки. Процес створення оксидних покриттів називається оксидуванням, а фосфатних – фосфатуванням.

Розрізняють оксидування хімічне, термічне й електрохімічне. Останній спосіб застосовується найчастіше, особливо для алюмінію. Оксидне покриття, що утвориться в результаті анодного окислювання алюмінію, добре захищає від атмосферної корозії, служить відмінним ґрунтом для нанесення лакофарбових покриттів.

Старий спосіб хімічного оксидування чорних металів – вороніння (хімічне, термічне, електрохімічне).

Хімічне оксидування сталі – кип'ятіння в розчині, що утримує NaOH , NaNO_2 й NaNO_3 . Час обробки залежить від температури й від змісту вуглецю в сталі. Виходить Fe_3O_4 . Товщина оксидної плівки – 0,6...9 мкм.

Термічне вороніння сталі полягає в нагріванні до 450 – 470°C із наступним зануренням у лляне масло (чорна плівка), або до 300°C і занурення в розплав NaNO_2 й NaNO_3 (синя плівка).

Електрохімічне оксидування проводиться в 40 % NaOH при 80 – 120°C і щільності струму 3...10 А/дм².

Фосфатування – обробка сталевих деталей у гарячому розчині кислих фосфатів деяких металів (найчастіше марганцю, заліза, цинку). Після такої обробки вся поверхня виробу покривається суцільною плівкою двох-і тризаміщених фосфатів марганцю й заліза. Сама фосфатна плівка пориста

й не має високі антикорозійні властивості, вона добре втримує лакофарбові покриття.

б) Лакофарбові покриття. До лакофарбових покриттів відносяться:

Лаки – колоїдні розчини масел, що висихають.

Фарби – суспензії мінеральних пігментів в органічному зв'язуючому – плівкоутворювачі. У їхній склад входять розріджувачі, наповнювачі.

Лакофарбові покриття (ЛФП) – це самий старий, самий розповсюджений метод захисту.

Достоїнства ЛФП:

- порівняльна дешевина;
- відносна простота нанесення;
- легкість відновлення зруйнованого покриття;
- сполучуваність із іншими методами захисту (протекторний захист, фосфатування, оксидування);
- декоративність.

Недоліки ЛФП:

- мала термостійкість (самі термостійкі ЛФП витримують температуру 150...200°C);
- невисока механічна міцність;
- мала стійкість у воді.

Захисна дія ЛФП обумовлена:

- механічною ізоляцією металу від зовнішнього середовища;
- інгібіруючею дією пігменту;
- електроізолюючими властивостями.

ЛФП, нанесені в один шар, – пористі й нерівномірні по товщині. Тому їх наносять кілька шарів. Перший шар називається ґрунтом, він виконує найбільш відповідальні завдання – забезпечує адгезію фарби з металевими й іншими шарами, виконує антикорозійну функцію. Ґрунт наносять на ретельно підготовлену поверхню, з котрою видаляють іржу, окалину, жирові відкладення. Якість і вічність ЛФП дуже залежать від якості підготовки поверхні.

в) Покриття смолами й пластмасами. Покриття смолами й пластмасами мають високі захисні властивості в різних агресивних середовищах (у тому числі у воді, лугах, кислотах). Їх наносять пошарово в рідкому стані або футеровкою листовим матеріалом. Найчастіше використовують фенолформальдегідні, епоксидні, кремнійорганічні смоли, асфальтобітумні покриття.

Бакелітові (фенолформальдегідні) лаки стійкі в більшості агресивних середовищ (крім окислювачів, лугів, органічних розчинників). Температура сушіння 160...170°C. Наносять звичайно 4...5 шарів. Їхній недолік – крихкість.

Епоксидні смоли – стійкі до лугів, ряду розчинників. У них гарна адгезія до металів.

Кремнійорганічні смоли – термостійкі, водовідштовхувальні, гарні діелектрики.

Пластмасові покриття (особливо фторопласт) використовують для футеровки сталевих апаратів. Застосовують вініпласт, поліізобутилен, поліетилен й ін.

г) **Покриття емалями.** Емалі являють собою склоподібну масу, що одержують сплавкою шихти (пісок, крейда, глина, польовий шпат) і плавнів (бура, сода, поташ й ін.). Крім цього вводять окисли хрому, титану, цинку – вони підвищують жаростійкість, дають потрібне забарвлення. Емалі стійкі до хімічного й температурного впливу до 1100°C, а іноді до 1400°C. Емалеву суспензію наносять з на очищену поверхню, і виріб піддають випалу при 800-1050°C.

6.7.4 Інгібітори корозії

Інгібітори корозії – це речовини, що сповільнюють корозію. Їх вводять в невеликих кількостях у навколишнє середовище. Інгібітори корозії застосовують у системах з постійним або мало обновлюваним обсягом – у резервуарах, цистернах, системах опалення або охолодження, парових казанах, а також при зберіганні й транспортуванні металевих виробів.

Захисну дію інгібіторів визначають по формулі:

$$Z = \frac{v_0 - v}{v_0} 100, \quad (6.42)$$

де v_0 й v – швидкість корозії при відсутності інгібітору й з інгібітором.

Існують інгібітори для захисту металів у розчинах і для захисту від атмосферної корозії.

Інгібітори для розчинів гальмують анодний або катодний процес, тому їх можна розділити на анодні й катодні

Анодні інгібітори – це пасиватори анодних ділянок. Найчастіше це неорганічні окислювачі – хромати, нітрати, нітроти, молібдати, вольфрамати. При концентраціях $\sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$ моль/л і більше стаціонарний потенціал металу облагороджується (зміщається в позитивний бік) на декілька десятків вольт, а швидкість анодного процесу різко знижується. Сюди ж відносяться лужні сполуки – фосфати, поліфосфати, силікати, борати й ін. Вони "працюють" тільки в присутності розчиненого кисню – він відіграє роль пасиватора. Крім того, вони гальмують анодний процес окислювання, утворюючи важкорозчинні захисні плівки.

Катодні інгібітори зменшують ефективність катодного процесу або зменшують площі катодних ділянок. Зниження ефективності катодного процесу досягається за рахунок:

а) при кисневій деполяризації – зменшення концентрації розчиненого кисню в розчині (приклад – сульфід натрію Na_2SO_3);

б) при водневій деполяризації – підвищення перенапруги виділення водню [приклади – AsCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$]. Катіони миш'яку й вісмуту, віднов-

люючись на катодних ділянках, підвищують перенапруження виділення водню.

Катодні інгібітори менш ефективні, але й менш небезпечні, тому що не викликають посилення корозії при занадто низьких концентраціях.

Органічні інгібітори, що адсорбуються на поверхні металу, утрудняють й анодний, і катодний процеси.

Інгібітори атмосферної корозії підрозділяються на летучі й нелетучі.

Нелетучі інгібітори наносять на поверхню металу або упакування. Приклад – нітрит натрію NaNO_2 , він утворить пасивну плівку. Міжопераційний захист сталі полягає в зануренні в гарячий 25...30-процентний розчин NaNO_2 . Потім виріб упаковують у папір, зволожений 10...15-процентний розчин NaNO_2 а потім у парафінований папір.

Летучі інгібітори атмосферної корозії захищають метал, находячись у газовій фазі. Вони мають високу пружність пари, адсорбуються на металі, захищаючи його від корозії й іноді створюючи гідрофобну (водовідштовхувальну) поверхню. До летучих інгібіторів відносяться нітроти деяких амінів, складні ефіри карбонових кислот, карбонати амінів. Дуже ефективний карбонат діциклогексиламіну. Тривалість дії летучого інгібітору залежить від швидкості його повного випару, а, отже, і від герметичності упакування металевого виробу. Звичайно воно становить кілька місяців, але при повній ізоляції від навколишнього середовища для чорних металів може бути до 10 років.

Недолік летучих інгібіторів – припинення дії після повного випару, часто токсичність, іноді викликають корозію кольорових металів.

6.7.5 Антикорозійні змащення

Захистити метал у міжопераційний період можна змащеннями: нафтовими маслами, воском, вазеліном. Є й інгібіторні змащення, відносно дешеві, вони легко наносяться, але тільки на суху поверхню.

Недоліки захисних змащень: відсутність товарного виду виробу, трудомісткість розконсервування (особливо перед фарбуванням).

6.7.6 Обробка корозійного середовища

Зменшення агресивності навколишнього середовища є одним з ефективних методів боротьби з корозією. Такий підхід можливий при роботі в замкнутих або майже замкнутих обсягах.

Обробка середовища при газовій корозії. Обробка середовища у випадку газової корозії зводиться до зміни її складу й створенні атмосфери, у якій виключається або значно зменшується термодинамічна ймовірність протікання корозії. Такі штучні атмосфери називають захисними. Для сталевих виробів захисна атмосфера не повинна викликати окислювання, зневугледцювання, навугледцювання, наводороживання. Розрахунок складу

захисної атмосфери для даного сплаву роблять на основі термодинамічних параметрів, що характеризують можливі хімічні рівноваги в системі метал – газ. У цей час для утворення захисних атмосфер застосовують наступні суміші:

- 1) $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) - \text{N}_2$
- 2) $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) - \text{CO} - \text{N}_2$
- 3) $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) - \text{N}_2$
- 4) $\text{N}_2 - \text{CO} - \text{H}_2$

Іноді, наприклад для нікелевих, титанових сплавів, застосовують вакуум, аргон або гелій. Для кожного металу або сплаву з обліком умов їхньої переробки й експлуатації можна підібрати оптимальний склад захисної атмосфери, у тому числі значно відрізняється від вищевказаних складів.

Обробка розчинів електролітів. Обробка розчину електроліту для зниження його агресивності зводиться до зменшення концентрації деполяризатора й введенню в нього інгібіторів корозії. Зменшення концентрації деполяризатора досягається нейтралізацією кислих розчинів (у випадку водневої деполяризації) або видаленням кисню, тобто знекисенням (у випадку кисневої деполяризації). Нейтралізацію кислих вод роблять введенням вапна, крейди або бікарбонату натрію (соди). Зменшити зміст кисню можна хімічним, термічним або десорбційним способами.

При хімічному знекисенні у воду додають відновники, які швидко взаємодіють із розчиненим у воді киснем. Звичайно для цього застосовують гідросульфід натрію, сульфід натрію й гідгазин-гідрат у присутності каталізаторів (солі міді або кобальту). Видалити кисень можна також нагріванням (кип'ятінням) і (або) різким зменшенням тиску.

6.7.7 Електрохімічний захист

Сутність електрохімічних методів захисту – піддати виріб поляризації. Залежно від знака поляризації розрізняють катодний й анодний захист.

Катодний захист – це найбільше розповсюджений вид електрохімічного захисту (для сталі, міді, латуні, алюмінію) для несильно агресивних середовищ. Він є ефективний для запобігання корозії в ґрунтах, у морській воді, у ємностях з електролітами. Найчастіше цей метод застосовується для захисту підземних конструкцій (трубопроводів, кабелів, підземних частин металевих опор), металоконструкцій, що працюють у воді (корпуса судів, портові споруди).

Принципова схема катодного захисту полягає в наступному. Негативний полюс зовнішнього джерела струму (станції катодного захисту) підключений до конструкції, що захищає, а позитивний полюс – до допоміжного електрода – аноду. В якості аноду застосовують лом чорних металів (рейки, що відслужили, старі труби). Для кращого електричного контакту із ґрунтом анод поміщають у засипання – шар коксу з гіпсом і сіллю. У процесі експлуатації анод окисляється, а на поверхні виробу, що захищає,

здійснюється процес катодної деполяризації. Напруга, що ззовні накладає, повинна бути достатньою для забезпечення захисної густини струму, що розраховують залежно від природи металу, що захищає, типу корозійного середовища, величини електричного опору ланцюга, бажаного радіуса захисту.

$$Z = \frac{v_1 - v_2}{v_1} 100 \%, \quad (6.43)$$

де v_1 й v_2 – показники швидкості корозії без захисту й із захистом.

Катодний захист часто застосовують у комплексі із захисними покриттями. Не застосовують катодний захист при атмосферній корозії й у не електропровідному середовищі (органічні розчинники, нафтопродукти).

Протекторний захист. Принципова відмінність протекторного захисту від катодного полягає в тому, що катодна поляризація виробу, що захищає, досягається не застосуванням зовнішнього джерела струму, а використанням у якості аноду – металу з більше негативним електродним потенціалом, чим метал, що захищає. Як матеріал протекторів використовують алюміній, магній, цинк або сплави на основі цих металів. Доцільно використати відходи виробництва цих металів.

Радіус дії протектора залежить від електропровідності середовища, природи протектора (різниці електродних потенціалів між протектором і виробом, що захищає), особливостей конструкції й ін. Так, радіус дії цинкового протектора становить:

у дистильованій воді	0,1 см;
у морській воді	4 м;
в 3 % NaCl	6 м.

Сильно збільшує радіус дії захисне покриття металу. Наприклад, магнієвий анод захищає 30 метрів підземного трубопроводу, непокритого бітумом; але захищає 8 км трубопроводу, покритого бітумом.

Порівнюючи катодний й протекторний захисти, можна констатувати, що принцип їхньої дії схожий, він відрізняється тільки способом досягнення катодної поляризації виробу, що захищає.

Катодний захист має такі переваги:

- більший радіус дії;
- не витрачаються дорогі й дефіцитні кольорові метали;
- легко контролюються й регулюються захисні параметри.

Протекторний захист має наступні переваги:

- не витрачається електрична енергія;
- практично немає необхідності в обслуговуванні, крім регулярної (раз у кілька років) зміни протектора.

Анодний захист. Швидкість електрохімічної корозії металу можна значно знизити при його анодній поляризації. Для цього використовують схему катодного захисту, змінюючи полярність приєднання зовнішнього джерела струму: виріб, що захищає, приєднують до позитивного полюса

джерела струму, а допоміжний електрод – катод – до негативного. При цьому треба враховувати, що пасивація можлива не у всіх середовищах. Швидкість корозії при анодному захисті ніколи не зменшується до нуля, вона тільки суттєво знижується. Крім того, анодний захист потенційно небезпечний: у випадку перерви в подачі струму або при досягненні потенціалу перепасивації можливо активне руйнування металу, тому анодний захист вимагає ретельного контролю. Зате витрата електроенергії тут значно менше, а радіус дії більше.

7 ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАВДАНЬ

Приклад 1. Визначити корозійну стійкість цинку, якщо його зразок з поверхнею 30 см^2 до випробувань важив $21,4261 \text{ г}$, а після окислювання на повітрі при температурі 400°C протягом 180 годин вага зразка після видалення продуктів корозії склала $21,4125 \text{ г}$.

Рішення. Характеристиками корозійної стійкості металів є ваговий показник корозії ν і глибинний показник корозії Π .

З наведених даних знаходимо ваговий показник корозії:

$$\nu = \frac{\Delta m}{S\tau} = \frac{21,4261 - 21,4188}{0,003 \cdot 180} = 0,0135 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}},$$

де Δm – зміна маси зразка, г;

S – площа поверхні зразка, м^2 ;

τ – время испытаний, год.

Потім розраховуємо глибинний показник корозії:

$$\Pi = \frac{8,76\nu}{\rho} = \frac{8,76 \cdot 0,0135}{7,14} = 0,0166 \frac{\text{мм}}{\text{рік}},$$

де ρ – щільність цинку, г/см^3 (додаток А);

що по десятибальній шкалі корозійної стійкості (додаток Б) відповідає стійким металам – бал 4.

Приклад 2. Визначити, чи можливе окислювання палладія при 850°C у повітряній атмосфері й у кисневій атмосфері, якщо пружність дисоціації оксиду при цій температурі становить 500 мм рт.ст.

Рішення. Значення пружності дисоціації оксиду палладія за реакцією:



при температурі:

$$T = 850 + 273 = 1123 \text{ K},$$

наведене до системи СІ ($1 \text{ мм рт.ст.} = 133,3 \text{ Па}$), становить:

$$P_{\text{O}_2} = 500 \cdot 133,3 = 66650 \text{ Па}.$$

Його порівняння з парціальним тиском кисню в повітрі (зміст кисню в якому 21%)

$$P'_{O_2} = 101325 \cdot 0,21 = 21278 \text{ Па}$$

показує, що процес окислювання в цьому випадку неможливий, тому що $P'_{O_2} > P_{O_2}$. Крім того, енергія Гіббса

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} < 0.$$

У кисневій атмосфері $P_{O_2} = 101325 \text{ Па}$ – навпаки: $P'_{O_2} < P_{O_2}$, и $\Delta G > 0$, що вказує на можливість окислювання **Pd**.

Приклад 3. Визначити, чи може магній давати суцільну окісну плівку, якщо щільність магнію ($\rho_{\text{мет}}$) дорівнює $1,74 \text{ г/см}^3$, а щільність оксиду магнію ($\rho_{\text{окс}}$) – $3,65 \text{ г/см}^3$.

Рішення. Виходячи з виражень, що визначають обсяг оксиду й обсяг металу:

$$V_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{n \rho_{\text{окс}}},$$

$$V_{\text{мет}} = \frac{M_{\text{мет}}}{\rho_{\text{мет}}},$$

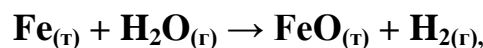
де $M_{\text{окс}}$ і $M_{\text{мет}}$ – маси 1 моля оксиду й металу відповідно;

n – кількість атомів металу в молекулі оксиду (для **Mg** = 1);
співвідношення обсягів оксиду ($V_{\text{окс}}$) і металу ($V_{\text{мет}}$) становить:

$$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} = \frac{M_{\text{окс}} \cdot \rho_{\text{мет}}}{M_{\text{мет}} \cdot \rho_{\text{окс}}} = \frac{(24,32 + 16) \cdot 1,74}{24,32 \cdot 3,65} = 0,79.$$

Це значення менше 1, що відповідно до критерію Піллінга-Бедвортса вказує на неможливість утворення суцільної плівки.

Приклад 4. Визначте термодинамічну можливість газової корозії низько вуглецевої сталі, що протікає за рівнянням



якщо виріб експлуатується при температурі 750°C і парціальних тисках водяної пари й водню 90 и 10 *кПа* відповідно.

Рішення. Термодинамічною умовою можливості протікання реакції є зменшення енергії Гіббса в результаті реакції: $\Delta G < 0$. Енергія Гіббса цієї реакції може бути обчислена за рівнянням

$$\Delta G_{T, \text{кор}} = \Delta G_{T, \text{кор}}^{\circ} + RT \left(\ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} - \Delta n \cdot \ln 101325 \right),$$

де $\Delta G_{T, \text{кор}}^{\circ}$ – енергія Гіббса реакції при абсолютній температурі T і стандартних парціальних тисках всіх газоподібних компонентів ($P_i^{\circ} = 101325 \text{ Па}$);

Δn – зміна числа молів газоподібних компонентів у результаті реакції (для даної реакції $\Delta n = 0$);

P_i – поточні парціальні тиски газоподібних компонентів.

Стандартне значення енергії Гіббса при температурі T можна обчислити за формулою

$$\Delta G_{T, \text{кор}}^{\circ} = \Delta H_{T, \text{кор}}^{\circ} - T \Delta S_{T, \text{кор}}^{\circ}$$

Для спрощення розрахунків допустимо, що ентальпія ΔH і ентропія ΔS реакції не залежать від температури, тоді

$$\Delta G_{T, \text{кор}}^{\circ} = \Delta H_{298, \text{кор}}^{\circ} - T \Delta S_{298, \text{кор}}^{\circ}$$

Величини стандартної ентальпії й стандартної ентропії реакції можна обчислити, виходячи з довідкових даних:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298, \text{кор}}^{\circ} &= \Delta H_{298, \text{FeO}}^{\circ} + \Delta H_{298, \text{H}_2}^{\circ} - \Delta H_{298, \text{Fe}}^{\circ} - \Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \\ &= -260,7 + 0 - 0 - (-242,1) = -18,6 \text{ кДж} = -18600 \text{ Дж}. \\ \Delta S_{298, \text{кор}}^{\circ} &= S_{298, \text{FeO}}^{\circ} + S_{298, \text{H}_2}^{\circ} - S_{298, \text{Fe}}^{\circ} - S_{298, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = \\ &= 54,0 + 130,6 - 27,2 - 188,9 = -31,5 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

З урахуванням

$$T = t + 273 = 750 + 273 = 1023 \text{ К},$$

одержимо:

$$\Delta G_{T, \text{кор}}^{\circ} = -18600 - 1023 \cdot (-31,5) = +13625 \text{ Дж},$$

$$\Delta G_{298, \text{кор}} = 13625 + 8,314 \cdot 1023 \cdot \ln \frac{10000}{90000} = -5063 \text{ Дж} \approx -5,06 \text{ кДж}.$$

Таким чином, $\Delta G^{\circ}_{T, \text{кор}} < 0$, і корозія низько вуглецевої сталі в заданих умовах можлива.

ВІДПОВІДЬ: $\Delta G^{\circ}_{T, \text{кор}} < 0$, корозія можлива.

Приклад 5. За вихідними даними попереднього завдання визначте діапазон співвідношення парціальних тисків водяної пари й водню при заданій температурі й діапазон температур для стандартних парціальних тисків, при яких корозія неможлива.

Рішення. Корозія не буде протікати, якщо $\Delta G^{\circ}_{T, \text{кор}} > 0$, тобто діапазон співвідношення парціальних тисків пари й водню визначається як:

$$\Delta G^{\circ}_{T, \text{кор}} + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 0,$$

звідки:

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} &> - \frac{\Delta G^{\circ}_{\text{кор}}}{RT}, \\ \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} &> - \frac{13625}{8,314 \cdot 1023} = -1,602. \\ \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} &> e^{-1,602} = 0,202. \end{aligned}$$

При співвідношенні парціальних тисків водню й водяної пари $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 0,202$ корозія низько вуглецевої сталі в заданих температурних умовах проходити не буде.

Для з'ясування діапазону температур, при яких корозія термодинамічно неможлива, скористаємося умовою

$$\Delta G^{\circ}_{T, \text{кор}} = \Delta H^{\circ}_{298, \text{кор}} - T \Delta S^{\circ}_{298, \text{кор}} > 0,$$

звідки

$$T < \frac{\Delta H_{298, \text{кор}}^{\circ}}{\Delta S_{298, \text{кор}}^{\circ}} = \frac{-18600}{-31,5} = 591 \text{ K або } 318^{\circ}\text{C}.$$

ВІДПОВІДЬ: корозія низько вуглецевої сталі під дією водяної пари неможлива при співвідношенні парціальних тисків $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 0,202$ ($T = 1023 \text{ K}$), або при температурах нижче 591 K (при співвідношенні $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 : 9$).

Приклад 6. У кислому середовищі ($\text{pH} = 3$) контактують мідь і кобальт. Написати рівняння електродних процесів, розрахувати ЕРС й енергію Гіббса гальванічного елемента, що утворився, у зазначених умовах.

Рішення. У даних умовах корозія повинна протікати з водневою деполяризацією. При $\text{pH} = 3$ потенціал водневого електроду складе

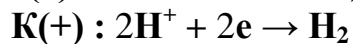
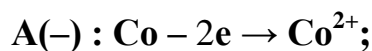
$$\varphi_{\text{вод}} = -0,059 \text{pH} = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В}.$$

Із двох контактуючих металів роль аноду виконує той, у якого електродний потенціал більш негативний. Порівняємо електродні потенціали металів (додаток В):

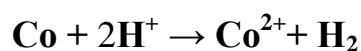
$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,250 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}.$$

З цього виходить, що на кобальті буде протікати анодний процес окислювання металу, а на мідному електроді – воднева деполяризація:



Сумарний процес:



ЕРС гальванічного елемента, що утворився, обчислимо за формулою

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}},$$

з урахуванням розрахованого раніше потенціалу водневого електроду

$$E = -0,177 - (-0,250) = 0,073 \text{ В.}$$

Для розрахунку енергії Гіббса скористаємося формулою

$$\Delta G = -zFE,$$

де z – кількість електронів, що беруть участь у процесі;

F – постійна Фарадея;

E – ЕРС, В.

Одержимо:

$$\Delta G = -zFE = -2 \cdot 96500 \cdot 0,073 = -14089 \text{ Дж/моль} \approx -14,1 \text{ кДж.}$$

Приклад 7. У вологій нейтральній атмосфері контактують магній і кобальт. Написати рівняння електродних процесів, розрахувати ЕРС й енергію Гіббса гальванічного елемента, що утворився, у зазначених умовах.

Рішення. У даних умовах корозія повинна протікати з кисневою деполяризацією. Потенціал кисневого електрода складе при $pH = 7$:

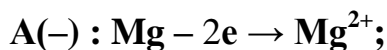
$$\varphi_{O_2/OH^-} = +0,82 \text{ В.}$$

Із двох контактуючих металів роль анода виконує той, у якого електродний потенціал негативніше. Порівняємо електродні потенціали металів:

$$\varphi_{Co^{2+}/Co} = -0,250 \text{ В;}$$

$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg} = -2,363 \text{ В,}$$

виходить, на магнії буде протікати анодний процес окислювання металу, а на кобальті – киснева деполяризація:



Сумарний процес:



ЕРС гальванічного елемента, що утворився, обчислимо за формулою

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

з урахуванням розрахованого раніше потенціалу кисневого електрода

$$E = 0,82 - (-2,363) = 3,183 \text{ В.}$$

Для розрахунку енергії Гіббса скористаємося формулою

$$\Delta G = -zFE,$$

де z – кількість електронів, що беруть участь у процесі;

F – постійна Фарадея;

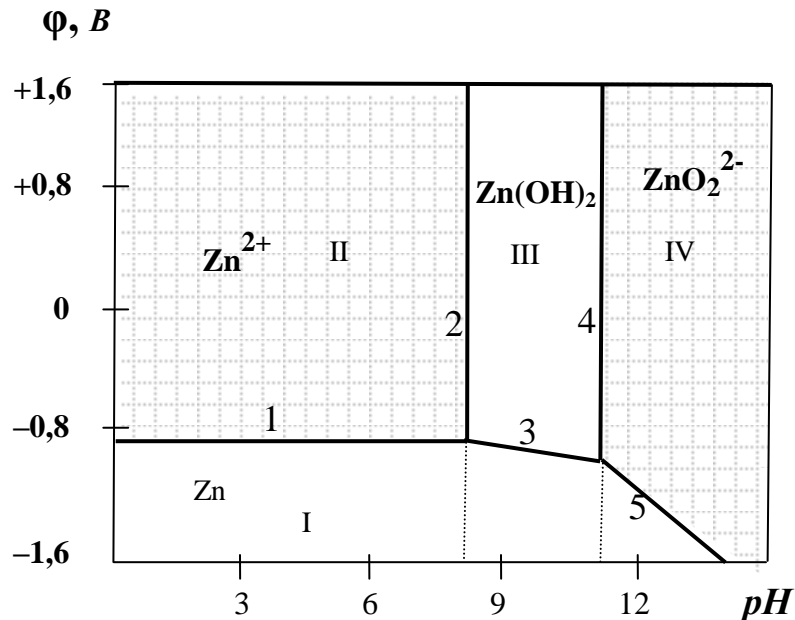
E – ЕРС, В.

Одержимо:

$$\Delta G = -zFE = -2 \cdot 96500 \cdot 3,183 = -614319 \text{ Дж/моль} \approx -614,3 \text{ кДж.}$$

Приклад 8. Розглянути діаграму Пурбе для цинку, указати рівняння всіх можливих хімічних й електрохімічних рівноваг, зони імунності, корозії й пасивності.

Рішення. Розглянемо діаграму Пурбе для цинку (рис.1).



I – область термодинамічної стійкості (імунності);

II, IV – корозія;

III – область пасивності.

Області корозії заштриховані

Рисунок 1 – Діаграма Пурбе для цинку

1 Діаграми Пурбе дозволяють оцінити можливість протікання процесу корозії для кожного технічно важливого металу. У цих діаграмах ураховуються три можливих рівноваги в системі "метал – вода": Рівноваги, зв'язані тільки з окислювально-відновними процесами, наприклад:



Ці рівноваги визначаються тільки величиною електродного потенціалу й не залежать від **pH**. На діаграмах такі рівноваги зображені горизонтальними лініями $\phi = \text{const}$.

2 Рівноваги іонного обміну, не пов'язані з окислювально-відновними процесами, наприклад:



У цих рівновагах немає переходу електронів від відновника до окислювача, вони не залежать від величини електродного потенціалу й на діаграмах вони зображені вертикальними лініями – **pH** = const.

3 Змішані рівноваги, які залежать і від **pH**, і від величини електродного потенціалу, наприклад:



Для цих рівноваг електродний потенціал залежить від **pH**:

$$\phi = \phi^\circ - 0,059 \text{ pH},$$

на діаграмах Пурбе їм відповідають похилі лінії.

Лінії діаграми відповідають наступним рівновагам:

- 1 $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e};$
- 2 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2;$
- 3 $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e};$
- 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O};$
- 5 $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}.$

Пасивність зони III пояснюється утворенням плівки **Zn(OH)₂** і **ZnO**.

Приклад 9. У скільки разів зростає товщина плівки при збільшенні тривалості рівномірної газової корозії титану від 5 до 48 годин при температурі 300°C, якщо встановлено логарифмічний закон зросту плівки?

Рішення. Відповідно до логарифмічного закону зросту плівки

$$\delta = k \ln \tau + C,$$

де δ – товщина плівки, мм;
 k – константа швидкості зросту плівки;
 τ – час, год;
 C – константа інтегрування.

Запишемо цю формулу за умови початкової нульової товщини плівки для часу 5 годин і часу 48 годин:

$$\begin{aligned}\delta_5 &= k \ln 5 \\ \delta_{48} &= k \ln 48,\end{aligned}$$

звідки

$$\delta_{48}/\delta_5 = \ln 48/\ln 5 = 2,40.$$

ВІДПОВІДЬ: товщина плівки збільшиться в 2,4 рази.

Приклад 10. Визначте швидкості рівномірної корозії заліза v , г/(м²·год), і Π , мм/рік, якщо щільність корозійного струму становить 0,02 А/м².

Рішення. Із закону Фарадея швидкість рівномірної корозії v , г/(м²·год), дорівнює:

$$v = \frac{3600 M_E i}{F},$$

де M_E – еквівалентна маса кородуючого металу, г/моль;

i – щільність корозійного струму, А/м²;

F – число Фарадея, Кл/екв.

Врахуємо, що в катодному процесі залізо окисляється до двовалентного стану, тоді його еквівалентна маса вдвічі менше атомної маси, і вихідна формула трансформується у

$$v = \frac{3600 A i}{2 F} = \frac{3600 \cdot 56 \cdot 0,02}{2 \cdot 96500} = 0,021 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}.$$

Для перекладу цієї одиниці в міліметри за рік скористаємося формулою

$$\Pi = \frac{8,76 v}{\rho},$$

де ρ – щільність металу, г/см³.

$$\Pi = \frac{8,76 v}{\rho} = \frac{8,76 \cdot 0,021}{7,87} = 0,023 \text{ мм/рік}.$$

ВІДПОВІДЬ: $v = 0,021 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$; $\Pi = 0,023 \text{ мм/рік}$.

Приклад 11. Який тип катодної деполяризації можливий у випадку корозії сталевих виробів в 0,1 М розчині FeCl_2 , при кімнатній температурі й наступних парціальних тисках водню й кисню:

$$P_{\text{H}_2} = 7000 \text{ Па}; \quad P_{\text{O}_2} = 21000 \text{ Па}.$$

Рішення. Обчислимо pH розчину, з огляду на те, що гідроліз хлориду заліза (II) протікає за рівнянням

$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{FeOH}^+:$$
$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg \sqrt{\frac{K_{\text{В}} \cdot C}{K_{\text{Д}}}} = -\lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,3 \cdot 10^{-4}}} = 5,56.$$

Визначимо рівноважні потенціали залізного, водневого й кисневого електродів:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 - 0,0295 \lg 0,1 = -0,47 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^\circ} =$$
$$= -0,059 \cdot 5,56 - 0,0295 \lg \frac{101325}{7000} = -0,328 + 0,034 = -0,294 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ - 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^\circ} =$$
$$= +1,227 - 0,059 \cdot 5,56 + 0,0147 \lg (21000/101325) = +0,889 \text{ В}.$$

Оскільки рівноважні потенціали водневої й кисневої деполяризації перевищують потенціал залізного електрода, у даних умовах сталь може кородувати як з водневою, так і з кисневою деполяризацією.

ВІДПОВІДЬ: корозія можлива.

Приклад 12. Сталевий виріб покритий шаром цинку. Як буде протікати корозія виробу у вологій атмосфері (pH = 7)?

Рішення. Знайдемо, який із двох металів буде відігравати роль анода, для цього зрівняємо їх стандартні електродні потенціали:

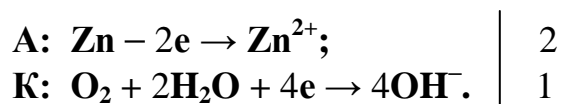
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,763 \text{ В} < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ - 0,44 \text{ В}.$$

Метал, що має більше негативну величину електродного потенціалу, відіграє роль анода. У цьому прикладі анодом буде цинкове покриття, на залізному електроді буде протікати процес катодної деполяризації. У нейтральній вологій атмосфері протікає переважно киснева деполяризація. Переконаємося в її термодинамічній можливості, для чого обчислимо потенціал кисневого електрода при $\text{pH} = 7$ і парціальному тиску атмосферного кисню $P_{\text{O}_2} = 21 \text{ кПа}$:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ - 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^\circ} = \\ &= +1,227 - 0,059 \cdot 7 + 0,0147 \lg(21000/101325) = +0,804 \text{ В}.\end{aligned}$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0,804 \text{ В} > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,763 \text{ В}, \text{ — корозія можлива.}$$

Електродні процеси корозії будуть протікати таким чином:

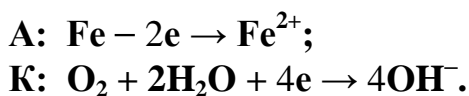


Сумарний процес:



Приклад 13. При електрохімічній корозії виробу з низько вуглецевої сталі з кисневою деполяризацією за 45 хвилин утворилося 0,225 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Обчислите величину корозійного струму, об'єм поглиненого кисню при нормальних умовах і масу заліза, яке піддалося корозії.

Рішення. Запишемо рівняння електродних процесів корозії заліза з кисневою деполяризацією:



Розрахуємо кількість еквівалентів гідроксиду заліза(II), що утворився:

$$\begin{aligned}M_{\text{Е, Fe}(\text{OH})_2} &= \frac{M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{56 + 2(16 + 1)}{2} = 45 \text{ г/моль}; \\ n_{\text{Е, Fe}(\text{OH})_2} &= \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{M_{\text{Е, Fe}(\text{OH})_2}} = \frac{0,225}{45} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.\end{aligned}$$

Кількість еквівалентів всіх учасників реакції однакова, значить:

$$V_{\text{O}_2} = n_{\text{Е}} V_{\text{Е, O}_2} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5,6 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 28 \text{ мл};$$

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{E}} M_{\text{E, Fe}} = \frac{n_{\text{E}} A_{\text{Fe}}}{2} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 56}{2} = 0,14 \text{ г.}$$

Величину корозійного струму визначимо із закону Фарадея:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{E(Fe)}} I t}{F} \Rightarrow I = \frac{F m_{\text{Fe}}}{M_{\text{E(Fe)}} t} = \frac{96500 \cdot 0,14}{28 \cdot 45 \cdot 60} = 0,178 \text{ А.}$$

ВІДПОВІДЬ: $I = 0,178 \text{ А}$; $V_{\text{O}_2} = 28 \text{ мл}$; $m_{\text{Fe}} = 0,14 \text{ г.}$

Приклад 14. Сталевий виріб кородує з кисневою деполяризацією, обумовленою дифузією кисню (рис. 2).

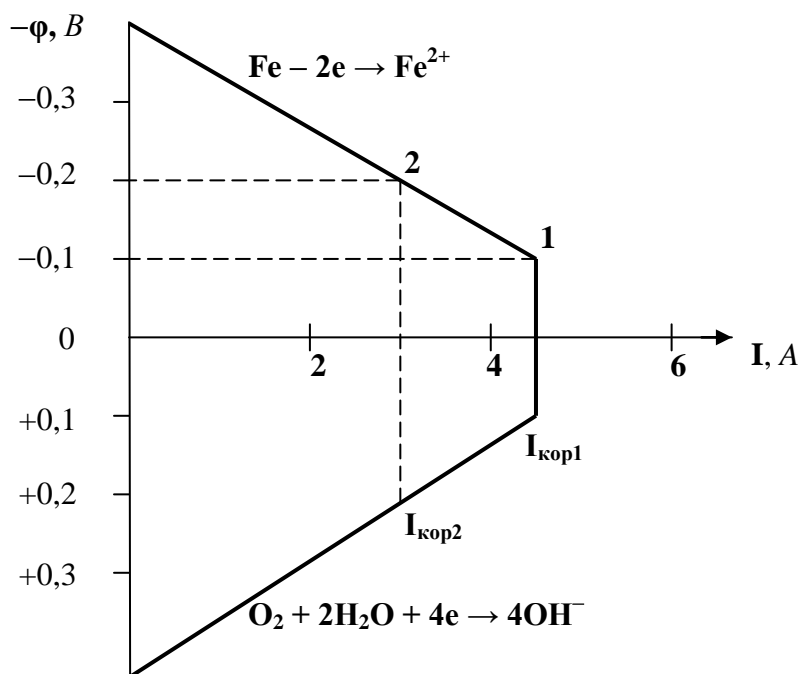


Рисунок 2 – Приклад корозійної діаграми для процесу корозії сталевих виробів з кисневою деполяризацією

Граничний струм корозії дорівнює 4,5 А. За корозійною діаграмою визначить, яким буде новий корозійний потенціал, якщо шляхом уповільнення дифузії кисню вдалося знизити струм корозії до 3 А.

Рішення. За умовою, величина корозійного струму дорівнює 4,5 А (I). Цьому відповідає корозійний потенціал заліза, що становить – 0,1 В (точка 1 корозійної діаграми, див. рис. 2). Зменшення корозійного струму до 3 А призводить до зсуву корозійного потенціалу до – 0,2 В (точка 2).

ВІДПОВІДЬ: новий корозійний потенціал дорівнює – 0,2 В.

8 ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РІШЕННЯ

1 Визначте швидкість рівномірної корозії алюмінію міліметрах за рік і у грамах на метр квадратний за рік, якщо щільність корозійного струму дорівнює $0,093 \text{ A/m}^2$.

2 Магній кородує у морській воді зі швидкістю $6,04 \cdot 10^{-2} \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}$. Виразити швидкість корозії магнію у міліметрах за рік.

3 У скільки разів збільшується товщина плівки при збільшенні тривалості рівномірної газової корозії заліза від 10 до 200 годин при температурі 500°C ? Зріст плівки здійснюється за параболічним законом.

4 Визначте термодинамічну можливість газової корозії заліза до Fe_2O_3 під дією атмосферного кисню при температурі 500°C .

5 Визначте термодинамічну можливість газової корозії нікелю до NiO під дією кисню з парціальним тиском 140 кПа і температурою 800°C . Визначте парціальний тиск кисню, при якому корозія нікелю припиняється при цій температурі.

6 Визначте область температур, у якій неможлива газова корозія заліза під дією H_2S до FeS (парціальний тиск сірководню дорівнює 101 кПа).

7 Визначте область температур, у якій неможлива газова корозія алюмінію в атмосфері хлору при стандартному тиску.

8 Доведіть розрахунками, що в умовах вологої атмосфери цинк кородує, а золото – ні.

9 Чи можлива корозія свинцю у водяному розчині при $\text{pH} = 5$? Який тип катодної деполяризації реалізується в цьому випадку?

10 Визначте, чи буде кородувати мідь у вологій атмосфері при $\text{pH} = 6$.

11 Магній кородує у морській воді при $\text{pH} = 8$. Напишіть рівняння електродних процесів.

12 Назвіть метали, які можуть кородувати із поглинанням кисню у водяному розчині, що має pH : а) 3,0; б) 5,0; в) 9,0.

13 Назвіть метали, які можуть кородувати із виділенням водню у водяному розчині, що має pH : а) 3,0; б) 5,0; в) 9,0.

14 Чи можлива електрохімічна корозія свинцю в $0,02 \text{ M}$ розчині $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при кімнатній температурі, якщо парціальні тиски водню й кисню дорівнюють відповідно 125 й 60 кПа . Напишіть рівняння електродних процесів. Константа дисоціації $K''_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

15 Визначте можливість корозії алюмінію в $0,01 \text{ M}$ розчині AlCl_3 с водневою й кисневою деполяризацією при кімнатній температурі, якщо парціальні тиски водню й кисню дорівнюють відповідно 60 и 21 кПа . Напишіть рівняння електродних процесів. $K'''_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 1,4 \cdot 10^{-9}$.

16 Виріб із цинку занурили в $0,04 \text{ M}$ розчин ZnSO_4 . Чи буде спостерігатися корозія цинку? $K''_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 1,6 \cdot 10^{-9}$.

17 Чи може протікати корозія гальванічної пари **Fe - Cd**, зануреної в 0,005 *M* розчин **FeCl₂** при кімнатній температурі? Як зміниться ЕРС корозійного елемента, якщо концентрація розчину збільшиться до 0,05 *M*?

18 Чи буде протікати електрохімічна корозія пари **Ni - Cu** в 0,01 *M* розчині **NiSO₄** при 25°C?

19 Залізо, покрите алюмінієм, занурили в 0,005 *M* розчин **Al₂(SO₄)₃**. Чи буде протікати корозія цього виробу при кімнатній температурі?

20 Назвіть метали, які можна використати для катодного покриття низько вуглецевої сталі у вологій атмосфері.

21 Назвіть метали, які можна використати для анодного покриття низько вуглецевої сталі у вологій атмосфері.

22 Назвіть метали, які можна використати для катодного покриття низько вуглецевої сталі в розчині з **pH** = 3.

23 Назвіть метали, які можна використати для анодного покриття низько вуглецевої сталі в розчині з **pH** = 3.

24 До якого типу покриттів відноситься олово на міді й на залізі? Які процеси будуть протікати при атмосферній корозії зазначених пар у нейтральному середовищі?

25 Залізний виріб покрили міддю. Яке це покриття – анодне або катодне? Напишіть рівняння електродних процесів корозії цього виробу в кислому середовищі.

26 Який метал придатний для виготовлення протектора при корозії сталевих труб в ґрунті з **pH** = 8? Напишіть рівняння анодного й катодного процесів.

27 Як протікає корозія лудженого заліза у вологій атмосфері при порушенні цілісності покриття? Складіть рівняння електродних процесів.

28 У чому складається принцип дії протекторного захисту металів від корозії? Наведіть приклад протекторного захисту залізного виробу у вологому нейтральному ґрунті, укажіть анодний і катодний процеси.

29 Пара **Fe-Au** піддається корозії в річковій воді при 25°C. Скільки і який метал піддався корозії, якщо поглинулося 280 *мл* кисню (н.у.)?

30 Скільки і який метал прокородував, якщо сплав міді із цинком занурили в розчин з **pH** = 4 і при цьому виділилося 56 *мл* водню (н.у.)?

31 Які електродні процеси протікають при корозії сплаву нікелю із платиною при кімнатній температурі, якщо поглинулося 140 *мл* кисню (н.у.)? Сплав поміщений у розчин з **pH** = 9.

32 Блукаючий струм силою 0,7 А проходить через підземну ділянку труби, що має зовнішній діаметр 50,8 *мм* і довжину 0,6 *м*. Яка початкова швидкість корозії (у міліметрах за рік), обумовлена цим струмом?

33 У залізній ємності перебуває природна вода, що містить кисень у концентрації $2 \cdot 10^{-3}$ *моль/м³* і має **pH** = 9. Який тип корозії металу внутрішньої поверхні ємності можливий при 298 *K*? Відповідь підтвердите розрахунком.

34 Накресліть корозійну діаграму для підземної сталеві труби, з'єднаної з магнієвим анодом за умови катодного контролю процесу корозії.

35 Визначте струм катодного захисту, якщо відомо, що металева труба кородує у ґрунті при $\text{pH} = 5$ без доступу кисню й корозійний струм становить 5 А.

36 Залізний виріб кородує у морській воді зі швидкістю $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$. Розрахуйте мінімальну початкову щільність струму, необхідну для повного катодного захисту.

9 ЗАВДАННЯ ДО КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ ДЛЯ ЗАОЧНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ

Контрольна робота з розділів 1 та 2 проводиться з метою перевірки ступеню засвоєння знань. Контрольні завдання складаються з 3 завдань, які охоплюють усі теми розділів.

Таблиця 1 – Варіанти контрольної роботи

Варіант	Завдання 1	Завдання 2	Завдання 3
1	2	3	4
01	1	1	1
02	2	2	2
03	3	3	3
04	4	4	4
05	5	5	5
06	6	6	6
07	7	7	7
08	8	8	8
09	9	9	9
10	10	10	10
11	11	11	11
12	12	12	12
13	13	13	13
14	14	14	14
15	15	15	15
16	16	16	16
17	17	17	17
18	18	18	18
19	19	1	19
20	20	2	20
21	21	3	1
22	1	4	2
23	2	5	3
24	3	6	4
25	4	7	5
26	5	8	6

Продовження таблиці 1

1	2	3	4
27	6	9	7
28	7	10	8
29	8	11	9
30	9	12	10
31	10	13	11
32	11	14	12
33	12	15	13
34	13	16	14
35	14	17	15
36	15	18	16
37	16	1	17
38	17	2	18
39	18	3	19
40	19	4	20
41	20	5	1
42	21	6	2
43	1	7	3
44	2	8	4
45	3	9	5
46	4	10	6
47	5	11	7
48	6	12	8
49	7	13	9
50	8	14	10
51	9	15	11
52	10	16	12
53	11	17	13
54	12	18	14
55	13	1	15
56	14	2	16
57	15	3	17
58	16	4	18

Продовження таблиці 1

1	2	3	4
59	17	5	19
60	18	6	20
61	19	7	1
62	20	8	2
63	21	9	3
64	1	10	4
65	2	11	5
66	3	12	6
67	4	13	7
68	5	14	8
69	6	15	9
70	7	16	10
71	8	17	11
72	9	18	12
73	10	1	13
74	11	2	14
75	12	3	15
76	13	4	16
77	14	5	17
78	15	6	18
79	16	7	19
80	17	8	20
81	18	9	1
82	19	10	2
83	20	11	3
84	21	12	4
85	1	13	5
86	2	14	6
87	3	15	7
88	4	16	8
89	5	17	9
90	6	18	10

1	2	3	4
91	7	1	11
92	8	2	12
93	9	3	13
94	10	4	14
95	11	5	15
96	12	6	16
97	13	7	17
98	14	8	18
99	15	9	19
00	16	10	20

Завдання 1

Написати рівняння електродних процесів у випадку контакту металів А і В, розрахувати ЕРС і енергію Гіббса гальванічного елемента, що утворився, у зазначених умовах. Стандартні потенціали металів приведені в додатку Б.

Таблиця 2 – Варіанти до завдання 1

Варіант	Метал А	Метал В	Умови корозії
1	Zn	Fe	У кислому середовищі, рН = 4
2	Fe	Sn	В вологій нейтральній атмосфері
3	Al	Cu	У кислому середовищі, рН = 5
4	Sn	Zn	В вологій нейтральній атмосфері
5	Mg	Pb	У кислому середовищі, рН = 6
6	Zn	Mg	В вологій нейтральній атмосфері
7	Cu	Zn	У кислому середовищі, рН = 6
8	Cu	Fe	В вологій нейтральній атмосфері
9	Ni	Fe	У кислому середовищі, рН = 4
10	Al	Zn	В вологій нейтральній атмосфері
11	Sn	Al	У кислому середовищі, рН = 5
12	Fe	Mg	В вологій нейтральній атмосфері
13	Zn	Pb	У кислому середовищі, рН = 3
14	Zn	Cu	В вологій нейтральній атмосфері

15	Ni	Zn	У кислому середовищі, pH = 2
16	Pb	Fe	В вологій нейтральній атмосфері
17	Sn	Ni	У кислому середовищі, pH = 4
18	Cu	Mg	В вологій нейтральній атмосфері
19	Al	Fe	У кислому середовищі, pH = 6
20	Sn	Mg	В вологій нейтральній атмосфері
21	Al	Pb	У кислому середовищі, pH = 5

Завдання 2

Розглянути діаграму Пурбе для зазначеного металу, указати рівняння всіх можливих хімічних і електрохімічних рівноваг, зони імунності, корозії і пасивності.

Таблиця 3 – Варіанти до завдання 2

Варіант	Метал
1	Берилій
2	Алюміній
3	Золото
4	Олово
5	Срібло
6	Хром
7	Титан
8	Цирконій
9	Залізо
10	Золото
11	Олово
12	Срібло
13	Хром
14	Титан
15	Цирконій
16	Залізо
17	Берилій
18	Алюміній

Завдання 3

Дати листовну відповідь на питання відповідно до варіанта завдання (табл.4).

Таблиця 4 – Варіанти до завдання 3

Варіант	Питання
1	Класифікація корозії. Показники корозії (швидкість корозії)
2	Термодинаміка і кінетика газової корозії
3	Кінетичні рівняння швидкості газової корозії
4	Внутрішні фактори газової корозії
5	Зовнішні фактори газової корозії
6	Захист від газової корозії
7	Теорії жаростійкого легування
8	Механізм електрохімічної корозії
9	Термодинаміка електрохімічної корозії
10	Кінетика електрохімічної корозії
11	Основні випадки контролю електрохімічних процесів корозії металів
12	Зовнішні і внутрішні фактори електрохімічної корозії
13	Корозійно-механічне руйнування металів
14	Атмосферна корозія
15	Ґрунтова корозія
16	Класифікація методів захисту від корозії
17	Металеві покриття
18	Неметалічні покриття
19	Інгібітори корозії, обробка корозійного середовища
20	Електрохімічний захист від корозії

ДОДАТКИ

Додаток А

Атомні маси і щільності деяких металів

Таблиця А.1

Метал	Хімічний символ	Атомна маса	Щільність, г/см ³
Алюміній	Al	26,98	2,702
Берилій	Be	9,01	1,848
Ванадій	V	50,94	6,1
Вольфрам	W	183,85	19,3
Залізо	Fe	55,85	7,86
Кадмій	Cd	112,40	8,65
Кобальт	Co	58,93	8,9
Магній	Mg	24,305	1,738
Марганець	Mn	54,938	7,4
Мідь	Cu	63,546	8,96
Молібден	Mo	95,94	10,22
Нікель	Ni	58,71	8,90
Олово	Sn	118,69	7,31
Свинець	Pb	207,2	11,34
Срібло	Ag	107,868	10,5
Титан	Ti	47,9	4,5
Хром	Cr	51,996	7,19
Цинк	Zn	65,37	7,14

Додаток Б

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

Таблиця Б.1

Група стійкості	Швидкість корозії, <i>мм/рік</i>	Бал
I Цілковито стійкі	Менш 0,001	1
II Вельми стійкі	Від 0,001 до 0,005	2
	Від 0,005 до 0,01	3
III Стійкі	Від 0,01 до 0,05	4
	Від 0,05 до 0,1	5
IV Зниженостійкі	Від 0,1 до 0,5	6
	Від 0,5 до 1,0	7
V Малостійкі	Від 1,0 до 5,0	8
	Від 5,0 до 10,0	9
VI Нестійкі	Понад 10,0	10

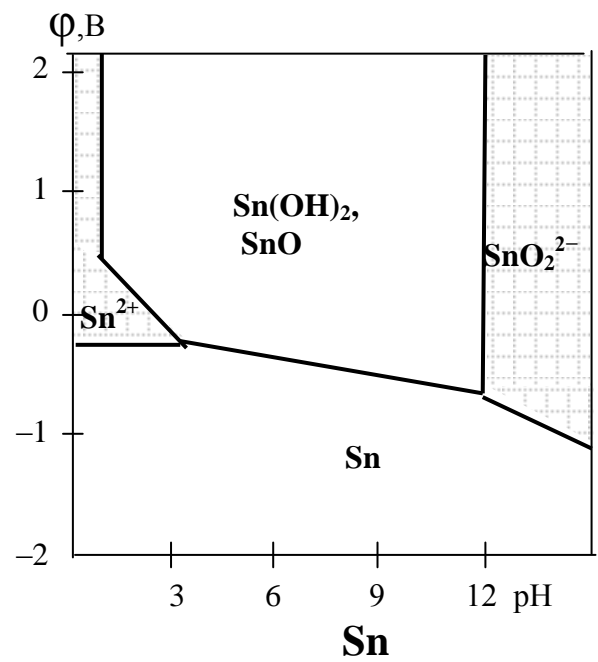
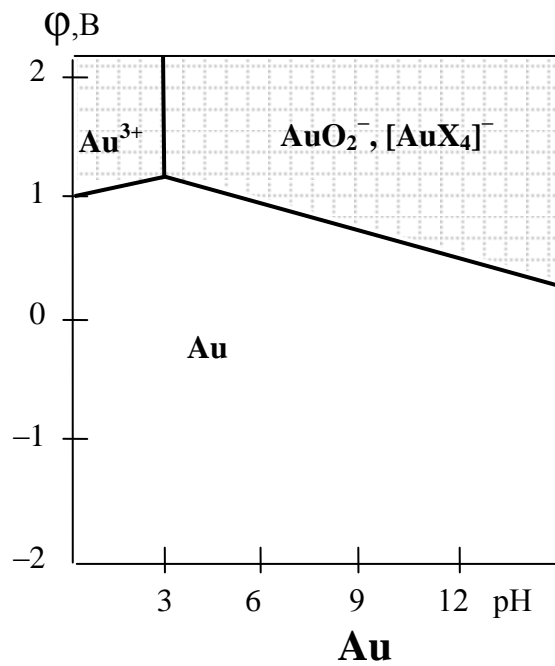
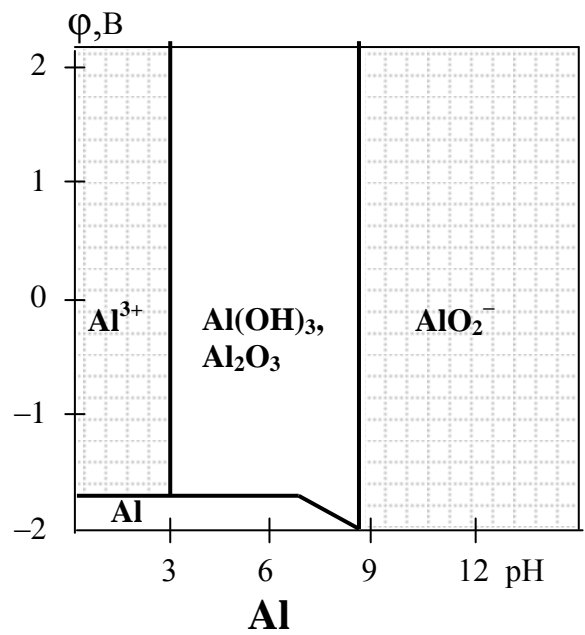
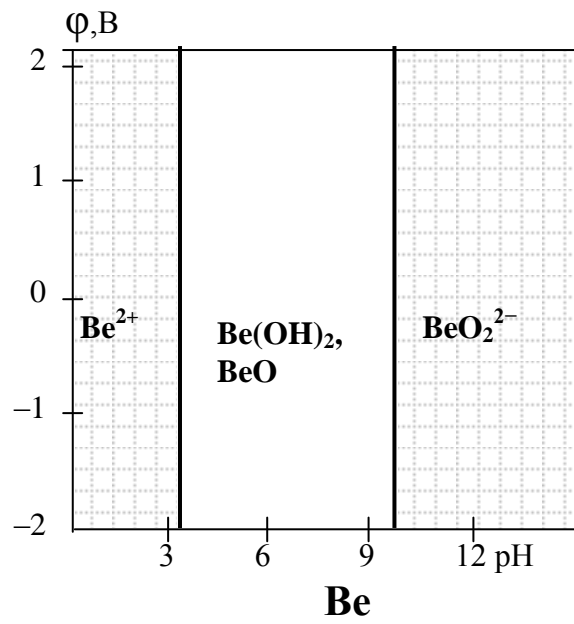
Додаток В
Стандартні електродні потенціали

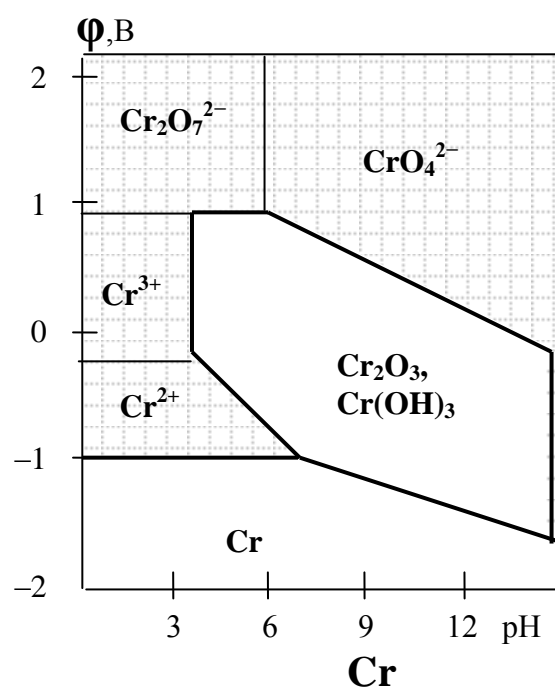
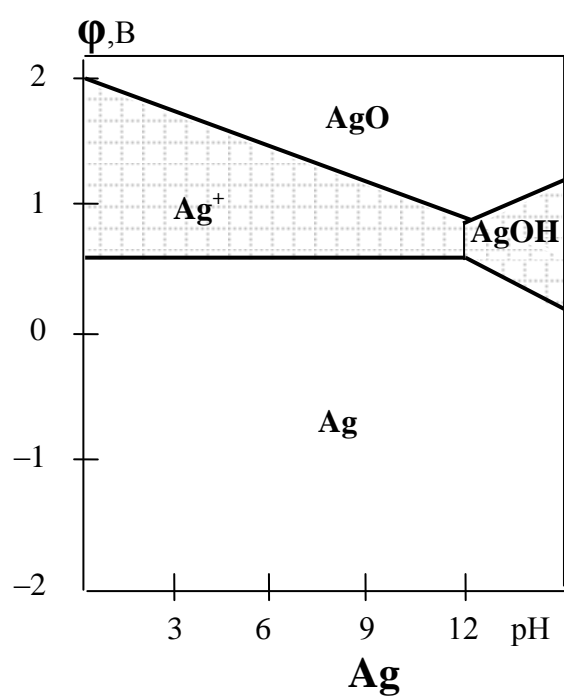
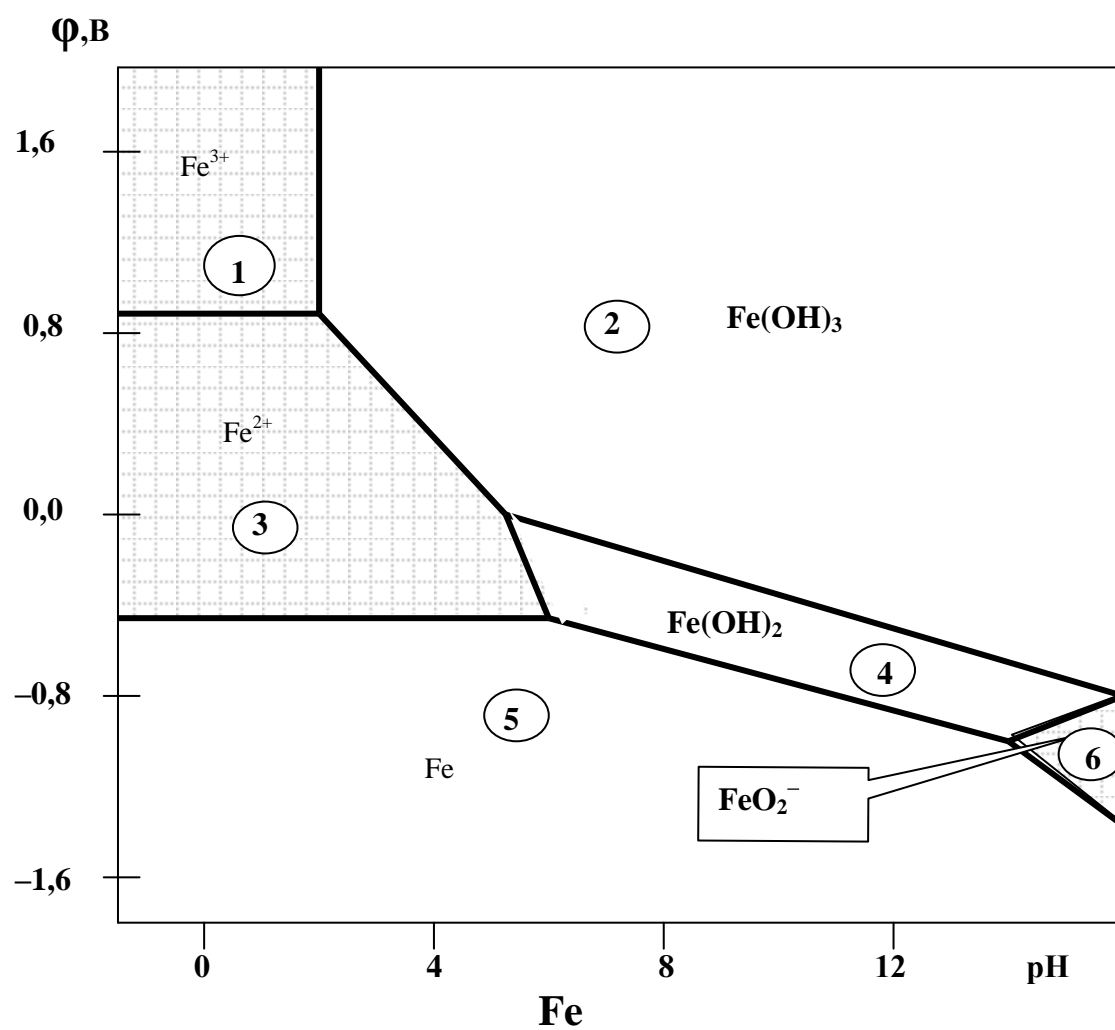
Таблиця В.1

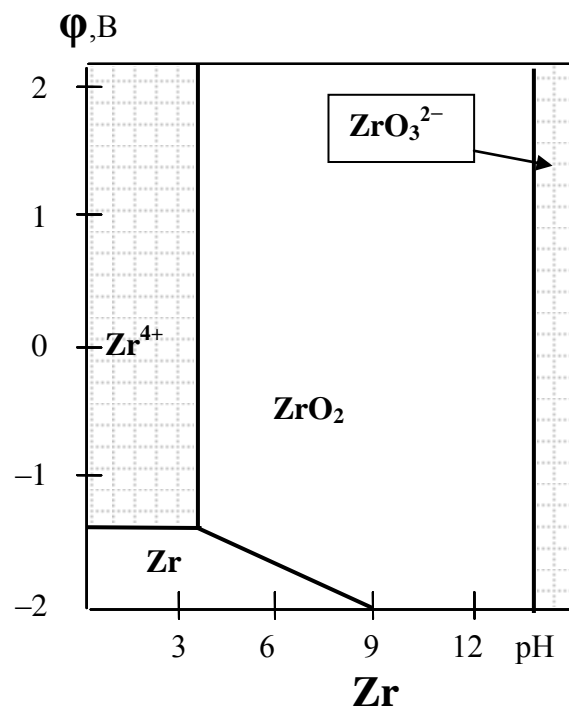
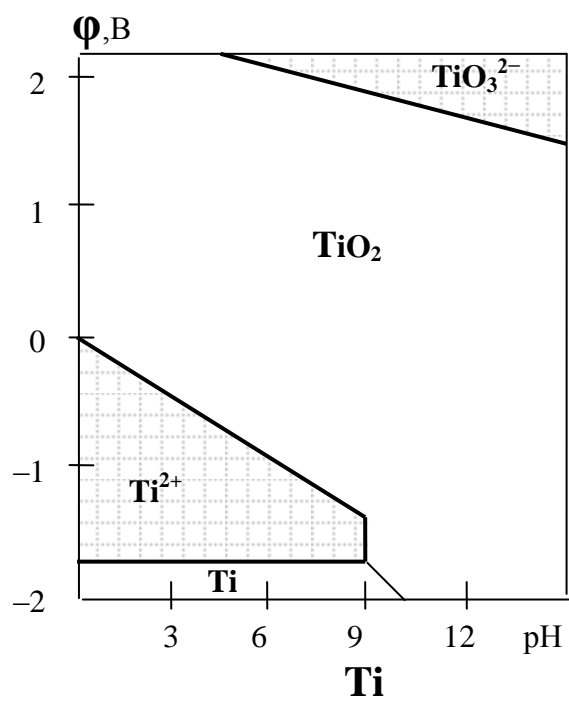
Електрод	Електродна реакція	E°_{298}, V
Rb ⁺ /Rb	$Rb^{+} + e \rightleftharpoons Rb$	-2,925
K ⁺ /K	$K^{+} + e \rightleftharpoons K$	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,866
Na ⁺ /Na	$Na^{+} + e \rightleftharpoons Na$	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,363
Al ³⁺ /Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,180
Zn ²⁺ /Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
H ⁺ /H ₂ (Pt)	$H^{+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$	0,000
Cu ²⁺ /Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
Cu ⁺ /Cu	$Cu^{+} + e \rightleftharpoons Cu$	+0,521
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	+0,798
Ag ⁺ /Ag	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,854
Pt ²⁺ /Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,19
Au ³⁺ /Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,50

Додаток Г

Діаграми Пурбе, необхідні для виконання завдання 2







ЛІТЕРАТУРА

Основна література

- 1 **Шлугер, М. А.** Коррозия и защита металлов / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, Е. А. Єфремов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
- 2 **Жук, Н.П.** Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
- 3 Коррозия и защита металлов: краткий курс лекций / сост.: А. П. Авдеенко, А. Е. Поляков. – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.
- 4 **Розенфельд, И.Л.** Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
- 5 План-пам'ятка для вивчення курсу “Корозія та захист металів” / Сост.: А. П. Авдеенко, О. Є. Поляков, Ю. П. Холмовой. – Краматорськ, 2002. – 12 с.
- 6 Корозія металів та захист металів від корозії. Лабораторний практикум / Сост.: О. Є. Поляков, А. П. Авдеенко, Ю. П. Холмовой – Краматорськ: ДДМА, 2008. – 160 с.
- 7 Методические указания к выполнению контрольной работы по курсу «Коррозия и защита металлов» (для студентов металлургических специальностей факультета заочного обучения) / Сост.: Авдеенко А. П., Поляков А. Е. – Краматорск: ДГМА, 2004. – 24 с.

Додаткова література

- 1 **Томашов, Н. Д.** Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов [и др.]. – М.: Металлургия, 1971. – 240 с.
- 2 **Малахов, А.И.** Коррозия и основы гальваностегии / А. И. Малахов, К. М. Тютина, Т. Е. Цупак. – М.: Химия, 1987. – 208 с.
- 3 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: в 2 т. / Под ред. А. А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 1 т. – 688 с.
- 4 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: в 2 т. / Под ред. А. А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 2 т. – 784 с.
- 5 Техника борьбы с коррозией/ Р. Юхневич, [и др.]. – Л.: Химия, 1980. – 224 с.
- 6 **Туфанов, Д. Г.** Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справочник / Д. Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
- 7 **Гарпунов, Д. Н.** Триботехника / Д. Н. Гарпунов. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.