

Міністерство освіти і науки України
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
Запорізького національного університету

Н.В. Лічконенко

КОРОЗІЯ І ЗАХИСТ МЕТАЛІВ

Методичні вказівки до практичних занять
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 136 «Металургія»
освітньо-професійної програми «Металургія»

Затверджено
Вченою радою ЗНУ
Протокол № 6 від 21.12.2021 р.

Запоріжжя
2021

УДК 620.268 + 620.197

Л 663

Лічконенко Н.В. Корозія і захист металів : методичні вказівки до практичних занять для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія». Запоріжжя : ІННІ ім. Ю.М. Потебні ЗНУ, 2021. 64 с.

У навчально-методичному виданні подано зміст практичних занять відповідно до робочої програми навчальної дисципліни «Корозія і захист металів». Структурно кожна тема включає теоретичні відомості, приклади виконання практичних завдань, індивідуальні та типові завдання, питання для самоконтролю. Для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія».

Рецензент

О.Р. Бережна, к.т.н., доцент кафедри металургії

Відповідальний за випуск

О.Г. Кириченко, к.т.н., доцент, завідувач кафедри металургії

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Практичне заняття 1. Розрахунок термодинамічної можливості газової корозії	
1.1 Теоретичні відомості.....	6
1.2 Приклад рішення практичного завдання	9
1.3 Зміст і варіанти завдання	11
Практичне заняття 2. Жаростійке легування	
2.1 Теорії жаростійкого легування.....	13
2.2 Вплив основних легуючих елементів на жаростійкість сталі...	16
2.3. Зміст і варіанти завдання.....	17
Практичне заняття 3. Розрахунок умов суцільності плівок на металі	
3.1 Теоретичні відомості	19
3.1.1 Етапи взаємодії окиснювача з поверхнею металу.....	20
3.1.2 Умова суцільності плівок на металах.....	24
3.1.3 Механічне руйнування оксидних плівок у процесі їхнього зростання.....	25
3.2 Приклади рішення практичного завдання.....	28
3.3 Зміст і варіанти завдання.....	29
Практичне заняття 4. Розрахунки процесів електрохімічної корозії в кислих і нейтральних середовищах	
4.1 Теоретичні відомості.....	31
4.2 Приклади рішення практичних завдань.....	34
4.3 Індивідуальні завдання.....	37
4.4 Зміст і варіанти типового завдання	38
Практичне заняття 5. Визначення області корозійної нестійкості металу за діаграмою Пурбе	
5.1 Теоретичні відомості.....	41
5.2 Приклад рішення практичного завдання.....	43
5.3 Зміст і варіанти типового завдання.....	46

Практичне заняття 6. Методи оцінки швидкості корозії.

Показники корозії

6.1 Теоретичні відомості	48
6.1.1 Якісні методи оцінки ступеню корозії металів і сплавів.....	48
6.1.2 Кількісні показники корозії.....	50
6.2 Приклади рішення практичних завдань.....	54
6.3 Зміст і варіанти завдання	55
ДОДАТОК А. ЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ.....	57
ДОДАТОК Б. ДІАГРАМИ ПУРБЕ ДЛЯ ЧИСТИХ МЕТАЛІВ.....	58
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....	61
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	62

ВСТУП

Курс «Корозія і захист металів» належить до циклу професійної підготовки освітньо-професійної програми «Металургія».

Метою викладання дисципліни є надання здобувачу освіти знань про фізико-хімічні основи перебігу процесів самочинного руйнування металів і сплавів (корозії), а також про фактори, що гальмують або прискорюють цей процес, і формування вмінь використовувати набуті знання для захисту металів від корозії, що потрібно під час проходження виробничої практики та роботи на промислових підприємствах, в конструкторських та проектних організаціях.

Основними завданнями вивчення дисципліни «Корозія і захист металів» є:

- ознайомлення з класифікацією різновидів і механізмів корозійних процесів;
- вироблення навичок аналізу причин і наслідків корозійного руйнування, оцінки корозійної стійкості різних металів і сплавів;
- набуття здатності обирати конструкційні матеріали відповідно до корозійної активності технологічного середовища.
- оволодіння методами і прийомами захисту деталей машин і механізмів від корозійного руйнування при їх виготовленні та обробці, а також при експлуатації.

В результаті вивчення дисципліни «Корозія і захист металів» студент зможе:

- оцінювати характер впливу навколишнього або виробничого середовища на закономірності перебігу корозійних процесів;
- правильно обирати раціональний матеріал і метод його обробки залежно від функціонального призначення, технологічних вимог до виробу і можливостей виробництва;
- працювати з науково-технічною літературою і нормативною документацією в галузі хімічного опору матеріалів, а також збирати і аналізувати науково-технічну інформацію з тематики дисципліни.

Курс «Корозія і захист металів» відповідно до структурно-логічної схеми підготовки здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра, які навчаються за освітньо-професійною програмою «Металургія», має тісні міжпредметні зв'язки з такими дисциплінами: «Хімія» і «Теорія металургійних процесів».

Навчально-методичне видання складається зі вступу, змісту 6-ти практичних занять, переліку використаної та рекомендованої літератури.

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 1.

РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ МОЖЛИВОСТІ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ

Мета заняття: узагальнити і закріпити знання щодо особливостей процесів окислення металу в атмосфері агресивних газів; оволодіти практичними навичками визначення термодинамічної можливості перебігу процесів газової корозії можливості

1.1 Теоретичні відомості

Основна причина корозії металів і сплавів полягає в тому, що металевий стан для більшості технічних металів є в різних середовищах термодинамічно нестійким, тобто вони намагаються спонтанно перейти до більш стійкого окисленого (іонного) стану з відповідним зменшенням термодинамічного потенціалу системи. Термодинаміка дає інформацію про можливість спонтанного протікання корозійного процесу при заданих зовнішніх умовах.

Імовірність переходу з металевого до іонного стану для різних металів найбільш точно можна охарактеризувати зменшенням вільної енергії при протіканні відповідної реакції в корозійному середовищі. Ця імовірність є тим більшою, що сильніше зменшується величина вільної енергії; знак плюс відповідає збільшенню вільної енергії системи та вказує на неможливість спонтанного протікання цієї реакції. В табл. 1.1 наведено величини зміни вільної енергії для технічних металів за умов, за яких іонізація металу супроводжується виділенням водню (для нульового значення pH середовища), і за умов, коли вона супроводжується поглинанням кисню (для pH , значення якого дорівнює 7).

Відомості, які наведено в табл. 1.1, дають можливість дати загальну корозійну характеристику металу. Вгорі таблиці наведено найменш корозійностійкі метали (K, Na), а внизу, навпаки, найбільш корозійностійкі (Pt, Au). Однак слід враховувати, що така оцінка дає наближену практичну корозійну стійкість металів. Це пояснюється тим, що реальна швидкість процесу корозії визначається не самим лише зменшенням вільної енергії в цій корозійній реакції, а і умовами корозії. Так, з таблиці видно, що алюміній має більшу термодинамічну реакційну здатність, ніж цинк, а хром – більшу, ніж залізо, тоді як на практиці за умов атмосфери алюміній є більш стійким, ніж цинк, а хром є більш стійким, ніж залізо. В залежності від умов корозії стійкість металу може значно змінюватися. Наприклад, магній є набагато стійкішим у розчинах луг, ніж алюміній або цинк, попри те, що зменшення вільної енергії при утворенні оксидів магнію є помітно більшим. Алюміній і хром порівняно з міддю мають

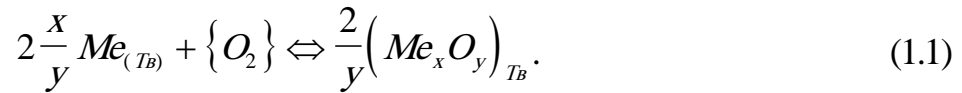
більшу термодинамічну реакційну здатність, але в азотній кислоті алюміній і хром виявляються більш стійкими, ніж мідь.

Таблиця 1.1 – Зміна енергії Гіббса в реакціях переходу металів до іонного стану (за сталих тиску і температури)

Загальна характеристика термодинамічної стабільності	Метал і електродна реакція	Змін енергії Гіббса при переході 1 г-екв. металу до іонного стану, кДж	
		При виділенні водню і $pH=0$	При поглинанні кисню і $pH=7$
Метали підвищеної термодинамічної нестабільності (неблагородні)	$K \leftrightarrow K^+ - e$	-281,7	-360,3
	$Ca \leftrightarrow Ca^{2+} - 2e$	-264,6	-355,7
	$Na \leftrightarrow Na^+ - e$	-261,3	-339,8
	$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} - 2e$	-228,2	-306,8
	$Al \leftrightarrow Al^{3+} - 3e$	-160,5	-239,1
	$Mn \leftrightarrow Mn^{2+} - 2e$	-113,3	-191,9
	$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} - 2e$	-74,8	-153,4
	$Cr \leftrightarrow Cr^{3+} - 3e$	-71,5	-150,1
Метали термодинамічно нестабільні. Стійкі в нейтральних середовищах за відсутності кисню	$Co \leftrightarrow Co^{2+} - 2e$	-38,5	-117,0
	$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} - 2e$	-26,7	-105,3
	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} - 2e$	-23,8	-102,4
	$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} - 2e$	-13,1	-91,7
Метали проміжної термодинамічної стабільності (напівблагородні)	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} - 2e$	-12,1	-90,7
	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} - 2e$	+32,5	-46,1
Метали високої термодинамічної стабільності (благородні), не кородують у нейтральних середовищах та за наявності кисню	$Hg \leftrightarrow Hg^{2+} - 2e$	+69,2	-9,4
	$Ag \leftrightarrow Ag^+ - e$	+70,1	-8,5
	$Pd \leftrightarrow Pd^{2+} - 2e$	+95,1	+16,5
	$Ir \leftrightarrow Ir^{3+} - 3e$	+96,4	+17,8
	$Pt \leftrightarrow Pt^{2+} - 2e$	+114,5	+35,9
Метали повної стабільності	$Au \leftrightarrow Au^{3+} - 3e$	+144,2	+65,6

Отже, термодинаміка дає можливість визначити можливість протікання реакції корозії для досліджуваної системи. Для випадку хімічної корозії найбільш загальний метод розрахунку величини ΔG – визначення її з даних хімічної рівноваги за рівнянням ізотерми хімічної реакції.

Як приклад розглянемо процес окислення металу в атмосфері кисню. Процес окислення металу може бути представлений реакцією вигляду:



Можливість протікання такої реакції визначається відповідною зміною енергії Гіббса:

$$-\Delta G_T = RT(\ln K - \Delta \ln a), \quad (1.2)$$

де K – константа рівноваги хімічної реакції;

$\Delta \ln a$ – алгебраїчна сума логарифмів початкової активності речовин-учасників хімічної реакції.

$$-\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{a_{(Me_x O_y)}^{\frac{2}{y}}}{a_{Me}^{\frac{2x}{y}} \cdot P_{O_2}^{рівн}} - \ln \frac{a_{(Me_x O_y)}^{\frac{2}{y}}}{a_{Me}^{\frac{2x}{y}} \cdot P_{O_2}^{факт}} \right). \quad (1.3)$$

Якщо метал і оксид металу чисті речовини, маємо:

$$-\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{1}{P_{O_2}^{рівн}} - \ln \frac{1}{P_{O_2}^{факт}} \right). \quad (1.4)$$

де $P_{O_2}^{рівн}$ – рівноважний тиск кисню в системі;

$P_{O_2}^{факт}$ – початковий тиск кисню в газовій фазі.

Остаточно:

$$-\Delta G_T = RT(\ln P_{O_2}^{факт} - \ln P_{O_2}^{рівн}). \quad (1.5)$$

Таким чином, процес окислення можливий, якщо $P_{O_2}^{факт} > P_{O_2}^{рівн}$ ($\Delta G_T < 0$) і не можливий, якщо $P_{O_2}^{факт} < P_{O_2}^{рівн}$. При $P_{O_2}^{факт} = P_{O_2}^{рівн}$ корозійна система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Для випадку стандартних умов в корозійній системі можливість протікання корозійного процесу при будь-якій температурі визначається з рівняння

$$-\Delta G_T^0 = RT \ln K_p \quad (1.6)$$

або може бути оцінена за допомогою таблиць термодинамічних функцій речовин в стандартному стані з використанням співвідношення:

$$-\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (1.7)$$

Слід зазначити, що при підвищенні температури термодинамічна можливість газової корозії в атмосфері кисню знижується, оскільки $\Delta H_{p,T} < 0$ (табл. 1.2). Але за значного підвищення температури, внаслідок термічної дисоціації оксиду, буде спостерігатись збільшення парціального тиску кисню, що призводить до деякого збільшення вірогідності протікання корозійного процесу.

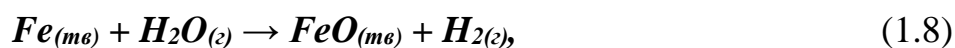
Таблиця 1.2 – Значення термодинамічних констант оксидів металів

Оксид	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)
Ag ₂ O	-30,56	121,7
Al ₂ O ₃	-1675,7	50,9
BeO	-609,2	13,8
CaO	-635,1	39,7
Cr ₂ O ₃	-1141,0	81,1
CuO	-165,3	42,64
FeO	-263,68	58,79
Fe ₂ O ₃	-821,32	89,96
MgO	-601,24	26,94
PbO	-217,86	67,4
SnO	-286,0	56,4
ZnO	-350,6	43,6

Роль термодинаміки при вивченні корозійних процесів не вичерпується самим лише визначенням можливості протікання процесу. Термодинамічні параметри можна використовувати для числової оцінки рушійних сил корозійних процесів, а також для розрахунку швидкості цих процесів. Також за допомогою термодинаміки можна розрахувати умови, які зменшують або повністю виключають можливість протікання корозійних процесів.

1.2 Приклад рішення практичного завдання

Зміст завдання: оцініть термодинамічну вірогідність газової корозії низьковуглецевої сталі, що проходить за рівнянням:



Умови експлуатації виробу – температура 750°C, парціальні тиски водяної пари і водню відповідно 90 і 10 кПа.

Рішення. Термодинамічною умовою можливості протікання будь-якої реакції є зменшення енергії Гіббса в результаті реакції: $\Delta G < 0$. Енергія Гіббса реакції (1.8) може бути розрахована за рівнянням (1.2):

$$\Delta G_{T, \text{кор}} = \Delta G_{T, \text{кор}}^0 + RT \left(\ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} - \Delta n \cdot \ln 101325 \right)$$

де $\Delta G_{T, \text{кор}}$ – енергія Гіббса реакції при абсолютній температурі T і стандартних парціальних тисках всіх газоподібних компонентів ($P_i^0 = 101325$ Па); Δn – змінення числа молей газоподібних компонентів в результаті реакції (для заданої реакції $\Delta n = 0$); P_i – поточні парціальні тиски газоподібних компонентів.

Стандартне значення енергії Гіббса при температурі T можна розрахувати за формулою:

$$\Delta G_{T, \text{кор}}^0 = \Delta H_{T, \text{кор}}^0 - T \Delta S_{T, \text{кор}}^0$$

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

$$\Delta G_{T, \text{кор}}^0 = \Delta H_{298, \text{кор}}^0 - T \Delta S_{298, \text{кор}}^0$$

Величини стандартної ентальпії і стандартної ентропії реакції можна розрахувати на підставі довідкових даних:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298, \text{кор}}^0 &= \Delta H_{298, FeO}^0 + \Delta H_{298, H_2}^0 - \Delta H_{298, Fe}^0 - \Delta H_{298, H_2O}^0 = \\ &= -260,7 + 0 - 0 - (-242,1) = -18,6 \text{ кДж} = -18600 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298, \text{кор}}^0 &= S_{298, FeO}^0 + S_{298, H_2}^0 - S_{298, Fe}^0 - S_{298, H_2O}^0 = \\ &= 54,0 + 130,6 - 27,2 - 188,9 = -31,5 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

З урахуванням $T = t + 273 = 750 + 273 = 1023 \text{ К}$, отримаємо:

$$\Delta G_{T, \text{кор}}^0 = -18600 - 1023 \cdot (-31,5) = 13625 \text{ Дж.}$$

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

Таким чином, $\Delta G_{T, \text{кор}}^0 < 0$, тобто корозія низьковуглецевої сталі в заданих умовах можлива.

1.3 Зміст і варіанти завдання

Оцінити термодинамічну можливість газової корозії металу (табл. 1.3) в заданих умовах експлуатації виробу. Стандартні величини ентальпії і ентропії наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.3 – Варіанти для розрахунку можливості протікання газової корозії

№ варіанту	Оксид	Метал	Т, К	Парціальний тиск, кПа	
				водяної пари	водню
1	CuO	Cu	1000	80	20
2	Al ₂ O ₃	Al	800	110	10
3	BeO	Be	900	90	0,1
4	CaO	Ca	1200	500	10
5	Cr ₂ O ₃	Cr	1500	100	25
6	Fe ₃ O ₄	Fe	700	200	40
7	FeO	Fe	650	70	10
8	PbO	Pb	850	50	5
9	SnO	Sn	1250	130	15
10	ZnO	Zn	750	120	10
11	Cr ₂ O ₃	Cr	1100	400	20
12	Fe ₂ O ₃	Fe	1200	300	30
13	Ag ₂ O	Ag	1300	200	10
14	FeO	Fe	800	300	60
15	Al ₂ O ₃	Al	600	90	5

Питання для самоконтролю

1. Роль термодинаміки при вивченні корозійних процесів.
2. Дайте визначення поняттю «хімічна корозія».
3. В яких середовищах спостерігається хімічна корозія?
4. Які процеси називають газовою корозією?
5. Назвіть критерій можливості протікання газової корозії.
6. Наведіть приклади металів підвищеної термодинамічної нестабільності.
7. Які метали відносяться до групи високої термодинамічної стабільності?

8. В якому стані знаходиться корозійна система за умови, коли $P_{O_2}^{факт} = P_{O_2}^{рівн}$?
9. Як змінюється термодинамічна можливість газової корозії металів в атмосфері кисню при підвищенні температури?
10. Наведіть приклади корозії заліза за хімічним механізмом.

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 2.

ЖАРОСТІЙКЕ ЛЕГУВАННЯ

Мета заняття: оволодіти вмінням самостійно використовувати знання основних положень теорій жаростійкого легування для вибору легуючих елементів з метою підвищення жаростійкості сплавів заліза.

2.1 Теорії жаростійкого легування

В металургійному виробництві металеві конструкції та вироби часто експлуатуються за підвищених температур, великих тисків, високої агресивності середовища. Стосовно умов газової корозії одним з найбільш ефективних способів збільшення стійкості металів та термінів їх експлуатації є **жаростійке легування** з метою отримання сплавів, які є більш стійкими до газової корозії, ніж звичайні сплави. Прикладом високої ефективності легуючої домішки проти окислення є легування магнію берилієм. Розплавлений магній легко окислюється з виділенням великої кількості теплоти, яка може призвести до самозаймання металу. Однак щойно до розплаву додають незначну кількість (до 1 %) берилію, як окислення магнію в рідкому стані сильно зменшується.

Залежно від передбачуваного механізму дії легуючих добавок розрізняють три **теорії жаростійкого легування**, які не вступають у протиріччя, а доповнюють одна одну.

1. *Іони легуючого компонента входять до кристалічної ґратки оксиду основного металу, зменшуючи його дефектність і, відповідно, швидкість дифузії* (автори – Вагнер, Хауффе та ін.).

Ця теорія висуває до легуючого елемента Me^* такі основні вимоги:

- 1) необхідність більшої спорідненості до кисню, ніж у основного металу;
- 2) необхідність розчинності його оксиду в оксиді основного металу;
- 3) при легуванні металів, які утворюють оксиди з надлишком металу, валентність іонів легуючого елемента n^* має задовольняти умові

$$n^* > n,$$

де n – валентність іонів основного металу;

- 4) при легуванні металів, які утворюють оксиди з нестачею металу, має виконуватись нерівність

$$n^* < n,$$

а при $n^*=n$ бажано виконання нерівності $r_i^* < r_i$.

Експериментально показано, що введення малої домішки металу, який утворює іони меншої валентності, тобто Me^+ (наприклад, Li), підвищує швидкість окислення основного металу. Так, додавання до цинку від 0,1 до 1,0 % (ат.) Al зменшує швидкість його окислення (за температури 390 °C в 100 разів), а додавання 0,4 % (ат.) Li збільшує швидкість окислення в декілька разів.

Однак ця теорія має обмежену сферу застосування. Наприклад, коли при легуванні в оксидній плівці утворюється нова фаза чи швидкість окислення визначається не дифузією іонів, а іншими процесами.

2. Легуючий компонент утворює на поверхні сплаву свій захисний оксид, що перешкоджає окисленню основного металу (автори – Смирнов А. А., Томашов М. Д.).

За цією теорією легуючий компонент Me^* має задовольняти, щонайменше, таким основним вимогам:

1) Оксид легуючого компонента має утворювати захисну плівку (задовольняти умові суцільності), тобто об'єм оксиду має бути більшим за об'єм металу $V_{ок}/V_{Me^*} > 1$.

2) Легуючий компонент повинен мати більшу спорідненість із киснем, ніж основний метал.

3) Легуючий компонент має утворювати оксид із високим електричним опором для того, аби перешкоджати зустрічній дифузії іонів металу, електронів та іонів кисню.

4) Розмір іонів легуючого компонента повинен бути меншим за розмір іонів основного металу, тобто $r_i^* < r_i$

5) Енергія утворення оксиду легуючого компонента має бути більшою за енергію утворення оксиду основного компонента. Ця умова забезпечує термодинамічну стійкість оксиду легуючого компонента в присутності металу основного компонента.

6) Оксид легуючого компонента повинен мати високі температури плавлення та сублімації, а також не утворювати легкоплавких евтектик у суміші з іншими оксидами.

Дана теорія знаходиться в хорошій відповідності з практикою і дозволяє оцінити придатність різних легуючих елементів для здійснення середнього і високого ступеня легування матеріалу для підвищення його жаростійкості.

Так, при окисленні сплавів спостерігають утворення захисного оксиду легуючого елемента. Наприклад, Al_2O_3 на Fe, легуваному 8-10 % Al; ZnO на Cu, який містить 20 % і більше Zn; Al_2O_3 на Cu при вмісті понад 3 % Al; BeO на Cu, який містить понад 1 % Be тощо.

3. Легуючий компонент з основним металом утворює подвійні (змішані) оксиди типу шпінелей, що мають підвищені захисні властивості (автори – Данков П. Д., Архаров В. І. та ін.).

Шпінелі – це група мінералів із загальною формулою $MeO \times Me_2O_3$ та кристалографічною ґраткою кубічної системи. Двовалентним металом (Me^{2+}) може бути Mg, Fe, Zn, Mn; тривалентним (Me^{3+}) – Al, Fe, Cr. Типовим представником цієї групи мінералів є благородна шпінель – $MgAl_2O_4$ ($MgO \times Al_2O_3$), малиново-червоний мінерал, подібний до рубіна.

За цією теорією оптимальними є такі легуючі компоненти, які зменшують можливість утворення вюститної фази, яка є найбільш проникною при дифузії іонів заліза. Структура вюститу (FeO) чинить меншу захисну дію при газовій корозії, ніж структури інших оксидів заліза (магнетиту Fe_3O_4 , гематиту Fe_2O_3).

Якщо легуючий компонент, що входить у вигляді твердого розчину до ґратки, зменшує стійкість вюститу (посуває нижню межу виникнення вюститу до вищих температур), то таке легування має підвищувати температуру початку швидкого окислення сплаву, тобто підвищувати його жаростійкість. В табл. 2.1 наведені температури утворення вюститу при додаванні в сталь інших металів.

Таблиця 2.1 – Температура утворення вюститу при легуванні заліза

№ з/п	Склад	Температура, за якої помічені перші сліди FeO в оксиді, °C
1	Чисте залізо	575
2	$Fe + 1,03\% Cr$	600
3	$Fe + 1,5\% Cr$	650
4	$Fe + 1,0\% Co$	650
5	$Fe + 10\% Co$	700
6	$Fe + 1,14\% Si$	750
7	$Fe + 0,4\% Si + 1,1\% Al$	800
8	$Fe + 0,5\% Si + 2,2\% Al$	850

Ще більш високі захисні властивості мають складні шпінелі типу $FeO \times Me_2O_3$ або $Fe_2O_3 \times MeO$, особливо якщо легуючий компонент (Me) має менший іонний радіус порівняно з залізом. Необхідність цієї умови в даному випадку пояснюється тим, що входження до структури шпінелі нових катіонів з меншим іонним радіусом зменшує параметри ґратки, і відповідно, зменшує дифузійні можливості для кисню та металевих іонів (особливо по відношенню до більших за розміром іонів основного металу). Очевидно, що легування

компонентом із більшим іонним радіусом зменшує захисні властивості шпінельних оксидів.

2.2 Вплив основних легуючих елементів на жаростійкість сталі

Захисні властивості плівки продуктів корозії і, отже, корозійна стійкість сплаву залежать від його складу.

За високих температур (800°C і вище) зі збільшенням вмісту *вуглецю* в сталі швидкість її окислення зменшується внаслідок більш інтенсивного утворення CO, що гальмує окислення заліза і сприяє утворенню в окалині газових бульбашок.

Кобальт і берилій помітно сповільнюють окислення заліза за рахунок захисних властивостей окалини, що утворюється.

Мідь також має помірні жаростійкі властивості, в більшості окислювальних середовищ її інтенсивне окислення починається при температурі 800°C.

Титан в процесі окислення покривається захисною плівкою TiO₂. Цей оксид плавиться за високих температур, але має середню захисну дію проти газової корозії – за температури 650°C утворюється окалина, схильна до відшаровування. Орієнтовна межа робочої температури при тривалій експлуатації для титану та його сплавів становить приблизно 550°C, проте при дуже короткому нагріванні цей метал витримує більш високу температуру.

Хром, алюміній та кремній сильно сповільнюють окислення заліза через утворення оксидних плівок із високими захисними властивостями. Ці елементи широко застосовують для легування сталі з метою підвищення її жаростійкості. *Хром*, введений у сталь у кількостях до 30%, значно підвищує жаростійкість, але високохромисті сталі важко піддаються термообробці.

Алюміній і кремній, введені в сталь у кількостях відповідно до 10,0 і 5,0%, ще більше підвищують її жаростійкість. Однак сталі з високим вмістом алюмінію або кремнію стають дуже крихкими і твердими, що ускладнює їхню обробку.

Отже, основою жаростійкого легування сталі є хром, а для додаткового підвищення жаростійкості вводять кремній, алюміній або обидва елементи в кількостях до 4,0-5,0%.

Ванадій, вольфрам і молібден можуть сильно прискорити окислення сталі за високих температур, яке іноді носить катастрофічний характер, що обумовлено легкоплавкістю і леткістю оксидів, що утворюються.

У табл. 2.2 представлені орієнтовні значення робочих температур для металевих конструкцій з різних металів та сплавів з урахуванням їх жаростійкості.

Таблиця 2.2 – Температурна область застосування деяких сплавів

Тип сплаву	Область робочих температур
Сплави магнію	до 200°C
Сплави алюмінію	до 300-500°C
Сплави титану	до 500-550°C
Вуглецеві сталі	до 400-500°C
Хромонікелеві сталі	до 1000-1100°C

2.3. Зміст і варіанти завдання

Відповідно до свого варіанту оцініть можливість використання заданого елемента (табл. 2.3) для жаростійкого легування заліза. Відповідь обґрунтуйте, спираючись на теорії жаростійкого легування.

Таблиця 2.3 – Відомості про хімічні елементи

№ вар.	Метал	Радіус іона металу, нм	Енергія утворення оксиду, $-\Delta G^0$, кДж/моль	Омічний опір оксиду, R, Ом при 1000°C
	Fe²⁺	0,075	283	10⁻³
1	Si ⁴⁺	0,041	910	10 ⁶
2	Ca ²⁺	0,098	647	10 ³
3	Ti ⁴⁺	0,068	944	10 ²
4	V ³⁺	0,066	1250	10 ⁴
5	Cr ³⁺	0,064	1165	10 ¹
6	Mn ³⁺	0,062	958	10 ¹
7	Al ³⁺	0,050	1690	10 ⁷
8	Zn ²⁺	0,074	318	10 ¹
9	Ni ²⁺	0,069	252	10 ²
10	Mo ⁶⁺	0,083	780	10 ²
11	Nb ⁴⁺	0,071	810	10 ⁻²
12	Cu ²⁺	0,096	162	10 ⁻³
13	Pt ²⁺	0,080	90	10 ³
14	Be ²⁺	0,065	603	10 ⁶
15	Pb ²⁺	0,032	240	10 ⁻⁴

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняттям «жароміцність» та «жаростійкість».
2. Назвіть основні положення теорії Вагнера-Хауффе.
3. Які вимоги до легуючого елемента висуває теорія Смирнова-Томашова?
4. В чому полягає сутність теорії жаростійкого легування В.І. Архарова?
5. Як залежить корозійна стійкість від складу і структури сплаву?
6. Які оксиди утворюються на поверхні заліза при високотемпературному окислюванні?
7. Назвіть хімічні елементи, введення яких до складу сталі підвищує її жаростійкість.
8. Які легуючі компоненти сталі підвищують температуру утворення вюститу?
9. Порівняйте області робочих температур вуглецевих і хромонікелевих сталей. Поясніть, що викликає їх розбіжність.
10. Які домішки сталі можуть сильно прискорити її окислення за високих температур?

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 3.

РОЗРАХУНОК УМОВ СУЦІЛЬНОСТІ ПЛІВОК НА МЕТАЛІ

Мета заняття: сформувані чітке уявлення про послідовність взаємодії окиснювача з поверхнею металу; розширити теоретичні знання про механізм руйнування захисних плівок; оволодіти навичками визначення можливості утворення на металі захисної плівки.

3.1 Теоретичні відомості

Більшість металів при взаємодії з киснем повітря або іншими окиснювачами вкриваються плівкою оксиду або інших сполук (залежно від окиснювача). Ідея утворення захисної плівки при корозії належить англійському фізику та хіміку М. Фарадею. У 1836 р. він уперше висловив припущення про те, що кисень здатний при взаємодії з металом утворювати плівку з оксиду металу.

Експериментально встановлено такі особливості виникнення плівок на металах:

- плівка є наслідком корозійної дії реагенту на металеву поверхню, тобто є продуктом корозії.
- плівка утворюється безпосередньо на поверхні металу в тісному фізичному контакті з ним.

Товщина поверхневої плівки, яка утворюється на металі, є одним із важливих параметрів, які визначають його корозійну стійкість в агресивному середовищі. В початковий момент дії реагенту на метал може утворюватися лише мономолекулярна плівка, тобто плівка, яка складається з одного шару молекул та має товщину, що дорівнює розміру утвореної молекули. Така плівка ще є проникною, її товщини недостатньо для повного припинення корозійної дії середовища на метал. Полімолекулярна плівка продуктів корозії сильніше перешкоджає проходженню крізь неї діючого реагенту. В цьому випадку кажуть, що плівка має захисні властивості. Зрозуміло, що при утворенні плівки більшої товщини діючому реагенту буде все складніше проходити крізь неї та досягати атомів металу.

Товщина плівок продуктів корозії на металах h змінюється в широких межах і визначається видом та складом металу (чисті метали як хімічні елементи, металеві сполуки: сплави чи інтерметаліди тощо), параметрами середовища, де відбувається корозія (хімічний склад, агрегатний стан: газ, рідина, – їхня густина, температура, тиск тощо), та низкою інших факторів.

3.1.1 Етапи взаємодії окиснювача з поверхнею металу.

У процесі корозії взаємодія окиснювача з чистою поверхнею металу відбувається в декілька етапів:

- адсорбція кисню або іншого окиснювача;
- утворення зародків плівки;
- збільшення поверхні оксидної плівки до суцільного шару;
- зростання товщини суцільної плівки.

Першою стадією взаємодії металів з корозійним середовищем є *адсорбція окислювального компонента середовища* (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , Cl , F тощо) на поверхні металу.

Безпосередньою причиною адсорбції є сили Ван-дер-Ваальса та сили хімічного зв'язку. Залежно від природи зв'язків розрізняють такі два типи адсорбції:

– **фізичну**, або Ван-дер-Ваальсову, адсорбцію, яку зазвичай характеризує велика швидкість установаження рівноваги та супроводжується порівняно незначним тепловим ефектом, який є близьким до теплоти конденсації адсорбату (до 20–25 кДж/моль).

Фізична адсорбція найбільш виразно проявляє себе за низьких температур, які є близькими до температури конденсації адсорбату;

– **хімічну** адсорбцію, або хемосорбцію. Енергія зв'язку між атомами оцінюється величинами 150-160 кДж/моль. Зв'язок, який виникає між металом і окиснювачем, має іонний характер. Метал віддає атому адсорбованої речовини електрони. Процес хемосорбції відбувається дуже швидко (частки секунди). Зовнішня поверхня адсорбованої плівки при цьому заряджається негативно, а внутрішня – позитивно.

Зіставлення теплот утворення оксидів і адсорбції кисню на металах вказує на хімічну природу зв'язку між адсорбентом і адсорбатом у більшості випадків (за виключенням Pd і Pt), тобто на хемосорбцію атомів кисню на поверхні металу.

Адсорбція може бути мономолекулярною та полімолекулярною. В останньому випадку на поверхні адсорбенту утворюється кілька шарів (рис. 3.1).

Перший мономолекулярний шар пов'язаний силами взаємодії між поверхнею твердого тіла та адсорбатом. Другий і наступні шари утримуються Ван-дер-Ваальсовими силами. Шари адсорбату розподіляються по поверхні нерівномірно. На деяких ділянках може бути два або три шари. Одночасно можуть залишатися ділянки, вкриті моношаром або зовсім вільні від адсорбату.

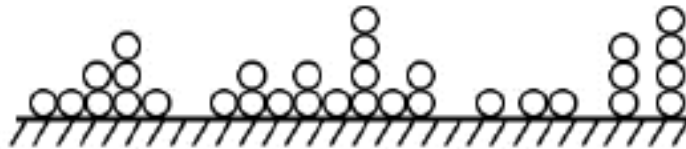


Рисунок 3.1 – Схема заповнення поверхні адсорбенту за умови багатошарової адсорбції

Отже, на перших стадіях адсорбції

- утворюється адсорбційна плівка, яка складає окремі острівці моношару, ця плівка є термодинамічно стабільнішою за оксид металу;
- адсорбційна плівка складається з атомів кисню, оскільки вільна енергія адсорбції атомів кисню перевищує вільну енергію дисоціації його молекул;
- атоми металів переходять до складу адсорбційної плівки та утворюють відносно стабільну двовимірну структуру з іонів кисню (негативно заряджених) та металу (позитивно заряджених).

Другою стадією взаємодії металів із корозійним середовищем є *утворення зародків плівки*. Перехід від хемосорбованого шару кисню до оксиду вимагає рухливості катіонів металу та аніонів кисню. Тому утворення оксиду відбувається швидше за вищої температури. Також вважають, що якщо існує кристалохімічна відповідність між ґратками металу та оксиду (тобто якщо тип їхніх ґраток є однаковим), а відстані між іонами металу в оксиді та в ґратці металу є близькими, то оксид утворюється легше.

Утворення оксиду починається переважно на ділянках поверхні металів, де активніше відбувається процес адсорбції (де наявні поверхневі вакансії, виступи та інші дефекти). Там, у першу чергу, виникають зародки оксидної плівки. В початковий момент тонкий шар оксиду (в декілька десятків ангстремів) має дрібнокристалічну структуру. Орієнтація його кристалітів зазвичай не пов'язана з орієнтацією кристалітів металу. За низької температури такий шар є стабільним і не здатним розвиватися з помітною швидкістю. Але при підвищенні температури на ньому виникають окремі більші за розміром зародки оксиду. Зародки поступово розростаються вбік, плівка дрібнокристалічного оксиду, що розділяє їх, перебудовується на більші за розміром кристали. З плином часу зародки захоплюють усю поверхню металу, та первісна дрібнокристалічна плівка оксиду повністю перекристалізується на більші за розміром кристаліти. Схему перетворення первісної плівки на суцільний компактний шар оксиду, який складається з великих зародків, що поєдналися між собою, показано на рис. 3.2.



a – первісна дрібнокристалічна плівка оксиду; *б* – виникнення зародків;
в – розростання зародків уздовж поверхні металу;
г – суцільна компактна плівка оксиду

Рисунок 3.2 – Схема утворення та розростання зародків на металі

Таким чином, при хімічній взаємодії окислювальний компонент зовнішнього середовища, відбираючи в металу валентні електрони, одночасно утворює з ними в хімічну сполуку – продукт корозії, який у більшості випадків утворює на поверхні кородуючого металу плівку. Утворення на поверхні плівки продуктів корозії відбувається з самогальмуванням у часі, якщо плівка має захисні властивості, тобто ускладнює проникнення реагентів (металу та окиснювача) одного всередину іншого.

Третім етапом взаємодії металів з корозійним середовищем є *зростання плівок*. Подальше зростання плівки залежить від можливості проникнення крізь цю плівку корозійних агентів. У одних випадках (наприклад, при взаємодії поверхні срібла або міді з розчинами йоду або при окисненні заліза за підвищених температур) плівки можуть рости до помітних товщин, в інших вони можуть бути надзвичайно тонкими, порядку кількох молекулярних шарів (наприклад, на цинку, залізі, неіржавіючій сталі в сухому повітрі).

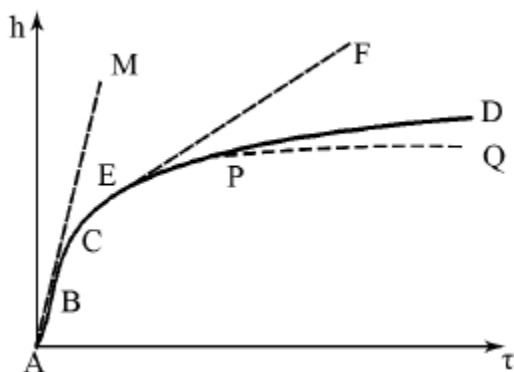
Швидкість газової корозії найчастіше виражають через швидкість зростання оксидної плівки:

$$v = \frac{dh}{d\tau}, \quad (3.1)$$

де v – це швидкість процесу; h – це товщина оксидної плівки; t – тривалість процесу.

За характером окислення метали можна поділити на три групи. За лінійним законом окислюються К, Na, Rb, Cs, Ca, Mg; за параболічним – Cu, Fe, Ni; за логарифмічним – Al, Cr, Zn. Зміна умов (тривалості окислення, температури, складу атмосфери) може спричинити переміщення металів між цими групами.

Наприклад, мідь від 300°C до 1000°C окислюється за параболічним законом, а до 100°C – за логарифмічним законом. Окислення заліза в інтервалі 500-1100°C має параболічну, а до 400°C – логарифмічну залежність. У початковий період корозії лінійне зростання оксидної плівки є властивим багатьом металам, які окислюються за параболічним чи логарифмічним законом. Закономірності зростання плівок на металах у часі та закономірності процесів їхнього окислення можна об'єднати узагальненою кривою (рис. 3.3).



ABCEF – лінійний закон; *ABCEPD* – параболічний закон;
ABCEPQ – логарифмічний закон

Рисунок 3.3 – Об'єднана крива окислення металів

У початковий момент окислення чистої поверхні металу процес зростання плівки відбувається зі швидкістю, яка є близькою до лінійної та визначається константою швидкості хімічної реакції. На цій ділянці (*AB*) крива окислення є близькою до прямої *AM*, тангенс кута нахилу якої є пропорційним до константи швидкості хімічної реакції. Далі, на ділянці *BC*, хід кривої визначається параболічним рівнянням, яке включає доданки, лінійні та квадратичні за *h*. З подальшим збільшенням товщини плівки, наприклад, після точки *C*, її зростання все більше наближається до суто параболічного закону зростання. Ділянка *CD* відповідає параболічній залежності зростання плівок від часу, яку часто спостерігають в експерименті. Отож, **ABCD** – це основна крива окислення металу, яка побудована з припущенням дифузійного гальмування окислення та за умови відсутності будь-яких ускладнюючих обставин.

Якщо плівка, що росте, після досягнення критичної товщини суцільної псевдоаморфної плівки переходить при подальшому потовщенні на її зовнішній поверхні в несучільну пухку плівку, то, починаючи з цього моменту (точка *E*), крива переходить у пряму; при цьому точка *E* може лежати як праворуч від точки *C* (лінійний хід починається після встановлення параболічної залежності), так і

перед точкою С (лінійний хід починається перед установленням такої залежності). Отже, **крива АВЕФ** відповідає лінійному закону зростання плівок у часі.

При окисленні деяких металів (алюмінію, хрому, цинку) по мірі зростання плівки можуть виникати причини, якої погіршують можливість протікання зустрічної дифузії реагентів крізь захисну плівку. В цьому випадку, починаючи з моменту (точка Р) виникнення додаткових причин для гальмування зустрічної дифузії реагентів (поза потовщення плівки), крива йде нижче та в частинному випадку відповідає логарифмічній залежності.

Очевидно, що точка Р може розташовуватися не лише праворуч від точки С, як показано на рис. 3.1, але також і з лівого боку від неї, якщо додаткове гальмування дифузії виникає при дуже малих товщинах, як, наприклад, у алюмінію. Отже, **крива АВРQ** презентує логарифмічний закон зростання плівок на металевій поверхні з часом.

3.1.2 Умова суцільності плівок на металах.

Однією з основних умов, які характеризують здатність утвореного первісного шару продуктів корозії гальмувати подальше окислення металу, є *суцільність отриманої плівки*. Захисні властивості мають лише суцільні плівки, тобто такі, що покривають усю поверхню металу суцільним шаром. Можливість утворення такої окисної плівки визначається умовою суцільності, яку сформулювали Н. Б. Піллінг і Р. Е. Бедвортс. Умова суцільності полягає в тому, що молекулярний об'єм оксиду $V_{ок}$ (см³), який виникає з металу та кисню, має бути більшим за об'єм металу V_{Me} (см³), який витрачено на утворення молекули оксиду. В протилежному випадку плівки оксиду не вистачає на те, аби вкрити суцільним шаром увесь метал, внаслідок чого вона є пухкою, дірчастою.

Умову суцільності плівок можна виразити наступними співвідношеннями

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} = \frac{M \cdot d_{Me}}{n \cdot D_{ок} \cdot A} > 1 \quad (3.2)$$

де А – атомна вага металу; d_{Me} – щільність металу, г/см³; М – молекулярна вага оксиду; n – число атомів металу в молекулі оксиду; D – щільність оксиду, г/см³.

Якщо $\frac{V_{ок}}{V_{Me}} < 1$, то плівка не може бути суцільною; якщо $\frac{V_{ок}}{V_{Me}} > 1$, то плівка може бути суцільною,

Це рівняння отримало назву **умови суцільності плівок**.

Внаслідок того, що стійкість металу проти окислення залежить не тільки від суцільності, але й від ряду інших властивостей плівки, рівняння в такому вигляді дозволяє тільки приблизно судити про хімічну стійкість металів в умовах газової корозії.

В реальних умовах росту плівки у неї можуть виникати внутрішні напруження, що починають руйнувати її і тим самим значно зменшувати її захисні властивості. Отже плівки, для яких $V_{ок}/V_{Me} \gg 1$ не можуть бути захисними. Таким чином, приблизно можна вважати, що захисними можуть бути плівки при дотриманні умови:

$$2,5 \geq \frac{V_{ок}}{V_{Me}} \geq 1 \quad (3.3)$$

Додатковими умовами, які забезпечують захисні властивості плівки, є їхня гарна адгезія до металу та фізико-хімічні властивості. Наприклад, мідь не використовують як жароміцний матеріал, оскільки при окисленні міді за 500°C утворюється плівка, яка легко відлущується від металу.

Хоча умова суцільності виведена для оксидних плівок, її також можна використовувати і до інших плівок продуктів корозії на металах.

3.1.3 Механічне руйнування оксидних плівок у процесі їхнього зростання.

У захисних плівках при їхньому зростанні на металі можуть виникати такі напруження.

1) *Внутрішні напруження стискання, які виникають при зростанні захисної плівки, що відбувається зі збільшенням об'єму, оскільки щільність металу є більшою за щільність сполуки, що утворюється. Тому виникають сили, які стискають плівку паралельно поверхні металу, та водночас сили, які намагаються відірвати плівку від металу, тобто розтягнути в нормальному до поверхні металу напрямку (рис. 3.4, а). Чим товща плівка, то більшою є величина внутрішніх напружень.*

2) *Внутрішні напруження стискання на нерівній поверхні металу, що утворюють відривні зусилля (рис. 3.4, б). Їх величина залежить від стану поверхні металу. Якщо на поверхні металу наявні ділянки з великою кривиною (наприклад, подряпини після грубого шліфування), то в цих місцях можливе різке збільшення величини напружень. Тому зі збільшенням нерівності поверхні металу зростає ймовірність руйнування та відлущення плівки.*

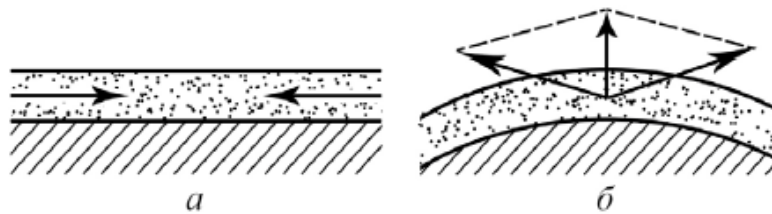


Рисунок 3.4 – Внутрішні напруження, які виникають при зростанні плівки

3) *Внутрішні напруження внаслідок різниці термічних коефіцієнтів лінійного та об'ємного розширення металу та матеріалу плівки.* За різкої зміни температури плівка не встигає підлаштуватися за об'ємними змінами металу, та виникають внутрішні напруження, іноді дуже великі. Додаючись до уже наявних в плівці напружень, вони можуть сягати такої величини, що плівка розтріскується та відлущується від металу.

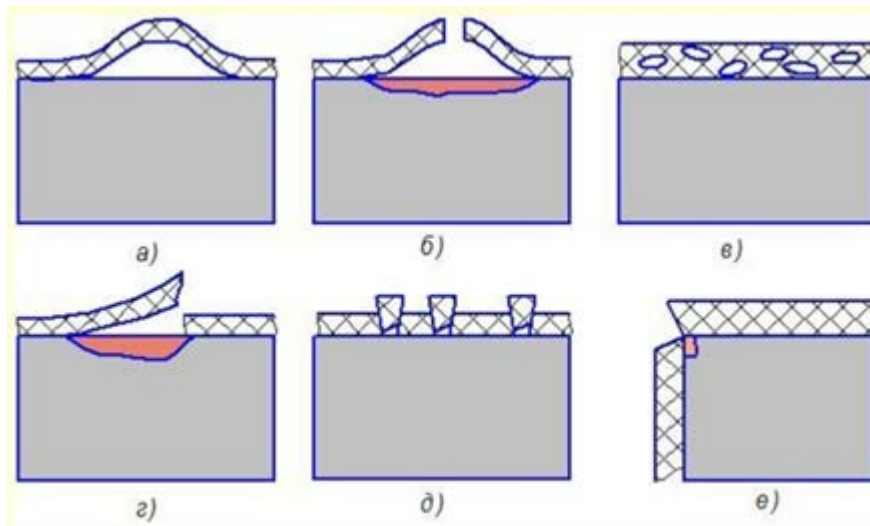
4) *Механічні напруження, які виникають при роботі деталі в конструкції* (при ударах, змінних навантаженнях та іншому механічному впливі), які погіршують суцільність захисних плівок на металі. Ці напруження можуть викликати механічне руйнування захисних плівок на металах і часткову або повну втрату їхніх захисних властивостей. Це призводить до зміни механізму, який контролює процес корозії, та швидкості зростання плівки на поверхні металу.

На *цілісність захисних плівок* на металах впливає ціла низка факторів:

- 1) величина та характер внутрішніх напружень і зовнішніх механічних навантажень;
- 2) механічні властивості захисної плівки, в першу чергу її міцність і пластичність;
- 3) зчеплення захисної плівки з металом;
- 4) різниця в коефіцієнтах лінійного та об'ємного розширення металу та захисної плівки.

Розглянемо найтипівіші випадки руйнування плівок окалини в процесі їхнього зростання.

1) *Утворення бульбашок.* Цей вид руйнування оксидної плівки виникає в тих випадках, коли міцність окалини (на розрив) є великою, а її адгезія до поверхні металу – низькою. Напруження стискання в цьому випадку релаксують із утворенням бульбашки (рис. 3.5, а).



a – бульбашка без розриву плівки; *б* – бульбашка з розривом; *в* – газонепроникні бульбашки; *г* – відлущення; *д* – розтріскування при зсуві; *е* – розтріскування на кутах і ребрах

Рисунок 3.5 – Типи руйнувань оксидних плівок при їх зростанні на металах

Якщо міцність плівки є недостатньою, утворюються бульбашки з розривом (рис. 3.5, *б*), що робить плівку газопроникною, незахисною. Під бульбашкою утворюється нова плівка. Такий вид руйнування помітно знижує захисні властивості оксидної плівки. Коли газопроникних бульбашок стає багато, ефект їхньої прискорювальної дії зростає і може призвести не лише до різкого перегину на кривій окислення, але й до зміни характеру окислення: переходу від параболічного до лінійного закону, який характеризує процес для повністю незахисних плівок.

В деяких випадках в оксидній плівці утворюються газонепроникні *мікробульбашки* (рис. 3.5, *в*), які перешкоджають дифузії іонів металу та гальмують процес окислення металу.

2. *Відлущення* (рис. 3.5, *г*). Цей вид руйнування плівки для гладкої поверхні є менш імовірним, ніж руйнування з утворенням бульбашки, оскільки в такому випадку потрібна ще додаткова енергія на розрив плівки. Відлущення може відбуватися внаслідок випадкових ушкоджень на поверхні оксиду металу або на кутах, то подальший його розвиток відбувається легше, ніж утворення нової бульбашки або його зростання (немає втрати енергії на вигин плівки в вершині бульбашки).

3. *Розтріскування при зсуві* (рис. 3.5, *д*). Цей вид руйнування є характерним для плівок, які мають великі значення роботи адгезії та порівняно низьку міцність. Цей вид руйнування не призводить до видалення плівки на великій ділянці поверхні та зазвичай не викликає різкого збільшення швидкості

окислення металу, але сприяє переходу від чисто дифузійного контролю процесу (параболічний закон зростання оксидної плівки) до дифузійно-кінетичного контролю (зростання плівки за законом квадратного рівняння).

4. *Розтріскування на кутах.* На гострих кутах та крутих вигинах поверхні може виникнути характерне руйнування (рис. 3.5, e), яке пов'язане зі збільшенням об'єму при переході металу в оксид. Виникнення подібної тріщини по гострому куту веде до того, що гострі виступи окислюються швидше, ніж плоска поверхня.

Отже, щоб оксидна плівка мала захисні властивості, вона має задовольняти таким вимогам:

- бути суцільною, без пор;
- мати гарне зчеплення з металом;
- мати коефіцієнт термічного розширення, близький до величини цієї характеристики для металу;
- бути хімічно інертною по відношенню до даного агресивного середовища;
- мати достатню твердість і зносостійкість.

Найбільше здатні зберігатись захисні плівки середньої товщини (достатньо тонкі, аби не мати великих внутрішніх напружень, але достатньо товсті, аби загальмувати дифузію), які виникають на гладкій поверхні металу. Вони є міцними та пластичними, мають гарне зчеплення з металом та мінімальну різницю в коефіцієнті лінійного розширення порівняно з металом.

3.2 Приклади рішення практичного завдання

Задача 1. Визначте, чи буде оксидна плівка, що утворюється на кальції, мати захисні властивості?

Рішення. Захисні властивості плівок, що утворюються на металах в процесі корозії, оцінюють за величиною фактору Піллінга–Бедвортса (3.2).

Розрахуємо значення $V_{ок}/V_{Ме}$:

$$\frac{V_{ок}}{V_{Ме}} = \frac{M \cdot d_{Ме}}{n \cdot D_{ок} \cdot A} = \frac{56 \cdot 1,55}{1 \cdot 3,37 \cdot 40} = 0,64$$

де з довідкових даних $M = 40 + 16 = 56$ г/моль; $A = 40$ г/моль; $n = 1$; $d_{Ме} = 1,55$ г/см³; $D_{ок} = 3,37$ г/см³.

Тобто $\frac{V_{ок}}{V_{Ме}} < 1$, а це означає, що оксидна плівка, що утворюється на кальції, не володіє захисними властивостями.

Задача 2. У скільки разів зростає товщина плівки зі збільшенням тривалості рівномірної газової корозії титану від 5 до 48 годин за нормальної температури 300°C, якщо встановлено логарифмічний закон зростання плівки?

Рішення. Відповідно до логарифмічного закону зростання плівки

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

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

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

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

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

Отже, товщина плівки збільшиться в 2,4 рази.

3.3 Зміст і варіанти завдання

Згідно з варіантом завдання (табл. 3.1) оцінити суцільність і захисні властивості плівок, що утворюються на поверхні металів в умовах високотемпературної корозії.

Таблиця 3.1 – Дані для розрахунку умов суцільності плівок

№ варіанту	Метал	Оксид	Щільність, г/см ³	
			метал	оксид
1	2	3	4	5
1	Алюміній	Al ₂ O ₃	2,7	4,0
2	Берилій	BeO	1,85	3,0
3	Кадмій	CdO	8,64	8,15
4	Кобальт	CoO	8,80	6,20
5	Марганець	MnO	7,30	5,40
6	Ванадій	V ₂ O ₃	6,11	4,85

1	2	3	4	5
7	Вольфрам	WO ₂	19,3	12,11
8	Мідь	Cu ₂ O	8,93	6,0
9	Залізо	FeO	7,86	5,7
10	Магній	MgO	1,74	3,58
11	Вісмут	Bi ₂ O ₃	9,87	8,93
12	Галій	Ga ₂ O ₃	5,90	5,95
13	Індій	In ₂ O ₃	7,31	7,18
14	Сурма	Sb ₂ O ₃	6,67	5,67
15	Залізо	Fe ₂ O ₃	7,86	5,24

Питання для самоконтролю

1. Назвіть основні стадії газової корозії металів.
2. Охарактеризуйте процес адсорбції окиснювача на поверхні металу.
3. Як поділяють плівки на металах? Чи можна їх класифікувати за зовнішнім виглядом?
4. В чому полягає критерій Піллінга-Бедвортса?
5. Якими кінетичними законами можна описати зростання плівок на металах?
6. Назвіть фактори, що впливають на цілісність плівок.
7. Схематично опишіть процес утворення оксиду на поверхні металу.
8. Які показники визначають захисні властивості плівок?
9. Наведіть приклади металів, що окислюються за різними законами (лінійним, параболічним, логарифмічним).
10. Які напруження виникають при зростанні плівок на металах?
11. Назвіть фактори, що впливають на цілісність плівок.
12. Назвіть види руйнувань окалини на металах.

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 4.

РОЗРАХУНКИ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ В КИСЛИХ І НЕЙТРАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Мета заняття: систематизувати знання про механізм і стадії протікання електрохімічної корозії; відпрацювати навички складання схем корозійних гальванічних елементів в умовах ЕХК з водневою та з кисневою деполяризацією

4.1 Теоретичні відомості

Електрохімічна корозія – самочинне руйнування металу чи сплаву у середовищі електроліту:

- у розчинах електролітів (розчини лугів, кислот та солей; морська вода);
- в атмосфері будь-якого вологого газу;
- у ґрунті.

Поверхня твердого металу чи сплаву, контактуючого з електролітом, є електрохімічно гетерогенною, тобто різні її ділянки мають різний рівноважний потенціал. Тому при корозії їхня поверхня поділяється на ділянки з більш низьким значенням потенціалу, де протікає анодний процес розчинення металу, і ділянки з більш високим значенням потенціалу, на яких йде катодний процес відновлення (ці ділянки не кородують).

Електрони, що виділяються в анодному процесі, залишаються в металевій фазі. Вони переходять на катодні ділянки та поглинаються у катодному процесі (рис. 4.1).

В електроліті електричний заряд переноситься іонами сполук, що дисоціюють а частково і самими продуктами анодного і катодного процесів (наприклад, катіонами металу, що кородує, і іонами гідроксилу) Таким чином, процес електрохімічної корозії складається, принаймні, з трьох етапів:

- анодного процесу,
- катодного процесу,
- процесу перенесення заряду в металі та в електроліті.

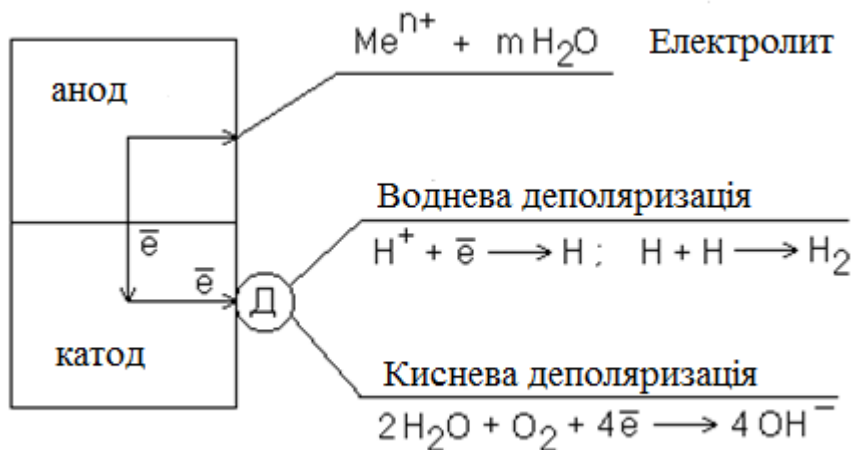


Рисунок 4.1 – Схема електрохімічного корозійного процесу

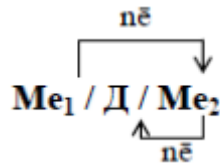
Відмінність рівноважних потенціалів може бути пов'язана з неоднорідністю металу, що кородує, з неоднорідністю електроліту, а також з відмінністю фізичних умов у різних точках корозійної системи. Так, наприклад, внаслідок ліквідації різні ділянки металевого сплаву можуть мати різний хімічний склад на межі з електролітом. Тоді рівноважний потенціал ділянок, збагачених потенціаловизначним металом, буде більш негативним, тобто ці ділянки більшою мірою виконуватимуть функції анода і електрохімічна корозія буде локалізована на них.

Поверхня металу, що кородує, може бути структурно неоднорідною. Наприклад, у сталях анодний процес протікає на феритних ділянках поверхні металу, а катодний – на цементитних, що мають більш позитивний потенціал. Дефектні ділянки поверхні металу є схильними до протікання анодного процесу, оскільки процес руйнування кристалічної решітки металу на них полегшений.

Деякі солі, розчинені в електроліті, можуть сприяти утворенню на металі плівки, що пасивує, або навпаки, сприяти її руйнуванню. У цьому випадку ділянки поверхні металу покриті такою плівкою мають більш позитивний потенціал і беруть участь у катодному процесі, а анодний процес протікає на вільних від плівки ділянках поверхні.

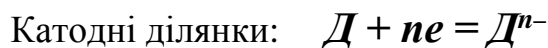
Крім того, різні ділянки поверхні металу можуть нагріватись до різних температур, неоднаково висвітлюватися, бути різною мірою навантаженими або деформованими. Більш нагріті, опромінені та «розтягнуті» ділянки зазвичай стають анодами.

Таким чином, при електрохімічній корозії протікають окремо два процеси: окислення на анодних ділянках та відновлення на катодних ділянках, при цьому утворюється *корозійний елемент*:



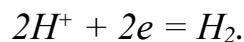
де Д – деполяризатор.

Схематично процес електрохімічної корозії можна описати такими електродними процесами:

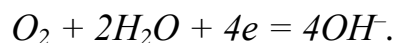


Процес електрохімічної корозії часто гальмується катодною стадією. У водних розчинах залежно від кислотності середовища (pH) такою стадією може бути:

а) якщо $pH < 7$ (у розчинах кислот і солей, що гідролізуються за катіоном), то деполяризатором є іони водню H^+ , і на катодних ділянках здійснюється *воднева деполяризація*, що проходить за схемою:



б) якщо $pH \geq 7$ (в нейтральних та лужних середовищах), деполяризатором є молекули кисню, розчинені в електроліті, і на катодних ділянках здійснюється *киснева деполяризація*, що проходить за схемою:



Термодинамічна можливість корозійного процесу (за постійних температурі та тиску) визначається знаком зміни енергії Гіббса (ΔG) у даному процесі. При електрохімічній корозії величина ΔG пов'язана з різницею рівноважних потенціалів анодного та катодного процесів:

$$\Delta G = -zF(\varphi_K^p - \varphi_A^p) \quad (4.1)$$

де z – число електронів, що проходять через електричний ланцюг;
 F – стала Фарадея ($F=96493$ Кл).

Різниця рівноважних потенціалів катодного та анодного процесів ($\varphi_K^p - \varphi_A^p$) є *електрорушійною силою мікрогальванічного елемента*, що виникає

в корозійній системі. Із рівняння (4.1) витікає, що ЕРС характеризує глибину і напрямок протікання реакції аналогічно ΔG .

4.2 Приклади рішення практичних завдань

Задача 1. В кислому середовищі ($pH=3$) контактують мідь і кобальт. Написати рівняння електродних процесів, розрахувати електрорушійну силу (ЕРС) і енергію Гіббса ΔG гальванічного елементу, що утворюється за вказаних умов.

Рішення. В даних умовах корозія повинна проходити з водневою деполяризацією. При $pH=3$ потенціал водневого електроду складає:

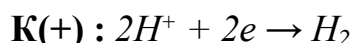
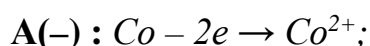
$$\varphi_{вод} = -0,059pH = -0,0593 = -0,177 \text{ В.}$$

З двох контактуючих металів роль анода виконує той, у якого електродний потенціал є більш негативним. Порівняємо електродні потенціали металів::

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

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

Отже, на кобальті протікатиме анодний процес окислення металу, а на мідному електроді – воднева деполяризація:



Електрорушійну силу гальванічного елемента, що утворився, обчислимо за формулою:

$$E = \varphi_{к} - \varphi_{А},$$

з урахуванням розрахованого раніше потенціалу водневого електроду отримаємо

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

Для розрахунку енергії Гіббса скористаємося формулою:

$$\Delta G = -zFE,$$

де z – кількість електронів, що беруть участь у процесі; F – стала Фарадея;
 E – ЕРС, В.

Тоді:

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

Задача 2. У вологій нейтральній атмосфері контактують магній та кобальт. Написати рівняння електродних процесів, розрахувати ЕРС та енергію Гіббса гальванічного елемента, що утворився у зазначених умовах.

Рішення. У цих умовах корозія повинна протікати з кисневою деполяризацією. Потенціал кисневого електрода становитиме:

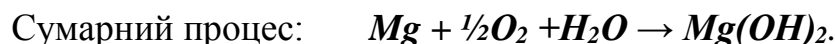
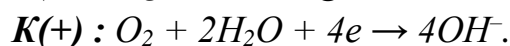
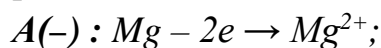
$$\text{при } pH=7 \quad \varphi_{O_2/OH^-} = +0,82 \text{ В.}$$

З двох контактуючих металів роль анода виконує той, у якого електродний потенціал є більш негативним. Порівняємо електродні потенціали металів:

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

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

отже, на магнії протікатиме анодний процес окислення металу, а на кобальті – киснева деполяризація:



ЕРС гальванічного елемента, що утворився, обчислимо за формулою:

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

з урахуванням розрахованого раніше потенціалу кисневого електрода:

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

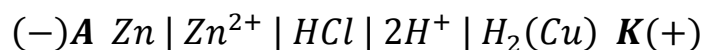
Розрахунок енергії Гіббса проведемо по формулі:

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

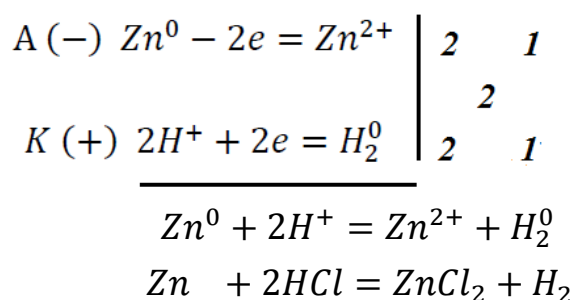
Задача 3. Який метал руйнуватиметься при порушенні поверхні мідного покриття на цинку. Напишіть схеми відповідних корозійних гальванічних елементів та схеми анодних та катодних реакцій: а) за умов водневої деполяризації; б) за умов кисневої деполяризації.

Рішення.

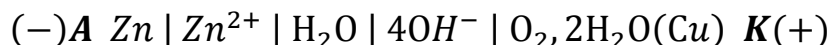
а) Воднева деполяризація спостерігається при корозії у кислому середовищі. Допустимо, система контактуючих металів занурена в 1 М розчин соляної кислоти. В цьому випадку за стандартних умов $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ В}$, а $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В}$. Тобто катодом є мідь, де відбувається відновлення водню; анодом є цинк, він окислюється, іони Zn^{2+} переходять у розчин. Схему гальванічного елемента, що виникає, можна зобразити так:



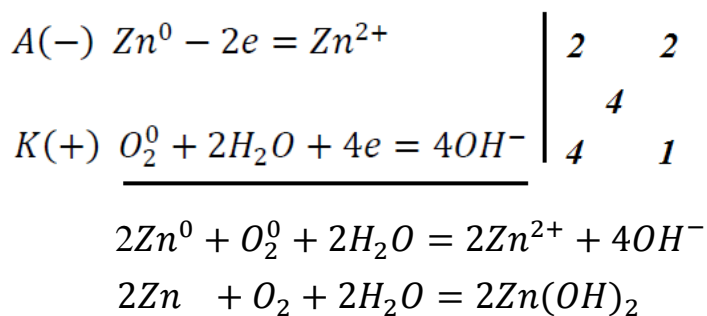
Схеми процесів на катоді і аноді:



б) Киснева деполяризація спостерігається в нейтральному лужному та слабкокислому середовищі за умови гарного доступу кисню. Розглянемо процес у нейтральному середовищі. В цьому випадку за стандартних умов анодом є цинк, а катодом мідь. На аноді відбувається окислення цинку, а на катоді – відновлення кисню. Схему гальванічного елемента, що виникає, можна зобразити так:



Схеми процесів на катоді і аноді:



4.3 Індивідуальні завдання

1. Складіть рівняння реакцій, що відбуваються при атмосферній корозії свинцю за хімічним та електрохімічним механізмами. Вкажіть окиснювач та відновник у цих реакціях.

2. Складіть рівняння реакцій, які протікають при корозії цинку в атмосфері вологого повітря, що містить як домішку SO_2 .

3. Вкажіть, який тип корозійних процесів: хімічний чи електрохімічний, є можливим при контакті зазначених фаз:

- Zn – сухе повітря;
- Zn – розчин соляної кислоти;
- Ag – сухий сірководень;
- Na – сухе повітря;
- Na – вологе повітря.

4. Визначте на підставі розрахунків які із металів (Zn, Ni, Cd, Pb, Ag) піддаватимуться корозії у вологій атмосфері. Напишіть схеми катодного та анодного процесів.

5. Алюміній склепаний з цинком. Визначте, який із металів піддаватиметься корозії, якщо ці метали потраплять у кисле середовище. Складіть схему корозійного гальванічного елемента, що утворюється при цьому. Обчисліть ЕРС і ΔG_{298} цього елемента за стандартних умов.

6. Вкажіть, який тип корозійних процесів: хімічний чи електрохімічний, можливий при контакті зазначених фаз:

- Sn – сухе повітря;
- Sn – розчин соляної кислоти;
- Ag – сухий сірководень;
- Cu – сухе повітря;
- Cu – вологе повітря.

7. Як відбувається корозія цинку, що знаходиться в контакті з кадмієм у кислому середовищі. Складіть електронні рівняння анодного та катодного процесів. Який склад мають продукти корозії?

8. Олово спаяне зі сріблом. Який із металів окислюватиметься при корозії, якщо ця пара металів потрапляє в лужне середовище? Відповідь дайте на підставі обчислення ЕРС і ΔG_{298} корозійного елемента, що утворюється.

9. Який метал буде піддаватись корозії, якщо конструкція містить залізо, що знаходиться у контакті з міддю в розчині соляної кислоти. Обчисліть ЕРС і ΔG_{298} гальванічної мікропарі, що утворюється, за стандартних умов.

10. Які процеси протікатимуть в кислому середовищі при корозії деталі із луженого заліза при пошкодженні покриття?

11. Напишіть анодний і катодний процеси нікельованої залізної деталі, що знаходиться в ґрунті з $pH = 5$, при порушенні покриття.

12. Визначте, у якому разі швидкість корозії цинку більша: при контакті з міддю чи сріблом?

13. Як відбувається корозія цинку, що знаходиться в контакті з кадмієм у нейтральному середовищі. Складіть електронні рівняння анодного та катодного процесів. Який склад мають продукти корозії?

14. Деталь зроблена зі сплаву, до складу якого входять магній та марганець. Який із компонентів сплаву руйнуватиметься при електрохімічній корозії у кислому середовищі? Відповідь обґрунтуйте рівняннями анодного та катодного процесу корозії.

15. Хром в контакті з міддю знаходиться в середовищі HCl . Який з металів буде кородувати? Визначте знаки потенціалів металів.

4.4 Зміст і варіанти типового завдання

Згідно вказаного варіанту (табл. 4.1) для випадку контакту двох металів необхідно:

1. Написати рівняння електродних процесів.
2. Розрахувати електрорушійну силу та енергію Гіббса гальванічного елемента, що утворився в зазначених умовах.
3. Зробити висновок про термодинамічну можливість процесу електрохімічної корозії.

Стандартні потенціали металів наведені у додатку А.

Таблиця 4.1 – Варіанти завдання

№ варіанту	Метал 1	Метал 2	Умови корозії
1	Al	Pb	Кисле середовище, $pH=5$
2	Fe	Sn	Нейтральне вологе середовище
3	Al	Cu	Кисле середовище, $pH=6$
4	Sn	Zn	Нейтральне вологе середовище
5	Cu	Zn	Кисле середовище, $pH=6$
6	Al	Zn	Нейтральне вологе середовище
7	Ni	Fe	Кисле середовище, $pH=4$
8	Sn	Al	Кисле середовище, $pH=5$
9	Zn	Cu	Нейтральне вологе середовище
10	Ni	Zn	Кисле середовище, $pH=2$
11	Pb	Fe	Нейтральне вологе середовище
12	Al	Fe	Кисле середовище, $pH=6$
13	Cu	Mg	Нейтральне вологе середовище
14	Zn	Pb	Кисле середовище, $pH=3$
15	Sn	Mg	Нейтральне вологе середовище

Питання для самоконтролю

1. Розкажіть про сутність електрохімічної корозії.
2. Вкажіть причини виникнення гальванопар при електрохімічній корозії.
3. Вкажіть, в яких випадках корозія протікає із виділенням водню, а в яких з поглинанням кисню.
4. Які фактори впливають на корозію, що протікає з водневою та з кисневою деполяризацією?
5. Наведіть приклади процесів корозії із водневою деполяризацією.
6. Доведіть, що швидкість корозії металів, які містять домішки, набагато вища за швидкість корозії чистих металів.
7. Порівняйте, який з металів буде піддаватись корозії швидше – з полірованою поверхнею або з шорсткою.

8. Як впливає неоднорідність структури і складу металу на його корозійну стійкість?

9. Напишіть рівняння анодних і катодних процесів, що протікають при корозії оцинкованого та лудженого заліза в атмосферних умовах при порушенні покриття.

10. Напишіть рівняння анодних і катодних процесів, що протікають при корозії магнію, який контактує з міддю в соляній кислоті.

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 5. ВИЗНАЧЕННЯ ОБЛАСТІ КОРОЗІЙНОЇ НЕСТІЙКОСТІ МЕТАЛУ ЗА ДІАГРАМОЮ ПУРБЕ

Мета заняття: виробити вміння і навички користування діаграмами Пурбе для визначення областей самочинного розчинення, термодинамічної стійкості та пасивації чистих металів.

5.1 Теоретичні відомості

Останнім часом набули поширення комплексні дослідження, у тому числі і з використанням діаграм Пурбе, для розробки окремих моделей корозійних процесів.

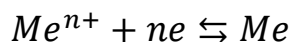
Діаграма Пурбе (E-pH діаграма) – діаграма, що наочно відображає термодинамічно стійкі форми існування елементів (іонів, молекул, атомних кристалів та металів) у розчинах за різних значень водневого показника *pH* та окисно-відновного потенціалу *E*. Для кожного елемента можна побудувати свою діаграму Пурбе на підставі рівняння Нернста та стандартних окисно-відновних потенціалів. Діаграма Пурбе будується в координатах «*E* (ордината) – *pH* (абсциса)». Ця діаграма складається з ділянок, на кожній з яких вказана термодинамічно стійка в даних умовах частка (молекула, іон). Такі ділянки, або як їх називають *області домінування*, розділені між собою лініями, які є функціями $E=f(pH)$, побудованими за умови, що активності всіх частинок, крім іонів H^+ і OH^- , дорівнюють 1.

Для розрахунку і побудови діаграм *E-pH* необхідно мати відомості про хімічні та електрохімічні реакції, можливі в даній системі, про їх кількісні термодинамічні характеристики (енергію Гіббса, стандартні електродні потенціали, їх температурні коефіцієнти).

Як правило, у довідниках наводяться діаграми Пурбе для водяних розчинів при 25°C.

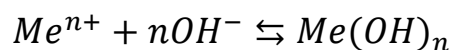
При побудові діаграм враховують три типи рівноваг у системі метал-вода.

1. Рівноважний обмін електричними зарядами:



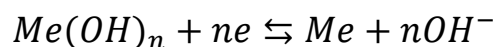
Ці рівноваги не залежать від *pH*, а залежать тільки від потенціалу. Лінії, що характеризують цей процес, паралельні осі *pH* (горизонтальні).

2. Іонно-молекулярні рівноваги, не пов'язані з величиною потенціалу. Вони залежать лише від величини *pH*:



На діаграмі Пурбе їм відповідають лінії, паралельні до осі потенціалів.

3. Рівноваги, які залежать як від потенціалу, так і від pH :



Потенціал такого електрода визначається рівнянням:

$$E_{p(OH^{-}/Me)} = E_{0(OH^{-}/Me)} - 0,059pH$$

Лінії таких типів рівноваги мають нахил відносно двох осей.

Розглянемо діаграму Пурбе для води (рис. 5.1).

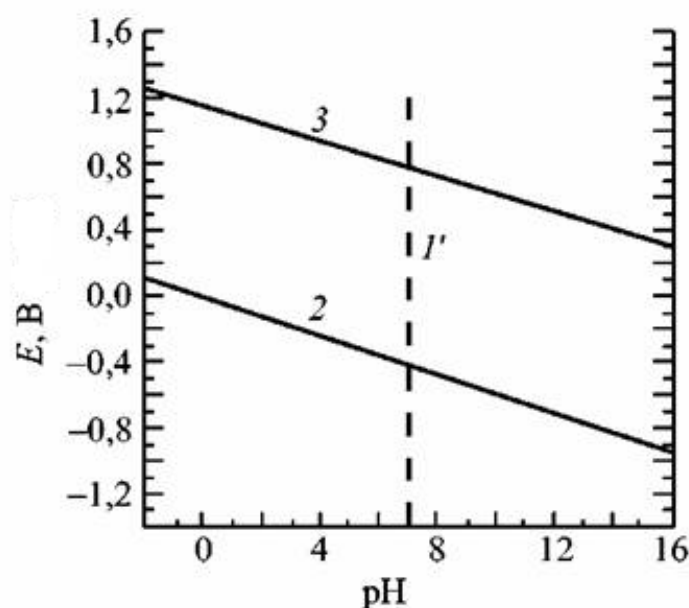


Рисунок 5.1 – Діаграма Пурбе для води при 25°C

Основні реакції та відповідні їм рівняння наведено у таблиці 5.1. Лінії 2 та 3 відповідають електрохімічним рівновагам води з продуктами її відновлення – воднем (лінія 2) та окислення – киснем (лінія 3). При потенціалах, що лежать вище за лінію 3, вода окислюється, а при потенціалах нижче за лінію 2 – відновлюється. Криві 2 та 3 наведені для випадку, коли активності іонів H^{+} і OH^{-} дорівнюють одиниці.

Часто лінію 2 позначають літерою δ , а лінію 3 літерою α . Їх наносять у вигляді пунктиру на діаграми Пурбе системи «елемент-вода» для виділення області стійкості води.

Таблиця 5.1 – Дані про рівноваги в воді при 25°C і 0,1 МПа

Лінії на рис. 5.1	Реакція	Рівняння
1 (на рисунку не наведено)	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\lg[\text{OH}^-] = -14 + pH$
1'	H^+/OH^-	$pH=7$
2	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$	$E = 0,00 - 0,059pH + 0,0295\lg P_{\text{H}_2}$
3	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	$E = 1,228 - 0,059pH + 0,0147\lg P_{\text{O}_2}$

Рівноважні діаграми E - pH чистих металів можуть застосовуватись (за визначенням М. Пурбе) з такою метою:

1) теоретичне обґрунтування областей або умов корозії (мимовільного розчинення), імунності (термодинамічної стійкості) та пасивації (умов, за яких термодинамічно нестійкі метали практично не піддаються розчиненню внаслідок кінетичних труднощів);

2) оцінка стійкості металів у воді;

3) встановлення металів, що знаходяться в активному чи пасивному стані у певному корозійному середовищі;

4) оцінка можливостей використання окислювальних інгібіторів корозії (хроматів, молібдатів тощо);

5) класифікація металів за ступенем їхньої благородності (термодинамічної стійкості).

Однак слід пам'ятати, що діаграма Пурбе відображає лише термодинамічно стійкі форми. Кінетично стійкі (тобто метастабільні) форми на ній не відображаються. Тому вона не застосовується для передбачення утворення метастабільних форм.

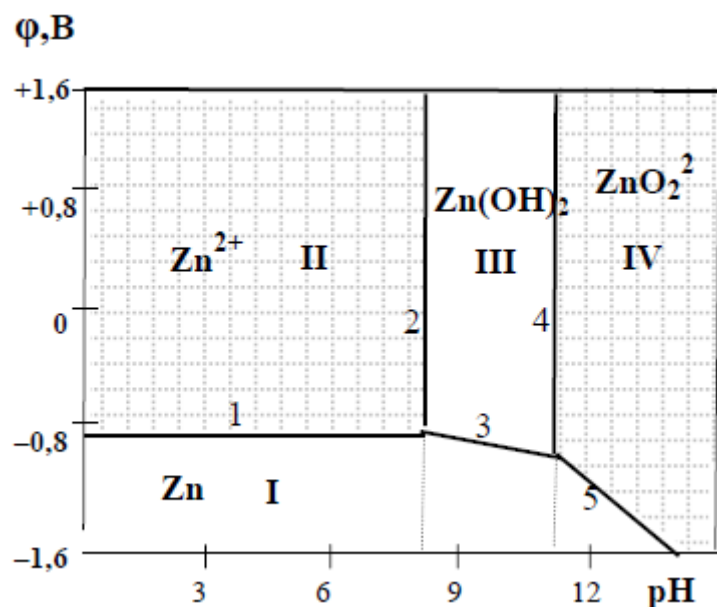
Крім того, далеко не всі процеси, передбачені за діаграмою Пурбе, мають досить велику швидкість, щоб бути помітними.

5.2 Приклад рішення практичного завдання

Розглянути діаграму Пурбе для цинку, вказати рівняння всіх можливих хімічних та електрохімічних рівноваг, зони імунності, корозії та пасивності.

Рішення. Діаграми Пурбе дозволяють оцінити можливість перебігу процесу корозії кожного технічно важливого металу.

Розглянемо взаємодію між металевим цинком, його іонами і водою за різних значеннях pH . Діаграма Пурбе для цинку наведена на рис. 5.2.



I – область термодинамічної стійкості (імунності); II, IV – корозія;
III – сфера пасивності. Области корозії заштриховані

Рисунок 5.2 – Діаграма Пурбе для цинку

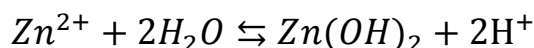
В кислих розчинах при анодній поляризації на цинковому електроді проходить реакція з утворенням простих гідратованих іонів цинку: $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$.

Рівноважний потенціал цієї реакції не залежить від pH :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

і на діаграмі Пурбе відображається прямою лінією паралельно осі pH .

При підвищенні значення pH природа анодної реакції змінюється:

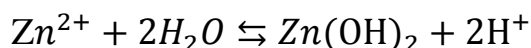


Рівноважний потенціал цієї реакції не залежить від концентрації іонів цинку і залежить від pH розчину:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2$$

На діаграмі лінія рівноважних потенціалів цієї реакції має кут нахилу 59 мВ/1рН.

Гідроксид цинку може бути отриманий із іонів цинку при збільшенні рН:



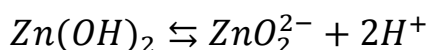
Константа рівноваги цієї реакції:

$$K = \frac{a_{\text{Zn}(\text{OH})_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad K = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad \lg K = \frac{2 \lg a_{\text{H}^+}}{\lg a_{\text{Zn}^{2+}}} = -11,26$$

$$\text{pH} = \frac{11,26 - \lg a_{\text{Zn}^{2+}}}{2} \quad \text{При } a_{\text{Zn}^{2+}}=1 \quad \text{pH}=5,63.$$

На діаграмі Пурбе лінія, що відображає рівновагу між іонами цинку і гідроксидом цинку при активності іонів цинку $a_{\text{Zn}^{2+}}=1$ – вертикальна лінія при $\text{pH}=5,63$. При зменшенні активності іонів цинку ця лінія зміщуватиметься в область більш високих значень рН.

В високолужних розчинах $\text{Zn}(\text{OH})_2$ розчиняється з утворенням цинкатів:



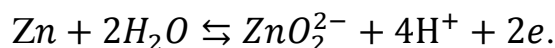
Константа рівноваги цієї реакції:

$$K = \frac{a_{\text{ZnO}_2^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Zn}(\text{OH})_2}} \quad \lg K = -29,48$$

$$\text{pH} = \frac{29,48 + \lg a_{\text{ZnO}_2^{2-}}}{2} \quad \text{При } a_{\text{ZnO}_2^{2-}}=1 \quad \text{pH}=14,74.$$

На діаграмі Пурбе лінія, що відображає рівновагу між гідроксидом цинку і цинкат-іонами – вертикальна лінія при $\text{pH}=14,74$. При зменшенні активності цинкат-іонів ця лінія зсувається в область менших значень рН.

Утворення цинкату може проходити при анодній поляризації цинку в високолужних розчинах за реакцією:



Рівноважний потенціал цієї реакції:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{ZnO}_2^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{ZnO}_2^{2-}} - 0,118 \text{pH}$$

Рівноважний потенціал цієї реакції залежить від концентрації іонів цинку і рН розчину та відображається на діаграмі Пурбе похилою лінією з кутовим коефіцієнтом 118 мВ/1 рН.

Таким чином, на діаграмі позначено чотири області: I – область термодинамічної стійкості цинку (за термінологією Пурбе – «імунності»); II, IV – область корозії; III – область пасивності.

В області II стійким є іон цинку, а в області IV – іон цинкату. Пасивність цинку в області III обумовлена утворенням плівки нерозчинного гідроксиду $Zn(OH)_2$.

Дані про рівноваги, яким відповідають пронумеровані лінії діаграми Пурбе, узагальнено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Характеристика рівноваг в системі Zn-H₂O при 25°C

Позначення на рис. 5.2	Реакція	Рівняння рівноваги
1	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	$E = 0,763 + 0,0295$
2	$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+$	$\lg[Zn^{2+}] = 12,26 - 2pH$
3	$Zn + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	$E = -0,400 - 0,059pH$
4	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons HZnO_2^- + H^+$	$\lg [HZnO_2^-] = -15,37 + pH$
5	$Zn + 2H_2O \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$	$E = 0,441 - 0,1182pH + 0,0295 \lg[ZnO_2^{2-}]$

5.3 Зміст і варіанти типового завдання

Розглянути діаграму Пурбе для зазначеного металу за варіантом в табл. 5.1. Вказати рівняння всіх можливих хімічних та електрохімічних рівноваг, зони імунності, корозії та пасивності.

Таблиця 5.1 – Варіанти завдання*

№ варіанту	Метал	№ варіанту	Метал
1	Олово	9	Хром
2	Срібло	10	Золото
3	Берилій	11	Залізо
4	Алюміній	12	Титан
5	Золото	13	Олово
6	Титан	14	Срібло
7	Хром	15	Залізо
8	Цирконій		

* діаграми Пурбе зазначених металів розташовано в додатку Б

Питання для самоконтролю

1. В яких координатах будують діаграми Пурбе?
2. Що називають областю домінування на діаграмі Пурбе?
3. Які дані необхідні для розрахунку і побудови діаграм $E-pH$?
4. Напишіть рівняння залежності рівноважного потенціалу від pH .
5. Перерахуйте основні типи рівноваг у системі метал-вода.
6. Наведіть діаграму Пурбе для води і розкажіть про основні реакції в цій системі.
7. З якою метою застосовують діаграми $E-pH$ чистих металів?
8. Розкажіть про основні області на діаграмі $E-pH$ для цинку.
9. Розкрийте можливі причини утворення області пасивності.
10. Сформулюйте, чи є якісь обмеження застосування діаграм Пурбе?

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 6. МЕТОДИ ОЦІНКИ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ. ПОКАЗНИКИ КОРОЗІЇ

Мета заняття: закріпити знання класифікації методів корозійних досліджень; відпрацювати прийоми проведення розрахунків кількісних показників корозії та оцінки корозійної стійкості металів і сплавів.

6.1 Теоретичні відомості

Корозійні дослідження проводяться для вирішення як практичних, так і теоретичних питань. Всі прийняті методи досліджень корозії металів і способи її оцінки поділяють на якісні і кількісні. За їх допомогою можна встановити характер і інтенсивність корозійного процесу, визначити швидкість корозії і корозійну стійкість металів, дослідити кінетику корозійного процесу.

За характером досліджень методи діляться на три групи:

- 1) лабораторні дослідження — корозійні дослідження металічних зразків в лабораторних (штучно створених) умовах;
- 2) дослідно-промислові — корозійні дослідження металічних зразків у природних, експлуатаційних умовах (в атмосфері, в морі, ґрунті, на хімічному виробництві);
- 3) експлуатаційні дослідження — випробування машин, апаратів, споруд і засобів захисту в експлуатаційних умовах.

Корозійні дослідження проводять в такій послідовності: лабораторні, дослідно-промислові, експлуатаційні. За тривалістю дослідження поділяють на дві групи:

- 1) довготривалі – відповідають за тривалістю експлуатаційним умовам;
- 2) прискорені – проводяться в штучних умовах, що прискорюють корозійні процеси, що протікають в експлуатаційних умовах. Прискорення досліджень досягається полегшенням протікання контролюючих процесів, але без зміни характеру корозійного процесу.

6.1.1 Якісні методи оцінки ступеню корозії металів і сплавів.

До якісних методів оцінки степені корозії відносяться:

1. Спостереження за зміною зовнішнього виду зразка після дії на нього агресивного середовища з фотографуванням, замальовуванням або коротким описом. При цьому можна користуватися прискореною і сповільненою зйомками. Такий метод оцінки дає можливість в багатьох випадках встановити

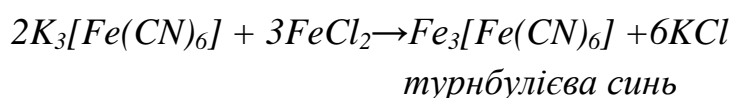
характер корозійного руйнування: рівномірна чи нерівномірна корозія, місця розміщення продуктів корозії на поверхні металу, наявність тріщин, їх напрям, степінь щеплення продуктів корозії з кородуючим металом тощо.

2. Спостереження за змінами, які відбуваються у розчині (зміна забарвлення розчину, поява каламуті, пластівців і інших продуктів корозії).

3. Макроскопічні дослідження зовнішнього вигляду зразків після дії агресивного середовища з допомогою лупи або біноккулярних мікроскопів з невеликим збільшенням, що дозволяє уточнити характер осередків корозії, їх будову, наявність подряпин тощо.

4. Мікроскопічні і металографічні дослідження зразка. Цей спосіб дозволяє одержати важливі дані про початок і характер розвитку корозії, дає можливість визначити анодні і катодні ділянки на металічній поверхні. Мікроскопічні дослідження особливо необхідні в тих випадках, коли можлива міжкристалічна корозія або утворення початкових тріщин, які виникають при одночасній дії корозійного середовища і механічних напружень. Для спостереження корозійного процесу під мікроскопом зразок, підготовлений у вигляді шліфа або іншим способом, поміщають у ванночку, так щоб робоча поверхня була повернута до об'єктива мікроскопа. Потім наливають раніше відміряну кількість агресивного середовища і починають спостереження.

5. Застосування кольорових індикаторів для виявлення анодних і катодних ділянок поверхні металу. Індикаторний метод заснований на тому, що з допомогою певних реактивів можна виявити розміщення анодних і катодних ділянок на поверхні кородуючого металу по утворенню зафарбованих сполук при взаємодії цих реактивів з продуктами корозії. Цей метод можна використовувати при явно гетерогенній корозії, тобто при чіткому розмежуванні анодних і катодних ділянок, що відбувається, наприклад, при грубій неоднорідності металу, наявності нерівномірної деформації, контакті з іншими металами і неметалами тощо. Так, при застосуванні цього методу для корозійних досліджень чорних металів, поверхню металу змочують розчином, так званого, фероксил-індикатора, який містить червону кров'яну сіль фенолфталеїну і агар-агар, а також NaCl; на ділянках металу, які грають роль анодів, появляється блакитне забарвлення внаслідок утворення турнбулієвої сині згідно реакції:



а на катодних ділянках, в зв'язку з наявністю в індикаторі фенолфталеїну, рожеве забарвлення, оскільки концентрація гідроксильних іонів в цих місцях підвищена.

Цей індикатор застосовують також для визначення пористості захисних покриттів. Агар-агар вводять в розчин, щоб він був желеподібний і не розтікався.

При дослідженні алюмінієвих сплавів в якості індикатора застосовують розчин алізарину. Анодні зони забарвлюються в червоний колір, внаслідок взаємодії алізарину з $Al(OH)_3$, а катодні зони – в синє-фіолетовий із-за взаємодії алізарину з іонами гідроксилу.

До числа якісних методів дослідження корозії спеціальних легованих сталей і інших сплавів слід віднести також метод визначення схильності нержавіючих сталей до міжкристалічної корозії за втратою звуку. Зразки після витримки в розчині сульфатної кислоти і мідного купоросу кидають з висоти 300-500 мм на кам'яну або мармурову плиту. Зникнення дзвінкого металічного звуку, або зміна його на глухий є показником схильності металу до міжкристалічної корозії.

6.1.2 Кількісні показники корозії.

Для визначення швидкості корозії металу в даному середовищі звичайно ведуть спостереження за зміною в часі якої-небудь характеристики, що об'єктивно відображує змінення властивостей металу. Величину, за якою судять про швидкість корозійного руйнування металу, називають *показником корозії*.

Для кількісної характеристики корозійної стійкості конструкцій в США Національна асоціація інженерів-корозіоністів (National Association of Corrosion Engineers (NACE) International) використовує 5-бальну шкалу (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – П'ятибальна шкала корозійної стійкості

Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал
Дуже стійкі	< 0,1	1
Стійкі	0,1 - 1,0	2
Зниженої стійкості	1,1 – 3,0	3
Малостійкі	3,1 – 10,0	4
Нестійкі	> 10,1	5

В нашій країні найпоширенішою є десятибальна шкала корозійної стійкості (табл. 6.2), де металам і сплавам при корозії у даному середовищі присвоюються бали відповідно до величиною глибинного показника (вираженого в міліметрах на рік).

Таблиця 6.2 – Десятибальна шкала для оцінки загальної корозійної стійкості металів

Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал	Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал
I. Абсолютно стійкі	< 0,001	1	IV. Знижено-стійкі	0,1 - 0,5	6
II. Дуже стійкі	0,001 - 0,005	2		0,5 - 1,0	7
	0,005 - 0,01	3	V. Малостійкі	1,0 - 5,0	8
III. Стійкі	0,01 - 0,05	4		5,0 - 10,0	9
	0,05 - 0,10	5	VI. Нестійкі	> 10,0	10

Перший бал мають метали з дуже високою корозійною стійкістю ($K_n < 0,001$ мм/рік), десятий бал – метали з дуже низькою стійкістю корозійної ($K_n > 10$ мм/рік).

Ваговий метод. На практиці кінетику корозії частіше за все вивчають *ваговим методом*. Він заснований на визначенні зміни ваги зразка після дії агресивного середовища, причому визначають збільшення або зменшення ваги зразка.

В першому випадку цей метод придатний, коли продукти корозії добре зчеплені з поверхнею металу і можна не боятися, що вони будуть зсипатись з неї. Тоді реєструють приріст маси зразка в процесі його окислення (Δm^+). Цю величину, віднесену до площі зразка (S) і часу окиснення (τ) називають **позитивним показником зміни маси**:

$$K_m^+ = \frac{\Delta m^+}{S \cdot \tau} \quad (6.1)$$

Приріст маси зразка дорівнює масі неметалу (кисню, сірки тощо), який входить до складу продукту корозії.

Більш поширеним є спосіб визначення швидкості корозії по зменшенню ваги зразка, але при цьому необхідно всі продукти корозії видалити з металічної поверхні. Продукти корозії видаляють з допомогою щіток, вати, дерев'яних шпательів тощо. Якщо це неможливо, то застосовують спосіб травлення. Показником для визначення швидкості корозії цим методом є **негативний показник зміни маси**:

$$K_m^- = \frac{\Delta m^-}{S \cdot \tau} \quad (6.2)$$

Ці показники пов'язані один з одним наступним виразом:

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_o \cdot A_{Me}}{n_{Me} \cdot A_o} \quad (6.3)$$

де A_{Me} і A_o – атомні маси металу і неметалу, які утворюють продукт корозії; n_{Me} і n_o – їх валентності.

У випадку місцевої нерівномірної корозії обчислені значення будуть менше фактичних, оскільки вони враховують всю площу зразка. В цьому разі необхідно виміряти площу вражену корозією і встановити нерівномірність розподілу корозії. Ступінь нерівномірності розподілу корозії характеризується індексом нерівномірності n , який представляє собою відношення площі всієї поверхні зразка до площі поверхні, що піддалась корозії:

$$n = \frac{S_k}{S_o} \cdot 100$$

де S_k – площа зразка, вражена корозією; S_o – загальна площа зразка.

При корозії, що зосереджена лише на невеликих ділянках ваговий метод не можна застосовувати. В цьому випадку, як і у випадку точкової (піттінгової) корозії, коли руйнування проявляється у виді глибоких виразок, глибину проникання корозії визначають при допомозі спеціального індикаторного приладу.

Для оцінки та порівняння корозійної стійкості різних металів (особливо тих, що значно сильно відрізняються за щільністю) користуються **глибинним показником корозії K_n** , що характеризує глибину корозійного руйнування металу в одиницю часу. Для визначення глибинного показника корозії при постійній швидкості окислення може бути використана така формула:

$$K_n = K_m^- \frac{8760}{\rho_{Me}} \quad (6.4)$$

В рівнянні (6.4) показник K_m^- виражений в $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$; ρ_{Me} – щільність металу, г/см^3 ; 8760 – коефіцієнт, що враховує перерахунок метрів і сантиметрів в міліметри і годин в роки.

Визначення групи стійкості того чи іншого металу за значенням глибинного показника корозії проводиться згідно табл. 6.2.

Ваговий метод є класичним методом досліджень швидкості корозії, але він потребує багато часу для проведення досліджень і великої кількості зразків для визначення кінетики корозійного руйнування.

Об'ємний метод. Він полягає у визначенні швидкості корозії за кількістю виділеного водню або кисню. Перший спосіб застосовують, якщо корозія протікає з водневою деполяризацією, другий — якщо корозія проходить з кисневою деполяризацією. Швидкість корозії оцінюють визначенням відношення об'єму виділеного водню або поглинутого кисню до одиниці поверхні зразків за одиницю часу:

$$K_v = \frac{V}{S \cdot \tau} \quad (6.5)$$

Для перерахунку об'ємного показника в масовий необхідно спочатку записати рівняння хімічної реакції, що має місце при корозії.

Наприклад:



Відповідно до цього рівняння при корозії металу в кисневмісному середовищі на x молей металу витрачається $y/2$ молей кисню. Тому масу металу, що окислився (m_{Me}) можна визначити наступним чином:

$$m_{Me} = \frac{2xA_{Me}PV}{yRT} \quad (6.7)$$

де V – об'єм кисню, що витрачається на окислення даного металу за температури T і тиску P ; R – універсальна газова константа.

Або у випадку корозії з водневою деполяризацією вагову кількість металу, яка перейшла у розчин, можна розрахувати згідно формули:

$$K = \frac{2A}{nV_n} \cdot K_{об} \quad (6.8)$$

де K – кількість металу, яка перейшла в розчин, г; A – атомна маса металу; n – валентність іону металу; V_n – 23800 см^3 , об'єм 1 моля водню при $t=17^\circ\text{C}$ і тиску 1 кГ/см^2 ; $K_{об}$ – об'єм водню, який виділився за час досліджень, см^3 .

Об'ємний метод більш точний, ніж ваговий, він дозволяє проводити дослідження безперервно, дає можливість прослідити кінетику процесу на одному зразку і не потребує видалення продуктів корозії. Але при корозії в окислювально-відновних газових сумішах, таких як CO-CO_2 , $\text{H}_2\text{O-H}_2$, $\text{H}_2\text{S-H}_2$ зміни кількості молей газів у ході реакції не відбувається, тому для спостереження за кінетикою таких реакцій об'ємний показник не може бути застосований.

Метод визначення швидкості корозії за зміною механічних властивостей. Оцінка швидкості корозії за зміною механічних властивостей металу після дії на нього агресивного середовища – це один з основних методів досліджень металу на корозію. Результати таких досліджень можна використовувати, наприклад, для розрахунків при конструюванні металургійної або хімічної апаратури. Вказаний метод широко застосовується і для оцінки швидкості рівномірної корозії. При статичному розриві зразка після досліджень на корозію можна встановити зменшення межі його міцності і відносного подовження. За зміною межі міцності можна судити і про ступінь нерівномірності корозії, оскільки руйнування відбувається в найбільш слабкому перерізі зразка в місцях концентрації напружень.

Механічний показник корозії розраховується за формулою:

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma_B - \sigma_B'}{\sigma_B} 100\% \quad \text{або} \quad K_{\sigma} = \frac{\delta - \delta'}{\delta} 100\% \quad (6.9)$$

де σ_B і δ – відповідно межа міцності при розтягуванні (кг/мм²) і відносне подовження (%) зразка до досліджень; σ_B' і δ' – ці ж величини, визначені після корозійного впливу.

6.2 Приклади рішення практичних завдань

Задача 1. Оцінити корозійну стійкість конструкції на основі сплаву цинку ЦА-4 (цинк 96%, алюміній близько 4%) в атмосфері повітря при температурі робочого середовища 500°C. Площа поверхні зразка дорівнює 20 см². Маса зразка цинку до випробування становила 11,306 г, після 120-годинного окислення при вказаній температурі – 11,356 г.

Рішення. За формулою (6.1) визначаємо масовий показник швидкості корозії:

$$K_m^+ = \frac{(11,356 - 11,306)}{20 \cdot 120} = 2,08 \cdot 10^{-5} (\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{год}))$$

Потім з врахуванням того, що основним продуктом корозії є ZnO ($A_{\text{ZnO}}=81,38$ г/моль, $A_{\text{Zn}} = 65,38$ г/моль, $\rho_{\text{Zn}}=7,133$ г/см³) та нехтуванням інших компонентів сплаву, переводимо K_m у негативний показник швидкості корозії:

$$K_m^- = 2,08 \cdot 10^{-5} \frac{65,38}{81,38} = 1,67 \cdot 10^{-5} (\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{год}))$$

Визначаємо глибинний показник швидкості корозії:

$$K_n = 1,67 \cdot 10^{-5} \frac{8760}{7,133} = 0,02 \text{ мм/рік}$$

За 10-бальною шкалою стійкості сплав ЦА-4 відповідає 4 балам і відноситься до групи стійких. Таким чином, в даних умовах цю конструкцію можливо використовувати при експлуатації.

Задача 2. Оцінити корозійну стійкість алюмінію в сірчаній кислоті, якщо зменшення маси алюмінієвої пластини щільністю $\rho=2,7 \text{ г/см}^3$, розміром $70 \times 20 \times 1 \text{ мм}$ складало після 8 діб випробувань $0,0348 \text{ г}$.

Рішення. Skorистаємось для цього формулою (6.2):

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

Знайдемо площу поверхні металу:

$$S = 2 \cdot (7 \cdot 2) + 2 \cdot (7 \cdot 0,1) + 2 \cdot (2 \cdot 0,1) = 29,8 \text{ см}^2$$

Тоді $K_m^- = \frac{0,0348}{29,8 \cdot 192} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ (г/см}^2 \cdot \text{год)}$

Розрахуємо глибинний показник корозії за формулою (6.4):

$$K_n = 6 \cdot 10^{-6} \frac{8760}{2,7} = 0,02 \text{ мм/рік.}$$

Таким чином, за десятибальною шкалою корозійної стійкості металів, алюміній відповідає 4 балам, тобто відноситься до групи стійких металів, і може застосовуватись для виготовлення конструкцій, що працюватимуть ку контакті з сірчаною кислотою.

6.3 Зміст і варіанти завдання

Розрахувати негативний і позитивний масовий K_m , глибинний K_n , об'ємний K_v показники корозії металів за даними табл. 6.3. Атмосферний тиск прийняти у всіх випадках 10^5 Па . Зробити висновки про корозійну стійкість заданого металу.

Таблиця 6.3 – Дані для розрахунку

№ вар	Метал	S, см ²	τ, год	Склад продуктів окислення	Δm, г	Об'єм поглиненого кисню V _г , л	T _{окисл} , К
1	Mn	100	8	MnO	-	2,5	1273
2	Cr	1000	20	Cr ₂ O ₃	-	50	673
3	Ni	50	100	NiO	+20	-	1173
4	Cu	150	13	CuO	+30	-	673
5	Mo	20	3	Mo ₂ O ₃	-40	-	1073
6	Zn	100	5	ZnO	+20	-	673
7	Ni	70	7	NiO	-	2,0	1073
8	Fe	80	1	Fe ₃ O ₄	+25	0,5	1073
9	Cd	40	2	CdO	-	2,5	1273
10	Co	30	3	CoO	-	20	873
11	Mg	60	6	MgO	-0,1	30	1173
12	V	35	10	V ₂ O ₃	-10	-	1273
13	W	200	95	WO ₂	+20	-	1273
14	Pb	150	1	PbO	+50	5,0	973
15	Al	50	30	Al ₂ O ₃	+30	3,5	1373

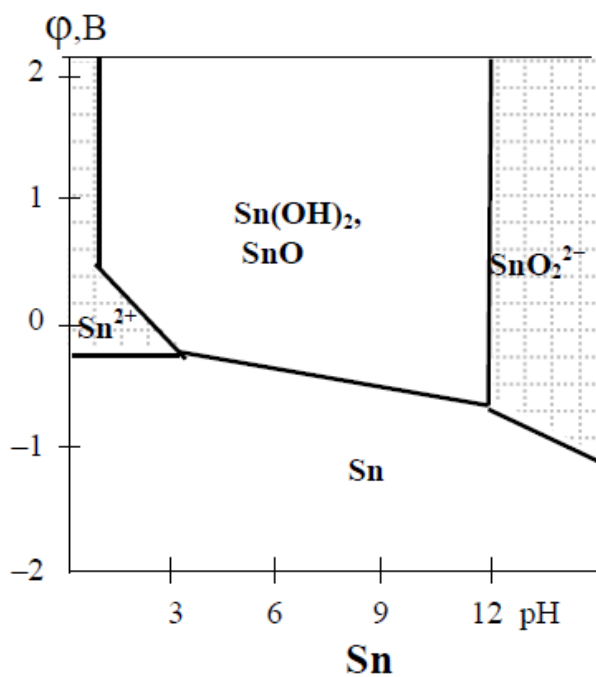
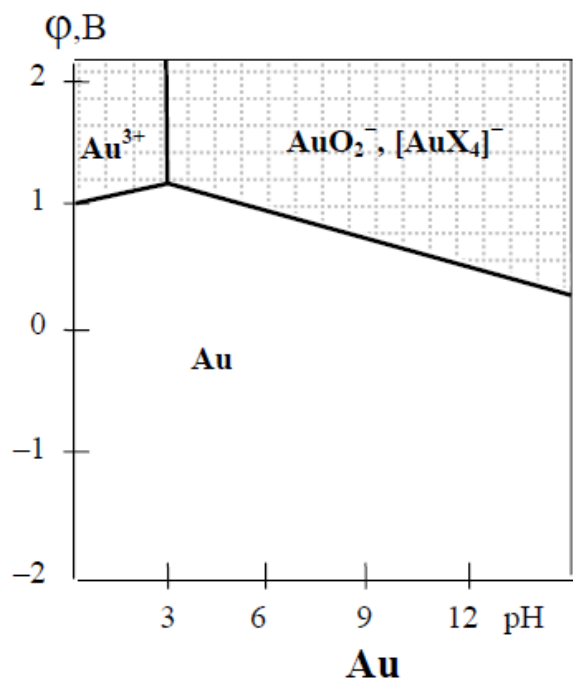
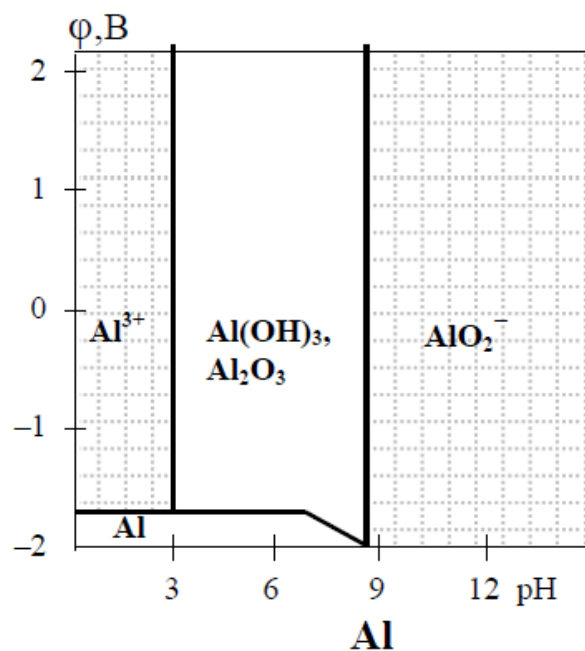
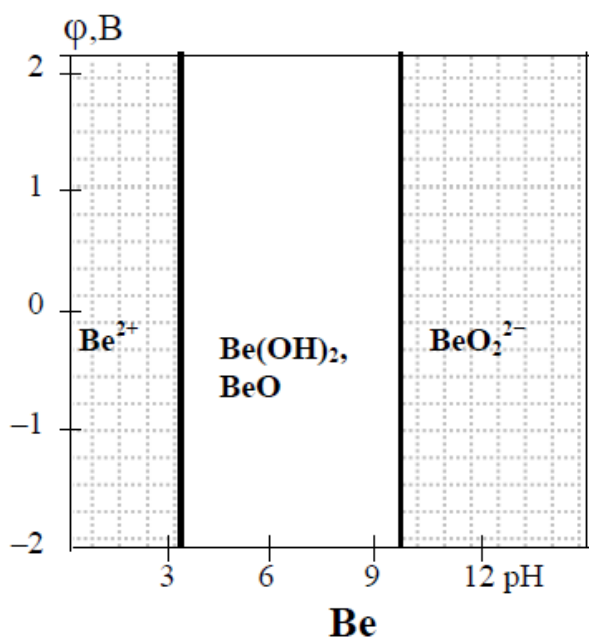
Питання для самоконтролю

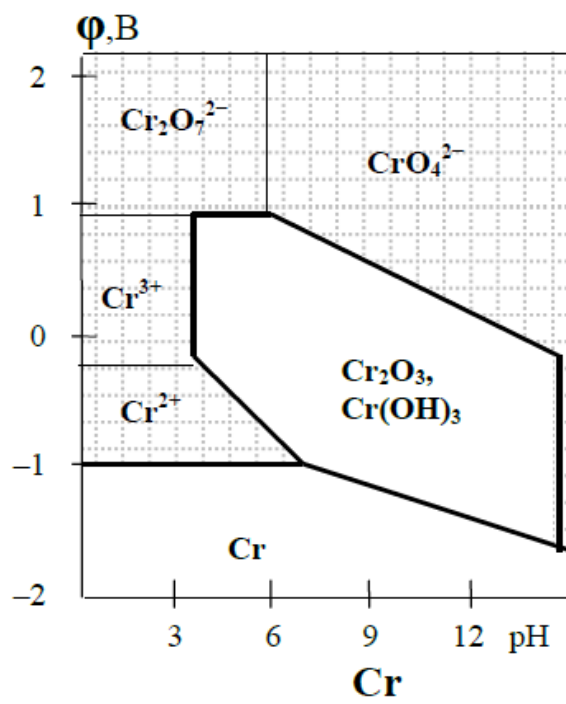
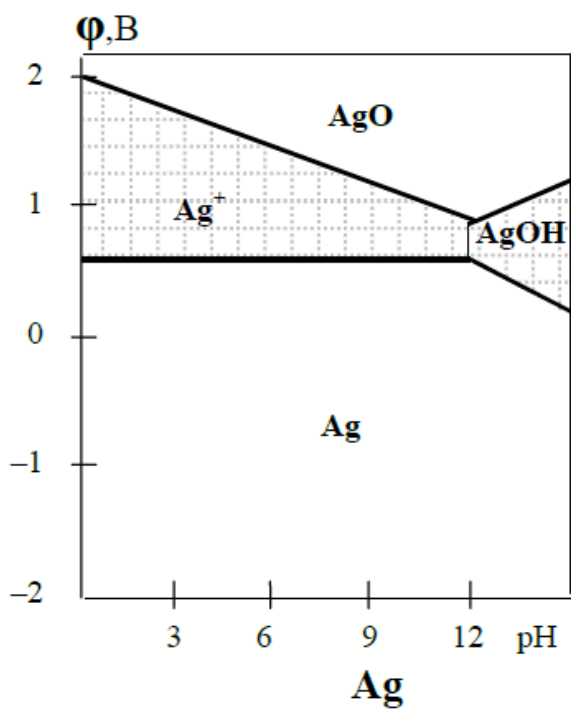
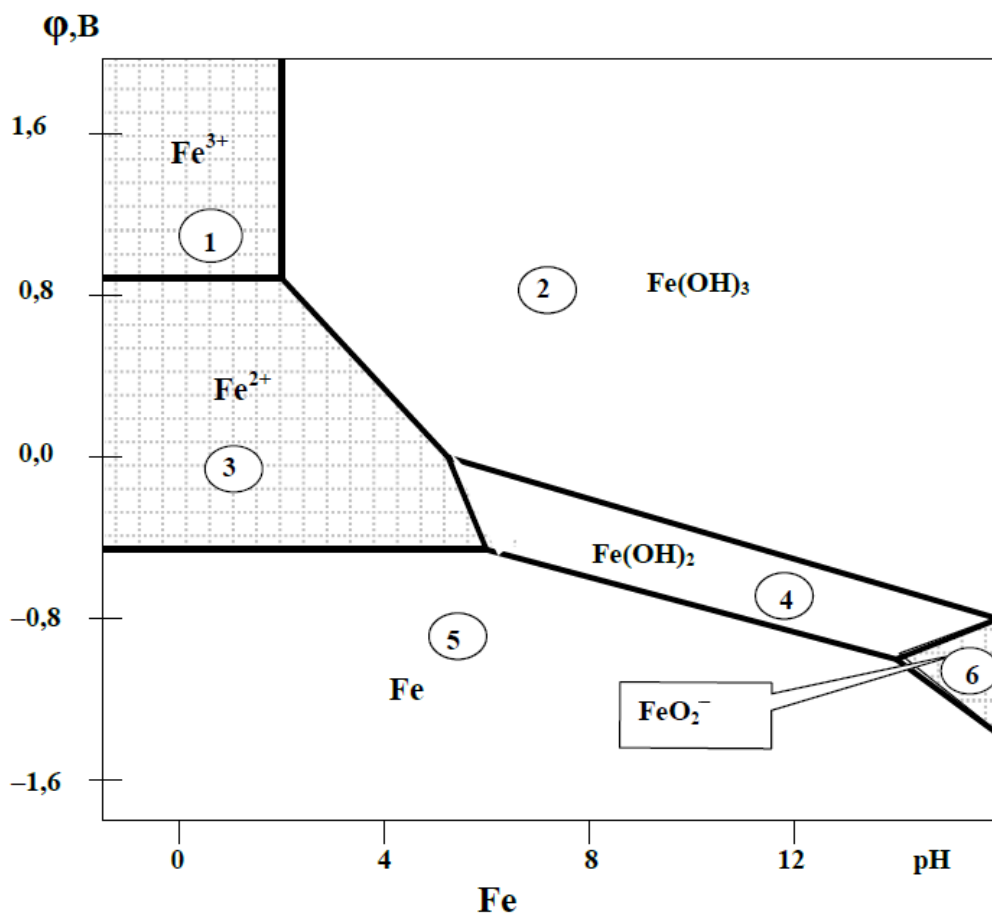
1. Які завдання стоять перед корозійними дослідженнями?
2. Наведіть класифікацію корозійних процесів за характером і тривалістю досліджень.
3. Назвіть якісні методи оцінки ступеню корозії металів і сплавів.
4. Наведіть приклади застосування індикаторного методу.
5. Розкрийте сутність вагового методу визначення швидкості корозії.
6. В чому полягає об'ємний метод визначення швидкості корозії?
7. Охарактеризуйте метод визначення швидкості корозії за зміною механічних властивостей
8. Як оцінюється об'ємний і масовий показники швидкості корозії?
9. Наведіть рівняння для розрахунку глибинного показника швидкості корозії
10. Як розраховують механічний показник корозії?
11. Які висновки можна зробити за показниками хімічної корозії?
12. Розкажіть про принципи побудови десятибальної шкали оцінки загальної корозійної стійкості металів.

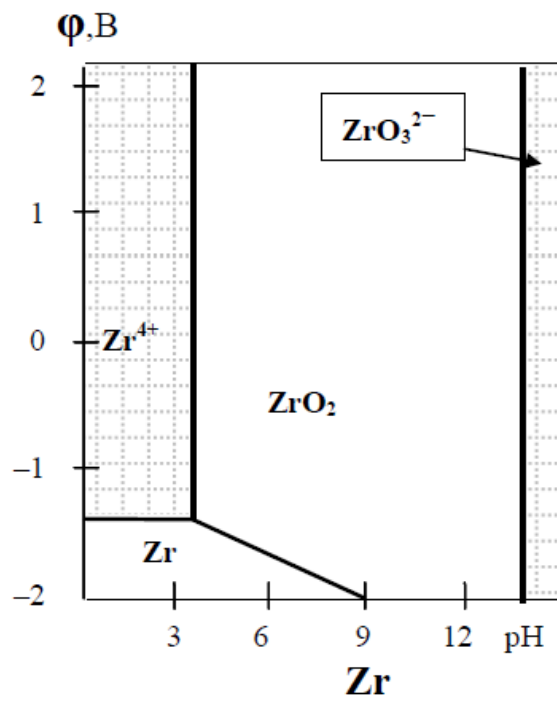
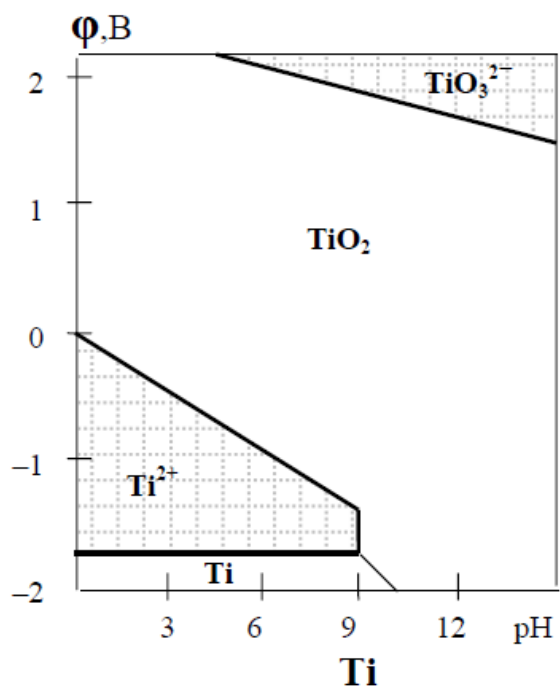
ЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ

Електрод	Електродна реакція	E° , В
Li ⁺ /Li	$Li^{+} + e = Li$	-3,05
K ⁺ /K	$K^{+} + e = K$	-2,93
Ba ²⁺ /Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,90
Ca ²⁺ /Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,87
Na ⁺ /Na	$Na^{+} + e = Na$	-2,71
Mg ²⁺ /Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,36
Al ³⁺ /Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,66
Ti ²⁺ /Ti	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,63
V ²⁺ /V	$V^{2+} + 2e = V$	-1,19
Mn ²⁺ /Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,18
Zn ²⁺ /Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76
Cr ³⁺ /Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,74
Fe ²⁺ /Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
Cd ²⁺ /Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,40
Co ²⁺ /Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,28
Ni ²⁺ /Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,25
Mo ³⁺ /Mo	$Mo^{3+} + 3e = Mo$	-0,20
Sn ²⁺ /Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,14
Pb ²⁺ /Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13
W ³⁺ /W	$W^{3+} + 3e = W$	-0,05
Fe ³⁺ /Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,04
2H ⁺ /H ₂	$2H^{+} + 2e = H_2$	0
Cu ²⁺ /Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,34
Ag ⁺ /Ag	$Ag^{+} + e = Ag$	+0,80
Pd ²⁺ /Pd	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0,99
Pt ²⁺ /Pt	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1,20
Au ³⁺ /Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,50

ДІАГРАМИ ПУРБЕ ДЛЯ ЧИСТИХ МЕТАЛІВ







ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Борисенко Ю. В. Матеріали сучасної техніки та захист від руйнування : навч. посіб. Київ : КНУТД, 2016. 111 с.
2. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. Москва : Альянс, 2006. 472 с.
3. Хімічна корозія та захист металів / Стоєв П. І., Литовченко С. В., Гірка І. О., Грицина В. Т. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. 216 с.
4. Atlas of Eh-pH diagrams : Intercomparison of thermodynamic databases. Japan : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. 285 p.
5. Коррозия и защита металлов. В 2 ч. Ч. 1. Методы исследований коррозионных процессов : уч.-метод. пособ. / Россина Н. Г., Попов Н. А., Жилиякова М. А., Корелин А. В. Екатеринбург : Изд-во Уральского университета. 2019. 108 с.
6. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. Москва : Высшая школа, 1980. 263 с.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Хімічна корозія та захист металів / Стоєв П. І., Литовченко С. В., Гірка І. О., Грицина В. Т. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. 216 с.
2. Стечишин М. С., Олександренко В. П., Білик Ю. М. Корозія і захист від корозії : навч. посіб. Хмельницький, 2015. 197 с.
3. Кириченко О. Г., Лічконенко Н. В. Корозія і захист металів : конспект лекцій для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія». Запоріжжя, 2020. 114 с.

Додаткова:

1. Алімов В. І., Дурягіна З. А. Корозія та захист металів від корозії : навч. посіб. Донецьк, 2021. 326 с.
2. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. Москва : Альянс, 2006. 472 с.
6. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита металлов. Москва, 2002. 336 с.
7. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. Ленинград : Химия, 1973. 264 с.
8. Основи теорії корозії та захисту металів : навч. посіб. / Сахненко М. Д. та ін. Харків : НТУ «ХПІ», 2005. 240 с.
9. McCafferty E. Introduction to Corrosion Science. Springer-Verlag New York, 2010. 583 p.
10. Talbot D., Talbot J. Corrosion science and technology. Boca Raton : CRC Press, 2007. 552 p.
11. Коррозия и защита металлов : справочное пособие / Авдеенко А. П. и др. Краматорск : ДГМА, 2004. 112 с.
12. ДСТУ 3830-98. Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять. [Чинний від 2000-01-01]. Київ, 1999. 24 с.

Інформаційні ресурси:

1. Інформаційний портал «Все про корозію» : веб-сайт. URL: <http://www.okorozii.com/> (дата звернення 25.10.2021).
2. Українська технічна література : *книги та підручники по технічним та пов'язаним з ними дисциплінам* : веб-сайт. URL: <https://ukrtechlibrary.wordpress.com/> (дата звернення 20.10.2021).
3. Протикорозійний захист конструкційних сталей у воді з високим вмістом продуктів згоряння газу та твердого палива в теплогенераторах. *Завершені науково-дослідні роботи КПІ ім. Ігоря Сікорського* : веб-сайт. URL: <https://report.kpi.ua/uk/0113U001593> (дата звернення 21.10.2021).
4. Матеріали конференції. *XIV Міжнародна конференція «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів»*. веб-сайт. URL: <https://www.ipm.lviv.ua/corrosion2018/ua/materials.html> (дата звернення 25.10.2021).
5. Techemy: *chemistry for you* : веб-сайт. URL: <http://techemy.com> (дата звернення 26.10.2021).
6. База даних термодинамічних властивостей індивідуальних речовин ИВТАНТЕРМО. *Химическая информационная сеть: наука, образование, технология* : веб-сайт. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan> (дата звернення 28.10.2021).

Навчально-методичне видання
(українською мовою)

Лічконенко Наталія Володимирівна

КОРОЗИЯ І ЗАХИСТ МЕТАЛІВ

Методичні вказівки до практичних занять
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 136 «Металургія»
освітньо-професійної програми «Металургія»

Рецензент *О.Р. Бережна*
Відповідальний за випуск *О.Г. Кириченко*
Коректор *Н.В. Лічконенко*