

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Фізико-технічний факультет

Кафедра ракетно-космічних та інноваційних технологій

**Навчальний посібник
з дисципліни
«Корозія і захист матеріалів»**

ДНІПРО

2023

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Кафедра ракетно-космічних та інноваційних
технологій імені Олеся Гончара

А.Ф. Санін, Т.В. Носова, С.І. Мамчур, С.О. Полішко

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК
З ДИСЦИПЛІНИ
«КОРОЗІЯ І ЗАХИСТ МАТЕРІАЛІВ»
ДЛЯ БАКАЛАВРІВ, МАГІСТРІВ, АСПІРАНТІВ
PhD СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
З ГАЛУЗІ ЗНАНЬ 13 МЕХАНІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ

Схвалено вченою радою фізико-технічного факультету Дніпровського
національного університету імені Олеся Гончара
як навчальний посібник протокол №4 від 14 .11.23 р.

Дніпро
2023

Рецензенти: д-р техн. наук, проф., зав. кафедри технології металів і матеріалознавства ХНАДУ, м. Харків
Д.Б. Глушкова;
д-р техн. наук, зав. кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів ПДАБА, м. Дніпро
В.М. Волчук.

«Корозія і захист матеріалів» для бакалаврів, магістрів, аспірантів PhD спеціальностей з галузі знань 13 Механічна інженерія: Навчальний посібник / А.Ф. Санін, Т.В. Носова, С.І. Мамчур, С.О. Полішко. – Д.: ДНУ ім. О. Гончара, 2023.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ.....	7
РОЗДІЛ 2	11
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНИХ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ.....	11
РОЗДІЛ 3.....	14
КІНЕМАТИКА ХІМІЧНИХ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ.....	14
РОЗДІЛ 4.....	18
ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ	18
МЕТАЛІВ У РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	18
РОЗДІЛ 6.....	25
ПОВОДЖЕННЯ МЕТАЛІВ	25
У КОРОЗІЙНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	25
РОЗДІЛ 7.....	33
КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ	33
РОЗДІЛ 8.....	40
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛІВ	40
СПИСОК ВІКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	50

ВСТУП

У наш час метали та їхні сплави є найважливішими конструкційними матеріалами, які застосовуються у сучасному матеріалознавстві. Повсюдно, Експлуатація металевих виробів супроводжується присутністю речовин, які взаємодіють з металами. Цей процес призводить до поступового руйнування таких виробів, а саме: іржавіння металевих елементів конструкції в атмосфері (залізних покрівель будівельних споруд, сталевих мостів, устаткування цехів і верстатів); зовнішніх металевих обшивок суден у річковій та морській воді; металевих баків і гідроагрегатів розчинами кислот, солей і лугів на підприємствах: сталевих трубопроводів у ґрунті: будь-яких конструкцій під час нагрівання тощо.

Під час експлуатації більшість металів переходить до хімічно стійкішого окисленого (іонного) стану внаслідок корозії. Термін «**корозія**» походить від латинського слова «*corrodere*», яке означає «роз'їдати».

Корозією називають руйнування металевих матеріалів, тобто металевих конструкцій і виробів із простих металів та їхніх сплавів, внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Середовищами, в яких виникає корозія, зазвичай є різноманітні рідини й гази. Корозія має місце різною мірою усюди, де обробляються метали або експлуатуються металеві споруди й агрегати.

На відміну від процесів навмисного руйнування металів шляхом розчинення у кислотах для одержання їхніх солей, у гальванічних елементах для одержання постійного електричного струму або при анодному розчиненні в електролізерах для подальшого катодного осадження металу з розчину тощо, **корозія є самодовільним процесом** руйнування. Корозію спричинену хімічною або електрохімічною взаємодією металів із навколишнім середовищем, зазвичай відмежовують від процесів, які відбуваються при радіоактивному розпаді металів, а також від ерозії-механічного руйнування матеріалів, наприклад під час механічної обробки або природного зношування деталей машин внаслідок тертя при експлуатації.

Корозійний процес завжди протікає на межі двох фаз «метал – навколишнє середовище», тобто він є **гетерогенним процесом** взаємодії металу з рідинами або газоподібними середовищами або їхніми окислювальними компонентами.

Корозія металів завдає великих економічних збитків. Тому щорічно витрати на захист від неї оцінюються значними сумами. **Збитки від корозії металів** складаються: з вартості виготовлення металевих конструкцій, що стали непрацездатними внаслідок корозії; безповоротних утрат металів у вигляді продуктів корозії; непрямих збитків. Тобто через корозію повністю втрачається вартість виготовлення конструкцій, яка зазвичай значно перевершує вартість металу, застосованого для їхнього виготовлення. За цих умов частина виробничої потужності металургійної промисловості має постійно компенсувати безповоротні втрати металу. При постійному

збільшенні обсягів експлуатації металевих конструкцій, ускладненні умов їх експлуатації, а також упровадженні в техніку сплавів зі зниженою корозійною стійкістю загальні втрати від корозії металів матимуть тенденцію до зростання. Непрямі збитки зумовлюються: витратами при відмовах і простоях устаткування внаслідок корозії та вартістю його ремонту чи заміни; псуванням продукції заводів харчової та хімічної промисловості внаслідок її забруднення продуктами корозії; збільшенням витрат металу при завищених допусках на корозію і т. ін.

Усе це вказує на велику важливість вивчення корозійних процесів та планомірної й ефективної боротьби з корозією металів. Проте в самостійну наукову дисципліну вчення про корозію й захист металів почало складатися тільки на початку 20-го сторіччя.

Наука про корозію й захист металів досліджує взаємодію металів із корозійним середовищем, встановлює механізм цієї взаємодії та його загальні закономірності. Кінцевою практичною метою таких досліджень є захист металів від корозійного руйнування при обробці та під час експлуатації металевих конструкцій в атмосфері, річковій і морській воді, водних розчинах кислот, солей і лугів, ґрунтів, продуктів згоряння палива тощо.

РОЗДІЛ 1

КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ

Корозія відбувається через процес хімічної або електрохімічної взаємодії металів із корозійним середовищем. Тому для встановлення механізму й загальних закономірностей цього явища, розробки методів боротьби з ним необхідні знання властивостей металів, корозійних середовищ й загальних характеристик хімічних і електрохімічних процесів, що мають місце під час корозії. Через це науковою основою для вчення про корозію й захист металів є металознавство, а також фізична хімія, зокрема такі її розділи, як термодинаміка й кінетика гетерогенних електрохімічних і хімічних процесів.

1. За механізмом процесу вирізняють хімічну й електрохімічну корозію металів:

а) хімічна корозія – взаємодія металу з корозійним середовищем, при якому окислення металу й відновлення окислювального компоненту корозійного середовища протікають водночас та є гетерогенною хімічною реакцією, наприклад, окислення магнію при нагріванні у повітрі;

б) електрохімічна корозія – взаємодія металу з корозійним середовищем (розчином електроліту), під час якої іонізація атомів металу й відновлення окислювального компоненту корозійного середовища відбуваються не одночасно, а їх швидкості залежать від електричного потенціалу металу, наприклад, іржавіння сталі в морській воді.

2. За умовами протікання процесу, які є досить розмаїтими, розрізняють такі види корозії:

а) газова-корозія металів у газових середовищах при високих температурах, наприклад, окислення й знеуглецювання сталі при нагріванні;

б) атмосферна – корозія металів у атмосферному повітрі, а також у вологому середовищі, наприклад, іржавіння сталевих конструкцій на відкритому повітрі або всередині приміщень;

в) рідинна – корозія металів у рідині:

- неелектроліті, наприклад, у бромі, розплавлений сірці, органічному розчинникові, рідкому паливі;
- електроліті, наприклад, у розчинах кислот, лугів, солей; розплавах солей і лугів; морській та річковій воді;

г) підземна – корозія металів у ґрунтах, наприклад, іржавіння підземних сталевих трубопроводів;

г) біологічна – корозія металів під впливом життєдіяльності макроорганізмів, наприклад підсилення корозії сталі в ґрунтах сульфат-редукувальними бактеріями.

д) структурна – корозія, зумовлена структурною неоднорідністю матеріалу, наприклад, прискорення корозійного процесу катодними включеннями в розчинах H_2SO_4 , чи HCl , тобто: карбідами в сталі, графітом у чавуні, інтерметалідом $CuAl_2$, в дюралюмінії;

е) під дією струму від зовнішнього джерела - електрохімічна корозія, наприклад, розчинення сталевих анодних заземлень підземного трубопроводу;

є) під дією блукаючого струму - електрохімічна корозія, наприклад, руйнування підземного трубопроводу;

ж) контактна – електрохімічна корозія, яка викликана контактом металів, що мають різні стаціонарні потенціали в певному електроліті, наприклад, корозія деталей з алюмінієвих і мідних сплавів при їхньому контактуванні в морській воді;

з) щілинна – прискорена корозія в щілинах і зазорах між металами, наприклад, у різьбових і фланцевих з'єднаннях сталевих конструкцій, занурених у воду, а також у місцях нещільного контакту металу з неметалічним корозійно інертним матеріалом;

и) під дією механічних навантажень – корозія при одночасній дії корозійного середовища і механічних навантажень;

- при постійному навантаженні, наприклад корозія парових котлів;

- при змінному навантаженні, наприклад, корозія деталей насосів, ресор, сталевих канатів;

і) кавітаційна – руйнування металу, викликане одночасною корозійною й ударною дією зовнішнього середовища, наприклад, руйнування лопаток гребних гвинтів морських суден;

ї) при терті (корозійна ерозія) - руйнування металу, що викликається одночасною дією корозійного середовища й тертя, наприклад, руйнування шийки валу в морській воді через тертя об підшипник;

й) фреттинг-корозія – руйнування матеріалу деталей при відносному коливальному переміщенні їхніх поверхонь в умовах дії корозійного середовища, наприклад, руйнування деталей, щільно з'єднаних болтами, в окислювальному середовищі через вібрації.

3. За характером корозійного руйнування виділяють такі види корозії:

1) суцільна (загальна), яка охоплює всю поверхню металу, що знаходиться під впливом певного корозійного середовища, вона може бути:

а) рівномірною, тобто протікати з однаковою швидкістю по всій поверхні матеріалу, наприклад, корозія вуглецевої сталі в розчині H_2SO_4 (рис. 1.1, а);

б) нерівномірною, що відбувається з різною швидкістю на різних ділянках поверхні матеріалу, наприклад, корозія вуглецевої сталі в морській воді (рис. 1.1, б);

в) вибірковою, під дією якої руйнується одна структурна складова сплаву чи його окремий компонент, наприклад, графітизація чавуну або знецинкування латуні відповідно (рис. 1.1, в);

2) місцева (локальна), яка охоплює тільки окремі ділянки поверхні матеріалу, а саме:

а) плямоподібна – пошкодження поверхні матеріалу у вигляді окремих плямистих уражень, наприклад, корозія латуні в морській воді (рис. 1.2, а);

б) виразкова – руйнування поверхні, що має вигляд раковини, наприклад, корозія сталі в ґрунті (рис. 1.2, б);

в) точкова (пітингова) – у вигляді окремих точкових виразок, наприклад, корозія аустенітової хромонікелевої сталі в морській воді (рис. 1.2, в)

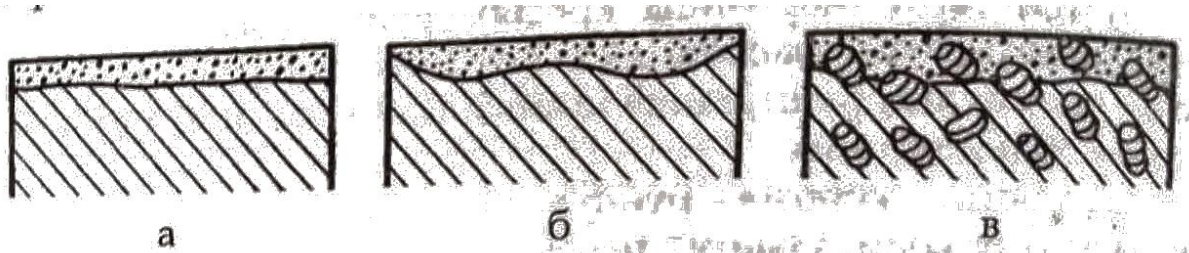


Рисунок 1.1 – Схеми суцільного корозійного руйнування

г) наскрізна, яка спричиняє появу наскрізних дефектів у матеріалі, наприклад, внаслідок виразкової чи пітингової корозії листових елементів конструкції (рис. 1.2, г);

г) ниткоподібна, що поширюється у вигляді ниток зазвичай під неметалевими захисними покриттями, наприклад, по поверхні вуглецевої сталі під шаром лаку чи фарби (рис. 1.2, г);

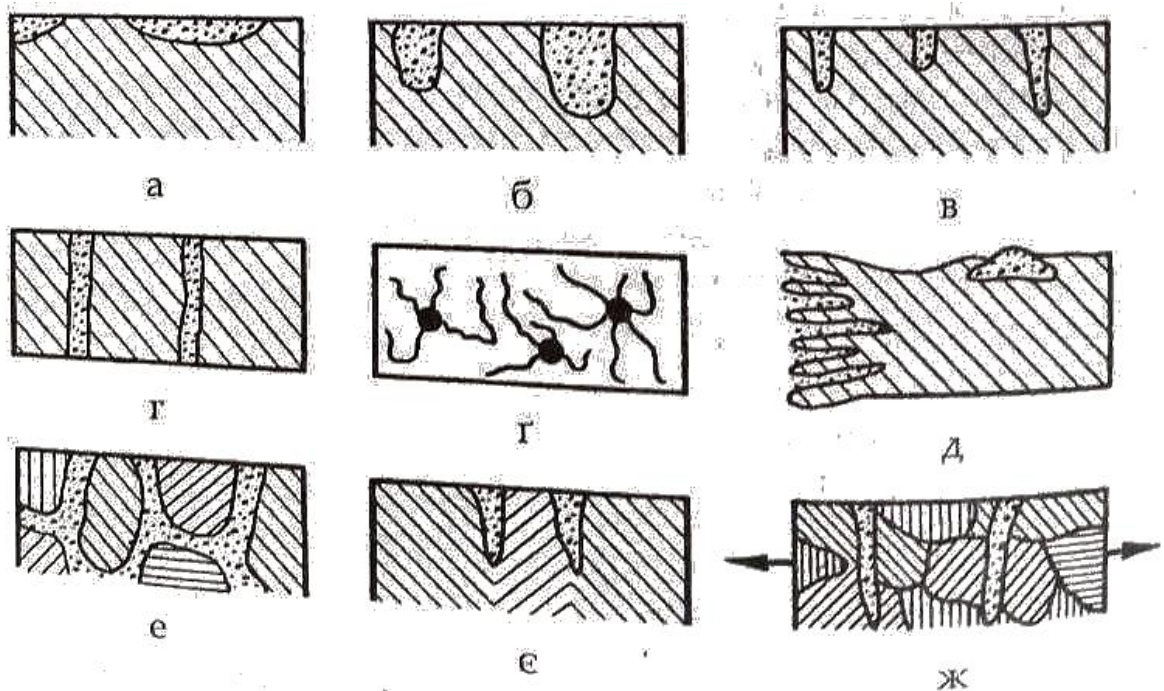


Рисунок 1.2 – Схеми місцевого корозійного руйнування

д) підповерхнева, яка починається з поверхні, але здебільшого поширюється вглиб матеріалу таким чином, що пошкодження та продукти корозії зосереджуються в деяких зонах у товщі металу; такий процес зазвичай спричиняє спучування й розшарування матеріалу, наприклад, утворення пухирів на поверхні неякісного прокатного листового металу при корозії або під час травлення (рис. 1.2, д);

е) міжкристалітна, що виникає по межах кристалітів, тобто зерен металу, наприклад, корозія хромонікелевої сталі X18H10 під час її сповільненого охолодження після нагрівання у діапазоні температур 500-800°C; цей вид корозії є особливо небезпечним, тому що призводить до швидкої втрати міцності й пластичності матеріалу без найменшого змінювання його зовнішнього вигляду (рис. 1.2, е);

є) ножова – локальна корозія матеріалу, що виглядає як надріз ножом, вона зазвичай спостерігається в зоні проплаву зварних швів при експлуатації конструкцій у сильно агресивних середовищах, наприклад, розгерметизація зварних швів резервуарів із нержавіючої сталі з підвищеним вмістом вуглецю X18H10 у концентрованій HNO_3 (рис. 1.2, є);

ж) корозійне розтріскування, яке спричиняє одночасна дія корозійного середовища й зовнішніх або внутрішніх механічних розтягувальних напружень з утворенням транскристалітних (рис. 1.2, ж) або міжкристалітних тріщин (подібних рис. 1.2, е), наприклад, корозія деформованих термічно незміцнюваних алюмінієво-магнієвих сплавів в атмосфері чи воді за наявності постійного розтягувального навантаження, або так зване сезонне розтріскування холодно деформованих α - та β - латуней, що містять понад 8-10% Zn, в середовищі з вмістом NH_3 , або SO_2 .

3) корозійне окрихчування, якого набуває матеріал через корозію, наприклад, воднева ламкість труб із нержавіючих сталей в умовах сірчановодневих нафтових свердловин (під ламкістю слід розуміти схильність матеріалу до руйнування в необоротній формі без помітного поглинання механічної енергії). Насамкінець необхідно зазначити, що переважна більшість металевих конструкцій піддається руйнуванню внаслідок саме газової корозії. Тобто найбільш поширеним і практично важливим для досліджень видом хімічної корозії металів є газова корозія, та зокрема корозія металів у газах при високих температурах. Цей вид корозії має місце при роботі багатьох металевих вузлів і апаратів, а саме: арматури нагрівальних печей, деталей двигунів внутрішнього згоряння, газових турбін і насосів, апаратів синтезу аміаку, устаткування для розливання сталі тощо; а також під час обробки металів при високих температурах, наприклад, при нагріванні перед прокатуванням, куванням, штампуванням, термічною обробкою й т. ін.

Властивості металевих матеріалів при високих температурах мають істотне прикладне значення, вони можуть бути описані двома найважливішими характеристиками жаростійкістю й жароміцністю.

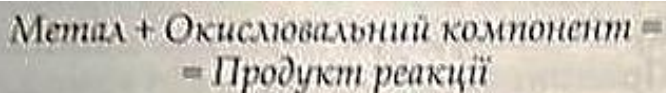
Жаростійкістю називають здатність металу до опору корозійній дії газів при високих температурах.

Жароміцністю називають здатність металу до збереження при високих температурах прийнятно високих механічних властивостей - тривалої міцності й опору повзучості. Експлуатовані при високих температурах матеріали повинні поєднувати належну жаростійкість із високою жароміцністю.

РОЗДІЛ 2

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНИХ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Першопричиною хімічної корозії металів є їхня термодинамічна нестійкість у різних середовищах за певних зовнішніх умов, іншими словами наявність можливості самодовільного переходу металів у стійкіший окислений (іонний) стан у результаті процесу:



(2.1)

Термодинаміка дає вичерпні відомості про можливість або неможливість самодовільного протікання корозійного процесу за певних умов. Окрім того, термодинамічні потенціали можуть бути використані для кількісної оцінки рушійних сил - хімічних або електрохімічних, у тому числі корозійних процесів, а також для розрахунку швидкостей цих процесів випадках, коли можливо розрахувати не тільки рушійну силу й гальмування процесу, оскільки швидкість корозійного процесу може бути представлена в загальному вигляді таким рівнянням:

$$\text{Швидкість корозії} = \frac{\text{Рушійна сила процесу}}{\text{Гальмування процесу}}$$

(2.2)

Певні кінцеві швидкості, з якими протікають термодинамічно можливі корозійні процеси, найчастіше зумовлюються такими чинниками:

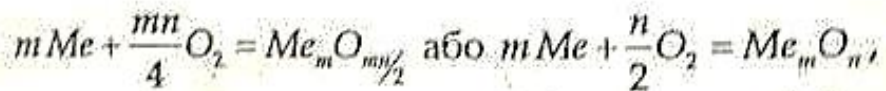
- дифузійним гальмуванням процесу - повільністю (малою швидкістю) дифузії реагентів углиб поверхні металу або продуктів реакції у зворотному напрямкові;
- кінетичним гальмуванням процесу - повільністю хімічної або електрохімічної реакції взаємодії металу з корозійним середовищем або його компонентами;
- дифузійно-кінетичним гальмуванням процесу - повільністю обох стадій за умови сумірності їх гальмувань.

Тобто практичним методом захисту металів від корозії є створення умов, що уповільнюють процесу, зменшують або повністю виключають можливість його протікання, наприклад, застосування захисних атмосфер з інертних газів, знекиснення води тощо.

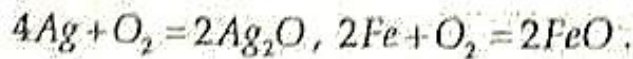
Найзручнішим критерієм рівноваги й самодовільності протікання хімічного процесу корозії є ізобарно-ізотермічний потенціал G , який також називають термодинамічним потенціалом або ентальпією, це характеристична функція стану системи, зменшення якої в оборотному процесі за умови

постійності тиску й температури дорівнює максимальній корисній роботі. Принципова можливість або неможливість самодовільного протікання хімічного процесу визначається за змінюванням цього потенціалу, тобто будь-який самодовільний ізобарно-ізотермічний процес відбувається зі зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. За таких умов процес хімічної корозії має місце, якщо $\Delta G < 0$, є неможливим - при $\Delta G > 0$, а коли система знаходиться у стані рівноваги, то $\Delta G = 0$.

Для найбільш поширеного процесу газової корозії металів реакції окислення металу киснем можна записати рівняння:

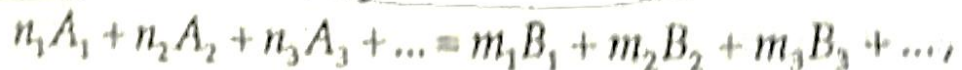


де Me — атом металу; O — атом кисню; m — кількість атомів металу в молекулі оксиду; n — валентність металу, наприклад,



(2.3)

Для вирішення питання про можливість або неможливість протікання будь-якого корозійного процесу слід скористатися довідковими даними або провести відповідний розрахунок. Розрахувати змінювання ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG можна з рівнянням ізотерми хімічної реакції за даними хімічної рівноваги. Якщо за умов постійного тиску и температури ($P = const, T = const$) протікає реакція



(2.4)

то змінювання ізобарно - ізотермічного потенціалу визначається рівнянням:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{k_{B_1}^{m_1} k_{B_2}^{m_2} k_{B_3}^{m_3} \dots}{k_{A_1}^{n_1} k_{A_2}^{n_2} k_{A_3}^{n_3} \dots} \right) - RT \ln K_{r\text{івн}},$$

(2.5)

де ΔG - змінювання ізобарно ізотермічного потенціалу, Дж/моля; $R = 8,31441$ - універсальна газова константа, Дж/(моль * К); T - абсолютна температура, К; $k_{A_1}, k_{A_2}, k_{A_3}, k_{B_1}, k_{B_2}, k_{B_3}$, - активності реагентів $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ відповідно; $K_{r\text{івн}}$ - термодинамічна константа рівноваги, яка відповідає активності реагентів при рівноважному стані системи:

$$K_{\text{план}} = \left(\frac{k_{B_1}^{m_1} k_{B_2}^{m_2} k_{B_3}^{m_3} \dots}{k_{A_1}^{n_1} k_{A_2}^{n_2} k_{A_3}^{n_3} \dots} \right)_{\text{план}}, \quad (2.6)$$

Про здійснимість корозійного процесу при даній температурі можна судити й по значенню стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу $G_0 = -RT \ln K_{\text{рівн}}$. Незалежно від того, наскільки умови реакції близькі до стандартних, при $G_0 \ll 0$, тобто відповідно до рівняння (рис. 2.5) при дуже великій константі рівноваги $K_{\text{рівн}}$ процес принципово здійснимий не тільки при стандартних, але й при будь-яких умовах, оскільки для зміни знаку ΔG необхідно збільшити абсолютне значення першого члена правої частини рівняння (рис. 2.5), змінюючи співвідношення між активностями реагентів на величину, практично недосяжну. При $G_0 \gg 0$ реакція не відбуватиметься за будь-яких умов. Якщо значення G_0 , невелике, то незалежно від нього для висновку про можливість або неможливість корозійного процесу необхідно визначати знак зміни ізобарно ізотермічного потенціалу ΔG .

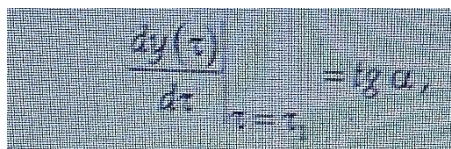
РОЗДІЛ 3

КІНЕМАТИКА ХІМІЧНИХ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Термодинаміка дає можливість визначити, наскільки досліджувана система віддалена від стану рівноваги, проте в більшості випадків вона має відповіді на дуже важливе з теоретичного, й особливо з практичного, боку питання: з якою швидкістю відбуватиметься термодинамічно можливий процес?

Це питання вивчає кінетика корозійних процесів, яка також установлює вплив різних факторів на швидкість корозії й характер корозійного руйнування металів.

Істинна швидкість хімічної корозії металу в довільний момент часу t дорівнює величині першої похідної від функції $y(t)$ по часу $dy(t)/dt$. Для певного значення $t=t^1$ шляхом графічного диференціювання можна визначити **миттєву швидкість хімічної корозії**:



$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=t^1} = \operatorname{tg} \alpha,$$

(3.1)

Де α -кут нахилу дотичної до кривої $y(t)$ в точці з координатами t^1 $y^1(t^1)$.

На практиці швидкість хімічної корозії металів визначають кількісно, спостерігаючи деякий час Δt певну величину Δy , наприклад, на одиницю площі поверхні металу, а саме глибину проникнення корозійного руйнування в метал h_p , що утворюється на металі, зміну маси металу Δm , об'єм реагуючого з металом газу ΔV тощо, або вивчають зміни механічних властивостей σ_b , його електричного опору ΔR , виражені у відсотках і т. ін. Тобто оперуючись інтегральними показниками типу Δy Δt , які характеризують середню швидкість корозійного процесу за час Δt .

Глибинний показник корозії або глибинний показник проникнення корозії, мм/рік:



$$K_p = \frac{h_p}{t} \text{ або } K_p = \frac{h_{\max}}{t},$$

(3.2)

Де h_p та $h_p(\max)$ середня та максимальна глибина руйнування металу за певний час t . Цей показник придатний для характеризувannya швидкості рівномірної, нерівномірної й місцевої корозії, а також є дуже зручним при порівнянні швидкостей корозії різних металів із неоднаковою густиною.

Показник зміни товщини плівки продуктів корозії, які утворюють на металі, мм/рік :

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

(3,3)

Де Δh_n - зміна товщини плівки продуктів корозії протягом певного часу t .

Показник зміни маси. Він характеризує збільшення чи зменшення маси зразка металу через корозію на поверхні металу площею S протягом певного часу t кг/(м²·год):

- Від'ємний показник зміни маси

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

(3.4)

Де Δm^- - зменшення маси металу за час випробувань t після видалення продуктів корозії:

- додатковий показник зміни маси

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

(3,5)

Де Δm^+ - збільшення маси зразка металу за час випробувань t .

Об'ємний показник корозії характеризує обсяг поглинутого або виділеного газу ΔV , наприклад кисню, який реагував із металом під час випробувань при нормальних умовах, тобто при тискові 101325 Па (1атм) та температурі 398K(20°C) і віднесений до одиниці площі поверхні металу до одиниці часу, м³/(м²·год).

$$K_{\infty} = \frac{\Delta V}{S\tau},$$

(3.6)

Механічний показник корозії дозволяє оцінити зміну будь-якої механічної властивості матеріалу за певний час корозійного процесу, наприклад, зміну межі міцності металу, %/год або %/рік.

$$K_c = \frac{\Delta \sigma_z}{\sigma_z} \cdot \frac{1}{t} \cdot 100\%$$

(3.7)

Де σ_z – межа міцності при розтягуванні до початку корозійного процесу, МПа;

$\Delta \sigma_z$ – змінна межі міцності при розтягуванні через корозію, МПа;

t – час корозійного впливу, год.

Показник зміни електричного опору, найчастіше застосовуваний при дослідженні тонких листових металів і дротів, характеризує зміну електричного опору зразка металу за певний час корозійного процесу %/год або %/рік

$$K_e = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{t} \cdot 100\%$$

(3.8)

Де R – електричний опір металу до початку корозійного процесу, Ом

ΔR – зміна електричного опору через корозію, Ом

t – час корозійного впливу, год.

Швидкість і характер процесу хімічної корозії металів за від двох груп факторів

- **Зовнішніх**, пов'язаних зі складом корозійного середовища й умовами корозії, наприклад температурою тиском швидкістю руху корозійного середовища тощо.
- **Внутрішніх**, обумовлених складом і структурою сплаву ,внутрішніми напруженнями в металі, характером обробки поверхні й т. ін.

Температура. З підвищенням температури процеси окислювання металів прискорюються незважаючи на зменшення їхньої термодинамічної можливості. характер змінювання швидкості окислювання металів визначається експоненційною залежністю константи швидкості хімічної реакції від температури.

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

(3.9)

Де k – константа швидкості хімічної реакції або коефіцієнт дивізії, кг/(м²·с); Q – енергія активації хімічної реакції

Дж/моль ; R=8.31441 -універсальна газова константа Дж/(моль·К) T – абсолютна температура К. за цих умов швидкість хімічної реакції може визначатися , наприклад за лінійним законом окислення

$$\Delta m = k\tau,$$

(3.10)

Де Δm - фактично є питомим показником зміни маси за $t=1$ с

На одиниці площі поверхні $\text{кг}/\text{м}^2$

На практиці рівняння (3.9) приводять до виду $\ln k = f(1/T)$ з метою визначення відсутніх значень швидкості реакції для певної температури, а також констант Φ та Q графічним шляхом на основі експериментальних даних.

Режим нагрівання. Коливання температури особливо циклічне нагрівання й охолодження, збільшує швидкість окислювання металів, наприклад, чавунів та сталей, тому що в захисній оксидній плівці утворюються тріщини й відшарування через внутрішні термічні напруження, але в деяких випадках швидкість окислювання зменшується через внутрішні окислювання сплаву яке сприяє вrostанню утворюваної окалини в метал.

$$\left. \frac{dy(\tau)}{d\tau} \right|_{\tau=\tau_1} = \operatorname{tg} \alpha,$$

(3.11)

РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ У РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Хімічна корозія металів спостерігається не тільки в газах, але й у деяких рідких середовищах, наприклад, у неелектролітах і рідких металах.

Неелектролітами, тобто рідинами, які не проводять електричний струм, є, наприклад, рідкий бром, розплавлена сірка, а також багато рідких органічних речовин, зокрема мастильні матеріали, органічні розчинники - бензол, чотирихлористий вуглець, хлороформ тощо, рідке паливо.

За своєю природою **корозія металів у неелектролітах є хімічним процесом**, тобто окислення металу й відновлення окислювального компоненту корозійного середовища протікають водночас та є гетерогенною хімічною реакцією. Вода, потрапляючи в неелектроліти, значно активує дію присутніх у них домішок і спричиняє, особливо за наявності солей або кислот, інтенсивне протікання електрохімічної корозії металів, тобто змінює механізм корозійного процесу.

Сумарний процес хімічної корозії металів у неелектролітах так само, як і в газах, може бути розділений на ряд стадій, кожна з яких впливатиме на швидкість процесу :

- 1) дифузія окиснювача до поверхні металу;
- 2) адсорбція реагуючих часток на поверхні металу;
- 3) хімічна реакція реагенту з металом;
- 4) десорбція продуктів реакції на поверхні металу;
- 5) дифузія продуктів реакції від металу в неелектроліт.

Якщо на стадії 3 утворюється захисна плівка продуктів корозії металу, то наступні стадії 4 та 5 можуть не здійснюватися, а через це з часом відбуватиметься самогальмування процесу, яке пояснюється ускладненнями при здійсненні стадії 1. Залежно від розчинності й захисних властивостей утворюваної плівки, швидкість процесу, відповідно до рівняння (2.2), контролюватиметься кінетичними, чи дифузійна - кінетичними гальмуючими факторами.

Рідкий бром здатний до хімічної взаємодії з багатьма металами при звичайних температурах. Він помітно руйнує вуглецеву сталь і титан, менше - нікель, та в незначній мірі - залізо, свинець, платину й золото.

Розплавлена сірка є дуже активною хімічно й реагує майже з усіма металами. Вона сильно роз'їдає мідь, олово та свинець, меншою мірою - вуглецеву сталь, титан і майже не руйнує алюміній.

Вуглеводні й органічні розчинники, що містяться в рідкому паливі, в чистому виді й за відсутності води не є активними до металів і не руйнують їх. корозійно активними вони стають через наявність різних домішок, наприклад йоду, що вступають в хімічну взаємодію з металами та руйнують їх.

Сірчисті сполуки, розчинені у нафті, підвищують її корозійну активність. H_2S взаємодіє із залізом, свинцем, міддю, сріблом, утворюючи сульфіді, наприклад FeS , PbS . **Елементарна сірка** є корозійно активною до міді та срібла, реагуючи з ними також утворює сульфіді. Схожі явища спостерігаються при дії на метали фенолами, що містять сірчисті сполуки. При підвищенні температури швидкість корозії зростатиме.

Бензин прямої гонки при відсутності води практично не діє на технічно важливі метали. Крекінг - бензини й сирі феноли при взаємодії з багатьма металами (Fe , Cu , Mg , Pb , Zn) обсмолнюються з підвищенням кислотності, яка викликає корозію. Стійкими в крекінг-бензинах є алюміній, його сплави, а також корозійностійкі сталі.

Боротьбу з хімічною корозією металоконструкцій у рідких неелектролітах ведуть шляхом підбору стійких у даному середовищі металів і сплавів (наприклад, алюмінію, його сплавів або корозійностійких сталей у крекінг-бензинах) чи нанесенням захисних покриттів (наприклад, покриття сталі алюмінієм для сірководневих середовищ).

Корозійні процеси відбуваються й під час взаємодії металевих конструкційних матеріалів із рідкими металами, які застосовуються в техніці як теплоносії. Рідкі метали виконують функції нагрівних середовищ під час термічної обробки металів (Pb), застосовуються для охолодження клапанів двигунів внутрішнього згоряння (Na) або як теплоносії у котлах бінарного циклу ($Hg - H_2O$) та в ядерних реакторах (Na , K , $Na + K$, Li , Ga , Hg , Sn , Bi , Pb , $Pb + Bi$) тощо.

Руйнування твердих металів у рідкометалевих середовищах не є чисто корозійним. У цьому разі також протікають і фізичні процеси, серед яких головним є розчинення. Тобто руйнування відбувається через одночасне здійснення фізичних і корозійних хімічних процесів, а електрохімічні явища при цьому зазвичай не чинять помітного впливу. Таким чином, під час руйнування відбувається: розчинення твердого металу в рідкому; термічний та ізотермічний масоперенос; міжкристалітне розчинення, утворення твердих розчинів і сполук; взаємодія з домішками в рідкому металі. З цих процесів корозійним є тільки останній.

Розчинення твердого металу в рідкому складається з двох послідовних стадій - гетерогенної та гомогенної дифузії. Швидкість процесу розчинення визначає одна, менш швидкісна стадія (перша - при розчиненні Fe в Na , Pb у сплавах $Pb - Sn$, друга - при розчиненні Fe в Hg , Cu в Pb та Bi , Ni та Pb) чи обидві стадії (при розчиненні Ni та Cu в Pb , Pb в Sn). Розчинення сплавів може бути селективним. При ізотермічних умовах швидкість розчинення плавно зменшується від початкового максимального значення до нуля за досить великий час цього процесу. Підвищення температури й рух рідкого металу збільшуватимуть швидкість розчинення.

На практиці термічний перенос маси є найнебезпечнішим і найпоширенішим процесом, його головною небезпекою є незатухаючий характер, наприклад у гарячій зоні рідкометалевого контуру відбувається

розчинення твердого металу в рідкому, а в холодній зоні виділення кристалів з розчину. У випадку, коли разом із твердим металом у рідкометалевому середовищі знаходиться інший твердий метал, здатний утворювати з першим інтерметалідні сполуки чи тверді розчини спостерігається ізотермічний перенос маси.

Основні причини міжкристалітного розчинення твердих металів у рідкому такі: підвищений рівень потенційної енергії атомів, що знаходяться в міжкристалітних зонах; більш висока швидкість дифузії легкорозчинного елемента по межах кристалітів, ніж усередині них; взаємодія рідких металів із домішками, які розташовуються по межах зерен. Розтягувальні напруження зазвичай збільшують глибину цього розчинення.

Утворення твердих розчинів і сполук між твердим та рідким металом відбувається через наявність дифузійних процесів у твердій фазі - атомної та реактивної дифузії. Шар утвореного твердого розчину чи інтерметаліду зазвичай має підвищену крихкість і зменшує пластичність усього виробу. Можливі також окремі випадки хімічної взаємодії рідкометалевого середовища з компонентами твердого металу, наприклад взаємодія рідких лужних металів із розчиненим у твердих металах киснем, літій - з вуглецем, сіркою й фосфором, яка супроводжується зменшенням твердості, міцності й пластичності конструкції.

Істотно, а іноді в сотні разів, зменшити швидкість розчинення заліза та сталі в рідких вісмуті, свинці або ртуті можна введенням в останні невеликих кількостей інгібіторів, наприклад цирконію чи титану. Таке явище пояснюється утворенням на поверхні захисних плівок нітридів та карбідів цирконію й титану, які ускладнюють вихід атомів твердого металу рідкометалевий розчин. Крім того, присутність цих інгібіторів сповільнює кристалізацію розчиненого металу в умовах термічного переносу маси й збільшує пересичення розчину в холодній зоні.

Присутність кисню в рідкометалевому середовищі призводить до таких корозійних процесів: утворення подвійних окислів, наприклад $(Na_2O)_2 \times FeO$, Na_2NiO_2 , $KMnO_4$; адсорбції кисню твердим металом; утворення крихкого поверхневого шару через окислювання металу; посилення термічного переносу маси.

За певних умов під впливом потоку рідкого металу твердий метал руйнується внаслідок процесів ерозії та кавітації. Ерозією називають зношування й вибивання часток із поверхні твердого металу під впливом потоку рідкого металу. Кавітацією називають явище руйнування твердого металу під мікроударним впливом рідкометалевого середовища; цей вплив виявляється під час лопання на поверхні твердого металу парових пухирців і відбувається в мікрооб'ємах поверхневого шару твердого металу. Зазвичай кавітаційне й ерозійне руйнування відбуваються одночасно, прискорюючи одне одного, а у разі наявності ще й корозійних процесів швидкість руйнування збільшуватиметься.

Процеси корозійно-ерозійного ушкодження твердих металів можуть інтенсифікуватися при збільшенні швидкості потоку рідкого металу та його густини. Наприклад, вони не спостерігаються для сталей у рідкому літії навіть при високих швидкостях, але виникають у рідких натрії та калії при швидкості вищій за 8-10 м/с, а в рідких вісмуті, свинці й ртуті - при швидкості понад 3 м/с. На практиці зазначені межі швидкостей не рекомендується перевищувати.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОРОЗІЙНІ ПРОЦЕСИ

Електрохімічна корозія – це самодовільне руйнування металевих матеріалів внаслідок їх електрохімічної взаємодії з навколишнім електролітично провідним середовищем, при якій іонізація атомів металу й відновлення окислювального компонента корозійного середовища протікають неодноразово, а їх швидкості залежать від величини електродного потенціалу металу. Цей тип корозії має місце при взаємодії металів з рідкими електролітами (водою, водяними розчинами солей, кислот і лугів, розплавленими солями і лугами) та є гетерогенною електрохімічною реакцією окиснювача із металами. Першопричиною електрохімічної корозії є термодинамічна нестійкість металу в певних корозійних умовах.

Приклади електрохімічної корозії металів такі: іржавіння металевих конструкцій в атмосфері (верстатів і устаткування заводів, сталевих мостів, каркасів будинків, транспортних засобів та ін.); корозія зовнішніх металевих обшивок судів у річковій та морській воді; іржавіння металевих елементів гідропоруд, іржавіння сталевих трубопроводів у ґрунті; руйнування баків й апаратів розчинами кислот, солей і лугів на хімічних та інших заводах; втрати металів при кислотному травленні окалини; втрати матеріалу деталей при їх нагріванні у розплавлених солях і лугах тощо.

При контакті двох електропровідних фаз між ними виникає різниця електричних потенціалів. Це пояснюється утворенням подвійного електричного шару, тобто несиметричним розподілом заряджених частинок на межі поділу фаз.

Стрибок потенціалу між двома фазами з утворенням подвійного електричного шару може виникати через процеси:

- переходу заряджених частинок з однієї фази в іншу, наприклад емісія електронів з металу у вакуум із виникненням контактного потенціалу другого роду, перехід електронів з одного металу в інший – контактний потенціал Вольта, перехід катіонів з металу в електроліт або з електроліту в метал;
- електродного потенціалу, а також нееквівалентний перехід іонів з одного електроліту в інший, дифузійного потенціалу;
- вибіркової адсорбції незаряджених поляризованих частинок на межі поділу фаз, наприклад, адсорбція молекул води, орієнтація дипольних молекул на поверхні поділу “рідина-газ” із виникненням адсорбційного потенціалу;

Можливо також утворення подвійного електричного шару через декілька факторів, наприклад, виникнення іонно-адсорбційного потенціалу при адсорбції поляризованих атомів кисню на поверхні металу при одночасному переході катіонів із металу в електроліт.

Стрибок потенціалу між двома фазами не можна визначити прямим вимірюванням, але можна визначити електрорушійну силу елемента, складеного з досліджуваного електрода (наприклад, металу в електроліті) й електрода, потенціал якого умовно дорівнює 0. Таким електродом є **стандартний водневий електрод**, а електрорушійну силу гальванічного елемента, складеного із стандартного й досліджуваного електродів, називають **електродним потенціалом** (табл.5.1).

При визначенні електродного потенціалу, тобто електрорушійної сили гальванічного елемента за різницею потенціалів лівого й правого електродів, порівнювальний електрод розташовують ліворуч, а порівнюваний (досліджуваний) – праворуч. Якщо лівим електродом є стандартний водневий електрод, то електродний потенціал досліджуваного елемента визначається за водневою шкалою. Його значення буде додатним, коли позитивні заряди всередині електричного ланцюга рухаються до правого електрода, та від’ємним – у протилежному випадку.

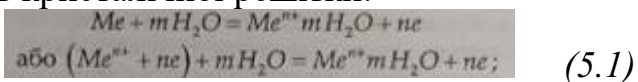
Таблиця 5.1 - Стандартні електродні потенціали V° деяких елементів у водних розчинах

Електрод	V° , В	Електрод	V° , В	Електрод	V° , В
Li^{+}	-3,01	Cr^{2+}	-0,91	Fe^{2+}	-0,04
K^{+}	-2,93	V^{3+}	-0,88	H^{+}	0,00
Ca^{2+}	-2,87	Zn^{2+}	-0,76	Sn^{4+}	+0,01
Na^{+}	-2,71	Cr^{3+}	-0,74	Cu^{2+}	+0,34
Mg^{2+}	-2,36	Fe^{2+}	-0,44	Co^{3+}	+0,42
Al^{3+}	-1,66	Cd^{2+}	-0,40	Cu^{3+}	+0,52
Ti^{2+}	-1,62	Mn^{3+}	-0,28	Pb^{4+}	+0,78
Zr^{4+}	-1,53	Co^{2+}	-0,27	Ag^{+}	+0,79
Ti^{3+}	-1,21	Ni^{2+}	-0,25	Hg^{2+}	+0,92
V^{2+}	-1,19	Mo^{3+}	-0,20	Pt^{2+}	+1,19
Mn^{2+}	-1,18	Sn^{2+}	-0,14	Au^{3+}	+1,49
Nb^{3+}	-1,01	Pb^{2+}	-0,13	Au^{+}	+1,69

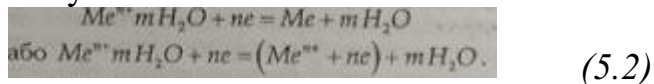
При взаємодії металу з електролітом протікають два сполучених процеси:

1) **окислювальний анодний процес**, при якому відбувається перехід іонів металу з кристалічної решітки безпосередньо в розчин у вигляді гідратованих (у випадку сольового розчину – сольватованих) катіонів, якщо

енергія взаємодії іонів металу з поляризованими молекулами води буде більшою за енергію зв'язків кристалічної решітки:



2) **відновлювальний катодний** процес приєднання надлишкових електродів, які утворилися при анодному процесі, до будь-яких окиснювачів-атомів, молекул або іонів розчину, що будуть відновлюватись, у тому числі до гідратованих катіонів металу:



Який з цих процесів переважає, визначається рівнем потенційної енергії катіонів у вузлах кристалічної решітки металу U_{me} та в розчині U_{p} . Якщо $U_{\text{me}} > U_{\text{p}}$, то переважає анодний процес, який супроводжується переходом іонів металу в розчин. У разі коли $U_{\text{me}} < U_{\text{p}}$, переважає катодний процес, тобто відбувається відновлення іонів металу з розчину. Коли енергетичний рівень іонів на поверхні металу й у розчині стає однаковим, що настає зазвичай досить швидко, установлюється динамічна рівновага, при якій швидкості анодного і катодного процесів будуть однаковими.

При вирівнюванні швидкостей реакцій окислювання металу й відновлення його іонів настає стан динамічної рівноваги й корозія, тобто перенос металу з кристалічної решітки у розчин, припиняється. Отже, для протікання процесу корозії необхідно, щоб швидкість прямої реакції (5.1) була більшою за швидкість зворотної (5.2), а в останній переважну участь брав окиснювач розчину, має більшу спорідненість до електрона, ніж катіони розчинюваного металу. Ступінь спорідненості до електрона визначається значенням електродного (окислювально-відновлювального) потенціалу – чим більше його додатна величина, тим більша спорідненість до електрона й окислювальна здатність елемента чи сполуки.

За цих умов **термодинамічна можливість електрохімічної корозії** визначатиметься за різницею рівноважних потенціалів металу, який розчинюється в анодному процесі, й окислювача, який відновлюється в катодному процесі, та буде початковою рушійною силою електрохімічного корозійного процесу.

Анодна й катодна реакції можуть протікати одночасно по всій поверхні кородуючого металу. Проте в багатьох випадках електродні реакції стійко локалізуються на певних ділянках поверхні, а саме там, де вони найменш ускладнені. У цьому випадку ділянки поверхні, на яких протікають анодна й катодна реакції, відповідно називають анодом і катодом.

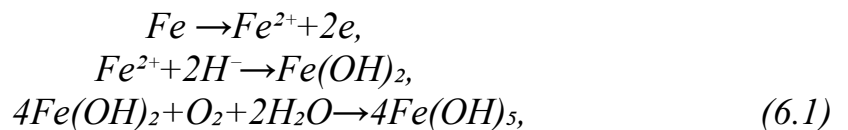
Швидкість процесу електрохімічної корозії, як і всіх процесів у природі, прямо пропорційна рушійній силі й обернено пропорційна опору (ускладненню) процесу. Швидкість найбільш ускладненої стадії буде визначати швидкість корозійного процесу в цілому.

РОЗДІЛ 6

ПОВОДЖЕННЯ МЕТАЛІВ

У КОРОЗІЙНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Залізо та його сплави. Стандартний потенціал заліза становить - 0,44 В, проте він може змінюватись, наприклад залежно від співвідношення в електроліті концентрації кисню, іонів хлору тощо. В атмосфері кисню залізо цілком пасикується, у воді спостерігається велика схильність до утворення корозійних пар, у кислих середовищах продукти корозії заліза є розчинними, на відміну від нейтральних або лужних розчинів, у яких на поверхні металу утворюється іржа за схемою:



тобто вона має загальну формулу $nFe(OH)_3 + mFe(OH)_2 + qH_2O$. Залізо нестійке в підкисленій природній та морській водах. Метал стійкий у концентрованих сірчаній, азотній і пакі плавиковій кислотах, розведених лугах, розчині аміаку, наприклад допускається перевезення 80-96% сірчаної кислоти в залізних цистернах. Проте він руйнується в соляній кислоті, мінеральних кислотах, концентрованих розчинах і розплавах лугів.

Основою жаростійкого легування сталі є хром, а для додаткового збільшення жаростійкості вводять кремній або алюміній, чи одразу обидва елементи в кількостях до 4-5%. Отже, найбільш поширеними корозійностійкими сплавами на основі заліза є хромисті сталі, додатково леговані кремнієм і алюмінієм, а також хромонікелеві сталі, леговані чавуни.

Залежно від вмісту хрому, сплави залізо - хром можуть бути стійкими до газової корозії у нейтральних або окисних середовищах. Завдяки хрому сплав набуває здатності до самодовільного пасивування. Чим більше хрому, тим швидше настає пасивність сплаву, проте пасивуванню сприяє тільки та частина хрому, яка знаходиться в твердому розчині, за винятком іншої частини, що утворює карбіди. Стійкість цих сплавів підвищують усі окислювачі. Протележний вплив здійснюють де- пасиватори , а саме іони водню та хлору, а також катодна поляризація.

При збільшенні вмісту хрому в сталі спостерігається декілька стрибків підвищення корозійної стійкості. Шляхом загартовування можна також збільшити корозійну стійкість хромистих сталей із підвищеним вмістом вуглецю.

Порівняно з вуглецевими сталями, хромисті сталі (4-6 % Cr та 0,15-0,25 % C) мають підвищену стійкість проти корозії та застосовуються при виготовленні агрегатів, які працюють при підвищених температурах. Додаванням 0,5 % Mo можна підвищити опір повзучості цих сталей, а присадками титану й ніобію зменшити крихкість зварних швів, утворювану через сполучання вуглецю в стійкі карбіди.

Сталь з 12-14 %Cr належить до категорії нержавіючих кислотостійких, вони застосовуються в загартованому стані. При збільшенні вмісту Cr до 17-18 % вони будуть також стійкими й в умовах високотемпературного газового середовища. У цьому разі домішка титану чи ніобію запобігатиме міжкристалітній корозії зварних швів. Сталі, що містять 25-30 %, Cr та 0,1-0,25 % C є найстійкішими до кислотної корозії та підвищених температури, проте вони не стійкі у концентрованих лужних розчинах, а при 800-850° C мають порівняно малу окислостійкість, схильність до швидкого росту зерен і підвищення крихкості. Хромонікелені аустенітні сталі в порівнянні з хромистими володіють, поруч переваг, наприклад гарною зварюваністю, меншою схильністю до хрупчущавання при підвищених температурах. Однак і хромонікелеві сталі схильні до міжкристалітної корозії, що особливо небезпечно для зварених конструкцій. Цей вид корозії виявляється після нагрівання і витримки при 400-800° C. Сталь з 17-20 % Cr і 8-11 % Ni має високу стійкість в окисних середовищах. Легування цієї сталі молібденом, міддю, палладієм підвищує стійкість її в сірчаній кислоті. Легування титаном, ніобієм, танталом - усуває схильність сталі до міжкристалітної корозії. Це ж досягається загартовуванням сталі при 1100-1200° C.

Легування молібденом перешкоджає розвитку крапкової корозії, особливо в середовищах, що містять хлориди; сталь стає більш стійкою й у ряді інших середовищ. Легування міддю (2 %) і молібденом (2 %) значно підвищують стійкість у сірчаній кислоті при всіх концентраціях і підвищених температурах, що особливо важливо для хімічної промисловості.

В табл. 6.1 наведені марки жаростійких та жароміцних Cr - Ni - сталей.

Таблиця 6.1 - Хімічний склад Cr - Ni - сталей

Марка	Вміст елементів, % мас.			
	C	Cr	Ni	Додаткове легування
гомогенні				
09X14N16Б	0,07-0,12	13-15	14-17	0,9-1,3Nb
09X14N19B2БР	0,07-0,12	13-15	18-20	2-2,8W
08X23N18	<0,20	22-25	17-20	1,3Nb
дисперсно-тверді				
30X12N8Г8МФБ	0,34-0,40	11-13	7-9	1,4 Nb ; 1,2V; 1Mo; 8Mn
ХН35ВТЮ	<0,08	14-16	36-37	3,5W; 3Ti; 1,4Al
12X18N8(18-8)	0,12	18	8-10	1Ti
12X18N9T(18-9)	0,12	18	8-10	1Ti
08X18N12T(18-12)	0,08	18	10-12	1Ti

(аустенітний клас)				
09X15H8Ю(аустенітно-мартенситний клас)	0,09	15	8-10	1Ti
08X22H8Т(аустенітно-феритний клас)	0,08	22	8-10	1Ti

Білі високохромисті чавуни ЧХ32 (25-36% Сг, 0,5-2,5% Si) корозійностійкі в окисних середовищах, у тому числі в азотній кислоті, у концентрований сірчаній кислоті, фосфорній кислоті, у морській воді і рудничних водах. Використовують в металургії та гірничодобувної промисловості .

Висококремнієві чавуни ЧС15 (14-16 % Si, 0,3-0,8 % Mn) стійкі в найбільш агресивних середовищах, в соляній кислоті всіх концентрацій. При легуванні 3-4 % Мо зростає стійкість у соляній кислоті при підвищених температурах. Чавуни застосовують у хімічному машинобудуванні.

Мідь і мідні сплави. Мідь - слабо пасивуючий метал. Досить стійка в неокислювальних середовищах (сірчаної, соляної, оцтової кислотах, а також у воді, у розчинах нейтральних солей). Зміст у них окислювачів , зокрема кисню (продування через розчин повітря), знижує стійкість міді. В азотній кислоті мідь зовсім не стійка. Вона стійка в лужних розчинах і ряді органічних сполук. Легко реагує із сіркою і її з'єднаннями. Ділянки поверхні міді, легко омивані рідиною, стають анодними. Мідь сильно кородує у розчинах комплексоутворювачів, особливо при доступі окислювачів - катодних деполяризаторів. В атмосфері виникає захисна плівка основних вуглекислих солей міді.

Мідь з багатьма металами дає тверді розчини . Корозійні властивості міді передаються і сплавам, але вони відрізняються більш високою корозійною стійкістю. Це - бронзи оловянисті (8-10 % Sn), алюмінієві (9-10 % Al), кремністі (до 15 % Si). З цих сплавів виготовляють насоси для перекачування розведених кислот.

Сплави міді з цинком - α - латуні (до 39 % Zn) мають більш високий потенціал, чим $\alpha + \beta$ - латуні (39-46,7 % Zn). Стійкість латуні в більшості корозійних середовищ така ж, як у міді. У кислотах α - латунь стійкіша двофазної .

Латунь, особливо високоцинкована ($\alpha + \beta$, а також β), піддається специфічному руйнуванню знецинкуванню з утворенням на окремих ділянках поверхні металу пухкого шару міді. Це відбувається внаслідок вторинного витиснення латунню міді з розчину в процесі корозії. Ділянка поверхні, покрита пухкою міддю, гірше аерується, чим не покрита міддю поверхня, і тому корозія розвивається вглиб металу. Механічні властивості латуні при цьому сильно падають. Легування латуні оловом (1 %) і алюмінієм (2 %) підвищує стійкість сплаву у морській воді. Латуні мають корозійне розтріскування, схильність до якого зростає зі збільшенням у сплаві вмісту цинку. Таке руйнування спостерігається в атмосфері, що містить аміак чи

сірчистий ангидрид, або в розчинах аміаку. Нагартовування латуні сприяє корозійному розтріскуванню по границях зерен.

Хімічна стійкість міді і цинку різна й у випадку місцевої концентрації атомів цинку, наприклад, по границях зерен, стає можливим розвиток корозійного розтріскування з утратою механічних властивостей сплаву. Для боротьби з таким руйнуванням проводять зняття внутрішніх напружень відпалом при 250-300 °С, легування сплаву оловом, нікелем, фосфором.

Нікель і його сплави. Нікель має потенціал $V^0 = -0,25$ В. Помітно схильний до переходу в пасивний стан. У сильно окисних середовищах нікель, а також його сплави з хромом пасивуються і стають стійкими. Нікель стійкий у лугах усіх концентрацій і температур, у морській воді, природних водах і в ряді органічних речовин.

Нікель з міддю (30 % Cu, 3-4 % Fe + Mn) утворює сплави підвищеної стійкості в неокислювальних кислотах (фосфорна сірчана, соляна, органічні кислоти). Ще більш високою стійкістю в цих середовищах володіють сплави нікелю з молібденом (16-22 %), що містять також залізо (4-20 %). Як жароміцні і стійкі матеріали широке застосування знайшли сплави нікелю з хромом - ніхроми і німоніки (табл.6.2)

Таблиця 6.2 - Склад нікелевих жароміцних сплавів (німоніки) , %

Марка	Cr	Ti	Al	Fe	C	Інші
ХН77ТЮ	19-22	2,3-2,7	0,55-0,90	4,0	0,05	$\leq 0,01$ Сe
ХН70ВМТЮ	13-16	1,8-2,3	1,7-2,3	5,0	0,12	5-7W 2-4Мо 0,5V 1Al
Х20Н80(ніхром, основа - нікель)	20-22	-	-	-	-	-

В ракетній та авіаційній техніці використовують жаростійкі сплави на основі нікелю марок ЖС: ЖС6, ЖС6К, ЖСЗДК, які одержують методами направленої кристалізації.

Кобальт, стандартний потенціал якого $V^0 = -0,277$ В, за хімічними властивостями подібний до нікелю. Стійкий у воді, вологому повітрі, лугах і органічних кислотах. Пасивується в концентрованій азотній кислоті: у розведеній кислоті розчиняється, так само як у сірчастій і соляній кислотах. Жароміцні сплави на основі кобальту (стеліти) містять хром (15-35 %), вольфрам (2-15 %), вуглець (0,3-3 %).

Алюміній- сильно електронегативний метал ($V^0 = 1,66$ В), однак має велику схильність до пасивування і тому стійкий у воді, нейтральних і багатьох слабокислих середовищах, в атмосфері. Широко застосовується в техніці, особливо в літакобудуванні, у хімічній і харчовій промисловості,

транспорті. Сплави алюмінію володіють меншою корозійною стійкістю, але мають більш високу міцність у порівнянні з алюмінієм. Корозійне поведіння алюмінію обумовлюються хімічними властивостями пасивної плівки Al_2O_3 , якою захищена поверхня алюмінію. Алюміній стійкий у сильних окислювачах і в кислотах. Він - один із кращих матеріалів, застосовуваних для виготовлення цистерн і сховищ концентрованої азотної кислоти. Хлориди руйнують плівку Al_2O_3 . У контакті з електропозитивними металами (міддю , залізом , кремнієм і ін .), а також при наявності в алюмінії домішок цих металів швидкість корозії зростає. Алюміній стійкий проти газової корозії, однак лише при 300°C здобуває властивість повзучості.

Алюмінієві сплави розділяються на деформовані і ливарні. З деформованих високою корозійною стійкістю володіє сплав алюмінію АМг (1-3 % Mg), підвищеною стійкістю - сплав АМц (1-2 % Mn), однак ці сплави мають малу міцність. Сплави середньої міцності (магналій - 5 % Mg чи авіаль - 0,7 % Mg і 0,85 % Si), а також високої міцності (дуралюмін 3,5-5,5 % Cu , магналій з 8-12 % Mg) менш корозійно стійкі, чим сплави малої міцності. Особливо низька корозійна стійкість у дуралюміна, для якого характерна місцева та міжкристалітна корозія, що виникає внаслідок виділення по границях зерен з'єднання CuAl_2 із твердого розчину при нагріванні металу вище 100°C . Твердий розчин по границях зерен набуває більшого електронегативного потенціалу, стаючи анодною зоною.

Високолегований магналій має зміцнюючу фазу одну Mg_2Al_3 , анодну стосовно основи сплаву. При виділенні Mg_2Al_3 по границях зерен сплав набуває схильність до міжкристалітної корозії. Це явище усувається гомогенізацією сплаву при $200\text{-}300^\circ\text{C}$ після загартування і відпуску.

Ливарний сплав силумін (5-14 % Si) має цілком задовільну корозійну стійкість, особливо в атмосферних і морських умовах . Висока міцність евтектичного сплаву обумовлюється тим, що евтектика знаходиться в тонкодисперсному стані. Зменшення пористості ливарних сплавів сприяє підвищенню їхньої корозійної стійкості. Один з методів підвищення щільності виливків кристалізація сплаву під тиском.

Магній - дуже електронегативний метал ($V^\circ = -2,37\text{В}$) і тому з конструкційних матеріалів найбільше корозійно активний. Схильність до пасивації дозволяє йому бути стійким у розчинах хромової кислоти. Однак він не стійкий в інших кислотах, за винятком плавикової, у якій на поверхні металу утворюється нерозчинна в цих умовах захисна плівка. Магній стійкий у розчинах аміаку і лугів до $50\text{-}60^\circ\text{C}$. Магній не стійкий в органічних кислотах, у нейтральних сольових розчинах і навіть у воді, особливо, якщо вона містить вуглекислоту. Хлормісні флюси під час взаємодії зі сплавом підвищують швидкість корозії виливка.

На основі магнію поширені деформовані сплави марок: МА1 (1,9 % Mn), МА2 (3,5 % Al , 0,5 % Zn і 0,25 % Mn), а також ливарні сплави МЛ4 (6 % Al , 2,5 % Zn і 0,3 % Mn) і МЛ5 (8,4 % Al, 0,5 % Zn і 0,3 % Mn). Ливарні

сплави широко застосовують як протектори для захисту сталевих конструкцій у ґрунті і морських умовах.

Деформовані сплави, особливо в напруженому стані, схильні до міжкристалітної корозії і корозійного розтріскування.

Сплав на основі магнію, що містить 2,5 % Zn , 2,5 % РЗМ і 0,6 % Zr, стійкий проти повзучості при температурах вище 200 ° С й застосовуються для виготовлення окремих деталей реактивних двигунів. Ці сплави корозійно стійкі.

Свинець, стандартний потенціал якого $V^0 = -0,126$ В, знаходить широке застосування в сірчаноокислотному виробництві, а також для захисту від руйнування підземних кабелів. Стійкий в атмосфері, забрудненій сірчистими з'єднаннями, у сірчаній, хромовій, плавиковій і фосфорній кислотах. Не стійкий в азотній і оцтовій кислотах. Чистий свинець має малу міцність, і тому для виготовлення, наприклад, труб і кислотостійких насосів, а також нерозчинних анодів застосовують сплави свинцю із сурмою (6-13 % Sb). Додатки у свинець телуру (до 0.05 %) і олова (3-7 %) попереджають міжкристалітну корозію свинцю.

Олово ($V^0 = -0,136$ В) йде на виробництво бронз і припоїв. У розведених кислотах стійке; у концентрованих - руйнується, так само, як в азотній кислоті. Стійке у воді, розчинах нейтральних солей, однак кисень підсилює процес корозії в цих середовищах.

Олово може існувати в двох модифікаціях: біле олово ($\rho = 7310$ кг / м³) і сіре олово - металоїд у виді порошку ($\rho = 5750$ кг / м³), стійке при температурах нижче 13° С. При -48° С спостерігається найбільша швидкість переходу білого олова (β -модифікація) у сіре (α - модифікація). Таке перетворення може прискорюватися при контакті з ураженим оловом, а тому явище переходу в сіру модифікацію одержало назву " олов'яної чуми ". Сплав олова з вісмутом чи сурмою не схильний до переходу в сіре олово.

Цинк, стандартний потенціал якого $V^0 = -0,763$ В, застосовується при виробництві латуней, а також для протекторів і як матеріал для захисних покриттів (оцинковане дахове залізо і т.п.). Цинк енергійно розчиняється з виділенням водню в мінеральних кислотах. У лугах не- стійкий. Швидкість корозії у воді мала. Вона зростає в інтервалі температур 55-65 ° С; у воді при 100 ° С цинк стійкий. Цинкові покриття на залізі створюють анодний захист. Зі сплавів на цинковій основі відомий сплав, з якого одержують вироби литтям під тиском. Він легований міддю (1,5-2,5 %) і алюмінієм (0,5-4,5 %).

Хром дуже схильний до стійкого пасивного стану навіть на повітрі, і тому потенціал його значно позитивний, чим стандартний ($V^0 = -0,74$ В). Хром не руйнується в азотній кислоті, у слабких органічних кислотах, хромовій кислоті й у розчинах солей у присутності кисню повітря. Стійкий в атмосфері і дуже стійкий проти газової корозії. Одержують хромові електролітичні покриття. В якості нагрівачів використовують сплави хрому з кремнієм - сілхроми (табл . 6.3).

Таблиця 6.3 - Склад силхромів, % мас.

Марка	C	Cr	Si	Mo	Ni
X6C	<0,15	5,0-6,5	1,5-2,0	-	<0,6
X9C2	0,35-0,50	8,0-9,0	2,0-3,0	-	<0,6
X7MC	<0,15	6,0-8,0	1,5-2,0	0,45-0,60	<0,6
X13N7C2	0,25-0,37	11-14	2,0-3,0	-	7,5-8,0

Молибден ($V^0 = -0,20$ В). Висока в ряді середовищ корозійна стійкість молибдену обумовлюється його схильністю до пасивації не тільки в середовищах, що окислюють, але й у середовищах, що містять хлор - іони. Молибден стійкий у соляній кислоті всіх концентрацій (крім температур 100-110 ° С), у плавиковій кислоті при всіх температурах, у більшості розчинів солей. У лужних розчинах недостатньо стійкий, особливо в присутності окислювачів. У розплавах лугів руйнується при температурах вище 600° С. Молибден і сплави на його основі відрізняються високою жароміцністю, однак жаростійкість їх недостатня. При температурі вище 650° С на повітрі молибден руйнується з дуже великою швидкістю, тому що окисли його летучі.

Титан займає проміжне місце за питомою вагою між сталлю і легкими сплавами. Сплави титана більш міцні, чим сталі. Активно взаємодіє з киснем, воднем, азотом і здобуває крихкість при температурі вище 600° С (наприклад, після зварювання). Стандартний потенціал титана $V^0 = -1,63$ В, але через схильність до утворення захисних плівок на поверхні стандартний потенціал, наприклад, у морській воді, зміщається до значення +0,09 В. Дуже висока стійкість титану і його сплавів у розчинах хлоридів, а також у розчинах окислювачів, що містять хлор - іони. Досить стійкий у HNO_3 до 65 % -ної концентрації при температурах до 100° С, у суміші 40 % H_2SO_4 + 60 % HNO_3 при 35° С. У концентрованій HNO_3 при підвищених температурах швидкість розчинення титану вища, ніж алюмінію чи нержавіючої сталі. У розведених лужних розчинах не руйнується. Стійкий проти корозійного розтріскування. Дуже стійкий у морській воді і морській атмосфері. Титан — жароміцний метал. Сплави на основі титану мають більш високі механічні властивості, чим чистий титан.

Цирконій має температуру плавлення порядку 1930 ° С. Це один з металів, на основі якого можуть створюватися жароміцні сплави. Цирконій - коштовна легуюча добавка до жароміцних сплавів. У великих кількостях поглинає водень, а також кисень, особливо з підвищенням температури, і тому в гарячій воді здобуває крихкість. В інтервалі температур 35-60° С цирконій стійкий у фосфорній кислоті, до температури 100°С - у 20 % -вій соляній кислоті, у 70 % -вій азотній кислоті, у розчинах хлоридів й морській воді.

Тантал по хімічній стійкості наближається до платини. Застосовується для виготовлення хімічного посуду. Стійкий проти червоної азотної кислоти, що димить, та її суміші із сірчаною кислотою, що димить, до температури 150° С. Стійкий також у HCl , HBr , H_3PO_4 різних концентрацій. Швидко руйнується

в плавиковій кислоті й у концентрованих лугах при кипінні . Стійкий у воді й в атмосфері.

Ніобій. Температура плавлення 2000-2500° С в залежності від чистоти металу. При кімнатній температурі має високу стійкість проти корозії. При підвищених температурах реагує з воднем, киснем, вуглецем, стаючи тендітним.

Срібло ($V^{\circ} = +0,799 \text{ В}$) відносять до благородних металів. Воно непохитно в неокислювальних середовищах, а також у розведених соляній , плавиковій і інших кислотах. При вмісті в кислотах окислювачів срібло кородує . Непохитно в багатьох органічних кислотах , у лужних розчинах і розплавлених лугах. Легко руйнується в окисних кислотах (азотною, концентрованою сірчистою при нагріванні). Срібло застосовують у припоях, у гальванотехніці, для готування сплавів і та ін.

Золото - найбільш електропозитивний метал ($V^{\circ} = +1,50 \text{ В}$). У техніці застосовують сплави золота, що мають підвищену твердість і міцність у порівнянні з чистим золотом. Руйнується в суміші сірчистої й азотної кислот і царській горілки. У соляній кислоті золото не стійке лише при підвищених температурах і в присутності кисню. Добре розчиняється в розчинах ціаністих солей, що містять окислювачі.

Платина ($V^{\circ} = +1,19 \text{ В}$). Температура плавлення 1773°С. Застосовується для виготовлення лабораторного хімічного посуду, а також нерозчинних анодів, для контактів, термопар як плакуючий матеріал для хімічної апаратури. Стійка в органічних кислотах, лугах, у ряді мінеральних кислот. Не окислюється при нагріванні на повітрі. Суміш соляної кислоти з азотною руйнує платину.

Паладій ($V^{\circ} = +0,987 \text{ В}$) застосовується в сплавах із золотом, родієм, платиною для електричних контактів, термопар, лабораторного посуду. Стійкий на повітрі . Соляна кислота при звичайних температурах не діє на паладій . Не стійкий у концентрованих сірчастій та азотній кислотах при нагріванні. Сплави на основі паладію з золотом та платиною мають більш високу стійкість у цих середовищах.

РОЗДІЛ 7

КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ

Методи захисту від корозії розділяють на методи дії на середовище та методи дії на метал. Схема методів захисту металів від корозії наведена на рис.7.1.

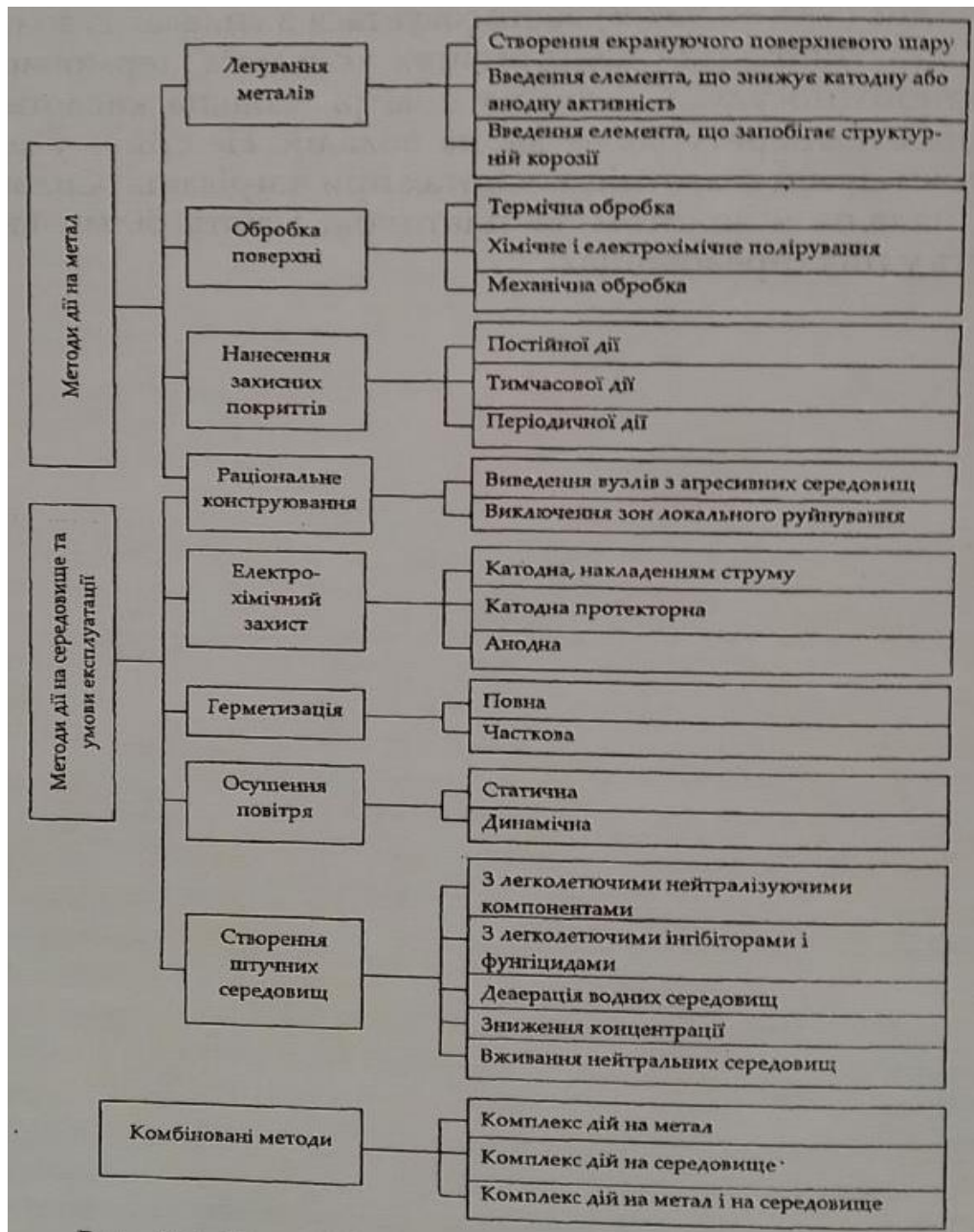


Рисунок 7.1 - Класифікація методів захисту від корозії

Газова корозія металів при високих температурах являє собою окремий випадок хімічної корозії. Багато деталей конструкцій і навіть виробу в зібраному вигляді експлуатуються при високих температурах, а іноді й при високому тиску.

Газова корозія в процесах лиття, обробки металів тиском, термічної обробки переводить в чад багато тисяч тон чорного і кольорового металу. Тому запобігання від газової корозії і замість металу від неї є важливою проблемою. Сучасна техніка вимагає все більш жаростійких металевих матеріалів разом з їх високою жароміцністю, межею повзучості і високим опором корозійної втоми. Застосовують такі методи захисту від газової корозії: жаростійке легування, обробку корозійного середовища, термодифузійні жаростійкі покриття.

Жаростійке легування

Встановлено, що корозійна стійкість заліза суттєво зростає при легуванні його порівняно невеликими кількостями алюмінію, кремнію, хрому (рис. 7.2).

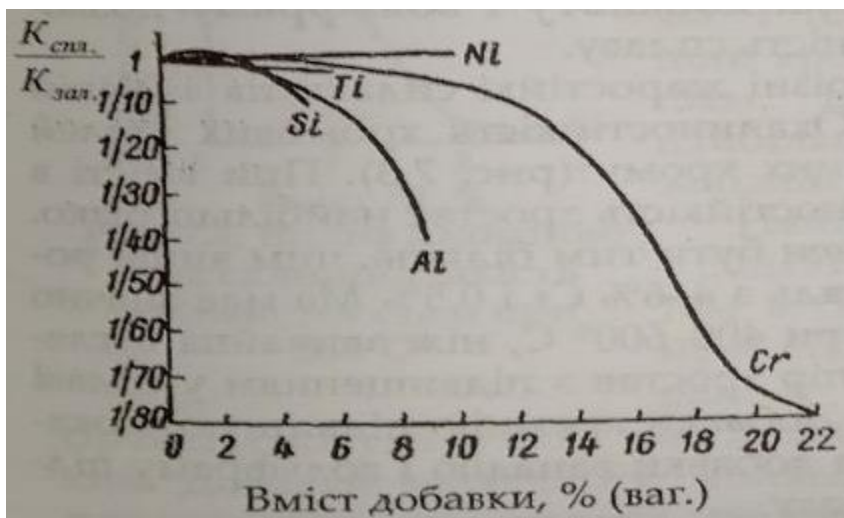


Рисунок 7.2 - Вплив легуючих елементів на корозію заліза при 900°C. відношення швидкості окислення сплаву до швидкості окислення вихідного заліза

При вмісті в металі легуючої добавки на його поверхні утворюється оксид з підвищеним захисними властивостями в порівнянні з оксидом основного металу або з оксидами кожного компоненту сплаву окремо. Легуюча добавка повинна володіти рядом властивостей, а саме: а) відношення,

$$\frac{V_{ox}}{V_{Me}} = \frac{Md_{Me}}{mD_{ox}}$$

повинне бути більше одиниці; б) оксид, утворюваний легуючим компонентом, повинен володіти високим омичним опором, а іони цього компоненту' мати менший розмір, ніж іони основного металу'; в) легуючий компонент повинен утворювати з основним металом твердий розчин; г) необхідна низька пружність термічної дисоціації оксиду і висока температура його сублімації; д) енергія утворення оксиду легуючої добавки повинна бути більше енергії

утворення оксиду основного металу.

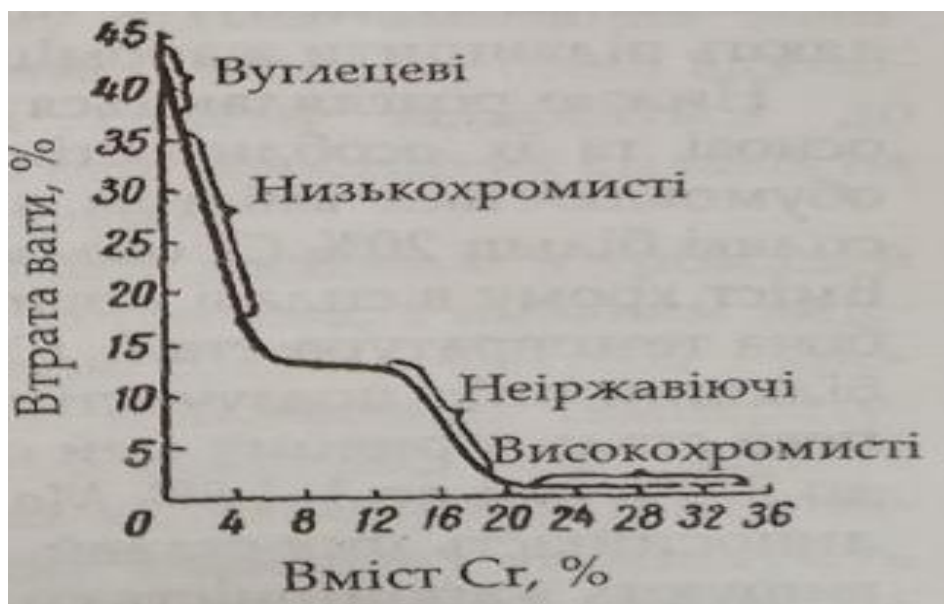


Рисунок 7.3. Окалиностійкість сталей при 1000°C, 48 год., по Мак-Квігу

Основні компоненти для жаростійких сплавів на залізній основі = хром, кремній, алюміній, оскільки вони сильно підвищують захисні властивості високотемпературної окалини. Додатки **молібдену** а також **кобальту** і **вольфраму** дозволяють підвищити жароміцність сплаву.

Нижче розглядаються різні жаростійкі сплави на залізній основі та їх особливості. Окалиностійкість хромових сталей обумовлюються вмістом в них хрому (рис. 7.3). При вмісті в сплаві більше 20% Cr, окалиностійкість зростає найбільш різко. Вміст хрому в сплаві повинен бути тим більше, чим вище робоча температура сталі. Сталь з 4-6% Cr і 0,5% Мо має значно більше опір повзучості при 400-600° С, ніж звичайна вуглецева сталь, причому цей опір зростає з підвищенням у сплаві до 7-9% Cr і до 1-1,5% Мо. Додатки кремнію підвищують окалиностійкість цих сталей, а додатки ванадію і вольфраму підвищують жароміцність сплаву.

Хромисті сталі, що містять 25-30% Cr, при високій окалиностійкості володіють невеликою жароміцністю і застосовуються основному для виготовлення нагрівальних елементів електричних печей.

Для отримання хромистих сталей високоокалиностійких, а також жароміцних їх легують кремнієм. Це особливо важливо при використуванні сплаву в окислювальних середовищах. Сплави, що містять 3-20% Cr і до 4% Si з невеликими доданнями Mo, Al, W, Ti, відомі під назвою сілхромів. При вмісті 0,3- 0,5% С сілхром застосовують для клапанів автомобільних двигунів і в хімічній промисловості в умовах високих температур (теплообмінники, колосники, регулятори, пароперегрівачі).

Сілхроми з високим вмістом хрому (>20%) застосовують рідше.

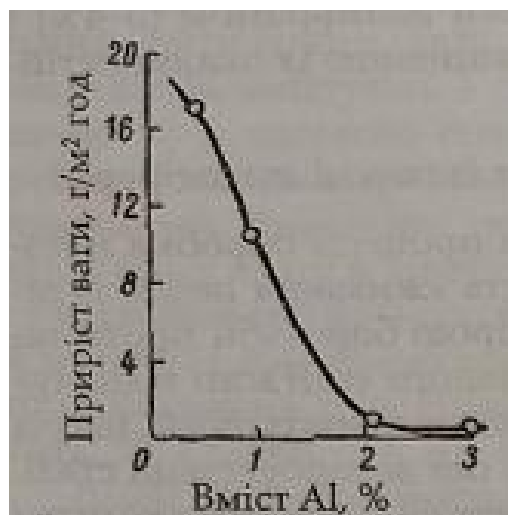


Рисунок 7.4. Вплив алюмінію на окислюваність хромистого сталі при 800°C

Додаткове легування алюмінієм більш ефективно позначається на підвищенні окислюваності сплаву, ніж підвищення вмісту хрому. Сплави, що містять 6-8% *Cr*, 1-2% *Si*, 0,5-1% *Al*, 0,1-0,3% *C*, називаються сильхромами. Вони окислюваностійкі і досить жароміцні.

Хромисті сталі, леговані алюмінієм, розділяються на хро- малі (15-30% *Cr*) і фехралі (4-14% *Cr*). В обох класах цієї сталі міститься 1-7% *Al*, до 1% *Si* і до 0,25% *C*. Присадка алюмінію сильно підвищує окислюваностійкість хромової сталі (рис. 7.4). Вуглецева сталь, що не містить хрому, легована 7-10% *Al*, стає окислюваностійкою на повітрі при температурах до 1100— 1200°C. Однак такі сплави дуже крихкі, і тому більше вживання знайшли хромисті сталі, леговані алюмінієм. Ці сплави відносяться до найбільш окислюваностійких сплавів на залізній основі.

Найбільш досконалі з хромалей - сплави Корнілова, з низьким вмістом вуглецю (0,05%). Фехралі і хро- малі стійкі при високих температурах в середовищах, що містять сірчисті сполуки, в яких такий сплав, як ніхром, зовсім не стійкий. Добавки вольфраму, молібдену і кобальту підвищують жароміцність цих сплавів, не роблячи помітного впливу на окислюваностійкість.

Хромонікелеві сталі залежно від їх складу окислюваностійкі при температурах від 800 до 1100°C. Опір повзучості у сталей аустенітного типу при підвищених температурах дуже високий. В інтервалі температур 600-1000°C він у 3-10 разів вищий. У емалей типу 18-8 (16-20% *Cr*, 7-10% *Ni*), ніж у низьколегованих або вуглецевих сталей. Якщо підвищити вміст нікелю до 12-14% і хрому до 24%, то опір повзучості хромонікелевої сталі ще більш зросте.

В газових середовищах, що містять сірчисті сполуки, хромонікелеві сталі нестійкі і помітно окислюються вже при 400°C а при температурі 500-800° С відбувається міжкристалітна газова корозія. Хромонікелеві сталі з підвищеним вмістом хрому (до 25%) і нікелю (17-20%) більш окислюваностійкі й

жароміцні та застосовуються в найвідповідальніших випадках.

Високою окислостійкістю і жароміцністю відрізняються хромонікелеві сталі, модифіковані кремнієм, що застосовуються для виготовлення пічних конвеєрів, цементацийних ящиків і т. ін. Модифікація цих сталей вольфрамом (3-4%) і молібденом (2-4%) також сприяє підвищенню їх окислостійкості й жароміцності.

Обробка корозійного середовища (захисні атмосфери)

При термообробці, а також у ряді процесів обробки металів тиском і металургійних виробництв вживання печей із захисною атмосферою є ефективною мірою боротьби проти газової корозії металів. Вживання так званого «світлого відпалу» дозволяє проводити тривалий високотемпературний нагрів металу в печі без утворення окалини і без знеуглецювання сталі.

Крім того, вживання захисних атмосфер звільняє виробництво від трудомістких операцій травлення, очищення металу піском, шліфування та ін., які неминучі при термообробці металу в окислювальних середовищах.

Інертні середовища при термообробці сталі - аргон, азот, вуглець, метан, етан. При створенні захисної атмосфери враховують, що водень спричиняє знеуглецювання, а окисел вуглецю і метан - науглецювання сталі. Тому при правильному співвідношенні цих компонентів можна створити необхідну захисну атмосферу печі.

Застосовувані в практиці інертні атмосфери містять як основний компонент з більшим або меншим вмістом водню, окислу вуглецю і метану. Для різних металів і навіть для різних марок сталі оптимальні склади інертної атмосфери різні: для сталі з підвищеним вмістом вуглецю небезпечна декарбуризація, і тому для них потрібна захисна атмосфера з великим вмістом науглецюючих складових (окисид вуглецю, метан); для низьковуглецевої сталі, навпаки, підвищений вміст в захисній атмосфері цих компонентів може викликати науглецювання сталі.

При створенні захисних атмосфер враховують

а) використання готових газів (N_2 , H_2 , CH_4) з балонів;
б) отримання газової атмосфери крекінгом (термічним розкладанням) аміаку при повному або частковому випалюванні водню після змішування газової суміші з повітрям; в результаті отримують газ, що містить 85-95 % N_2 і 15-5% H_2 ; в) використання відходячих газів полум'яних печей; г) використання світильного газу. В цьому випадку газ заздалегідь змішують з повітрям (для усунення вибухонебезпечності) й частково спалюють, пропускаючи газ над розжареним тонкодисперсним каталізатором (залізом, нікелем або платиною). Внаслідок такої обробки в газовій фазі підвищується вміст азоту й зменшується вміст водню і метану. Якщо до спалювання світильного газу в ньому міститься біля 95% водню й метану (з домішкою етану) і біля 5% азоту, то після часткового спалювання при співвідношенні повітря: газ = 10:1 газ містить: 5% CO, 8% CO₂, 5% водню й метану, 82% азоту.

Широко застосовується відпал сталевих виробів в чавунних стружках - дуже простий спосіб запобігання окалиноутворення. Відпалюванні вироби при цьому упаковують в залізний ящик разом з чавунною стружкою або тирсою. При нагріві в печі кисень повітря поглинається великою поверхнею засипки, внаслідок чого в печі створюється безокислювальна інертна атмосфера.

РОЗДІЛ 8

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛІВ

Показники корозії металів

Величину, по якій судять про швидкість корозійного руйнування металу, прийнято називати показником корозії. Показники корозії можуть бути якісними і кількісними. Якісні показники корозії:

- 1) нагляд зовнішнього вигляду зразків з фотографуванням, за рисовкою або коротким описом, і нагляд за змінами в корозійному розчині;
- 2) мікродослідження для встановлення характеру корозії, наявності або відсутності міжкристалітної корозії і т. і. ;
- 3) вживання кольорових індикаторів для виявлення анодних і катодних ділянок поверхні металу, що кородує.

До кількісних показників корозії крім показника схильності до корозії K_v , осередкового показника корозії K_n , глибинного показника корозії $K_{П}$, показника зміни маси K_m , об'ємного показника корозії $K_{об'ємного}$, струмового показника корозії (щільність корозійного струму), механічного показника корозії K_c показника зміни електричного опору K_R відноситься також відбивний (або оптичний) показник корозії - виражена у відсотках зміна відбивної здатності поверхні металу за певний час корозійного процесу.

Для встановлення рівномірної корозії металу й кількісного виразу її швидкості вибір показника корозії не має принципового значення та чиниться на підставі вживаного методу дослідження, наявної вимірювальної апаратури, необхідної точності вимірювань і т. ін.

У разі нерівномірної, місцевої корозії металу вибір показника корозії має істотне значення. Так, точкова корозія може бути кількісно виражена тільки за допомогою показника схильності до корозії, осередкового і глибинного показників корозії. Наявність міжкристалітної корозії металу може бути встановлена і кількісно виражена за допомогою глибинного показника при мікродослідженні, міцнісного показника і зміни електричного опору зразків.

Швидкість корозії металу, яка виражена кількісно за допомогою одного з наведених вище кількісних показників, є середньою швидкістю за час τ . Істинна швидкість корозії металу у момент часу τ може бути визначена графічним диференціюванням по тангенсу кута нахилу дотичної до кривої корозія-час.

Дані корозійних досліджень повинні супроводжуватися достатньо повною характеристикою металу, корозійного середовища і умов випробування.

Характеристика металу, що вивчається, включає відомості про його хімічний склад (основних складових і домішках), структуру (характер структури, величину зерна, величину структурних складових, характер і кількість неметалевих включень), спосіб виготовлення (литий, гарячекатаний,

холоднокатаний метал, його термообробка, характер і ступінь де формації), стан поверхні (наявність природної окисної плівки, окалини, ливарної кірки, метод обробки і ступінь чистоти поверхні), походження (метал заводської плавки, дослідні плавки, технологія плавки). Характеристика корозійного середовища містить дані про склад, концентрацію й pH розчину, кваліфікацію вживаних реактивів, а також умови дослідження, дані про температуру, газову атмосферу, швидкість перемішування розчину та ін.

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

Для якісної і кількісної оцінки корозійної стійкості металів і засобів захисту в певних умовах призначений ряд шкал корозійної стійкості. Найпоширенішою є десятибальна шкала корозійної стійкості металів (див. табл. 8.1).

Під час оцінки корозійної стійкості металів потрібно керуватися групами стійкості, а при більш точній оцінці - балами.

Глибинний показник корозії, яким виражається за десятибальною шкалою швидкість корозії металів, вимірюється безпосередньо або у разі рівномірної корозії виходить перерахуванням показника спалу маси K_m .

Таблиця 8.1 - Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал
Вчинено стійкі	Менше 0,001	1
Дуже стійкі	Більш 0,0001 до 0,005	2
	Більш 0,005 до 0,001	3
Стійкі	Більш 0,01 до 0,05	4
	Більш 0,05 до 0,1	5
Зниженостійкі	Більш 0,1 до 0,5	6
	Більш 0,5 до 1,0	7
Малостійкі	Більш 1,0 до 5,0	8
	Більш 5,0 до 10,0	9
Нестійкі	Більш 10,0	10

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів не є універсальною, оскільки багато галузей техніки (котлобудування, приладобудування, хімічна промисловість) мають допуски на корозію, якими і належить керуватися у відповідних випадках. Допуски, у свою чергу, в значній мірі залежать від характеру металевих обладнання. Так, в хімічній промисловості для часто змінюваних металевих деталей (барботери, сифони та ін.) допустиме значення швидкості корозії складає 6 мм/рік, тоді як для металевих повітроводів ця швидкість не повинна перевищувати 0,05 мм/рік.

Порівнювати різні метали по значенню швидкості корозії в даному середовищі можна лише в тому випадку, якщо криві кінетики корозії, тобто

криві корозія - час або швидкість корозії - час, мають близький характер. При порівнянні середніх швидкостей корозії трьох металів з різним характером кінетичних кривих (рис. 8.1) при тривалості випробувань τ_1 найстійкішим є метал 3, а якнайменш стійким метал 1, а при більшій тривалості випробувань навпаки, найстійкішим виявиться метал 1, а найменш стійким метал 3. Тому для надійного судження про корозійну стійкість металу бажано мати не окремі значення швидкості корозії, а криву кінетики процесу, тобто криву корозія - час.

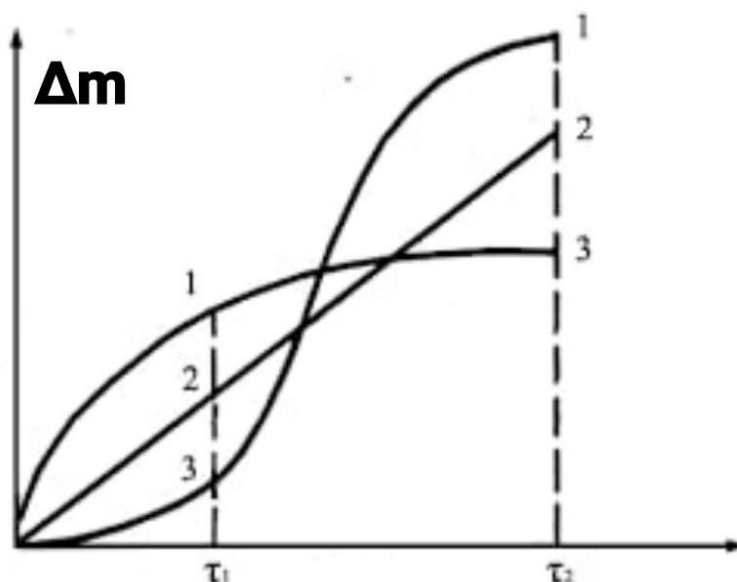


Рисунок 8.1 - Кінетика корозії трьох металів:

- 1) зменшення швидкості в часі; 2) постійна швидкість в часі; 3) тривале збільшення швидкості в часі.

У зв'язку з цим особливо корисні методи, що дозволяють отримати цю криву від одного зразка: метод періодичного або безперервного зважування зразка металу, що кородує, об'ємні методи та ін.

Методи вивчення плівок на металах

Виміряти товщину плівки, що утворилася на металі, можна:

- 1) за допомогою механічного мікрометра (для товстих плівок);
- 2) під мікроскопом за допомогою окуляр - мікрометра на поперечному шліфі плівки;
- 3) за допомогою мікрометричного гвинта мікроскопа з по черговим фокусуванню оптичної системи на зовнішній поверхні плівки й на поверхні металу під плівкою (для прозорих плівок);
- 4) інтерференційним методом, коли порівнюють кольори мінливості, що даються плівкою, з кольорами, повітряними проміжками відомої товщини між двома скляними пластинками (кільцями Ньютона), що даються;
- 5) поляриметричним (еліпсометричним) методом для тонких невидимих плівок за зміною параметрів поляризованого світла при його віддзеркаленні від чистої металевої поверхні і поверхні, покритої плівкою (рис. 8.2). Цей метод застосовують і для вивчення фізико - хімічних процесів на поверхні;
- 6) гравіметричними методами, заснованими на визначенні збільшення

маси зразка металу після виникнення на ньому плівки або спаду маси після видалення виниклої плівки. Якщо відома або може бути визначена густина речовини плівки, то гравіметричні вимірювання дозволяють розрахувати товщину плівки. Періодичне або безперервне визначення зміни маси зразка металу, що окислюється, підвішеного на дроті, що не окислюється, до чашки аналітичних терезів або до коромисла мікротерези (рис. 8.3), дозволяє простежити процес зростання плівки в часі;

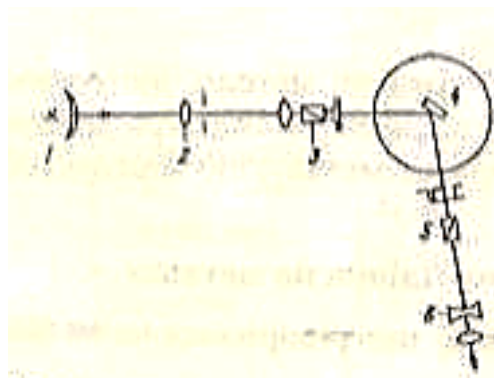


Рисунок 8.2 - Схема приладу Тронстенда для визначення товщини невидимих плівок на металах методом поляризованого світла: 1) джерело світла і конденсатор; 2) монохроматор; 3) поляризатор, шкала і слюдяна пластинка; 4) зразок на центральному столику; 5) аналізатор і шкала; 6) телескоп для нагляду.

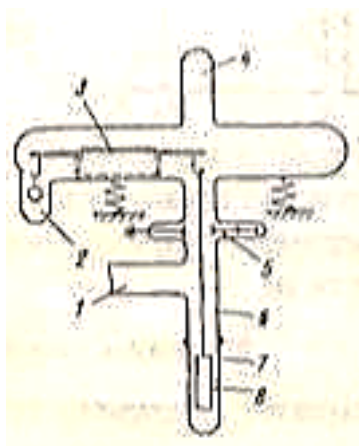


Рисунок 8.3 - Мікротерези: 1) підведення газів; 2) противага; 3) кварцове коромисло терезів з вольфрамовим опорним дротом; 4) труба діаметром 2,5 см; 5) гіперник (сплав 60% Ni і 40% Fe); 6) пірекс; 7) кварцова грубка; 8) зразок.

7) об'ємними методами, заснованими на вимірюванні кількості поглиненого металом газу, що дозволяє безперервно спостерігати кінетику процесу зростання плівки на металі;

8) електрометричним методом, що полягає у визначенні кількості електрики, необхідної для електрохімічного відновлення плівки за допомогою катодної обробки до металу або низького оксиду, що дає можливість розрахувати товщину плівки.

В табл. 8.2 наведена товщина оксидних плівок на залізі, яка визначена

різними методами.

Таблиця 8.2 – Товщина оксидних плівок на залізі (за Евансом)

Колір	Товщина оксидної плівки, А, Визначення методом		
	інтерференційним	гравіметричним	електрометричним
Солом'яний	460	390	440
Чернувато-жовтий	520	470	530
Червоно-коричневий	580	500	560
Пурпурний	630	560	625
Фіолетовий	680	625	695
Синій	720	650	725

Металографічний метод, тобто мікроскопічне дослідження шліфів за перетином плівки, дозволяє знаходити шарувату будову плівки, визначати типи сполук, які утворюють плівку і окремі її шари, розміри і форму зерен, їх розподіл і розташування в плівці і т. ін. Спеціальна мікропіч конструкції Н.І. Тугарінова (рис. 8.4) дає можливість спостерігати під мікроскопом і фотографувати кінетику зміни мікроструктури окалини в процесі окислення металів.

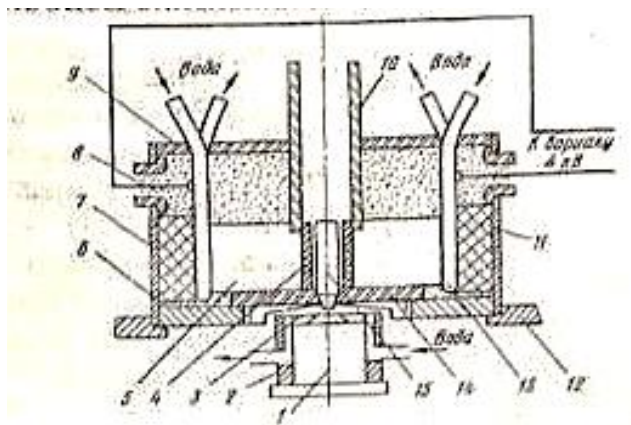


Рисунок 8.4 - Схема мікропечі для нагріву зразків для спостереження окислення під мікроскопом: 1) об'єктив мікроскопа; 2) втулка охолодження; 3) кришка втулки охолодження (фольга) ; 4) нагрівач (вугільна трубка); 5) вугільні башмаки-контакти; 6) керамічне дно печі; 7) корпус печі; 8)

теплоізоляційна засипка; 9) кришка печі; 10) центруюча трубка; 11) гумові подушки; 12) предметний столик мікроскопа; 13) охолоджувальні приводи; 14) пеношамотна шайба; 15) зразок.

Іноді для дослідження плівок, що утворилися на металах, застосовують електронний мікроскоп, що дозволяє визначити величину і типову форму частинок плівки, рівномірність товщини плівки, гостроту ребр кристалів, наявність перекриваючих один одного кристалів і сторонніх включень.

Відділення тонких і середніх плівок від металу для подальшого їх вивчення звичайно досягається обробкою реагентами, розчинюючими метал через подряпини в плівці, але не діючими на плівку, або анодним розчиненням металу у відповідному для цих цілей електроліті. Так, насичений розчин йоду в 10% розчині KI швидко розчиняє залізо, але зовсім не діє на оксиди заліза. Для відділення окисних плівок з легованих сталей і інших сплавів часто застосовують 3% розчин йоду або броду в метиловому спирт. Окисну плівку можна відділити від заліза анодним розчиненням заліза в насиченому розчині KCl.

Для визначення структури і типів сполук, що утворюють плівку, використовують електроннографічний метод: на масивних зразках - метод дифракції електронів на відображення, а для дослідження тонких плівок, попередньо відокремлених від металу - метод на проходження.

Рентгенографічний метод, зокрема, мікроаналіз за допомогою електронного зонду, придатний для дослідження продуктів, утворюючих плівку на металах: визначення розмірів і орієнтації кристалів, а також вимірювання параметрів кристалічних решіток.

Для дослідження швидкості і механізму дифузії в плівках (з'ясування природи іонів, що дифундують швидкістю дифузії та ін.) застосовують метод інертних індикаторів і метод радіоактивних ізотопів (мічених атомів).

Методи випробувань металів на газову корозію.

Найпростіший метод випробування металів на газову корозію в повітрі полягає в приміщенні зразків на певний час в електричну муфельну піч при заданій температурі. Зразки окислюються, а потім за збільшенням маси або за зменшенням маси після видалення продуктів корозії (окаліни) визначають середню швидкість газової корозії за час окислення. Зразки поміщають у відкриті парцелянові або кварцові тиглі, які знаходяться в гнізді підставки з жаростійкої сталі або ніхром, що дозволяє одночасно встановлювати всі тиглі в піч і витягувати їх звідти (рис. 8.5). Перед витяганням тиглей з печі їх закривають кришками, щоб уникнути втрати частини окаліни, шматочки якої при охолодженні зразків часто від них відскакують.

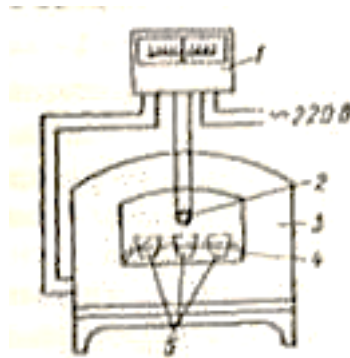


Рисунок 8.5 - Схема установки для випробування металів на газову корозію в повітрі: 1) терморегулятор; 2) термопара; 3) муфельна піч; 4) підставка для тигелів; 5) тигелі зі зразками.

Періодичне визначення зміни маси зразка металу, підвішеного на платиновому або ніхромовому дроті до чашки аналітичних терезів, що знаходиться в атмосфері електричної печі, нагрітої до заданої температури, дозволяє прослідкувати кінетику газової корозії металу на одному зразку і встановити закон зростання плівки в часі (метод не придатний при утворенні на металі плівки продуктів корозії, що легко обсипається або сублімується). На рис. 8.6 приведена схема установки для дослідження газової корозії металів, за допомогою якої можливе одночасне випробування шести зразків. Повертаючи кришку печі, можна захопити гачком будь-який зразок для зважування. Щоб можна було завантажувати зразки, в кришці зроблені щілиноподібні отвори. Більш чутливими є мікротерези різних конструкцій.

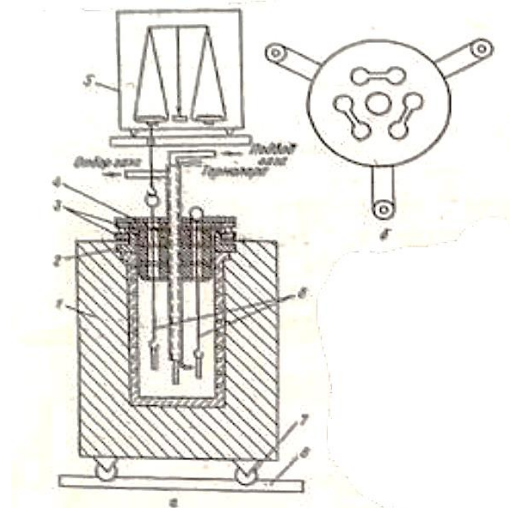


Рисунок 8.6 - Високопродуктивна установка для вивчення газової корозії: а - загальна схема установки: 1) шахтна піч; 2) керамічна втулка; 3) шарикопідшипник; 4) кришка печі; 5) терези; 6) платинові підвіски; 7) ролики; 8) рейки. б - план кришки.

Жаростійкість металів, тобто їх опір газовій корозії при високій температурі, визначають за зміною маси стандартних зразків або безпосереднім вимірюванням глибини корозії після їх витримки в печі з відповідним газовим середовищем при температурі випробування, яку встановлюються залежно від умов експлуатації досліджуваного матеріалу.

При більш детальному дослідженні жаростійкості сталі необхідно проводити випробування не менше, ніж при трьох температурах: робочої, нижче і вище робочої на 50° С.

Загальна тривалість випробувань встановлюється стандартом залежно від терміну служби матеріалу з періодичним відбором зразків через інтервали 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 і 10000 годин не менше п'яти разів.

При утворенні щільної плівки продуктів корозії, що добре пристає до поверхні металу і зберігається на ній при охолодженні, жаростійкість оцінюють по збільшенню маси зразків, а при утворенні продуктів корозії, що обсіпаються або сублімуються, - по зменшенню маси зразків після повного видалення з їх поверхні окалини. Окалину з вуглецевих і низьколегованих сталей рекомендується знімати електрохімічним методом з присадкою катодною обробкою в 10% H_2SO_4 з присадкою 1 г/л інгібітору кислотної корозії (уротропіну, уніколу, катапіну та ін.) при щільності струму 10-15 А/дм² з свинцевим анодом і при кімнатній температурі. Для тих же і високолегованих сталей рекомендується видаляти окалину електрохімічним методом в розплавленій суміші кальцинованої соди (40-60%) і їдкого натра (60-40%) протягом 1-5 хв. при 450-500° С і катодної щільності струму 25-50 А/дм³.

Для всіх сталей і сплавів, крім вказаних вище способів, рекомендується також спосіб, заснований на відновленні оксидів атомарним воднем. В цьому випадку зразки після випробування занурюють у ванну з розплавленим металевим натрієм, через який безперервно продувають сухий аміак. Температура розплаву 350-420° С, тривалість процесу 1-2 год. Вибраний режим обробки необхідно перевіряти на неокисленому зразку. Контрольний неокислений зразок не повинен змінювати свою масу протягом часу, відповідного вибраному режиму видалення продуктів окислення.

Оцінку жаростійкості роблять по глибині проникнення корозії, вираженої в міліметрах за даний період часу, але допускається оцінка і по показнику зміни маси.

Повністю видалити продукти газової корозії з поверхні металів без пошкодження самих металів, особливо високолегованих жаростійких сплавів, дуже важко. Критерієм придатності для цих цілей тих або інших травильників є незначність втрат маси при травленні в них контрольних зразків з чистою поверхнею в порівнянні з масою продуктів корозії, що видаляються. Для видалення окалини з ряду високолегованих сплавів застосовують 40-55% холодні або нагріті до 35-40° С розчини HNO_3 , що містять 1,5-2% NaF.

Для масових випробувань сталей і інших сплавів на жаростійкість є зручною установка, яка складається з двох основних частин (рис. 8.7); печі для випробування зразків і приводу, за допомогою якого вал з комплектом випробовуваних зразків приводиться в обертання. Піч пристосована для випробувань зразків в різних газоподібних середовищах, наприклад, в повітрі, продуктах згоряння газу і в інших газах, що подаються в піч. У зв'язку з обертанням зразків під час досліду прийнята особлива форма зразків і конструкція їх кріплення в пазах диска, що обертається. Диск із зразками

обертають водяною турбіною або електродвигуном через редуктор, що забезпечує рівномірний розподіл газів у випробувальному просторі печі і подібність умов корозії всіх випробовуваних зразків.

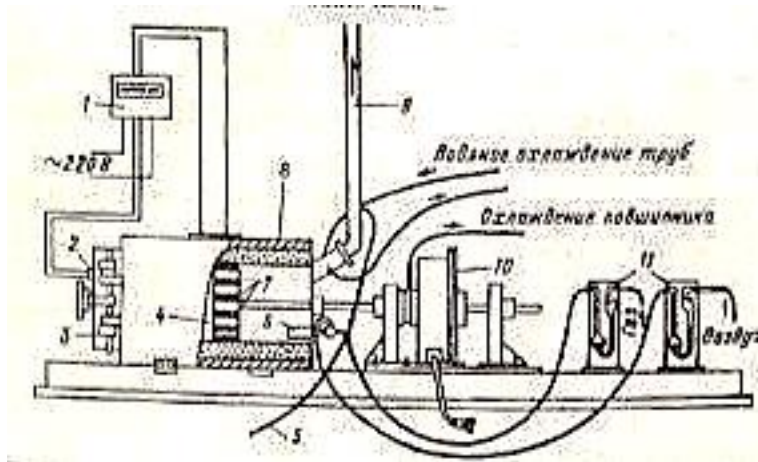


Рисунок 8.7 - Схема установки для випробування металів на жаростійкість: 1) терморегулятор; 2) термопара; 3) дверця печі; 4) диск з валиком; 5) відвідна трубка для відбору газів на аналіз; 6) газовий пальник; 7) випробовувані зразки; 8) циліндрова муфельна піч з електрообігрівом; 9) вихідна труба; 10) привід; 11) реометри.

Глибина знеуглецьованого шару сталевих напівфабрикатів і деталей визначається металографічними методами М, М1 (метод карбідної сітки), М2 (метод Садовського), методом заміру термоелектрорушійної сили, методом заміру твердості (Т) і хімічним методом (Х). За методом М проглядають деталь під мікроскопом при збільшенні 63-150 по всьому краю протравленого (до чіткого виявлення всіх структурних складових сталі) шліфа, площа якого повинна бути перпендикулярна до досліджуваної поверхні напівфабрикату або деталі. Загальна глибина знеуглецювання включає зону повного знеуглецювання і зону часткового знеуглецювання і вимірюється від краю шліфа до основної структури металу в місці найбільшої для даного зразка глибини знеуглецювання. Зона повного знеуглецювання характеризується структурою чистого фериту. Зона часткового знеуглецювання характеризується структурою, відмінною від структури основного металу. За відсутності зони повного знеуглецювання зону часткового знеуглецювання вимірюють від краю шліфа до основної структури металу (рис. 8.8).

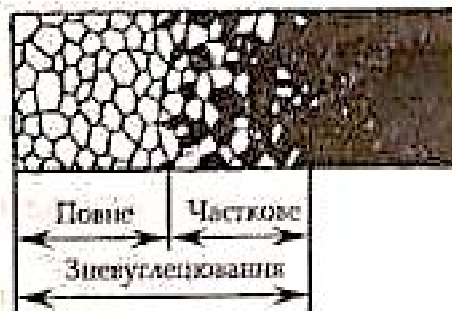


Рисунок 8.8 – Зона знеуглецювання сталі

Метод М2 полягає у визначенні глибини знеуглецьованого шару за структурою під мікроскопом на поперечних труєних шліфах, виготовлених на зразках, підданих спеціальній термообробці. Для дослідження по методу М1 зразки піддають спеціальній термообробці і офарблюють травленню.

Різниця в показаннях прибору при вимірюванні термоелектрорушійної сили на лист і на поверхні зразка не повинна перевищувати встановленої по еталонах величини. Мікротвердість вимірюють на приладі Роквелла безпосередньо на поверхні зразка. Хімічний метод полягає у визначенні вмісту вуглецю в стружці, знятій пошарово із зразка.

Глибина шару знеуглецювання, яке бачимо, в дослідженнях може бути визначена вимірюванням мікротвердості на поперечних шліфах зразків від краю до центру зразка через певні відстані.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жук Н. П. Курс теорії корозії та захисту металів: Навч. Посібник - М.: Металургія, 1996.- 472 с.
2. С.С. Д'яченко. Матеріалознавство / Д'яченко С.С., Дощечкіна І.В., Мовлян О.О., Плешаков Е.І. – Харків: ХНАДУ, 2010. – 485 с.
3. Качан О.Я Матеріали та технології в авіа- та ракетобудуванні. Підручник / Качан О.Я., Калініна Н.Є. – Запоріжжя: МоторСіч, 2010. – 385 с.
4. Лахтін Ю.М.. Арзамасов Б.М. Хіміко-термічна обробка металів. – М: Металургія, 1985. - 256 с.
5. Хімушин Ф. Ф. Нержавіючі сталі. – М. : Металургія, 1987. - 798 с.
6. Хома М.С. Стан і перспективи розвитку досліджень у галузі корозії // Вісник НАН України, 2021. – 7 с.
7. Туфанов Д. Г. Корозійна стійкість нержавіючих сталей, сплавів та чистих металів: Довідник. - М.: Металургія, 1992. - 350 с.
8. ДСТУ 3830-98. Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять. – Початок 2000. / Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України. – 20 с.
9. Санін Ф.П. Твердопаливні ракетні двигуни: Матеріали і технології / Ф.П. Санін, Л.Д. Кучма, Є.О. Джур, А.Ф. Санін.-Д.: ДДУ, 1999. -318 с.
10. Санін Ф.П. Герметичність у ракетно-космічній техніці / Ф.П. Санін, Л.Д. Кучма, Є.О. Джур, В.А. Найденов. - Д.: ДДУ, 1995. - 168 с.