

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Фізико-технічний факультет
Кафедра ракетно-космічних та інноваційних технологій

**Методичні вказівки для проведення
лабораторних робіт
з дисципліни
«Корозія і захист матеріалів»
Частина 1**

ДНІПРО
2025

Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Кафедра ракетно-космічних та інноваційних
технологій імені Олеся Гончара

Т.В. Носова, С.І. Мамчур, С.О. Полішко

Методичні вказівки для проведення
лабораторних робіт 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 методичні вказівки протокол № 8 від 25.02.25 р.

Дніпро
2025

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: Методичні вказівки Частина 1, Т.В. Носова, С.І. Мамчур, С.О. Полішко – Д.: ДНУ ім. О. Гончара, 2025.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....	6
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1	
ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ ЗА КОЛЬОРАМИ ПОБІЖНОСТІ	18
1.1 Мета проведення лабораторної роботи	18
1.2 Основні теоретичні положення.....	18
1.3 Прилади та приладдя.....	22
1.4 Порядок проведення роботи.....	23
1.5 Обробка експериментальних даних.....	24
1.6 Завдання до самостійної роботи.....	25
1.7 Контрольні питання.....	25
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2	
ЖАРОСТІЙКІСТЬ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ	26
1.1 Мета проведення лабораторної роботи	26
1.2 Основні теоретичні положення	26
1.3 Прилади та приладдя.....	28
1.4 Порядок проведення роботи.....	28
1.5 Обробка експериментальних даних.....	29
1.6 Завдання до самостійної роботи.....	31
1.7 Контрольні питання.....	31
БІБЛЮГРАФІЧНИЙ ОПИС.....	33
ДОДАТОК А.....	35

ВСТУП

Метою дисципліни є вивчення теоретичних основ корозії, механізмів та кінетики корозійних процесів в промислових машинобудівних та конструкційних матеріалах. Дисципліна потребує базових знань та навичок, що отримані в процесі вивчення попередніх дисциплін: Кристалографія, кристалохімія та мінералогія, Металознавство, Фізичні властивості і методи дослідження матеріалів.

У процесі вивчення дисципліни студенти навчаються досліджувати взаємодію металів із корозійним середовищем; встановлювати механізм цієї взаємодії та виявляти закономірності; обирати способи захисту металів під час експлуатації виробів від корозійного впливу; одержують знання з основних методів оцінки корозійної стійкості матеріалів; схильності матеріалів до корозії; види корозійного зносу; опановують основні методи оцінки корозійної стійкості матеріалів; визначення схильності матеріалів до корозії; видів корозійного зносу; обирають способи захисту матеріалів від корозії. Обладнання, яке використовується для виробництва чавуну і сталі і виробів з них, під впливом навколишнього середовища руйнується. Вимоги до корозійної стійкості металевих конструкцій, які висуває сьогодні сучасна техніка, стають все більш високими. У технологічних процесах виплавки чавуну, сталі, виробів з них мають місце високо агресивні середовища, високі температури, тиски. В таких умовах металургійне устаткування інтенсивно кородує. Тому проектування металевих конструкцій, які б забезпечили безпеку, ощадність, герметичність, працездатність технологічного устаткування, неможливо без урахування їх корозійної стійкості.

Метали, завдяки своїм властивостям – високій міцності, спроможності до обробки методами лиття і тиску, є і сьогодні найбільш важливішими конструкційними матеріалами. Але, металеві конструкції, які виготовляє людина, не вічні і з часом руйнуються. Найбільш важливими видами руйнування металів є: механічне руйнування; механічне стирання(ерозія) і корозія.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Корозією називають руйнування металів під дією навколишнього середовища. У результаті впливу зовнішнього середовища механічні властивості металів різко погіршуються, іноді навіть при відсутності видимої зміни зовнішнього вигляду поверхні.

Розрізняють корозію хімічну, що протікає під впливом на метал газів (газова корозія) і неелектролітів (нафта, її похідні), і електрохімічну, викликану дією електролітів: кислот, лугів і солей. До електрохімічної корозії відносяться також атмосферна і ґрунтова. Хімічна корозія являє собою хімічну взаємодію металу із сухим газом чи рідинами, які не проводять електричний струм. Одним з реагентів зовнішнього середовища, що викликає корозію металу, є газ, наприклад O_2 , SO_2 , CO_2 , H_2S і інші. Метал, контактуючи з газами, вступає з ними в хімічну взаємодію, у результаті чого на поверхні утворюється плівка оксидів у вигляді FeO , FeS і т.д. Плівки оксидів на металі утворюються також і при дії на нього рідини. Корозія починається з поверхні (на границі фаз метал - зовнішнє середовище) і з часом поширюється в глиб металу, що призводить до незворотніх втрат. Швидкість протікання корозії змінюється з часом. Спочатку під час безпосереднього контакту газу з металом оксидна плівка зростає інтенсивно (див. додаток рис.1, а - а). Потім товщина плівки зростає з уповільненою швидкістю (див. додаток рис. 1, а - б), що вказує на деяку захисну дію плівки проти корозії. З часом корозія сповільнюється (див. додаток рис. 1, б - в), але не припиняється, тому що оксидні плівки до деякої міри проникні для зовнішнього середовища.

Хімічна корозія характеризується товщиною і властивостями оксидної плівки, а також швидкістю протікання процесу. Товщина плівки визначається тривалістю процесу і температурою:

товсті плівки ($>5000 \text{ Å}$) виявляються візуально;

плівки середньої товщини ($400 - 500 \text{ \AA}$) виявляються на металі у виді кольорів побіжності;

тонкі плівки ($< 400 \text{ \AA}$) виявляються непрямим методом.

З підвищенням температури швидкість дифузії газів збільшується і тому хімічна корозія протікає більш інтенсивно з утворенням на поверхні металу товстої плівки оксидів, що називається окалиною.

Для визначення товщини плівок, які утворюються на металах при їх окисленні, використовуються різні методи такі як інтерференційний метод, метод катодного відновлення плівок, метод відбиття поляризованого світла. Для вивчення складу, структури і інших властивостей плівок, застосовують хімічний, мікро графічний, рентгеноструктурний, електронографічний аналізи і електронно мікроскопічний метод.

В якості прикладу розглянемо сутність інтерференційного методу.

Інтерференційні кольори мінливості, які вказують на виникнення на поверхні металу 12 прозорих плівок середніх товщин, дозволяють визначити і товщину цих плівок. Механізм утворення кольорів мінливості на металі можливо пояснити наступним чином (див. додаток рис. 2).

Погашення світу внаслідок інтерференції двох променів світла з довжиною l , які накладаються один на одного, відбувається, якщо промені зміщені відносно один одного на половину фази, або на число пів хвиль: $l/2, 3l/2, 5l/2$ і т.п. Припустимо, що два промені світла проходять скрізь прозору плівку на металі, які відбиваються один від зовнішньої поверхні (промінь 2-3), інший від поверхні металу, проходячи скрізь плівку оксиду товщиною x (промінь 1-4). Різниця у ході цих двох променів визначається як подвійна товщина плівки (перпендикулярно падінню променів). Якщо прийняти до уваги, що довжина світлової хвилі у прозорому середовищі скорочується у число разів, яке визначається коефіцієнтом заломлення, то умова погашення даного променю з довжиною хвилі l при показнику пере-

ломлення n , буде відповідати значенням товщини плівки $x=l/4n$, $x=3l/4n$, $x=5l/4n$ і т.п. Ці формули справедливі для інтерференційного погашення променю при освітленні зразка монохроматичним світлом.

В реальних умовах зразок освітлюється білим світлом. В цих умовах, якщо поглинається випромінювання якоїсь певної довжини хвилі, промені будуть забарвлені в додатковий колір. Таким чином після падіння на зразок білого світла у результаті інтерференції відбудеться погашення однієї із хвиль певного кольору і промені відіб'ються забарвленими у додатковий колір. При зростанні плівки першим у видимій частині спектру буде гаситися фіолетовий колір. Інтерференція фіолетового кольору дає перше видиме жовте забарвлення плівки, що утворилася. Інтерференція синіх і зелених променів з більшою довжиною хвиль (більшою товщиною плівки) дає забарвлення плівки у додаткові оранжевий і червоний кольори.

Якщо відомо показник переломлення матеріалу плівки і визначено довжину хвилі l , яка гаситься внаслідок інтерференції (для цього треба встановити додатковий колір за видимим кольором плівки), можливо розрахувати товщину плівки. З наведених даних витікає, що з поступовим зростанням плівки кольори мінливості виникають у наступній послідовності: жовтий, оранжевий, червоний, пурпурний, фіолетовий, синій і при подальшому зростанні товщини плівки можуть повторюватися другий, третій і, у виключних випадках, у четвертий рази.

В процесі хімічної корозії, на відміну від корозії електрохімічної, продукти корозії утворюються на тих частинах металічної поверхні, які вступають у реакцію. При такому механізмі корозії подальше зростання плівки буде залежати від можливості проникнення через плівку корозійних агентів. Якщо плівка буде гальмувати подальше перебігання процесу корозійного руйнування, то кажуть, що вона має захисні властивості. Зрозуміло, що плівка буде мати захисні властивості тільки у тому разі, якщо вона

утворює шар сполуки металу який є суцільним, не має пор і має добре зчеплення з поверхнею металу. Для боротьби з утворенням окалини треба знати її властивості і особливості її утворення.

Розглянемо властивості оксидів заліза, умови їх утворення і існування. Оксид заліза (II) – FeO (див. додаток А, рис. 3) має кубічну решітку і кристалографічну назву - вюстит. Цей оксид стійкий тільки при температурах більш ніж $575\text{ }^{\circ}\text{C}$. За нижчих температур він не утворюється, а якщо охолоджувати окалину з більш високих температур, він розкладається: $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$. (див. додаток А, рис.3). Оксид заліза Fe_3O_4 . - має решітку кубічної форми типу шпінелі і кристалографічну назву - магнетит. Він феромагнітний, стійкий у всьому інтервалі температур від кімнатної до точки плавлення заліза – $1539\text{ }^{\circ}\text{C}$. Під час нагрівання до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ у окислювальному середовищі він переходить спочатку у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3)$ без зміни кристалографічної структури, а з подальшим нагріванням до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворюється решітка α - Fe_2O_3 з втратою магнітних властивостей.

Оксид заліза (III) - α - Fe_2O_3 має решітку ромбоєдричної системи і назву гематит. Він існує у широкому діапазоні температур, але вище $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ частково дисоціює, а повністю при точці плавлення заліза.

Дослідження процесів окислення металів, і особисто заліза, довели складний характер цього процесу. В окалині, яка утворюється на залізі, можуть знаходитися усі можливі сполуки заліза і кисню, відповідно до діаграми стану системи Fe-O (див. додаток А, рис. 4). Часто окалина складається з чітких шарів. Шари, що складають окалину, близькі за складом до сполук FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . Причому шари розміщуються таким чином, що найближчий шар до металу – це оксид з найменшим вмістом кисню FeO , далі – оксид проміжного складу Fe_3O_4 і на зовнішній поверхні розташовано оксид з найвищою ступеню окислення Fe_2O_3 . Вміст кисню і заліза в оксиді різко змінюється при переході від одного шару окалини до іншого і трохи

змінюється за товщиною. Досліди підтвердили відповідність вмісту кисню відповідним оксидам. Співвідношення товщин шарів і одночасне існування цих шарів залежить від умов окислення. Під час окислення заліза на повітрі при 800-1000 °C усі три оксиди утворюються приблизно у співвідношенні, як це показано на рис.4. Вважають, що поверхневий шар металу містить деяку кількість кисню у вигляді твердого розчину і що на межі між різними оксидами присутні шари, які містять суміші, або тверді розчини суміжних шарів. В залежності від температури окислення утворені шари оксидів за складом залежать від їх властивостей.

Процес окислення заліза можливо провести таким чином, що утвориться тільки чистий оксид. Для цього процес окислення ведуть при температурі не вище 5700 °C, щоб не утворювався FeO на внутрішній стороні окалини, і дуже низьких парціальних тисках кисню, наприклад, у середовищі водяного пару, щоб був нестійкий оксид Fe₂O₃, який має значну пружність дисоціації. На цій реакції засновано процес парового оксидування, при якому на поверхні сталевих деталей утворюється захисна плівка із магнетиту, яка не поступається захисними властивостями плівкам, які отримують лужним оксидуванням. Якщо сплав складається з двох компонентів менш благородного металу і більш благородного металу, то до окислення більш здатен компонент, який менш благородний, іншими словами менш термодинамічно стійкий. На властивості таких сплавів впливають легуючі елементи. З теоретичної точки зору існують такі припущення щодо позитивного впливу легуючих компонентів на властивості сплаву: легування змінює концентрацію дефектів оксиду, що утворюється; на поверхні металу утворюється оксид легуючого елементу, який здатен захистити основний метал від окислення; легуючий елемент утворює на поверхні металу подвійні оксиди типу шпінелі. З цих положень виходять вибором легуючих елементів. У процесі росту плівок і під час експлуатації металевих виробів

за високих температур, велике значення має збереженість захисної плівки, яка залежить від таких факторів: величини і характеру напруг і зовнішніх механічних навантажень; механічних властивостей плівки, її міцності і пластичності; зчеплення захисної плівки з металом; різниці коефіцієнтів лінійного розширення металу і плівки.

На рис. 5 (див. додаток А) наведені найбільш поширені руйнування оксидних плівок під час їхнього зростання. Пухирці (рис. 5, а) утворюються коли міцність плівки значна, а адгезія її до металу мала. Пухирці з розривом (рис. 5, б) виникають при недостатній міцності плівки, а під пухирцем утворюється нова оксидна плівка. Газонепроникнені пухирці (рис. 5, в) перешкоджають дифузії іонів металу і гальмують процес окислення. Відшаровування (рис. 5, г) характерно для нерівних поверхонь і призводить до прискорення процесу окислення. Розтріскування при зміщенні (рис. 5, д) характерно для плівок, які мають велику адгезію до металу і відносно малу міцність. Таке руйнування не веде до різкого збільшення швидкості корозії. Розтріскування по кутах (рис. 5, е) призводить до більш швидкого окислення гострих виступів і як наслідок є початком руйнування оксидної плівки з розшаровуванням. В більшості випадків такі руйнування змінюють закон швидкості окислення внаслідок зміни механізму окислення з одного виду (наприклад дифузійного) до іншого (наприклад кінетичного).

Найкраще зберігаються захисні плівки середньої товщини (достатньо тонкі, щоб не виникали великі внутрішні напруги, але достатньо товсті, щоб гальмувати дифузію), які виникають на рівній поверхні металу, міцні і еластичні, які мають добре зчеплення з металом і з мінімальною різницею у коефіцієнтах теплового розширення відносно металу. Наявність окалини заважає якісній подальшій обробці сталю прокату, нанесення гальванічних, або лакофарбових плівок, тому її потрібно видаляти. Видалення ока-

лини процес складний. Для цього використовують такі методи: механічна обробка – піскоструменева, абразивними матеріалами і іншими засобами;

Травлення: кислотне травлення відбувається у розчинах 18-20% H_2SO_4 при 60-90 °С або 15-20% HCl при 40-50 °С.

Плівки, які утворюються за високих температур видаляються легше, ніж на металі, прокатуваному за температур нижчих за 575 °С. Це пов'язано з тим, що FeO розчиняється у кислотах краще, ніж вищі оксиди і за низьких температур не утворюється. Тому у високотемпературній окалині відбувається розчинення самого нижнього шару і відшаровування шару вищих оксидів (див. додаток А, рис. 6, а), а при низькотемпературній окалині дія кислоти уповільнюється і процес перебігає вздовж окалини (рис. 6, б).

З метою зменшення розчинності металу і витрат кислоти використовують інгібітори, які уповільнюють швидкість розчинення металу.

Електрохімічне травлення відбувається у розчині сульфатної кислоти з анодним травленням, або травленням змінним струмом. Є і інші методи видалення окалини, але вони не так розповсюджені.

Електрохімічна корозія являє собою процес руйнування металу в електроліті. Електролітами можуть бути водяні розчини солей, кислот, лугів, а також вода. Цей вид корозії є найбільш розповсюдженим. Більшість металевих конструкцій у процесі експлуатації знаходяться в зіткненні з повітрям. У повітрі знаходяться водяні пари, вуглекислота, сірчаний газ і інші домішки, що розчиняються в крапельках вологи. У результаті поверхня металевих конструкцій покрита вологою, насиченою солями, лугами і кислотами, тобто тонким шаром електроліту, у зв'язку з чим і виникає електрохімічна корозія. Під час занурення металу в електроліт, що представляє собою розчини солей того ж металу, одночасно будуть протікати два процеси: перехід атомів металу в розчин; зворотній процес переходу іонів металу з розчину на поверхню металу.

У залежності від співвідношення швидкостей протікання обох процесів можливі три різні випадки поведінки металів в електроліті: перший випадок - швидкість переходу атомів металу в розчин менша за швидкість переходу іонів металу з розчину на зразок. У цьому випадку на поверхні зразка осаджуються позитивно заряджені іони металу. Зразок у цілому заряджається електроодатньо і процес корозії не відбувається. Другий випадок - швидкість переходу атомів у розчин дорівнює швидкості переходу іонів металу з розчину на поверхню зразка. У цьому випадку зразок металу залишається електронейтральним і процес корозії також не спостерігається. Третій випадок - швидкість переходу атомів у розчин більше швидкості переходу іонів металу з розчину на зразок. У цьому випадку метал, віддаючи позитивні іони, заряджається електровід'ємно. При цьому відбувається розчинення металу, тобто протікає процес корозії. Таким чином, у випадку електрохімічної корозії кородуючий метал заряджається електровід'ємно. Якщо корозії не відбувається, то метал залишається електронейтральним чи заряджається електроодатньо. Кількісною характеристикою корозії металу є величина електрохімічного потенціалу, яка різна для різних металів. За порядком убутання електрохімічного потенціалу всі метали можуть бути розташовані в наступний ряд :

Метал	Au	Ag	Cu	H	Ni	Fe	Zn	Al	Mg
Електродний									
Потенціал, еВ	+1,42	+0,8	+0,34	0	-0,23	-0,44	-0,76	-1,66	-2,38

Метали, що мають позитивний електрохімічний потенціал не кородують, а з негативним потенціалом піддаються корозії. Тому для запобігання корозії необхідно, щоб весь сплав чи його поверхневий шар мали позитивний електрохімічний потенціал. При з'єднанні двох металів у пари в електроліті буде кородувати той, котрий заряджається більш електровід'ємно. Наприклад при зану-

ренні Fe і Zn в електроліт обидва метали починають розчинятися і заряджають електровід'ємно Zn. Так як Zn заряджається більш електровід'ємно, то при з'єднанні в пари електрони по зовнішньому ланцюзі підуть від Zn до Fe, а іони в зв'язку з цим одержать спрямований рух від Zn до Fe. Значить у цій парі кородувати (розчинятися) першим буде більш електронегативний Zn. (див. додаток А, рис.7).

Метал, що має більше значення електрохімічного потенціалу, не буде кородувати доти, доки цілком не розчиниться метал з меншим (більш електронегативним) значенням електрохімічного потенціалу. У сплаві, що складається з зерен різних фаз, кожна пара зерен утворює гальванічний мікроелемент, а реальний сплав можна розглядати як багатоелектродний гальванічний мікроелемент (див. додаток А, рис. 8).

Якщо електрохімічний потенціал фази А більше електрохімічного потенціалу фази Б, то електричний струм потече від зерен фази Б к зернам фази А через метал, а позитивно заряджені іони - від фази Б через електроліт до фази А. У результаті в такому сплаві зерна однієї фази (Б) будуть розчинятися, а іншої (А) залишатися незмінними, тому можна зробити висновок про необхідність одержання однорідної однофазної структури сплавів для забезпечення найбільш високих антикорозійних властивостей.

Розрізняють наступні види електрохімічної корозії: рівномірну чи загальну; нерівномірну, місцеву, міжкристалітну, транскристалітну, під навантаженням (див. додаток А, рис. 9).

При рівномірній корозії розчинення металу протікає по всій поверхні виробу приблизно з однаковою швидкістю. Такий вид корозії спостерігається, якщо метал однорідний, наприклад однорідний твердий розчин. У неоднорідному металі, що зустрічається частіше, корозія протікає на різних ділянках поверхні з неоднаковою швидкістю, тобто нерівномірно. Найчастіше зустрічається в багатofазних сплавах.

Місцева корозія відбувається на окремих ділянках поверхні металу і поділяється на крапкову, плямисту і з виразками, що розвиваються на обмеженій площі, але на велику глибину.

Найбільш небезпечна міжкристалічна корозія, що поширюється по границях зерен унаслідок більш низького їхнього електрохімічного потенціалу. Корозія без помітних зовнішніх ознак швидко розвивається по границях зерен, усередину, різко знижуючи механічні властивості.

При транскристалічній (вибірковій) корозії, руйнуванню піддаються лише деякі структурні складові металу, тоді як інші - корозійному руйнуванню не піддаються чи руйнування відбувається за визначеними кристалографічними напрямками (наприклад, у напрямку ліній ковзання).

Корозія під навантаженням виникає під час одночасної дії корозійного середовища і розтягувальних навантажень, які розподіляються в металі нерівномірно і викликають нерівномірну корозію по границях зерен (латунь, Al і Fe сплави), чи у напрямку ліній ковзання в кристалах (деякі нержавіючі сталі, які мають під напругою фазові перетворення).

Різні види корозійного руйнування можуть бути тільки на одній поверхні металу одночасно, підсилюючи руйнуючу дію на нього.

Сутність методів захисту від корозії обробкою зовнішнього середовища полягає у видаленні з її реагентів збудників корозії, чи введення в зовнішнє середовище інгібіторів - спеціальних речовин, що нейтралізують шкідливу дію реагентів і сповільнюють корозію. Наприклад, випал металу при високих температурах здійснюється в атмосфері зі зменшеним вмістом O_2 , у безокисній чи нейтральній атмосфері, у якій подають газоподібний азот, що захищає метал від окислювання.

Електрохімічний захист металу від корозії здійснюється за допомогою протектора. Наприклад, у морській воді створюється гальванічна пара з металу, що захищається, і протектора - іншого більш електронегативного металу

контактуючого з виробом, що захищується. У такій парі метал протектора - анод (-) руйнується, захищаючи від корозії метал виробу - катод (+). Такий захист звичайно застосовують для конструкцій, що працюють у морській воді, використовуючи як протектор Zn, сплави Al + Mg, Al+Zn, Cd+Zn, Al і інші метали.

Цинк - найбільш розповсюджений метал для протекторів для захисту залізних і дюралюмінієвих сплавів. У морській воді відношення поверхні протектора (-) до поверхні конструкції, що захищається, знаходиться в межах від 1/200 до 1/1000, відстань між протекторними пластинами - 2-3 метри.

Покриття, які використовують для захисту металевих виробів від корозії можна розділити на три групи:- металеві (Zn, Al, Pb, Sn, Cd, Cu, Ni, Cr, Ag, Au і їхні сплави);- неметалеві захисні покриття - фарби, лаки, емалі, пластмаси, гуми, смоли, цементи і т.д.

В даний час лакофарбові антикорозійні покриття складають приблизно 65% усіх захисних покриттів металевих виробів.

Покриття пластмасами, емалями, гумою, цементом застосовують в основному в хімічній промисловості, як кислототривкий захист.

Покриття захисними оксидними плівками відносяться до хімічних покриттів. На поверхні металевих виробів штучно створюють захисні оксидні плівки. Оксидуванню піддають як чорні, так і кольорові метали. Фосфатування сталевих виробів роблять у розчинах фосфорнокислих солей. У результаті на поверхні металу утворюється плівка інертних фосфорнокислих солей, що захищає виріб від впливу зовнішнього середовища.

Захист металів від корозії методом легування засновано на підвищенні електрохімічного потенціалу сплаву введенням в нього легуючих елементів.

Так, наприклад, введення до заліза хрому в кількості 12-14% приводить до того, що електрохімічний потенціал сталей стає електропозитивним. Тому

нержавіючі сталі (12Х13, 12Х17, 15Х28, 12Х18Н9, 17Х18Н9, 12Х18Н10Т) стійкі проти корозії в атмосфері, воді, ряді кислот, солей, лугів.

Корозійна стійкість металів при рівномірній корозії оцінюється відповідно до держстандарту ДСТУ 2733-94 Корозія та тимчасовий протикорозійний захист металевих виробів за десятибальною шкалою.

Усі метали і сплави за швидкістю корозії (у мм/ рік) розділені на 6 груп стійкості (зовсім стійкі, майже стійкі, стійкі, зниженої стійкості, легкостійкі і нестійкі) і оцінюються відповідним балом (1-й бал - швидкість корозії менш 0,001 мм/рік, 2-й - 0,001-0,005 мм/рік, 10-й - 10 мм/рік).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ ЗА КОЛЬОРАМИ ПОБІЖНОСТІ

1.1 Мета проведення лабораторної роботи

Встановити вплив температури на швидкість окиснення вуглецевої сталі та розрахувати ефективну енергію активації процесу.

Завдання проведення лабораторної роботи полягають у тому, щоб

знати: метод визначення швидкості корозії металу за кольорами побіжності;

вміти: самостійно проводити дослідження впливу температури на швидкість окиснення, розраховувати енергію активації процесу.

1.2 Основні теоретичні положення

Більшість металів за високих температур в атмосфері термодинамічно нестійкі по відношенню до кисню. На їх поверхні утворюються оксидні плівки, захисні властивості яких значною мірою визначають жаростійкість металів та сплавів. Товщина оксидних плівок може змінюватись у дуже широких межах.

Прийнято розрізняти тонкі, середні та товсті плівки. Товщина тонких плівок – від мономолекулярної до 0,04 мкм. Такі плівки на металі невидимі та їх наявність може бути встановлена оптичними методами із застосуванням поляризованого світла або за допомогою радіоактивних індикаторів. Товщина середніх плівок (0,04 - 0,5 мкм) можна порівняти з довжиною хвилі видимих світлових променів ($0,04 < \lambda < 0,75$ мкм). Ці плівки є видимими завдяки інтерференційному фарбуванню, тобто виникненню так званих кольорів побіжності. Товсті плівки мають товщину понад 0,5 мкм і їх можливо побачити неозброєним оком.

Інтерференційні кольори побіжності дозволяють визначити товщину одержуваних на металі плівок. Механізм появи кольорів побіжності можна пояснити так. Погашення світла внаслідок інтерференції двох променів світла, які накладаються один на одного, з довжиною хвилі λ відбувається, якщо ці два промені зміщені один щодо одного на половину фази, тобто на непарне число напівхвиль: $\frac{\lambda}{2}, \frac{3}{2}\lambda, \frac{5}{2}\lambda$.

Нехай два промені проходять крізь прозору плівку на поверхні металу, відбиваючись один від зовнішньої поверхні плівки (рис. 1.1, лінії 1, 2), інший - безпосередньо від поверхні металу, пройшовши через неї (рис. 1.1, лінії 3, 4).

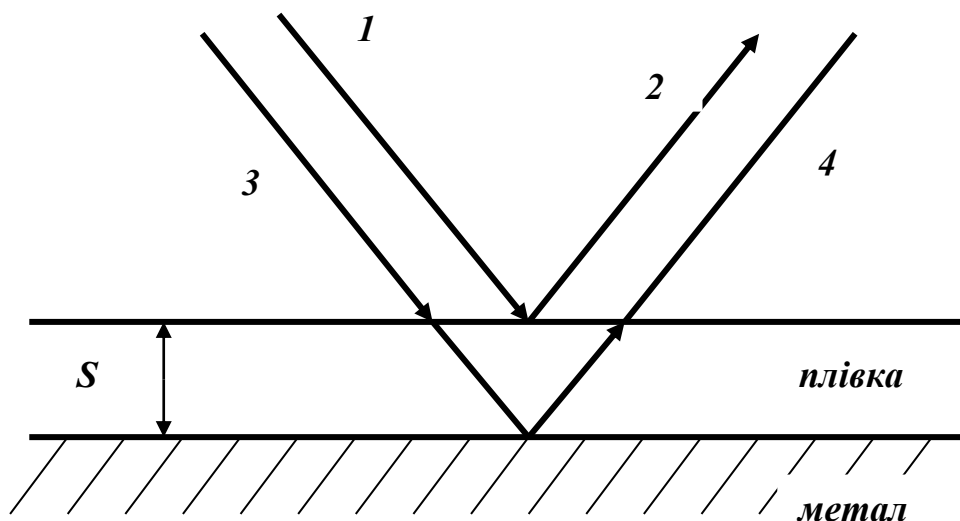


Рисунок 1.1 – Схема інтерференції променів світла

Як це видно з рисунка, відмінність у ході цих двох променів визначається подвійною товщиною плівки S (при падінні променя під кутом близьким до прямого). Якщо врахувати, що довжина світлової хвилі в прозорому середовищі скорочується в обумовлене коефіцієнтом заломлення число разів, умови пога-

шення даного променя з довжиною хвилі λ для плівки з показником заломлення n будуть задовольнятися, якщо товщина плівки S буде відповідати наступним значенням: і т.д.

$$S = \frac{\lambda}{4n}; \quad S = \frac{3\lambda}{4n} \quad (1.1)$$

За цими формулами можна визначити S , якщо встановити інтерференційне погашення променя при висвітленні зразка монохроматичним світлом. Такі вимірювання було проведено (таблиця 1.1). Дані, які наведені в таблиці 1.1, являють собою товщини оксидних плівок на залізі, на якому отримані кольори побіжності при нагріванні зразка на повітрі.

Таблиця 1.1 - Товщина оксидних плівок на залізі

Колір плівки	S , мкм
Жовтий	0,046
Помаранчевий	0,052
Червоний	0,058
Фіолетовий	0,068
Синій	0,072

Якщо відомі товщина плівки та тривалість процесу окиснення, можна розрахувати швидкість газової корозії.

Відповідно до рівняння Арреніуса швидкість газової корозії V є функцією температури:

$$V = K_V \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.2), \text{ де}$$

K_V - константа швидкості,

E_a - ефективна енергія активації процесу.

Оксидні плівки можуть бути суцільними або несучільними. Піллінг та Бедвортс сформулювали умови, за яких утворюються суцільні плівки, здатні перешкоджати подальшому окисненню металу.

Якщо молекулярний об'єм оксиду позначити $V_{ок}$, а обсяг металу $V_{ме}$, можна записати умови суцільності:

$$1 < \frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 2,5 \quad (1.3)$$

Співвідношення $\frac{V_{ок}}{V_{ме}}$ можна розрахувати за формулою:

$$\frac{V_{ок}}{V_{ме}} = \frac{M_{ок} \cdot \rho_{ме}}{m \cdot \rho_{ок} \cdot A_{ме}}, \quad (1.4), \text{ де}$$

$M_{ок}$ – молекулярна маса оксиду,

$\rho_{ме}$ – густина металу,

$\rho_{ок}$ – густина оксиду,

$A_{ме}$ – атомна маса металу,

m – кількість атомів металу в оксиді.

Якщо $\frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 1$ - то плівка не може бути суцільною.

Зростання пористої (незахисної) плівки (співвідношення $\frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 1$) контролюється швидкістю хімічної реакції окиснення металу (кінетичний контроль процесу) та протікає у часі за лінійним законом:

$$h=k \cdot \tau. \quad (1.5)$$

Якщо плівка суцільна (співвідношення $1 < \frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 2,5$) і чинить опір проникненню кисню до металу, то зростання оксидної плівки описується параболічним законом:

$$h^2 = k'' \cdot \tau. \quad (1.6)$$

Часто зростання тонких оксидних плівок (співвідношення $1 < \frac{V_{ок}}{V_{ме}} < 1,7$) на металах при низьких температурах і перших стадіях окиснення металів при високих температурах супроводжується великим самогальмуванням у часі, тоді виконується логарифмічний закон:

$$h = k \cdot \ln \tau. \quad (1.7)$$

Окиснення металів у різних температурних інтервалах відбувається по різному. Лінійний закон окиснення характерний для натрію, кальцію, магнію; параболічний – для міді, заліза, нікелю; логарифмічний – для алюмінію, цинку, хрому. Наприклад, зростання плівки на залізі при температурах до 400 °С відбувається за логарифмічним законом, а в інтервалі 500–1100 °С – за параболічним.

1.3 Прилади та приладдя

Прилади: термопара типу ХА, вольтметр-амперметр типу М2020, секундомір, електрична плита.

Приладдя: зразки сталі 200x20x1,5 мм, наждачний папір для зачистки зразків, еталонний зразок, штатив для затискання зразка.

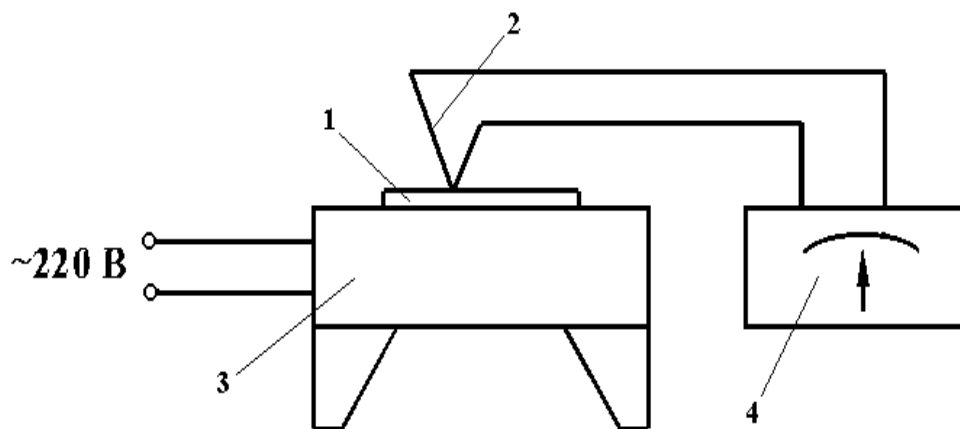
1.4 Порядок проведення роботи

1.4.1 Зібрати експериментальну установку відповідно до схеми, яка наведена на рис. 1.2.

1.4.2 Зачистити зразок до блиску та протерти фільтрувальним папером.

1.4.3 Включити електроплитку та витримати 10-16 хв., щоб поверхня плити нагрілася, покласти зразок на плиту так, щоб він щільно прилягав до поверхні, одночасно увімкнувши секундомір.

1.4.4 Встановити на поверхню зразка термопару (термопара має торкатися поверхні зразка).



1 – зразок,

2 – термопара,

3 – електрична плитка,

4 – вольтметр-амперметр

Рисунок 1.2 – Схема експериментальної установки

1.4.5 З появою синього кольору побіжності на поверхні зразка (порівняти з еталоном) вимкнути секундомір. Дані (τ – час до появи синього кольору та t – температура на поверхні зразка в момент появи синього кольору) занести до таблиці 1.2. Повторити експеримент з іншими зразками при двох інших значеннях температури.

Таблиця 1.2 - Експериментальні дані

№ п/п	Температура		Час до появи синього кольору		Швидкість утворення плівки, мм/година	1/T	lgV	E _a , кДж/моль
	t, °C	T, °C	С	час.				
1								
2								
3								

1.5 Обробка експериментальних даних

Після вимірів та розрахунків заповнити таблицю 1.2.

За отриманими даними побудувати графік у координатах lgV - 1/T та визначити ефективну енергію активації за формулою:

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot A, \text{ кДж/моль}, \quad (1.8)$$

де

$$A = \frac{\lg V_2 - \lg V_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad V_2 > V_1 \text{ и } T_1 > T_2 \quad (1.9)$$

Зробити висновки щодо впливу температури на швидкість газової корозії.

1.6 Завдання до самостійної роботи

За матеріалами лекцій та навчальної літератури вивчити питання щодо впливу температури на швидкість газової корозії.

1.7 Контрольні питання

1. Що називається хімічною корозією?
2. Що називається газовою корозією?
3. Що є критерієм можливості перебігу газової корозії?
4. Як класифікують плівки на металах за товщиною?
5. За яким рівнянням визначають енергію активації?
6. Як впливає температура на швидкість окиснення вуглецевої сталі?
7. Для яких металів виконується лінійний закон зростання плівок?
8. Для яких металів виконується параболічний закон зростання плівок?
9. Для яких плівок характерна поява кольорів побіжності?
10. Яким чином готують зразки для виконання лабораторної роботи?
11. Які прилади використовують під час виконання лабораторної роботи?
12. Яка товщина оксидних плівок на залізі?
13. Як розраховують швидкість газової корозії?
14. Що показує рівняння Арреніуса?
15. Які механізми зростання плівок ви знаєте?
16. У яких випадках виконується логарифмічний закон зростання плівок?
17. У яких випадках виконується ступеневий закон зростання плівок?
18. Поясніть суть рівняння Еванса.
19. Які плівки не є видимими?
20. Які плівки є видимими?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ЖАРОСТІЙКІСТЬ МЕТАЛІВ И СПЛАВІВ

2.1 Мета проведення лабораторної роботи

Провести оцінку жаростійкості металів та сплавів на повітрі при заданій температурі з використанням показників корозії.

Завдання проведення лабораторної роботи полягають у тому, щоб

знати: сутність понять «жароміцність» та «жаростійкість», основні види жаростійких матеріалів;

вміти: експериментально оцінювати жаростійкість різних матеріалів.

2.2 Основні теоретичні положення

Хімічна корозія – це взаємодія металу з корозійним середовищем, коли окиснення металу і відновлення окислювального компонента корозійного середовища протікають одночасно. Її першопричиною є термодинамічна нестійкість металів у різних агресивних середовищах.

Найбільш поширеним та практично важливим видом хімічної корозії металів є газова корозія. Вона протікає при численних високотемпературних технологічних процесах отримання та обробки металів (виплавці та розливанні металу, нагріванні перед прокатуванням, куванням, штампуванням, термообробкою тощо), роботі обладнання в умовах впливу високих температур (арматура нагрівальних печей, деталі двигунів внутрішнього згоряння та інше).

Поведінка металів і сплавів в умовах оцінюється двома характеристиками: жаростійкістю і жароміцністю.

Жаростійкість – це здатність металу чинити опір корозійному впливу газів за високих температур.

Жароміцність – здатність металу зберігати за високих температур необхідні механічні властивості: тривалу міцність і опір повзучості. Під впливом

корозії в кисневмісних газах поверхня металу покривається плівкою оксидів інших сполук, від захисних властивостей якої значною мірою залежить жаростійкість металів та сплавів.

Помітні захисні властивості можуть мати лише суцільні плівки. Можливість їх утворення визначається умовою:

$$1 < \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} < 2,5, \quad (2.1), \text{ де}$$

$V_{\text{ок}}$ – молекулярний об'єм оксиду чи іншої сполуки;

$V_{\text{Ме}}$ - атомний об'єм металу, з якого утворюється оксид або інша сполука.

Жаростійкість металів і сплавів можна значною мірою підвищити легуванням – додаванням до їх складу компонентів, які покращують захисні властивості плівок, що утворюються. Внаслідок цього на поверхні сплаву утворюється шар оксидів легуючого компонента або високозахисних подвійних оксидів легуючого компонента з основним металом типу шпинелі (FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 та ін.).

У установленому режимі швидкість хімічної корозії визначається кінетичними можливостями протікання окремих стадій процесу: кристалохімічним перетворенням (кінетичний контроль процесу); дифузією реагентів в плівці продуктів корозії (дифузійний контроль процесу); обома цими стадіями одночасно під час співвимірюваного опору їх протіканню (дифузійно-кінетичний контроль процесу).

При кінетичному контролі процесу (утворення несучільних пористих плівок) жаростійкість визначається природою металу, а при дифузному контролі (утворення суцільних оксидних плівок) – захисними властивостями плівки, що утворюється на металі.

2.3 Прилади та приладдя

Прилади: аналітичні ваги, електрична муфельна піч з автоматичним регулятором температури.

Приладдя: п'ять тиглів з вогнетривкого матеріалу, п'ять промаркованих плоских зразків металів та сплавів, штангенциркуль, наждачний та фільтрувальний папір, содовий розчин.

2.4 Порядок проведення роботи

2.4.1 Увімкнути електричну піч. Терморегулятор встановити у положення, що відповідає температурі проведення досліджень (700-900 °C). Температуру та положення регулятора вказує викладач.

2.4.2 Випробувані плоскі зразки зачистити наждачним папером. Штангенциркулем виміряти геометричні розміри зразків та розрахувати величину їхньої поверхні. Знежирити содовим розчином, промити проточною водою, осушити фільтрувальним папером, потім електрорушником. Зважити на аналітичних терезах з точністю $\pm 0,001$ г (m_0) і помістити у відкриті тиглі з вогнетривкого матеріалу.

2.4.3 Після досягнення в печі заданої температури (контрольна лампочка починає періодично вмикатися та вимикатися), за допомогою щипців встановити тиглі із зразками у найгарячішу зону муфеля та витримати при цій температурі протягом 30-60 хв. (за завданням викладача). Вийняти тиглі з печі та встановити на вогнетривку підставку для охолодження. Щоб уникнути втрати частини окалини при охолодженні тиглі накрити вогнетривкою пластиною.

2.4.4 Після охолодження зважити кожен тигель зі зразком, а потім кожен порожній тигель на аналітичних терезах з тією ж точністю.

Масу зразка після експерименту (m) розрахувати за такою формулою:

$$m = m_2 - m_T \quad (2.2), \text{ де}$$

m_2 – маса тигля зі зразком та окалиною, г;

m_T – маса тигля, г.

Результати експериментів для кожного досліджуваного металу та сплаву занести до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати експериментальних вимірювань

Результати визначень	Матеріал зразка				Примітки
Розміри зразка, мм					
Поверхня зразка S , m^2					
Початкова маса зразка m_0 , г					
Температура, $^{\circ}C$					
Тривалість окиснення τ , годин					
Маса тигля із зразком та окалиною m_2 , г					
Маса тигля m_T , г					
Збільшення маси m , г					
Показник K_m^+ , $г/м^2 \cdot год$					
Показник K_m^- , $г/м^2 \cdot год$					

2.5 Обробка експериментальних даних

2.5.1. Для кожного з досліджуваних матеріалів розрахувати позитивний масовий показник корозії K_m^+ за формулою:

$$K_m^+ = \frac{\Delta m^+}{\tau \cdot S}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}, \quad (2.3), \text{ де}$$

$\Delta m^+ = m - m_0$ – збільшення маси зразка металу,

τ – тривалість випробування, годин;

S – поверхня зразка, m^2 .

2.5.2 Виконати перерахунок позитивного показника зміни маси у негативний за формулою:

$$K_m^- = K_m^+ \cdot \frac{\Pi_{ок} \cdot A_{Me}}{\Pi_{Me} \cdot A_{ок}}, \quad (2.4), \text{ де}$$

A_{Me} – атомна маса металу;

$A_{ок}$ – атомна маса окислювача (кисню);

Π_{Me} – валентність металу;

$\Pi_{ок}$ – валентність окислювача.

Зазвичай утворюються оксиди Cu_2O , TiO_2 , на сталі X18H10 – $FeCr_2O_7$ а на сталі Ст 3-80% FeO и 20% Fe_3O_4 .

2.5.3 Розрахувати глибинний показник корозії за формулою:

$$K_n = 8,76 \cdot \frac{K_m^-}{\rho_{Me}}, \quad (2.5), \text{ де}$$

ρ_{Me} – густина металу (таблиця 2.2), $кг/м^3$.

Таблиця 2.2 - Густина деяких металів

Метал	густина, $кг/м^3$	Метал	густина, $кг/м^3$
Al	2700	Mo	10230
Cr	7160	Ni	8900
Cu	8930	Ti	4500
Fe	7890	W	19300

2.5.4 На підставі отриманих величин показників корозії зробити висновки про порівняльну жаростійкість досліджених матеріалів.

2.6 Завдання до самостійної роботи

Ознайомитись з основними видами жаростійких матеріалів, що використовуються у техніці.

Ознайомитись із десятибальною шкалою корозійної стійкості металів.

Визначити групу стійкості всіх досліджених матеріалів за десятибальною шкалою.

2.7 Контрольні питання

1. У яких середовищах спостерігається хімічна корозія?
2. Чи є газова корозія локальною?
3. Якою є основна причина хімічної корозії металів?
4. Дайте визначення жаростійкості металів та сплавів.
5. Дайте визначення жароміцності металів та сплавів.
6. Які фактори впливають на жаростійкість сталі?
7. Наведіть умову суцільності плівок?
8. Для яких металів виконується умова суцільності?
9. Як можна підвищити жаростійкість металів та сплавів?
10. Чим визначається швидкість хімічної корозії в установленому режимі?
11. Чим визначається швидкість хімічної корозії під час кінетичного контролю процесу?
12. Які метали підвищують жаростійкість сталей?
13. Як впливає вуглець на жаростійкість сталей?
14. Як впливає структура сталей на їх жаростійкість?

15. Поясніть суть трьох теорій жаростійкого легування.
16. Яким чином готують зразки для виконання лабораторної роботи?
17. Які прилади використовують під час виконання лабораторної роботи?
18. Які показники використовують для оцінки газової корозії?
19. Як розраховуються масові показники корозії?
20. Як перейти від масових показників корозії до глибинного?

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ ОПИС

1. Корозія та захист металів від корозії / Автухов А.К., Мартиненко О.Д. – Харків: ДБТУ, 2020. – 121 с.
2. Корозія і захист металів / Лічконенко Н.В. – Запоріжжя: ІННІ ім. Ю.М. Потебні ЗНУ, 2021. – 64 с.
3. Хімічна корозія та захист металів / Стоєв П.І., Литовченко С.В., Гірка І.О., Грицина В.Т. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2019. – 216 с.
4. Матеріалознавство та технологія металів / Власенко А.М. – Київ: ІМЗО, 2019. – 292 с.
5. Кириченко О. Г., Лічконенко Н. В. // Корозія і захист металів: конспект лекцій для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія». Запоріжжя, 2020. - 114 с.
6. В.І. Алімов, З.А. Дурягіна // Корозія та захист металів від корозії. Донецьк-Львів: ТОВ «Східний видавничий дім», 2012. - 328 с.
7. Автухов А.К., Мартиненко О.Д. Корозія і захист металів від корозії в машинобудуванні: методичні вказівки до практичних занять для здобувачів вищої освіти спеціальності 133 «Галузеве машинобудування». Харків: ДБТУ, 2023. – 64 с.
8. Яцишин М.М., Герцик О.М. Корозія металів. Лабораторний практикум для студентів хімічного факультету // Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. - 2006. - 134 с.

Інформаційні ресурси

Інтернет-джерела

1. Talbot D. Corrosion science and technology; Second ed. / D. Talbot, J. Talbot. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 552 p.
2. Робоча програма навчальної дисципліни «Корозія та захист металів» для студентів денної форми навчання. / О.В. Степова. – Полтава, 2021. – 12 с. (Електронна версія в електронній бібліотеці НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»).

ДОДАТОК А

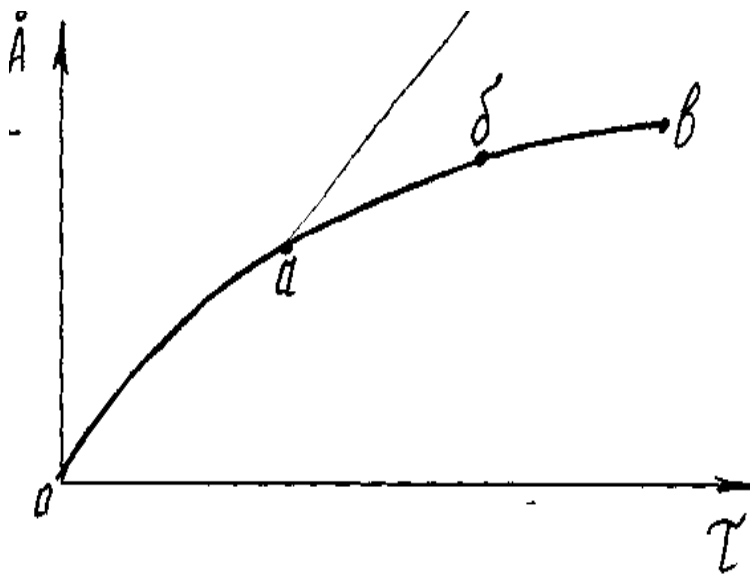


Рисунок 1 – Зміна товщини оксидної плівки на металі

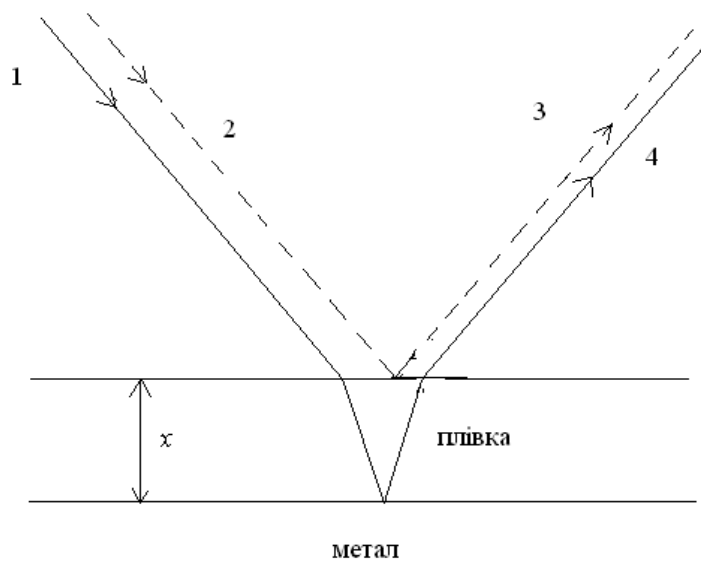


Рисунок 2. - Схема ходу променів при відбитті від поверхні металу з прозорою плівкою і виникнення явища інтерференції; 1,2 – падаючі промені; 3,4 – відбиті промені

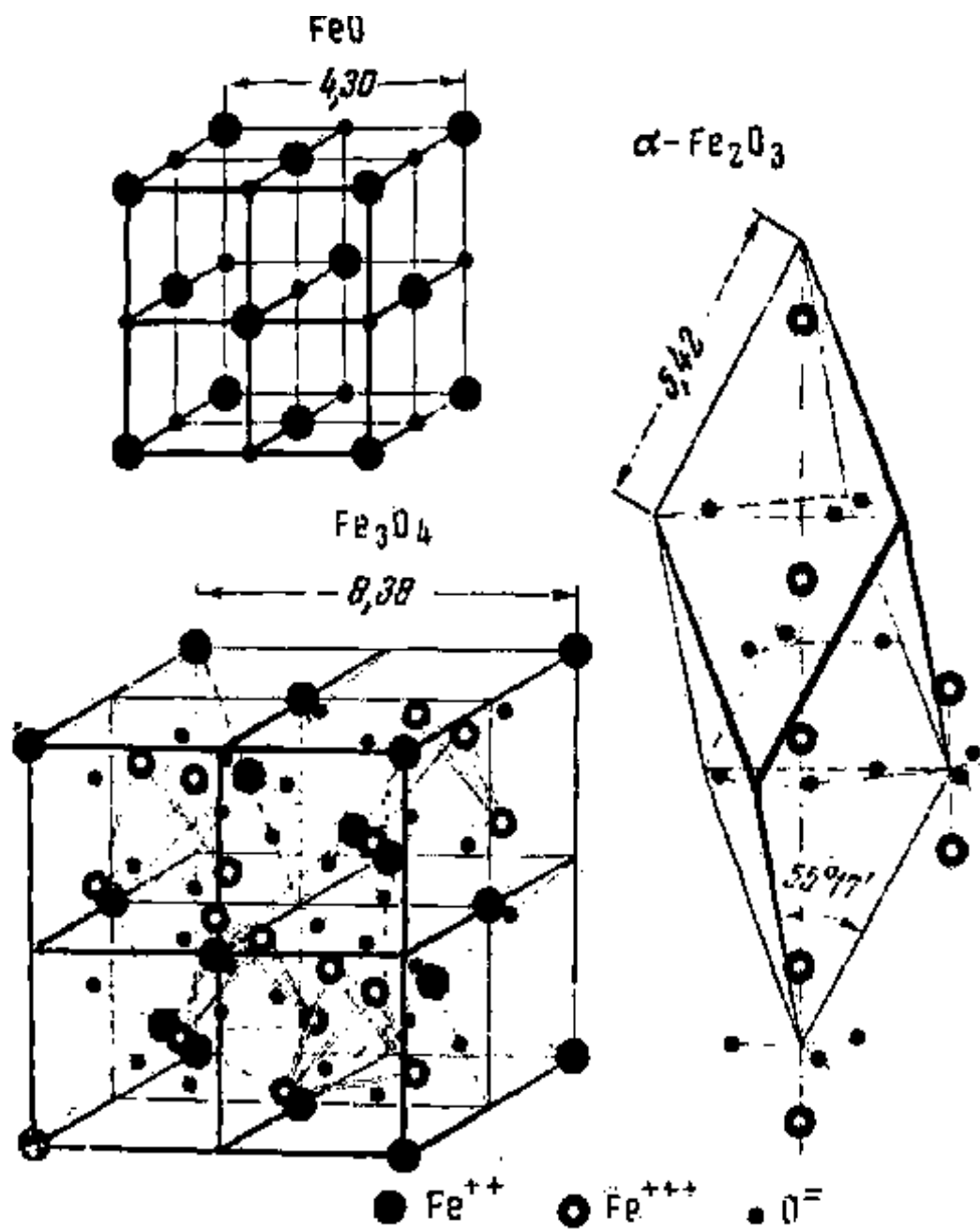


Рисунок 3 - Решітки кристалографічних структур основних оксидів заліза

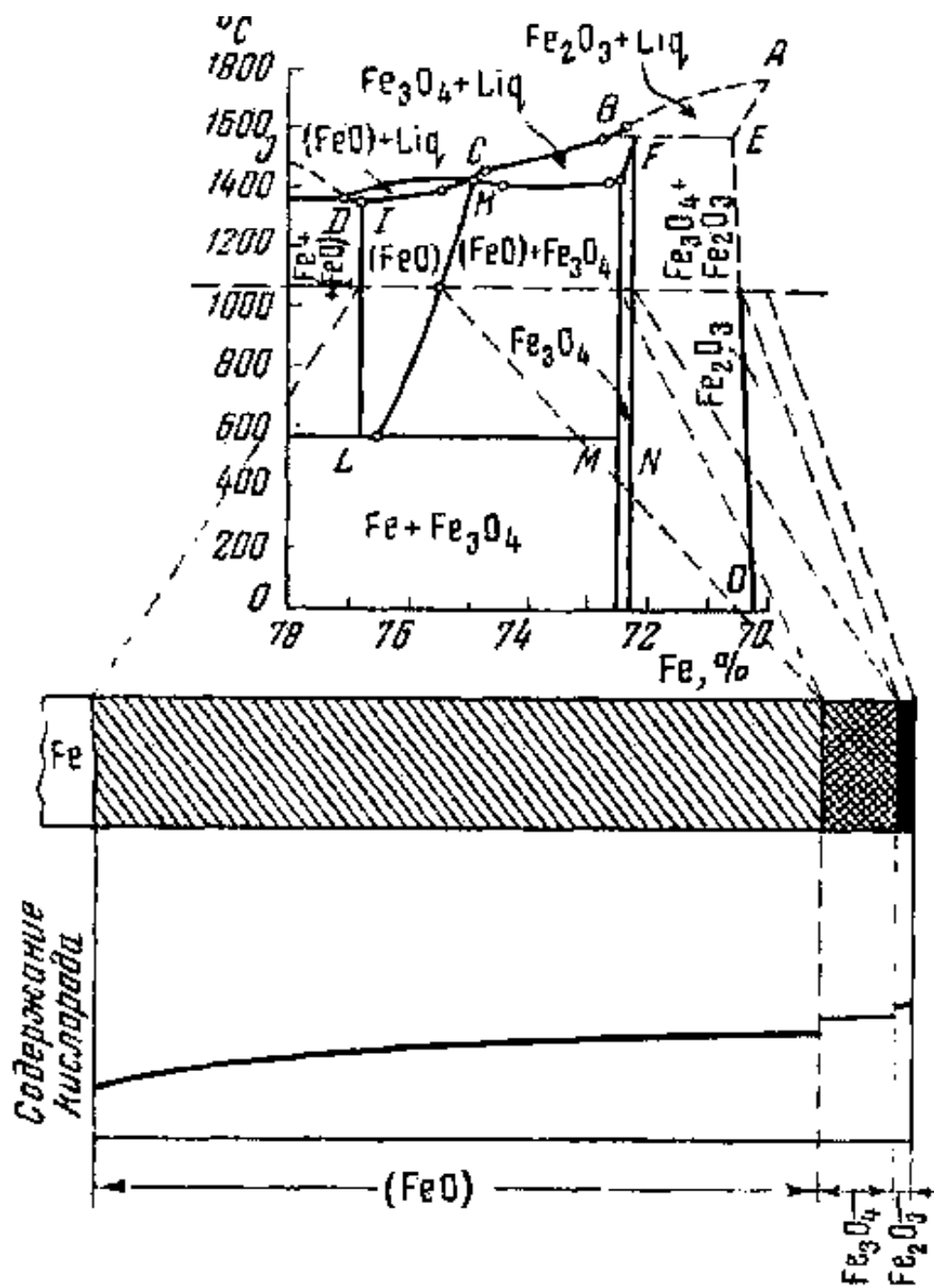


Рисунок 4 - Діаграма стану системи залізо-кисень

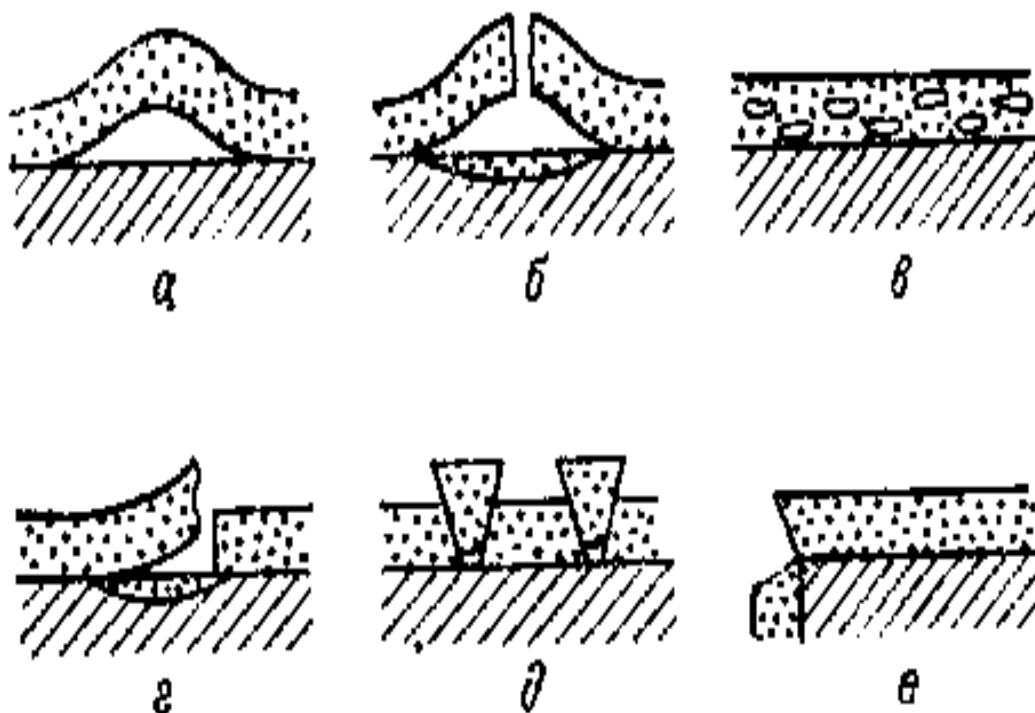


Рисунок 5 – Типи руйнування оксидних плівок під час їхнього зростання:

а – міцність плівки значна, її адгезія до металу мала;

б – виникнення пухирців з розривом при недостатній міцності плівки,

і утворення під ними нової оксидної плівки;

в – гальмування процесу окислення при виникненні газонепроник-
нених пухирців;

г – відшаровування на нерівних поверхнях і прискорення процесу
окислення;

д – мала міцність і велика адгезія плівки до металу викликає розтріску-
вання і значне збільшення швидкості корозії;

е – швидке окислення гострих виступів по кутах викликає розшаро-
вування оксидної плівки

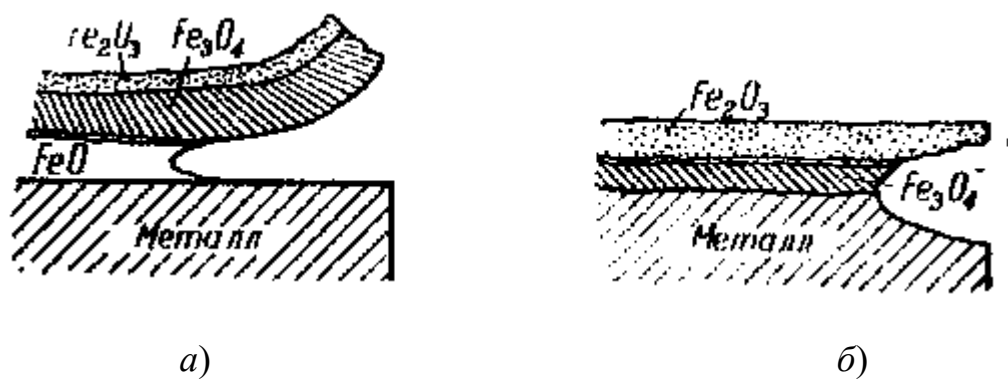


Рисунок 6 – Типи видалення окалини під час травлення у кислоті:

а) – високотемпературна окалина;

б) - низькотемпературна окалина

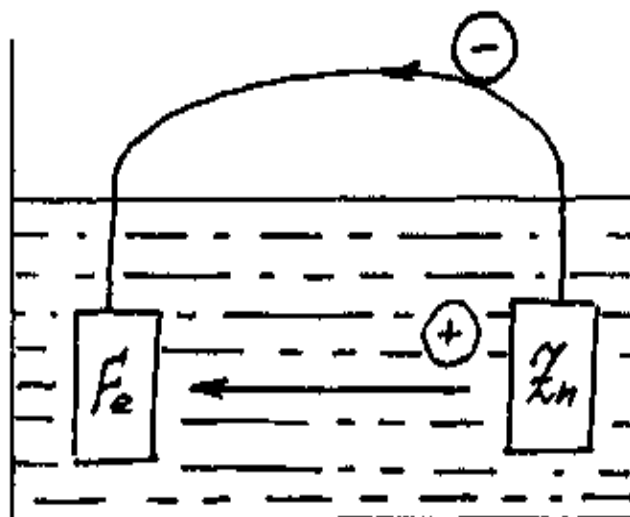


Рисунок 7 – Електролітична реакція між залізом і цинком

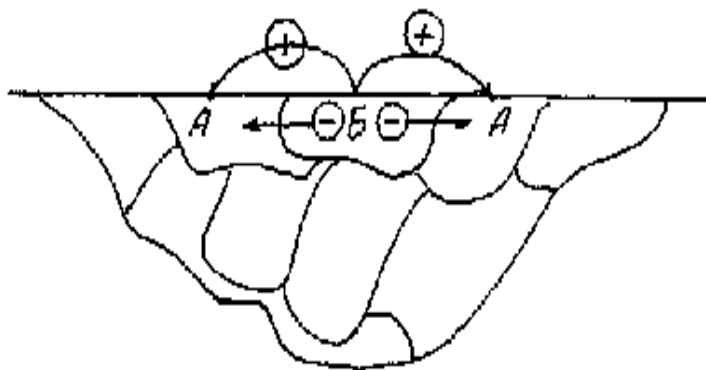


Рисунок 8 – Електрохімічна реакція у сплаві, який складається з механічної суміші зерен А і Б

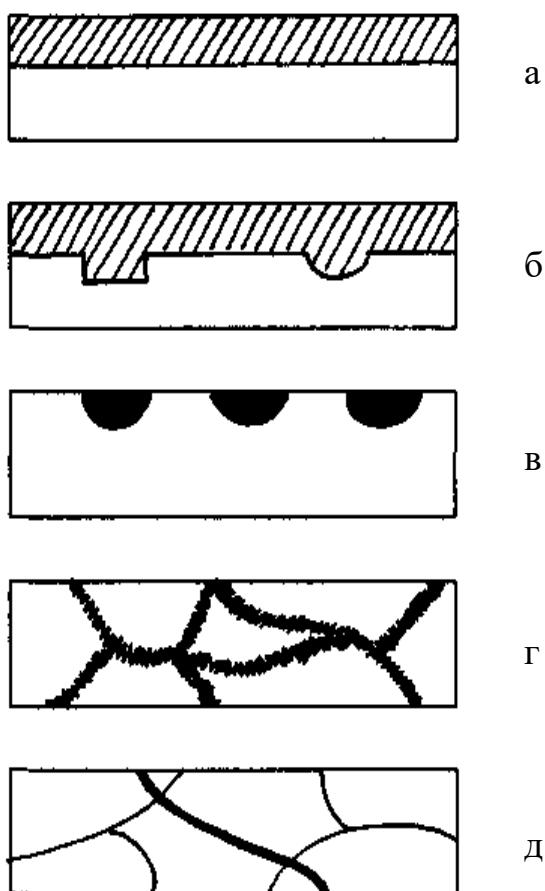


Рисунок 9 – Класифікація видів корозії:

- а – рівномірна корозія;
- б – нерівномірна корозія;
- в – місцева корозія;
- г – міжкристалітна корозія;
- д – транскристалітна корозія