МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

навчальної дисципліни «Неорганічна хімія»
обов'язкових компонент освітньої-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

272 Авіаційний транспорт
(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)

за темою 5 – Корозія металів як різновид електрохімічних процесів

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО
Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 22.02.2024 № 2

СХВАЛЕНО
Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 17.01.2024 № 6

ПОГОДЖЕНО
Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 22.02.2024 № 2

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 12.12.2023 № 8

Розробник:
Доцент, кандидат хімічних наук, доцент, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Козловська Т. Ф.

Рецензенти:
1. *Завідувач кафедри екології та біотехнологій Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, канд. хім. наук, доцент, професор Новохатько О. В.*
2. *Викладач циклової комісії аеронавігації Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, спеціаліст вищої категорії, викладач-методист, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Тягній В. Г.*

План лекції:

1. Види корозійних руйнувань. Типи корозійних процесів.
2. Хімічна корозія. Газова корозія.
3. Електрохімічна корозія. Механізми електрохімічної корозії.
4. Корозія блукаючими струмами. Біологічна корозія.
5. Захист металів і сплавів від корозії.

Рекомендована література:

Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с. URL: http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/28898 (дата звернення: 25.07.2023)
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с. URL: https://caravela.com.ua/index.php?route=product/product&product_id=174 (дата звернення: 16.11.2023)
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія : Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с. URL: https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542 (дата звернення: 25.11.2023)
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с. URL: https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/16542 (дата звернення: 25.11.2023)

Додаткова

8. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с. URL: https://ru.scribd.com/document/655105683/%D0%9D%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0-%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F-%D0%9F%D1%96%D0%B4%D1%80%D1%83%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA (дата звернення: 12.11.2023)
9. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ«КПІ», 2013. 332 с.
10. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.

11. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Клюєва; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
12. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

Інформаційні ресурси в Інтернеті

13. Віртуальна читальня освітніх матеріалів для студентів, вчителів, учнів та батьків. URL : https://subject.com.ua/

Текст лекції

1. Види корозійних руйнувань. Типи корозійних процесів.

Метали та їхні численні сплави мають високу міцність і пластичність, зносостійкість, тепло- та електропровідність. Вони мають високі ливарні властивості, добре обробляються різноманітними методами та надають можливість використовувати метод зварювання для отримання з них великогабаритних виробів і конструкцій. Саме тому на теперішній час метали є основними конструкційними матеріалами та широко застосовуються в різних галузях науки і техніки.

Однак у процесі експлуатації під дією різноманітних фізико-механічних факторів металеві матеріали починають руйнуватися. Найбільш важливими видами руйнування конструкційних матеріалів є такі.

Механічне руйнування є наслідком процесів пружної або пластичної деформації металу при досягненні граничних напружень. Таке руйнування виводить із ладу конструкцію, але частіше за все дає можливість зберегти сам конструкційний матеріал, наприклад, зруйновані сталеві конструкції можна перетоплювати в мартенівських печах.

Ерозія матеріалу – це поступове руйнування матеріалу шляхом механічного спрацювання. Прикладом процесу ерозії є стирання коліс залізничного транспорту та рейок, стирання підшипників і толокових кілець, руйнування лопаток турбореактивного двигуна.

Корозія матеріалу – це процес поступового фізико-хімічного руйнування матеріалу під дією оточуючого середовища.

На відміну від механічного руйнування, явища ерозії та корозії пов’язані з розпиленням і окиснюванням металу, що руйнується, та частіше за все з його безповоротною втратою. Будь-який конструкційний матеріал може зазнавати корозійного або ерозійного руйнування. Можна, наприклад, говорити про корозію бетону, ерозію та корозію будівельного каменю, скла тощо.

Окрім наведених видів руйнування матеріалів, можливі також і інші. Наприклад, для матеріалів органічного походження (дерево) часто основним видом є *біологічне* руйнування, яке відбувається внаслідок життєдіяльності бактерій, грибків або комах. Для пластмас, лакофарбових матеріалів, гуми небезпечними видами руйнування є процеси старіння, які призводять до безповоротних змін внутрішньої структури та властивостей матеріалу (наприклад, втрата автомобільною шиною або лакофарбовою плівкою властивої їм еластичності).

Корозія є найпоширенішим видом руйнування, оскільки її спостерігають всюди, де обробляють метали або експлуатують металеві

конструкції. Корозійні процеси відбуваються в найрізноманітніших середовищах: у атмосфері, морській та річковій воді, ґрунті, під дією газів, високої температури, кислот, луг тощо. Тому вивчення процесів корозії та розробка ефективних і економічних методів захисту від неї металевих конструкцій є однією з найважливіших проблем багатьох різних галузей економіки.

На теперішній час особливу увагу приділяють розробці нових видів металевих і неметалевих покриттів, а також застосуванню нових ефективних методів модифікації поверхневих шарів металевих матеріалів.

Здатність металів протистояти корозійному впливу зовнішнього середовища називають *корозійною стійкістю*.

Під *металами* розуміють прості метали і їх сплави, а також металічні конструкції і вироби. Середовище, у якому відбувається корозія, зветься *корозійним,* або *агресивним,* зазвичай це різноманітні рідини або гази. В результаті взаємодії металу і корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які звуться *продуктами корозії*.

Явище корозії металу є хімічною або електрохімічною гетерогенною реакцією, яка протікає на поверхні, внаслідок якої метал переходить до окисненого стану.

Предметом науки про корозію та захист металів є вивчення природи процесів фізико-хімічного руйнування поверхні металів і сполук. Наука про корозію металів базується, в основному, на двох суміжних наукових дисциплінах: металознавстві та фізичній хімії. Наукове спрямування полягає в дослідженні та встановленні загальних закономірностей руйнування металевої структури (ґратки) під впливом фізико-хімічної дії зовнішнього середовища. *Головним завданням* науки про корозію є розробка та підвищення ефективності методів захисту металів і металевих конструкцій (машин, апаратів, споруд тощо) від корозії за найрізноманітніших умов їхньої експлуатації.

Наука про корозію та захист металів вивчає взаємодію металів із середовищем, що їх оточує, встановлює механізм цієї взаємодії та його загальні закономірності.

Значення корозійних досліджень полягає в трьох аспектах. *Перший аспект* – економічний. Він має на меті зменшення матеріальних втрат від корозії трубопроводів, резервуарів (котлів), деталей машин, суден, мостів, морських конструкцій, устаткування гідро-, тепло- та атомних електростанцій тощо.

Другий аспект – підвищення надійності устаткування, руйнування яких через корозію може призвести до катастрофічних наслідків як для

виробничих процесів, так і для працюючого персоналу та оточуючого середовища. Прикладами такого устаткування є посудини високого тиску, металеві контейнери для токсичних матеріалів, лопаті та ротори турбін, мости, деталі літаків і ракет, енергетичні пристрої та реактори. Надійність є найважливішою умовою при розробці устаткування атомних електростанцій (АЕС) і систем захоронення радіоактивних відходів.

Третім аспектом є збереження металевого фонду. Світові ресурси металів є обмеженими, тому виробництво нового металу взамін утраченого внаслідок корозії веде передусім до зменшення запасів металевих руд і до додаткових витрат енергії та води.

Корозійне руйнування металів має такі характерні особливості.

1. Руйнування завжди починається з поверхні металу та поширюється всередину.

2. Руйнування часто супроводжується зміною поверхні металу. На зруйнованому металі видно ділянки у вигляді несиметричних заглиблень, точок, щербин тощо, а також продукти корозії (зазвичай це є гідрати оксидів або оксиди), які частково чіпляються до поверхні металу.

Кількісна характеристика корозії або корозійної стійкості зводиться до прямого або опосередкованого визначення кількості металу, який зруйновано за час корозії, тобто за час дії цих корозійних агентів. Надзвичайно важлива обставина полягає в тому, що поняття «корозія», «корозійна стійкість» не мають абсолютного значення. Метал, який є корозійно стійким за одних умов, може бути нестійким за інших умов. Так, мідь є доволі стійким металом у звичайній воді, але є дуже нестійким у розчинах аміаку; неіржавіюча сталь має значну хімічну стійкість у вологому повітрі, в азотній кислоті та в багатьох інших реагентах, але швидко руйнується в розчинах соляної кислоти, особливо за підвищеної температури. Навіть платина, яка є одним із найстійкіших у корозійному відношенні металів, починає кородувати в царській горілці, тобто в суміші кислот $HCl + HNO_3$.

Отже, кількісна та якісна оцінки корозійної стійкості мають відносні значення та є застосовними за певних умов корозії.

2. Хімічна корозія. Газова корозія.

Корозійні процеси класифікують за такими ознаками:

а) *механізм реакції взаємодії* металу з середовищем;

б) *вид агресивного середовища*;

в) *вид* (геометричний характер) *корозійних ушкоджень* на поверхні або в об'ємі металу;

г) *характер додаткових дій*, яким піддавали метал одночасно з дією корозійного середовища.

За *механізмом протікання корозійного процесу* розрізняють два типи корозії: хімічну корозію та електрохімічну корозію.

Процеси корозії розглядають як наслідок взаємодії середовища та металу. Корозійні процеси відбуваються на межі поділу метал/середовище, тобто, їх слід віднести до розряду гетерогенних хімічних (або електрохімічних) реакцій. Ці реакції мають низку особливостей порівняно зі звичайними гомогенними реакціями, коли хімічні перетворення розвиваються по всій масі реагентів, які вступають у взаємодію.

Хімічна корозія – це така корозія металів, коли окислення та відновлення окислювального компонента корозійного середовища відбуваються в одному акті. Хімічна корозія відбувається за основними законами суто хімічної кінетики гетерогенних реакцій і стосується тих випадків корозії, які не супроводжуються виникненням електричного струму, та являє собою переважно реакції хімічної взаємодії металу з тими чи іншими агентами зовнішнього середовища. Хімічну корозію спостерігають при дії на метали сухих газів і рідких неелектролітів.

Електрохімічна корозія – це корозія металів у присутності електролітичного провідного середовища, коли йонізація атомів металу та відновлення окислювального компонента корозійного середовища відбуваються не в одному акті та їхні швидкості залежать від електродного потенціалу металу. Електрохімічна корозія відбувається за законами електрохімічної кінетики та стосується зазвичай випадків корозії з можливістю протікання електричного струму (наприклад, корозія металів у електролітах). Прикладами електрохімічної корозії є іржавіння заліза, корозія алюмінієвих матеріалів, розчинення металів у кислотах тощо.

Електрохімічна корозія має місце при взаємодії металів із рідкими електролітами – розчинами, які містять іони (переважно водними розчинами солей, кислот і луг).

У випадках корозії в атмосфері електроліт утворює на металі тонку плівку вологи, та корозія відбувається внаслідок дії на метал саме цього шару рідини.

Отже, електрохімічну корозію можна поділити на дві групи: корозію при зануренні металу до рідини та корозію в рідких плівках (атмосферну корозію).

Звертаємо увагу на те, що класифікацію корозійних процесів за

видом корозійних ушкоджень побудовано на суто зовнішніх ознаках. З практичної точки зору при розгляді видів корозійних ушкоджень, а також при оцінці результатів корозії, важливо встановити:

– яку частину загальної площі займають корозійні ушкодження;

– наскільки рівномірною є глибина тих ділянок, які вражені від корозії.

При одному й тому самому числі зруйнованого корозією матеріалу, що менш рівномірно розподілено корозію по поверхні металу, то більшою є небезпека руйнування для деталі або конструкції при її подальшій експлуатації.

Слід брати до уваги також і ту обставину, що будь-які різкі зміни перерізу деталі викликають у цих місцях концентрацію напружень, що особливо несприятливо впливає на статичні та особливо динамічні механічні характеристики металу. Саме глибокі та невеликі за площею вражені корозією ділянки спричиняють ефект надрізу та радикально змінюють рівномірний розподіл напружень у працюючій деталі, викликаючи її передчасну поломку при експлуатації.

За видом *агресивного середовища* розрізняють такі види корозії.

1. *Газова корозія* – це хімічна корозія металів у газовому середовищі за мінімальної вологості (як правило, не більше 0,1 %) або за високих температур (наприклад, окислення металів при нагріванні). Такий вид корозії часто зустрічають у хімічній і нафтохімічній промисловості. Наприклад, при отриманні сірчаної кислоти на стадії окислення двооксиду сірки, при синтезі аміаку, отриманні азотної кислоти та хлористого водню, в процесах синтезу органічних спиртів, крекінгу нафти тощо.

2. *Корозія в неелектролітах* належить до випадку дії на метал агресивних органічних рідких речовин, які не мають помітної електропровідності (наприклад, корозія заліза в сірчаних сортах нафти за підвищених температур, корозія сталі в бензині).

Частіше за все корозія цих двох видів відбувається з хімічним механізмом. Усі перераховані нижче види корозії зазвичай відбуваються з електрохімічним механізмом.

3. *Корозія в електролітах* – це корозія металів у рідких середовищах, які проводять електричний струм (у природних водах і в різноманітних водних розчинах). Залежно від хімічного характеру середовища розрізняють кислотну, лужну, сольову, морську корозію тощо. Відповідно до умов взаємодії активного середовища з поверхнею металу цей тип корозії має ще такі додаткові характеристики: корозія при повному зануренні, корозія при неповному зануренні або корозія по ватерлінії, корозія при змінному зануренні, корозія в спокійному електроліті, корозія при перемішуванні тощо.

Рисунок 1 – Морська корозія

4. *Ґрунтова,* або *підземна,* корозія належить до випадку дії на метал ґрунту. Приклад подібної корозії – руйнування трубопроводів, які укладено в землю, або основ металевих щогл високовольтних електроліній.

5. *Атмосферна корозія* – це корозія металів у природній атмосфері, а також корозія, яка відбувається за умов будь-якого вологого газу. Це найпоширеніший тип корозії, оскільки більшість металевих конструкцій експлуатують саме за атмосферних умов.

Рисунок 2 – Атмосферна корозія

6. *Електрокорозія* – це корозія металів, яка виникає під дією струмів розсіяння. Прикладом такої корозії є руйнування труби, яку закладено в ґрунт, блукаючим струмом.

7. *Корозія зовнішнім струмом* – це електрохімічна корозія металів під впливом струму від зовнішнього джерела (наприклад, розчинення сталевого анодного заземлення станції катодного захисту підземного

трубопроводу).

8. *Структурна корозія* – це корозія, пов'язана зі структурною неоднорідністю металу (наприклад, прискорення корозійного процесу в розчинах H_2SO_4 або HCl катодними включеннями: карбідами в сталі, графітом у чавуні тощо).

9. *Контактна корозія* – це електрохімічна корозія конструкції, спричинена контактом із металом, який має інший електрохімічний потенціал у цьому електроліті (зазвичай більший і додатний), ніж в основного металу (наприклад, корозія в морській воді деталей з алюмінієвих сплавів, які перебувають у контакті з мідними деталями).

10. *Щілинна корозія* полягає у підсиленні корозійного руйнування металів електролітами у вузьких зазорах і щілинах (наприклад, у різьбових і фланцевих з'єднаннях сталевих конструкцій, які занурено до води).

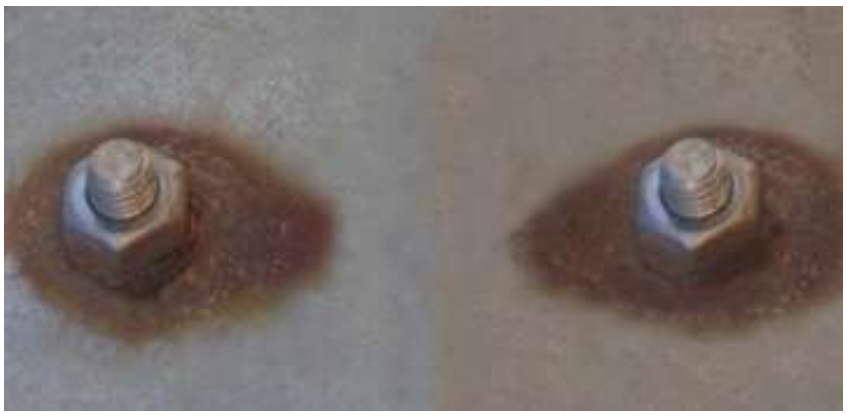


Рисунок 3 – Контактна корозія

Залежно від виду корозійного руйнування прийнято підрозділяти корозію на *загальну,* або суцільну, корозію та *місцеву* корозію (рис. 2).

Якщо корозія поширюється на всю поверхню металу, то кажуть про загальну корозію (рис. 4, *1* і *2*). *Загальна* корозія може бути *рівномірною* (рис. 4, *1*) або *нерівномірною* (рис. 4, *2*) залежно від того, чи є однаковою глибина корозійного руйнування на всіх ділянках металевої поверхні, що визначається рівномірністю швидкості протікання корозії на різних ділянках поверхні металу). Рівномірну корозію спостерігають, наприклад, при корозії залізних труб у повітрі.

Якщо корозійне руйнування переважно локалізоване у деяких окремих ділянках, а решта поверхні лишається майже не ушкодженою корозією, то такий вид руйнування називають місцевою корозією (рис. 4, *3*–*9*).

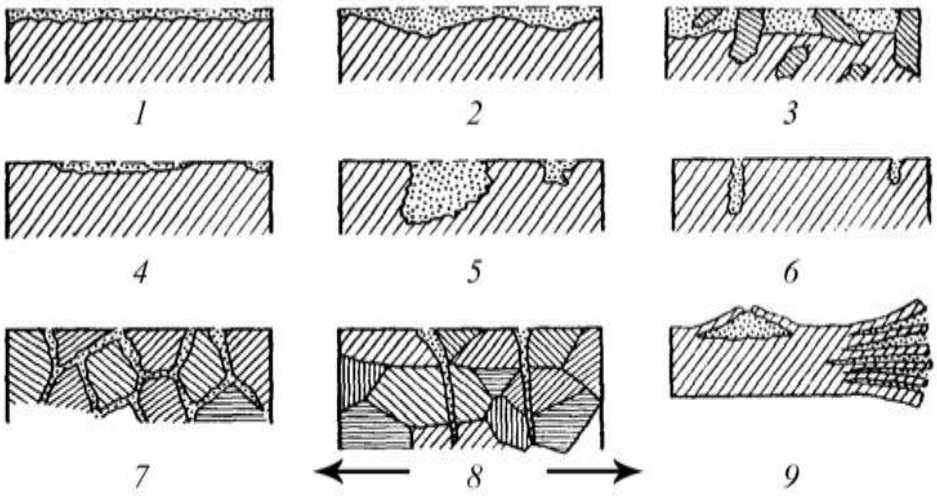
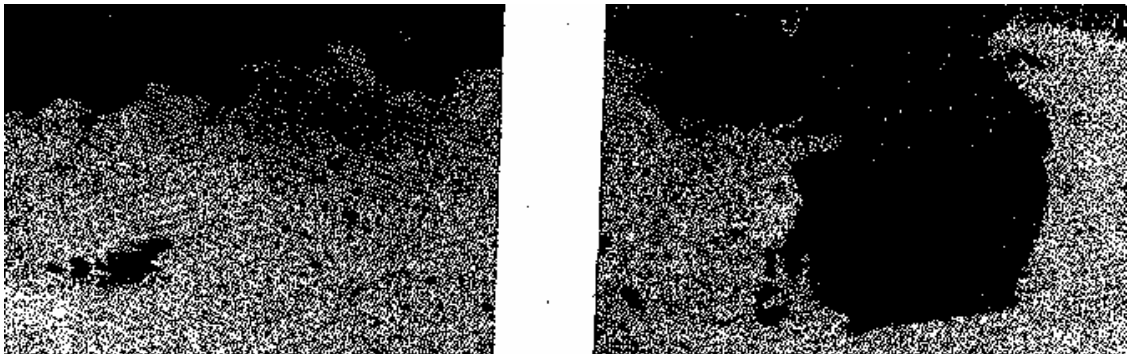


Рисунок 4 – Типи корозійних пошкоджень: 1–3 – суцільна корозія; 4–9 – місцева корозія: 1 – рівномірна корозія; 2 – нерівномірна; 3 – структурно-вибіркова; 4 – корозія плямами; 5 – корозія виразками; 6 – корозія точками; 7 – міжкристалітна; 8 – транскристалітна; 9 – підповерхнева

Місцева корозія буває різних типів (рис. 4, 5).

При *корозії плямами* ушкодження на окремих ділянках поширюється порівняно неглибоко та займає відносно великі ділянки поверхні (рис. 4, *4*) (наприклад, корозія латуні в морській воді).



а б

Рисунок 5 – Равномірна (*а*) і місцева (*б*) коррозия

Корозія виразками (рис. 4, *5*) характеризується тим, що доволі серйозне та глибоке ушкодження локалізоване на обмежених майданчиках (наприклад, корозія сталі в ґрунті).

При *точковій корозії (пітінг)* ушкодження локалізоване в окремих точках, які можуть переростати в наскрізні отвори (наприклад, корозія неіржавіючої сталі в морській воді) (рис. 4, *6*).

Зрозуміло, всі ці поділи мають лише доволі умовну та не завжди

достатньо різку відмінність. Принципово відрізняються від перерахованих такі типи місцевої корозії.

1. *Підповерхнева* корозія. В цьому випадку корозія починається також із поверхні та, як правило, в тих випадках, коли захисні покриття (плівки, лаки тощо) зруйновано на окремих ділянках. Тому метал руйнується переважно під поверхнею (рис. 4, *9*), а продукти корозії виявляються зосередженими всередині металу. Підповерхнева корозія часто викликає здимання або розшарування металу. Виявити початок такого корозійного руйнування можна лише при мікроскопічному дослідженні. Прикладом може слугувати утворення бульбашок, яке іноді спостерігають на поверхні металу при корозії або при травлінні неякісно прокатаного листового металу.

2. *Міжкристалітна* корозія – це руйнування металу по межах кристалітів (зерен) з втратою його механічної міцності (рис. 4, *7*). Корозія руйнує межі між зернами, а продукти корозії залишаються зосередженими всередині металу. Тому при малій зміні зовнішнього вигляду конструкції може відбуватися суттєва деградація механічних властивостей металу, та він легко руйнується на окремі кристалики під механічним впливом. Це пояснюється утворенням між зернами металу або сплаву крихких неміцних продуктів корозії. Цьому виду корозії піддаються хромисті та хромонікелеві сталі, нікелеві та алюмінієві сплави.

3. *Транскристалітна* корозія характеризується руйнуванням металу крізь тіло зерна кристалітів (рис. 4, *8*).

Міжкристалітна та транскристалітна корозії найнебезпечніші види місцевої корозії. Вони є небезпечними тим, що призводять до швидкої втрати металом міцності та пластичності, не змінюючи зовнішній вигляд конструкції. В крайніх випадках при таких видах корозії метал може розсипатися в порошок.

4. *Корозійне розтріскування* – це типовий випадок місцевої корозії, при якій корозійне руйнування визначається напрямком найбільших розтягувальних напружень. Характерно, що при цьому корозійна тріщина може не лише розповсюджуватися вздовж границь зерен, але й перерізати тіло кристаліта. Руйнування від корозійної втоми, а також корозія за сталих розтягувальних напружень відбуваються саме за цим типом.

5. *Вибіркова корозія* (рис. 4, *3*). Якщо з твердого металевого розчину внаслідок корозії до розчину переходить переважно один із компонентів, а поверхня металу поступово збагачується іншим компонентом, то кажуть про компонентно-вибіркову корозію. Явище зниження вмісту цинку в латуні, коли до розчину переходить головним чином цинк, а поверхня

набуває червонуватого відтінку завдяки її збагаченню міддю, може слугувати гарною ілюстрацією цього типу корозії. Якщо має місце переважне розчинення якоїсь однієї фази з гетерогенного сплаву, то кажуть про структурно-вибіркову корозію. Прикладом такого виду корозії можуть слугувати розчинення фериту та накопичення на поверхні карбідів і графіту, що спостерігаються при корозії чавунів за певних умов.

Як правило, місцеві типи корозії є більш небезпечними за суцільну корозію, хоча загальне число металу, який окислюється при місцевому типі корозії, зазвичай є набагато меншим, ніж при суцільному.

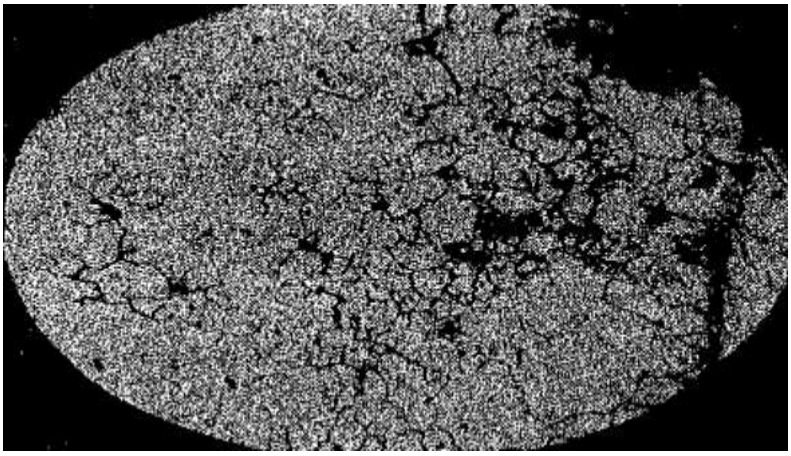


Рисунок 6 – Міжкристалітна корозія

Корозія виразками або точками є дуже небезпечною для різного роду ємностей: цистерн, хімічних апаратів, трубопроводів, оскільки при порівняно невеликій ваговій втраті металу ємність стає непридатною для подальшої експлуатації.

Міжкристалітна корозія та корозійне розтріскування є особливо небезпечними для деталей, які несуть силове навантаження: посудин високого тиску, авіаційних тонкостінних профілів, тросів, валів машин тощо. Сильна зосередженість корозійного руйнування робить його еквівалентним гострим надрізам (сильним концентратором напружень), які в найбільш напружених ділянках будуть сильно сприяти руйнуванню конструкції під дією механічних навантажень. У випадку можливого забруднення продуктами корозії речовини, яку обробляють в апараті, найбільш небезпечною стає корозія суцільного типу. При корозії поверхневих покриттів або металевих дзеркал загальний тип корозії також дає більш помітне та, відповідно, більш небажане зниження функціональних властивостей поверхні, ніж місцевий тип корозії.

Серед видів *корозії, які розрізняються за характером додаткових дій*,

можна виділити такі.

Корозія під напруженням – це корозія при одночасній дії корозійного середовища та механічних постійних або тимчасових напруженнях. Залежно від того, чи навантаження періодично змінюється, чи воно є постійним у часі, чи пов'язано воно з дією зовнішніх сил, чи воно спричинене дією внутрішніх напружень, розрізняють такі випадки: корозія при періодично змінному навантаженні або корозійна втома, корозійне розтріскування від зовнішніх розтягувальних напружень і корозійне розтріскування від внутрішніх розтягувальних напружень. Багато інженерних конструкцій: мости, шахтові троси, вали, посудини високого тиску, – вражає корозія саме цього типу.

Одночасна дія циклічних розтягувальних напружень і корозійного середовища спричиняє *корозійну втому* – відбувається зниження границі руйнування металу. Цей вид корозії вражає вали гребних гвинтів, ресори автомобілів, канати, охолоджувані валки прокатних станів тощо.

Корозія при терті (корозійна ерозія) – це руйнування металу, яке виникає внаслідок одночасної дії корозійного середовища та тертя (наприклад, руйнування шийки гребного валу, яку омиває морська вода, при терті об підшипник).

Корозійна кавітація – це руйнування поверхні металу, яке спричинене одночасною корозійною та ударною дією зовнішнього середовища (наприклад, руйнування лопатей гребних гвинтів морських суден). Усунути корозію при терті або вібрації можна правильним вибором конструкційного матеріалу, зниженням коефіцієнта тертя, застосуванням покриттів тощо.

Рисунок 7 – Корозія при терті

Фреттінг-корозія – це корозія, яку спричинено одночасно вібрацією та дією корозійного середовища.

Біокорозія – це випадок підземної корозії або корозії в електролітах, коли прискорення процесу корозії відбувається за участі продуктів, які виділяють мікроорганізми або внаслідок їхньої життєдіяльності.

Рисунок 8 – Біокорозія

Радіаційна корозія – це корозія, яку спричинено дією радіоактивного випромінювання.

3. Електрохімічна корозія. Механізми електрохімічної корозії.

Корозія металів – це руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з навколишнім середовищем. Продуктами корозії є оксиди, гідроксиди або солі, які містять атоми металів з позитивним ступенем окиснення. Отже, корозія – це процес окиснення металів, тобто їх перехід з вільного до окисненого стану:

$$Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$$

Енергія Гіббса утворення продуктів корозії – величини від'ємні, а енергія Гіббса утворення металів у вільному стані дорівнює нулю, тому перетворення металів на їх сполуки супроводжується зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$, $[H^+] > [OH^-]$):

$$2H+ + 2\bar{e} = H_2,$$

У нейтральному та лужному середовищі ($pH \geq 7$):

$$2H+OH + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-.$$

Хоча у лужному середовищі ($pH > 7$) існують переважно йони OH^- ($[OH^-] > [H^+]$), але ці аніони не здатні приєднувати електрони, тому у лужному середовищі, як і у нейтральному ($pH=7$, $[OH^-]=[H^+]$), на катоді відновлюються атоми гідрогену, що містяться у молекулах води.

За наявності кисню:

– у кислому середовищі ($pH < 7$):

$$O_2 + 4H+ + 4e- = 2H_2O,$$

– у нейтральному та лужному середовищі (pH ≥ 7):

$$O_2 + 2H_2O + 4e - = 4OH^- .$$

Умова перебігу корозії: потенціал анодного процесу, тобто потенціал окиснення металу (потенціал металічного електрода φ Men+/Me), повинен бути меншим, ніж потенціал процесу відновлення, який відбувається на катоді корозійного ГЕ.

Потенціал процесу відновлення гідрогену розраховуємо за рівнянням Нернста для водневого електрода (10.8):

$$\varphi\ H^+/H_2 = – 0{,}059pH,$$

а потенціал процесу відновлення кисню – за рівнянням Нернста для кисневого електрода:

$$\varphi\ OH^-/O_2 = 1{,}23 – 0{,}059pH.$$

Чинники, що сприяють корозії.

1. Контакт металів різної природи: а) у приладах та механізмах - це контакт деталей, вироблених з різних металів, б) у технічних металах - це контакт основного металу з домішками інших металів, в) у сплавах - це контакт різних компонентів сплавів. Роль анода у таких корозійних ГЕ відіграє метал з меншим електродним потенціалом.

2. Пори та ушкодження оксидної плівки, що вкриває поверхню металу. Катодом корозійного ГЕ є оксидна плівка, а оголена поверхня металу – анодом, тобто внаслідок корозії руйнується метал.

3. Механічні деформації, що виникають внаслідок обробки металу. При контакті двох ділянок металу – деформованого та недеформованого – виникає корозійний ГЕ, анодом якого е деформована ділянка металу. Саме тому поламки металічних виробів відбуваються у місцях пресувань, свердління, витягування тощо.

4. Неметалічні включення у складі металу. Наприклад, сталь містить включення ферум карбіду Fe_3C. Ці включення під час корозії сталі є катодами, а основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода.

5. Нерівномірне постачання кисню повітря до поверхні металу. Якщо на поверхні металу знаходяться сторонні частинки, наприклад, такі, як крапельки вологи, бульбашки будь-якого газу, частинки бруду, то під ними швидко вичерпується кисень повітря. Ці ділянки поверхні металу є анодами корозійних ГЕ, а більш забезпечені киснем ділянки є катодами. Оскільки площа поверхні анода набагато менша за площу поверхні катода, густина корозійного струму на анодних ділянках значно збільшується. Через те, що розчинення металу зосереджується на маленькій площі поверхні металу, осередки корозії мають вигляд булавочних уколів (пітінгова корозія). Розглянутий фактор сприяє корозії металічних виробів (труб, нафтопроводів, будівельних конструкцій тощо) у ґрунті, якщо грунт нерівномірно прилягає до поверхні металу. Та

частина поверхні металу, що відокремлена від ґрунту прошарком повітря, стає катодом, а руйнується та частина поверхні металу, до якої щільно прилягає грунт, що утруднює доступ повітря. Тому ж виникає корозія металу і на межі між сухим та вологим ґрунтом, який на відміну від сухого погано пропускає повітря.

4. Корозія блукаючими струмами. Біологічна корозія.

Корозія металів блукаючими струмами є окремим випадком впливу електричного поля в електроліті на процес електрохімічної корозії металів.

Блукаючи струми - струми, що протікають поза основної струмопровідної системи по шляхах, що не призначені для їх протікання

Електричний струм у ґрунті, відгалужується від свого основного шляху, називають блукаючим (рис. 9).

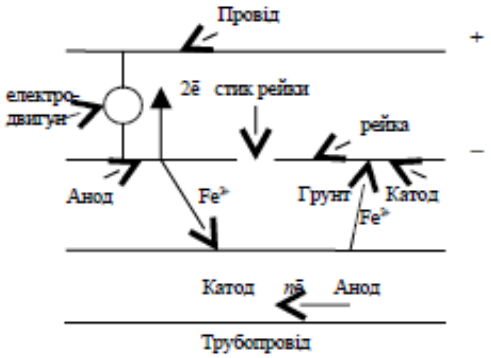


Рисунок 9 – Схема корозії під дією блукаючих струмів

Джерелом блукаючого струму можуть бути електричні залізниці, електролізери, зварювальні апарати, катодні установки, лінії електропередач і ін. Ґрунт є паралельним провідником, наприклад, рейок, і залежно від величини електроопору рейок і ґрунту струм іноді вельми значної величини (сотні ампер) проходить по землі. Блукаючі струми мають радіус дії до десятків кілометрів убік від струмопровідних конструкцій.

Розглянемо вплив блукаючих струмів від електрифікованого рейкового транспорту на корозію підземних споруд (рис. 10).

При протіканні тягового струму по рейках уздовж них відбувається падіння напруги і рейки отримують деякий позитивний потенціал щодо землі, а недосконала ізоляція рейок від землі викликає витік струму в навколишній грунт. І чим більше поздовжнє опір і менше перехідний електроопір, тим більше сумарний струм витоку в землю.

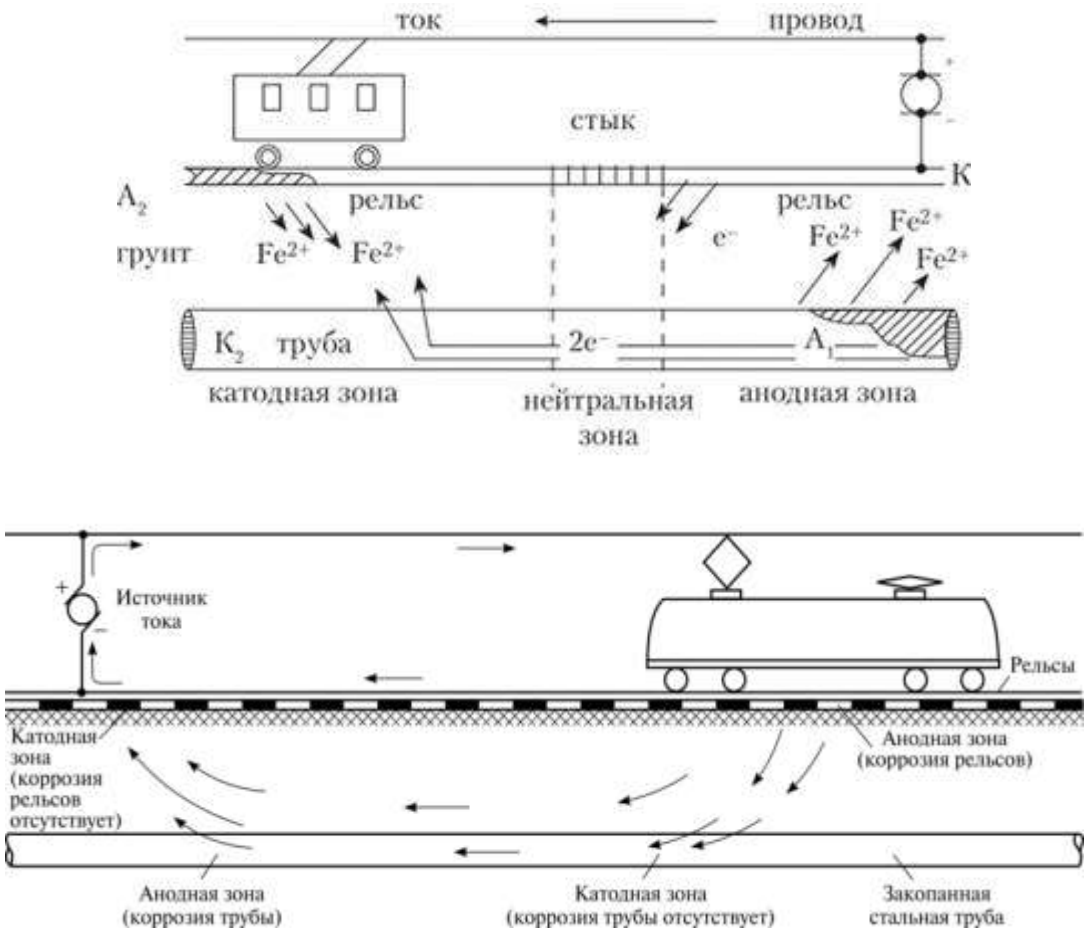


Рисунок 10 – Механізм виникнення блукаючих струмів

Поблизу підстанцій і пунктів приєднання кабелів токоотводов до рейок існують ділянки постійної негативної полярності рейок, а на значній відстані від них - постійної позитивної полярності. Протікають в землі блукаючі струми, зустрічаючи на своєму шляху металеві споруди, проникають в них і течуть по ним на деякому протязі, створюючи анодні і катодні зони.

Особливість процесу корозії металу в поле блукаючих струмів полягає в тому, що це електролітичний процес, який протікає за законами електролізу. На катодних ділянках споруди буде протікати реакція відновлення водню, на анодних ділянках - реакція окислення металу.

Наявність катодних і анодних ділянок на спорудженні визначається напрямом струму. Ділянка споруди входу струму або виходу електронів є катодом, ділянку споруди виходу струму або входу електронів є анодом.

Якщо електричний струм постійний, то ділянки металу, з яких позитивні іони надходять в електроліт, є анодами і піддаються електрокорозії; ділянки, на яких позитивні іони переходять з електроліту в метал, є катодами, на яких протікає процес відновлення. Швидкість корозії пропорційна протікає току.

$$R_{П} = \frac{b_a \cdot b_к}{2{,}3(b_a + b_к)} \cdot \frac{1}{I_{кор}} = K \cdot \frac{1}{I_{кор}}$$

b_a, $b_к$ – Тафелевські нахили анодної і катодної поляризаційних кривих, мВ.

Змінний блукаючий струм також корозійно-небезпечний, але в меншій мірі, ніж постійний. Інтенсивність процесу корозії металу в поле блукаючих струмів, як правило, набагато більше, ніж інтенсивність ґрунтової корозії. Ці два процеси накладаються один на одного. При цьому збіг анодних зон корозійних елементів і блукаючих струмів призводить до посилення корозії. При досить великих потенціалах блукаючих струмів останні пригнічують струм катодного мікроелемента, що виникає в процесі корозії, поширюючи руйнування на все мікроділянки споруди в анодної зоні блукаючих струмів.

Під дією блукаючих струмів величина поляризаційного потенціалу споруди зміщується в анодних зонах в позитивну сторону щодо стаціонарного потенціалу, в катодних - в негативну. Величина швидкості корозії визначається щільністю струму витоку.

Визначення наявності блукаючих струмів в землі. Необхідне обладнання для визначення блукаючих струмів включає: вольтметри з внутрішнім опором не менше 1 МОм з межами вимірювань: 0,5 ... 0 ... 0,5 В; 1,0 0 ... 1,0 В; 5,0 ... 0 ... 5,0 В або іншими, близькими до вказаних меж, два мідно-сульфатних електрода порівняння. Мідно-сульфатні електроди розташовують паралельно майбутньої трасі споруди, а потім перпендикулярно до осі траси.

Різниця потенціалів на трасі проектованого споруди вимірюють між двома точками землі через кожні 1000 м по двох взаємно перпендикулярним напрямам при розносі вимірювальних електродів на 1 Ом для виявлення блукаючих струмів. Показання вольтметра знімають в кожній точці через 10 с протягом 10 хв.

Якщо вимірюваний значення перевищує (по абсолютній величині) 0,040 в або найбільший розмах коливань вимірюваної величини (різницю найбільшого і найменшого значень) в часі перевищує 0,040 В (в обох випадках з урахуванням відмінності потенціал в між застосовуваними електродами порівняння), то в даному пункті вимірювання реєструють наявність блукаючих струмів.

Визначення небезпечного впливу блукаючого постійного струму. Зразками для визначення небезпечного впливу блукаючого постійного струму є ділянки підземних споруд. Застосовується наступне обладнання: вольтметр з внутрішнім опором не менше ніж 1 МОм, електрод порівняння мідно-сульфатний, електрод у вигляді сталевого стрижня.

Вимірювання проводять в контрольно-вимірювальних пунктах, колодязях, шурфах або з поверхні землі на мінімально можливій відстані (в плані) від трубопроводу. Позитивну клему вольтметра приєднують до спорудження, негативну - до електрода порівняння. Тривалість і режим вимірювань, а також крок між точками вимірювання по трасі встановлюють відповідно до нормативних документів. При вимірах в зонах дії блукаючих струмів, де амплітуда коливань вимірюваної різниці потенціалів перевищує 0,5 В, можуть бути використані сталеві електроди замість мідно-сульфатних електродів порівняння, за винятком вимірювань на спорудах зв'язку (рис. 11).

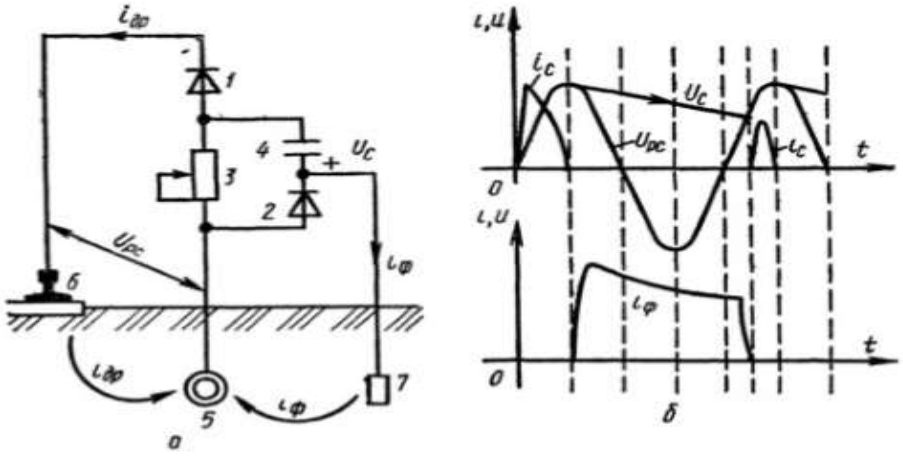


Рисунок 11 – Пристрій для захисту споруд у зоні впливу змінних блукаючих струмів (а) і криві напруг і струмів (б): 1, 2 – діоди; 7 – допоміжний електрод (струмовідвод); 3 – змінний опір; UC – напруга ємності; 4 – ємність; UCP – напруга «рельс–споруда»; 5 – споруда; $i_{др}$ –струм дренажу; 6 – рельс; $i_Ф$ – струм розряду ємності

Стаціонарний потенціал підземної споруди визначають при вимкнених засобах електрохімічного захисту шляхом безперервного вимірювання і реєстрації різниці потенціалів між спорудою і мідно-сульфатним електродом порівняння протягом досить тривалого часу - аж до виявлення практично не змінюється в часі значення потенціалу (в межах 0,04 В). Як правило, це відноситься до періоду перерви в русі електрифікованого транспорту, наприклад в містах в нічний час доби, коли блукаючий струм відсутній. За стаціонарний потенціал споруди приймають середнє значення потенціалу при різниці виміряних значень не більше 0,04 В.

Якщо виміряти стаціонарний потенціал неможливо, його значення щодо мідно-сульфатного електрода порівняння приймають рівним:

- мінус 0,70 В - для сталі;
- мінус 0,4 В - для свинцю;
- мінус 0,70 В - для алюмінію.

Встановлення величини швидкості корозії (K/t):

$$K/t = A \cdot h_o (1 - R_o / R_t)$$

де R_o і R_t – початковий опір індикатора та опір індикатора після знаходження в ґрунті певний час t; h_o – вихідна товщина робочого елемента індикатора; A – коефіцієнт пропорційності, значення якого залежить від обраної розмірності величини швидкості корозії (г, мкм, мм/рік, доба, рік).

Якщо найбільший розмах коливань потенціалу споруди, вимірюваного щодо мідно-сульфатного електрода порівняння (абсолютна різниця потенціалів між найбільшим і найменшим значеннями), не перевищує 0,04 В, зміщення потенціалу не характеризує небезпечного діяння блукаючих струмів.

Біохімічна корозія викликається в основному бактеріями, що знаходяться в ґрунтах, водоймах, ґрунтових водах. Біокоррозія металів можуть також викликати різні пологи мікроскопічних грибів. Біохімічна корозія носить сезонний характер і найбільш інтенсивна в весняний період, коли створюються найкращі умови для розвитку і існування бактерій. Бактерії, що викликають корозію, підрозділяються на *аеробні та анаеробні. Аеробні бактерії* існують і розвиваються тільки за умови наявності кисню, *анаеробні бактерії* - при його відсутності.

Аеробні бактерії , що сприяють корозії, підрозділяються на бактерії-окислювачі сірки і железобактерии, облягати залізо. Перші найкраще розвиваються в кислому середовищі (pH = 0 ... 6). Сутність їх дії полягає в тому, що вони можуть окисляти сірку до сірчаної кислоти, місцева концентрація якої може доходити до 10 %. Залізобактерій добре розвиваються в інтервалі pH = 4 ... 10. Вони поглинають залізо в іонному стані і виділяють його в вигляді нерозчинних сполук. Ці сполуки нерівномірно розподілені по поверхні металу і мають відмінний від основного металу електродний потенціал. Виникаюча електрохімічна гетерогенність поверхні підсилює корозію.

Анаеробні бактерії в основному бувають сульфат-відновлюючими і відновлюють сульфат-іони в сульфід-іони. Ці бактерії розвиваються при pH = 5 ... 9, активно поглинають водень, що виділяється при катодному процесі. Присутність в корозійної середовищі сульфідів і сірководню прискорює корозію. Знаходяться в розчині іони двовалентного заліза пов'язують виділяється сірководень, на поверхні металу утворюється наліт сульфіду заліза, який полегшує протікання реакції катодного деполяризації. Корозія має виразковий характер.

Біокорозіонну агресивність ґрунту на глибині укладання підземної споруди визначають наступні якісні ознаки:

- забарвлення ґрунту (сіруваті, зеленуваті і сизі тону вказують на анаеробну обстановку при надмірному зволоженні і переважання відновлених форм заліза, алюмінію, марганцю);

• наявність в ґрунті відновлених з'єднань сірки, що є продуктами життєдіяльності сульфато-відновлюючих бактерій.

Визначення наявності відновлених сполук сірки. На пробу ґрунту, продуктів корозії або відкладень об'ємом 1 $см^3$ за допомогою піпетки наносять 2-3 краплі соляної кислоти, розведеної дистильованою водою у співвідношенні 1:3 (щільність вихідної кислоти 1,47 $г/см^3$). За характерним запахом сірководню роблять висновок про наявність відновлених сполук сірки (гідросульфідів, сульфідів заліза, деяких органічних сполук сірки).

5. Захист металів і сплавів від корозії.

Корозія завдає дуже великої шкоди народному господарству. Близько 10 % щорічного видобутку металів іде на поповнення втрат від корозії. Але шкода від корозії не обмежується тільки втратою металу внаслідок його окиснення. Достатньо виникнення навіть маленької дірки у паровому котлі, приладі чи хімічному устаткуванні і вся споруда стає непридатною до експлуатації. Крім того, внаслідок корозії втрачаються такі цінні властивості металів, як міцність, пластичність, погіршуються їх електричні, магнітні властивості, змінюються розміри деталей, порушується герметичність апаратів тощо. Тому найважливішим завданням є захист металів від корозії.

Залежно від характеру корозії та умов її перебігу використовують різні способи захисту від корозії. Вибір того чи іншого способу визначається його ефективністю у кожному конкретному випадку, а також економічною доцільністю його використання.

1. Через те, що корозія металічних виробів починається з їх поверхні, велике значення надають захисним покриттям, тобто ізоляції поверхні металу від зовнішнього середовища. Розрізняють такі захисні покриття:

а) хімічні покриття, які створюють обробкою поверхні металу різними хімічними реагентами, внаслідок чого утворюються погано розчинні, стійкі до корозії сполуки. За своїм складом захисні покриття поділяють на оксидні, фосфатні, хроматні тошо. Створення на поверхні металу оксидного покриття називається оксидуванням. Найкращим захисним покриттям на поверхні алюмінію та його сплавів є оксидна плівка. Щоб запобігти корозії сталі, застосовують її фосфатування, яке полягає в створенні на поверхні сталевих виробів плівки ферум фосфатів та манган фосфатів.

б) Неметалічні покриття, до яких належать лаки, фарби, емалі, мастила тощо.

в) Металічні покриття, тобто шар певного металу на поверхні металічного виробу. Якщо потенціал металу покриття більший за потенціал металу виробу, то таке покриття називається катодним. Прикладом катодного покриття на сталевих виробах (основний метал – залізо) є покриття з міді, нікелю, срібла. Внаслідок ушкодження катодного покриття виникає корозійний ГЕ, в якому метал виробу є анодом і руйнується, а метал покриття – катодом, на якому

відбувається відновлення кисню або йонів H^+ чи атомів гідрогену у складі води. Отже, катодне покриття захищає метал виробу від корозії у випадку відсутності пор та ушкоджень покриття. Потенціал анодного покриття менший за потенціал металу виробу.

При ушкодженні анодного покриття метал виробу є катодом корозійного ГЕ і тому не руйнується. Прикладом анодного покриття на сталевих виробах є покриття з цинку, хрому тощо.

2. *Легування металів*. Під час легування у склад металів вводять компоненти, які підвищують корозійну стійкість металів. До таких компонентів належать хром, нікель, вольфрам тощо.

3. Зміна складу навколишнього середовища з метою зменшення його агресивності. Наприклад, *знекиснення розчинів*, яке досягається кип'ятінням розчинів або продуванням через розчини інертних газів, які витісняють з розчинів кисень. Крім того, з цією метою застосовують інгібітори корозії. Інгібіторами корозії називають речовини, незначні добавки яких до корозійного середовища різко зменшують швидкість корозії металів та сплавів. Дія інгібіторів корозії полягає в тому, що на поверхні металу вони утворюють захисну плівку, яка ізолює метал від навколишнього середовища або так змінює електродний потенціал металу, що його активність зменшується. Як інгібітори корозії використовують деякі неорганічні (хромати, нітрати, фосфати тощо) та органічні (аміни, альдегіди, меркаптани тощо) речовини. Цей спосіб застосовується тільки тоді, коли металічні вироби експлуатуються в обмеженому об'ємі розчинів, наприклад, у парових котлах, у деяких хімічних апаратах, системах охолодження тощо.

Захист від блукаючих струмів.

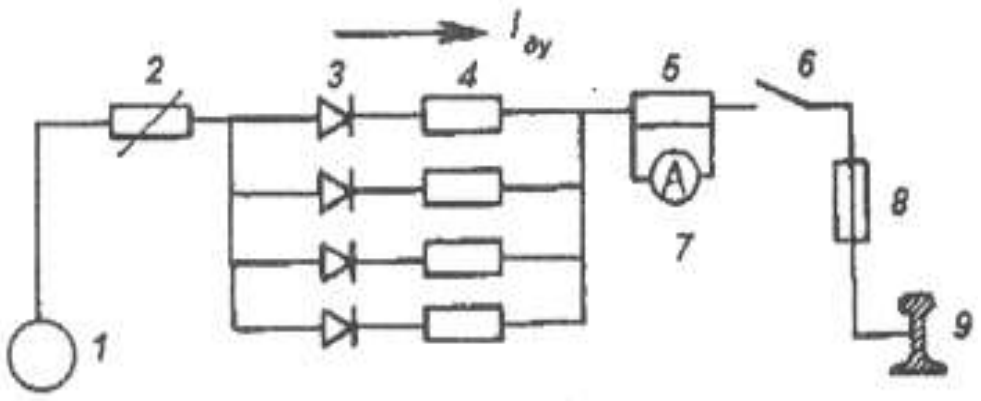


Рисунок 12 – Електрична схема захисту від блукаючих токів

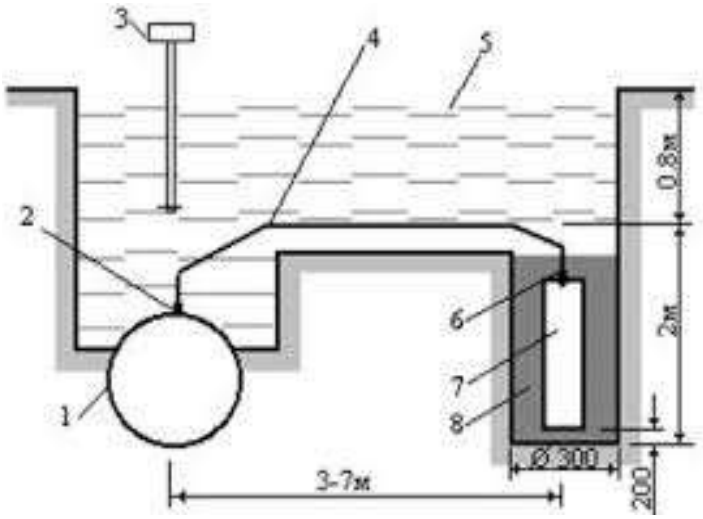


Рисунок 13 – Захист від блукаючих токів в ґрунті

4. Електрохімічний захист металів, який поділяють на протекторний та катодний захист.

При *протекторному* захисті металічну конструкцію сполучають з листами більш активного металу - протектора. Так, якщо до сталевого корпусу судна або до трубопроводу приєднати цинкову пластину, у корозійному ГЕ корпус судна або трубопровід буде виконувати роль катода і тому вони не зазнаватимуть корозійного руйнування. При цьому окиснюється цинкова пластина (протектор), яка виступає у ролі анода, оскільки електродний потенціал цинку менший, ніж потенціал заліза (основного металу сталі).

При *катодному* захисті конструкція або будь-який виріб з металу приєднується до негативного полюса джерела постійного струму. У якості анода використовують куски заліза (рейка, балка, металічний лом) або графітову пластину, які занурюють у розчин або закопують у грунт. На поверхні металічного виробу накопичуються електрони, які утримують катіони металу Me^{n+} на поверхні виробу.