



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**

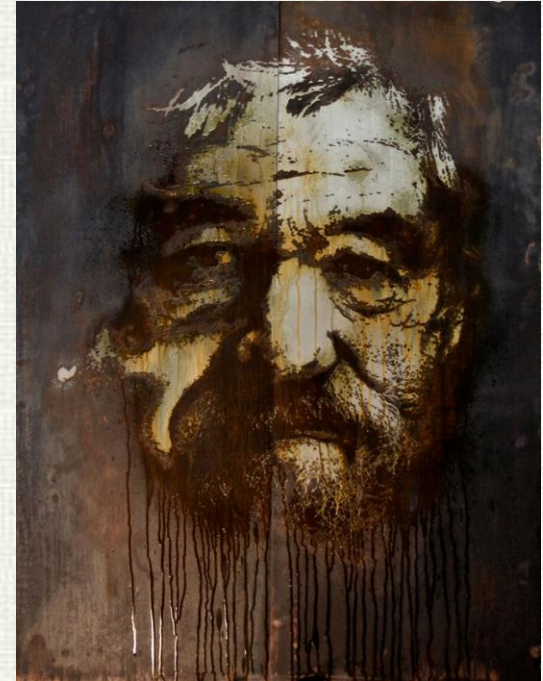


**СУЧАСНІ ТЕОРЕТИЧНІ ТА
ПРАКТИЧНІ ПРОБЛЕМИ В
ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ТА
ІНЖЕНЕРІЇ : ЛК 7_8**

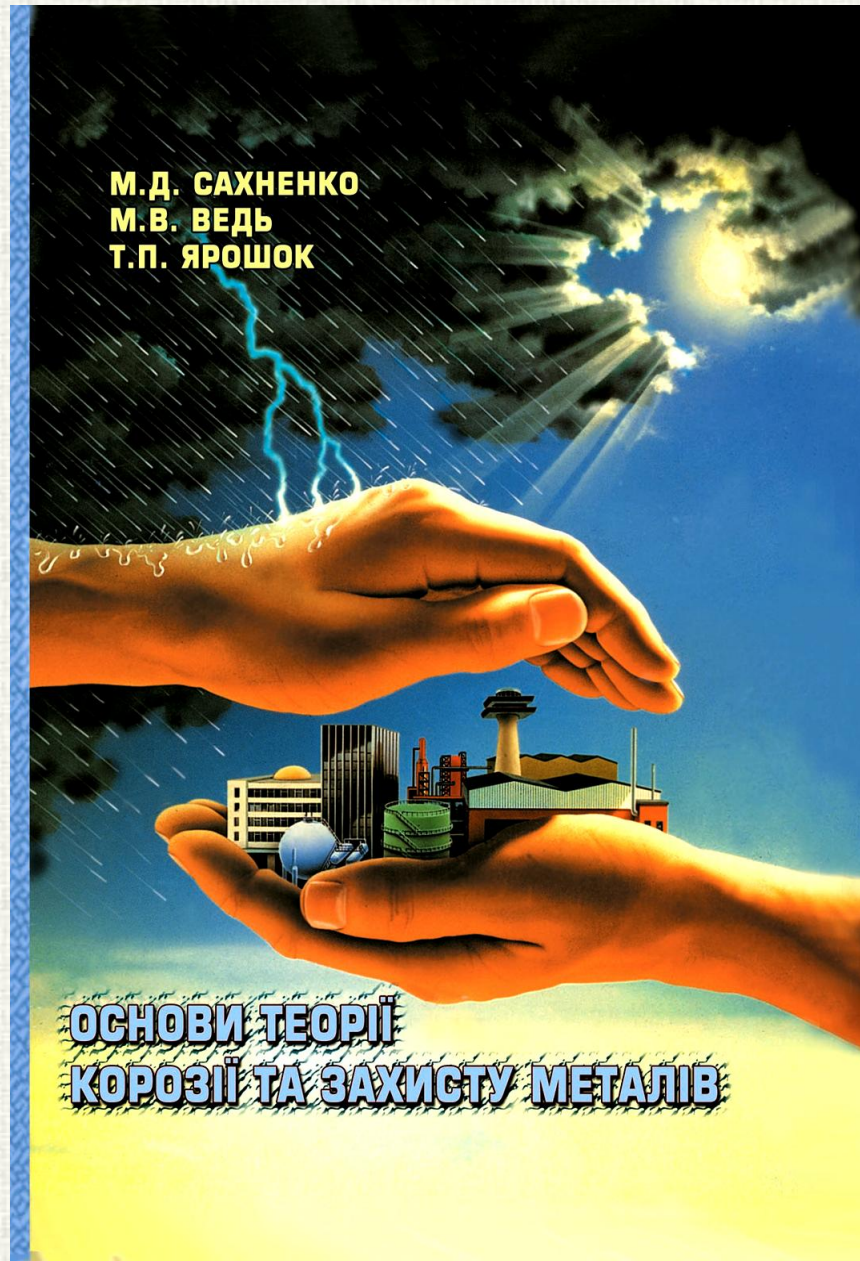
Лектор - проф. Сахненко М.Д.

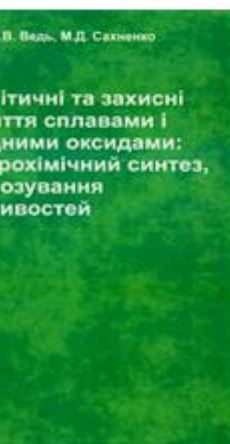
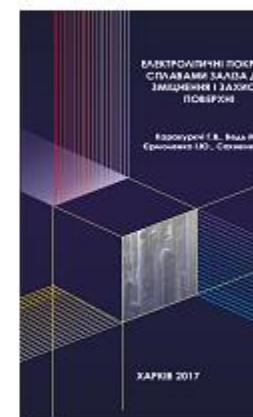
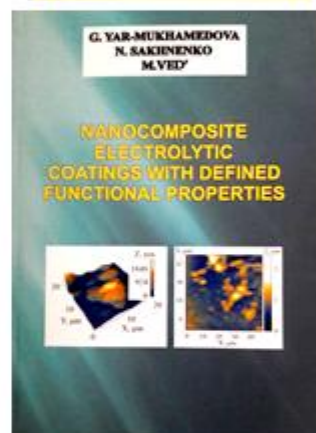
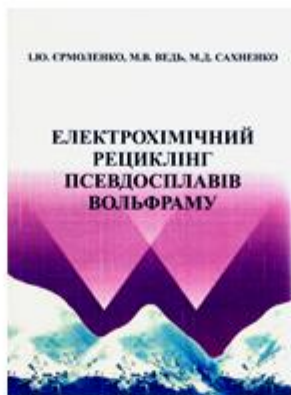
2026

КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ: РУЙНУВАННЯ ТА ТВОРЧІСТЬ



Улюблена книжка...





Змістовний модуль
«Корозія та захист металів»

Вступ

- Існування цивілізації на Землі тісно пов'язане з виробництвом та застосуванням металів, починаючи з міді, олова, бронзи, золота, заліза аж до найновітніших сплавів з унікальними фізико-хімічними властивостями: міцністю, пружністю, термо- та радіаційною стійкістю, надпровідністю, пам'яттю та багатьма іншими. Але стільки ж часу безупинно точиться боротьба природи з людиною за повернення відвойованих скарбів. Знаряддя цього – явище, відоме під назвою "корозія", що в перекладі з латини означає "роз'їдати". В обігу та сучасному розумінні цей термін походить з друкованої праці 1667 року, у якій мова йшла про руйнування бронзових гармат на острові Ямайка.
- Міжнародна організація з стандартизації (ISO) у своєму складі має комітет ISO/TC 156 з корозійних проблем, який розробляє та узгоджує міжнародні стандарти у цій галузі знань із національними комітетами, які існують майже в усіх країнах, зокрема в Україні – ДСТУ. Ще з минулих часів відома система ЄСЗКС (Єдина система захисту від корозії, старіння та біообростання).
- Активно працює технічний комітет зі стандартизації **TK 85**, який опікується проблемами корозії та протикорозійного захисту.
- Велика увага, що приділяється міжнародною спільнотою явищам корозійного руйнування металів, не є випадковою, а вагомим питань, пов'язаних із цими явищами, невпинно зростає. Чому? Щоб відповісти на це питання, коротко проаналізуємо чинники, які визначають важливість проблеми.

Економічний аспект

- Структура економічних витрат, пов'язаних із корозією та її наслідками, досить розгалужена, але головними напрямками є:
- прямі збитки, зумовлені щорічним виведенням з обігу до 20 % виробленого країною металу, з яких близько 8 % виводиться з обігу невідновно;
- непрямі збитки, зумовлені простоем обладнання, зниженням його потужності, погіршенням якості товарної продукції внаслідок забруднення її продуктами корозії; втраченою вигодою, необхідністю ліквідації наслідків аварій та закладенням допусків на корозію і, таким чином, збільшенням геометричних розмірів і матеріаломісткості виробів;
- витрати на розробку та реалізацію протикорозійних заходів, капітальний та поточний ремонт пошкоджених корозією основних фондів підприємств.
- В окремих галузях виробництва розподіл між цими складовими варіюється, як і зумовленість відмов обладнання корозією, та в деяких випадках, наприклад при транспортуванні нафти, близько 70 % пошкоджень нафтопроводів країн СНД зумовлено саме цією причиною. Тому загальні збитки від корозії сягають значних розмірів і в промислово розвинених країнах оцінюються на рівні 3...5 % валового національного продукту.



Науково-технічний аспект

- Розвиток наукових досліджень та втілення технічних і технологічних розробок із протикорозійного захисту металів пов'язані з необхідністю залучення значної кількості знань із суміжних наукових дисциплін та застосуванням класичних і сучасних методів вимірювань. Підґрунтям цього є міждисциплінарний характер об'єкта досліджень, який апріорі зумовлює плідність інтеграції зусиль фахівців різних напрямків – матеріалознавства і механіки руйнування, фізичної та електрохімії, фізики твердого тіла і хімії води, прикладної математики, інформаційних технологій і моніторингу. За такого підходу значно підвищився рівень теоретичних та експериментальних досліджень, інтенсивно формуються нові бази знань і бази даних. Наслідком цього є розробка новітніх матеріалів із високим рівнем функціональних властивостей та ефективні способи захисту, які стимулюють розвиток нових сфер їх застосування, нові технологічні рішення.
- Для координації зусиль із запобігання корозійному руйнуванню металів у різних галузях господарства на державному рівні розробляються регіональні, національні та міжнародні програми співробітництва. В Україні такі завдання покладено на Українську асоціацію корозіоністів (УАК), яка з 1992 року об'єднує зусилля наукових колективів і окремих фахівців. УАК входить до Європейської федерації корозії (EFC).

Екологічні проблеми

- Надзвичайно широкий вплив корозії на стан довкілля зумовлений двома обставинами – з одного боку, негативною дією корозійних процесів, а з іншого, саме застосуванням тих чи інших засобів захисту.
- Забруднення навколишнього середовища внаслідок викликаних корозією аварій обладнання на хімічних та целюлозо-паперових підприємствах, нафтопроводах, АЕС та інших об'єктах призводить до тяжких наслідків. Враховуючи зростання потужності виробництв, цілком імовірними і прогнозованими стають ситуації з залповими викидами продуктів, особливо токсичних та корозійно агресивних, що призводить до екологічних збурень в межах цілих регіонів. Такі ситуації поодинокі, їх причини та наслідки піддаються ретельному аналізу для запобігання їх повторенню в майбутньому. Але поряд з цим існує проблема не меншої ваги, хоч на перший погляд і не така гостра – розсіювання продуктів корозії в ареалі мешкання людини. Так, наприклад, людством було виплавлено не менш ніж 35 млрд.т. заліза, тоді як його сучасний світовий фонд становить близько 10 млрд.т., і значна частка цієї різниці у вигляді оксидів і солей зосереджена у зоні техногенного впливу людини.

Екологічний аспект

- Між тим відомо, що підвищення вмісту елементів, зокрема у воді, шкідливе для здоров'я людини: залізо підвищує ризик інфарктів та негативно впливає на репродуктивну функцію організму, алюміній має нейротоксичну дію та провокує розвиток хвороби Альцгеймера, нікель викликає ураження серця та печінки тощо.
- Так, металеві покриття токсичні на стадії їх застосування (наприклад, кадмій, свинець), технології одержання або нанесення деяких з них пов'язані з застосуванням агресивних або токсичних речовин (ціанідні, фтор- та борфторводневі розчини); багато з органічних покриттів або алергогенні, або виробляються із застосуванням токсичної сировини та розчинників. Використання інгібіторів корозії у вигляді як розчинів, так і домішок до органічних покриттів, значною мірою базується на застосуванні сполук свинцю, стронцію, хрому (VI). Таким чином, наявна суперечність, але, як відомо, саме суперечність і є рушійною силою прогресу.

Так завжди...



Соціальний аспект

- Відбитком напрямку взаємодії “корозія – суспільство” є той факт, що значна кількість сучасних фахівців вимушена розв’язувати питання, пов’язані із запобіганням корозії або зниженням її наслідків; це технологи, конструктори, архітектори, економісти, екологи, менеджери та багато інших. Саме тому інформація про новітні досягнення у протикорозійному захисті не зосереджується в єдиному центрі, хоч і є достатною мірою структурованою, але єдина система пошуку оптимальних технічних рішень відсутня.
- За таких обставин необхідно, щоб кожен інженер під час фахової підготовки одержав відповідний рівень знань і навичок у цій галузі, необхідний для розв’язання завдань, які виникають при розробці і впровадженні нових конструкцій з нових матеріалів у нових середовищах, та був здатним прогнозувати їх взаємодію. Тому розвиток науково-технічного прогресу зумовлює необхідність безперервного навчання, поновлення і розширення відповідних баз даних і знань, застосування нових інформаційних технологій.

Трохи історії



XVI Міжнародна конференція
Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів

Корозія-2022



Місто Лева чекає Вас!

Львів, Україна | 15 - 16 листопада 2022 р.

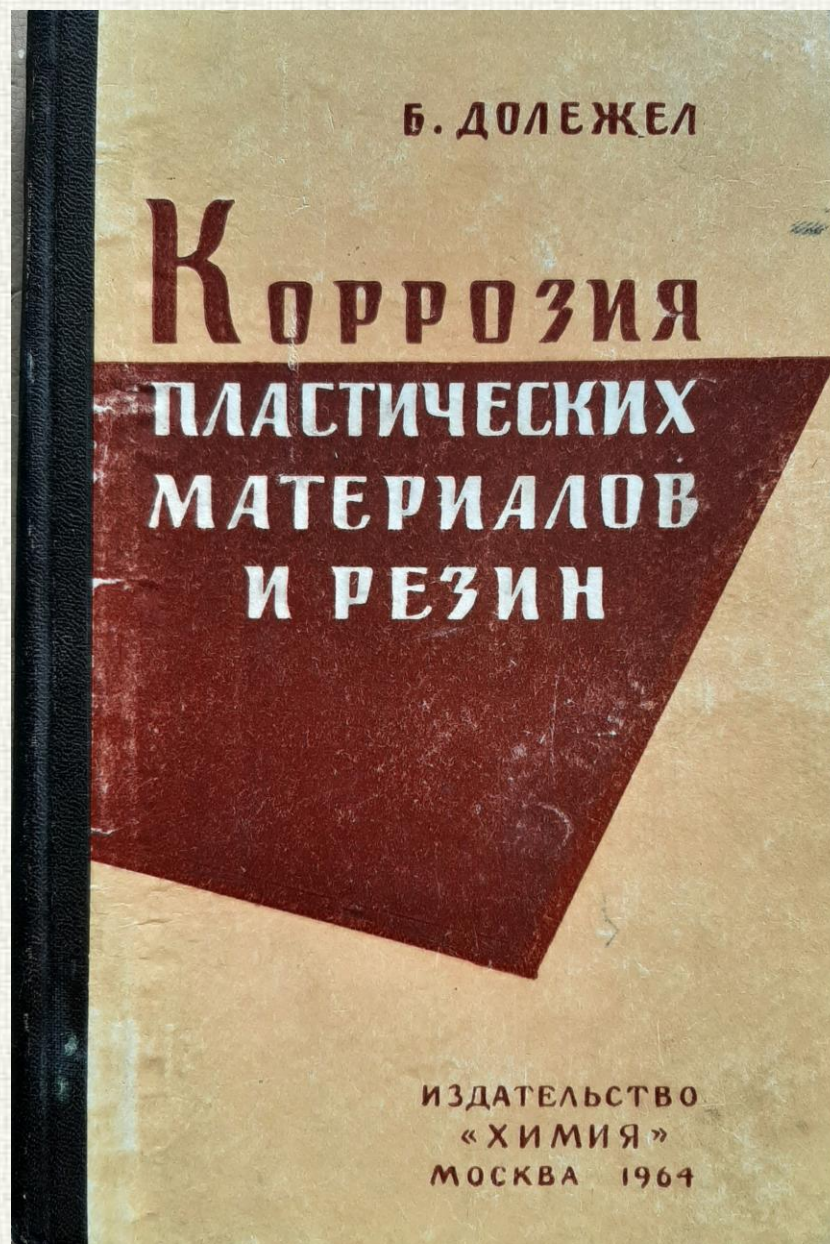
Львів 2020



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

- Згідно з міжнародним стандартом, ISO-8044 **корозія** – процес самодовільної фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який призводить до зміни властивостей металу (часто до втрати його функціональних характеристик), середовища або технічної системи, частинами якої вони є. Таким чином, характерні ознаки свідчать, що корозія:
- процес, хоча такий термін іноді не досить коректно застосовують і для позначення ефекту пошкодження, тобто вже наслідків корозії (наприклад, “поверхня деталі вкрита корозією”);
- процес самодовільний, завжди негативного забарвлення, пов’язаний з погіршенням властивостей металів і виробів з них;
- має як **об’єкт руйнування тільки метали і сплави**, а не матеріали взагалі (не зовсім доречним буде вживання словосполучень типу “корозія бетону”, “корозія гумового покриття”).

Таке бувало



Корозія металів як фізико-хімічне явище

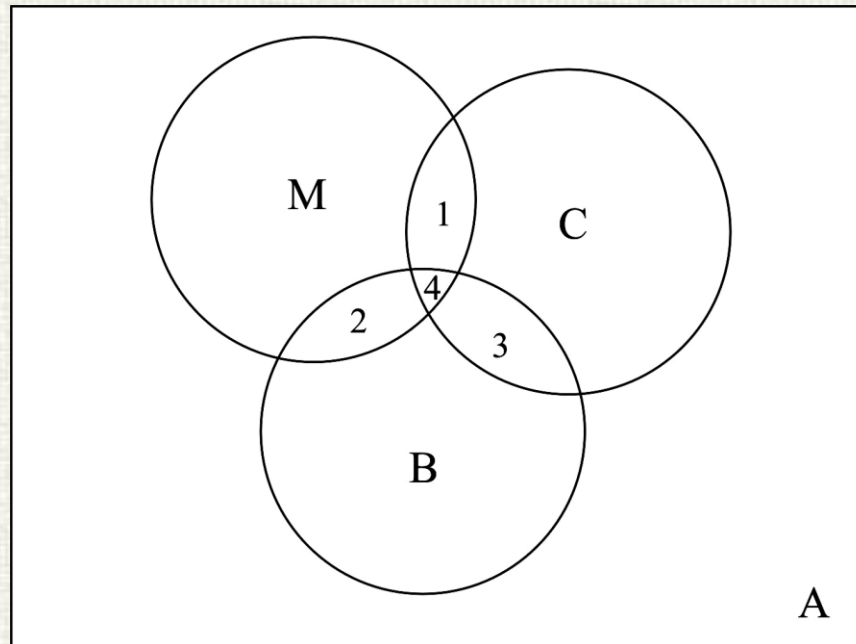
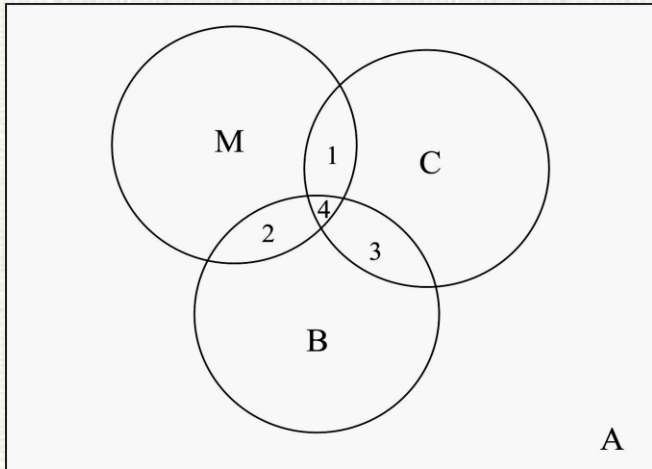


Схема корозії металів як фізичної системи: А – гіпотетична оболонка; М – метал; С – агресивне середовище; В – зовнішні впливи

Схема корозійної взаємодії



- Реалізація корозійного процесу, як наслідок взаємодії складових фізичної системи (металу М, агресивного середовища С та зовнішніх впливів В) (рис.), містить як окремі елементи, так і області їх перетину (1...4). Останні відповідають: ідеалізованому випадку корозії (1); руйнуванню металу під дією зовнішніх чинників – механічних, термічних, радіаційних та інших (2); зміні параметрів стану середовища (3). Корозії металів під впливом фізико-хімічних процесів відповідає область перетину саме всіх трьох елементів системи (4).

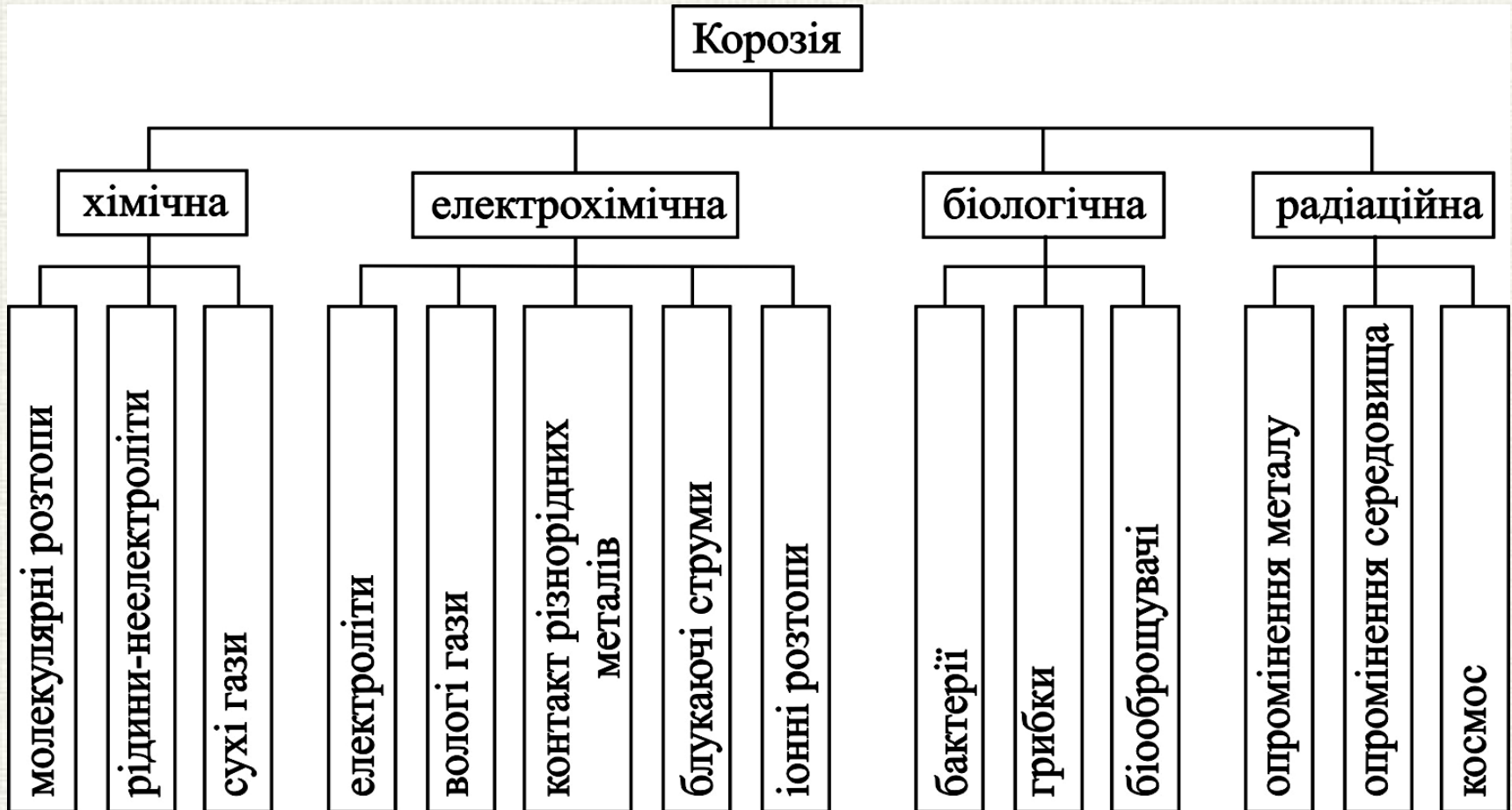
Складові корозивної системи

- Об'єктом корозійного руйнування є метали та сплави, тому склад підмножини М (рис.) відомий. Як **агресивні середовища** можна розглядати реальні та модельні одно- та багатофазові суміші: газоподібні (повітря, викиди двигунів внутрішнього згоряння), водні (річкова та морська вода, розчини лугів, солей, кислот, технологічні середовища) та неводні розчини (спиртові, бензенові), молекулярні та іонні розплави (елементарна сірка, розплави хлоридів та сульфатів натрію), твердофазові (ґрунт, тверді електроліти). До багатофазних середовищ можна віднести емульсії, суспензії і пересичені розчини, дим, вологі аеровані ґрунти тощо.
- Такий широкий спектр елементів, що складають підмножину С, потребує попереднього розгляду відомостей про склад і властивості середовищ та їх вплив на стан системи.
- До числа зовнішніх впливів В можна віднести наявність полів (температурних, електричних, магнітних), механічних навантажень, радіаційного опромінення та інших, які можуть як прискорювати, так і гальмувати корозію.

Класифікація корозійних процесів

- Для класифікації численних корозійних явищ використовують різні ознаки, найбільш значущими серед яких є:
- механізм реакцій взаємодії металу з середовищем;
- геометрія руйнування поверхні або об'єму металу;
- умови експлуатації та вид корозійного середовища;
- характер додаткових збурень, які впливають на метал водночас із дією корозійного середовища.
- За механізмом взаємодії розрізняють **хімічну** та **електрохімічну** корозію; окремо виділяють **мікробіологічну** і **радіаційну**.

Класифікація корозійних процесів



Електрохімічна корозія

- **Електрохімічну корозію** можна спостерігати в електропровідних середовищах (в більшості випадків – у присутності вологи): у водних розчинах електролітів, в атмосфері під плівками вологи на поверхні, в ґрунті, розплавах електролітів, коли на поверхні металу одночасно перебігають паралельні реакції, швидкість яких залежить від електродного потенціалу: **анодна** (іонізація металу M з переходом іонів у розчин електроліту)
 - $$M \rightarrow M^{n+} + ne$$
 - і **катодна** (відновлення окисника Ox)
 - $$Ox + ne \rightarrow Red,$$
 - де Red – відновлена форма окисника.
 - Обидві реакції є спряженими, пов'язаними між собою балансом електричних зарядів: електрони, що вивільняються в процесі окиснення металу, переходять до окисника, який відновлюється. На поверхні металу або в об'ємі електроліту можлива взаємодія між продуктами анодної і катодної реакцій, так звані **вторинні процеси**.

Інші типи корозії

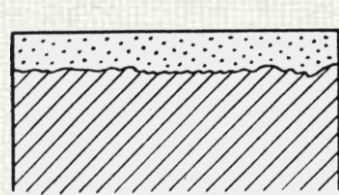
- **Хімічна корозія** не супроводжується утворенням електричного струму і відбувається в одному акті безпосередньої взаємодії окисника та металу, коли відсутня можливість конденсації вологи на міжфазовій межі, наприклад
 - $mM + nOx \rightarrow Mm(Red)n$
- **Біологічна корозія** перебігає під впливом біологічних факторів, тобто мікро- (грибки, бактерії, найпростіші, лишайники) або макроорганізмів (рослини, тварини), які у своїй життєдіяльності ініціюють або каталізують реакції електрохімічної корозії, споживають їх продукти та змінюють склад і природу середовища (зокрема pH), утворюють осади або плівки на поверхні металу і за рахунок цього впливають на перебіг реакції.
- **Радіаційна корозія** має місце при опроміненні металу та корозійного середовища або однієї із складових.

Класифікація за характером

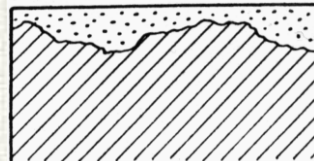
пошкодження

- Корозію називають **загальною** або **суцільною**, якщо нею охоплена вся поверхня металу. Суцільну корозію поділяють на **рівномірну** і **нерівномірну** залежно від глибини та площі корозійного руйнування поверхні метала.
- При **місцевій (локальній)** корозії руйнуються окремі ділянки поверхні металу, і ступінь їхнього пошкодження неоднаковий. Корозія **плямами** відрізняється руйнуванням металу на порівняно невелику глибину (корозія латуні в морській воді), а корозія у вигляді **виразок** – більшою глибиною проникнення в шар металу (корозія сталі в ґрунті). **Точкова** корозія (**пітінг**) пов'язана з руйнуванням металу у вигляді точкових пошкоджень, які для тонкошарових виробів можуть перерости в наскрізні (корозія нержавіючої сталі в морській воді).
- **Щілинна** корозія – непропорційне зростання швидкості руйнування металу під прокладками, у зазорах, нарізних з'єднаннях тощо. Вона розвивається на ділянках конструкцій, що знаходяться у щілинах. **Підповерхнева** корозія виникає, як правило, в умовах, коли метал руйнується переважно під поверхневими плівками, наприклад, під оксидними або іншими, а продукти корозії виявляються зосередженими всередині металу. Один із найбільш небезпечних видів корозії – **міжкристалітна**, яка, не пошкоджує зерен металу, але проникає вглиб за рахунок руйнування менш стійких меж зерен.
- Місцева корозія більш небезпечна, ніж суцільна, бо значно знижує опір металів або призводить до утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.
- **Вибіркова (селективна)** корозія характерна для сплавів, які мають декілька структурних компонентів, і сплавів типу твердих розчинів. В першому випадку корозію називають **структурно-вибірковою**, а в другому – **компонентно-вибірковою**.

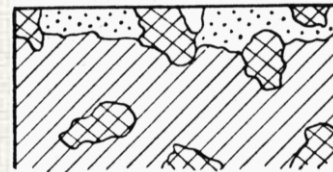
Види корозійних пошкоджень



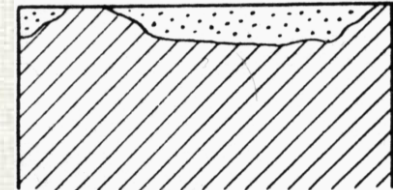
а



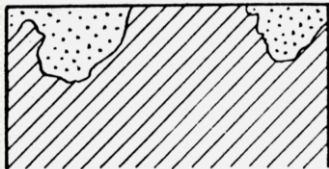
б



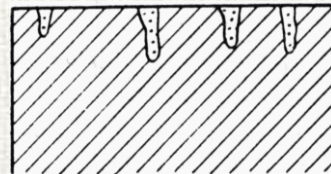
в



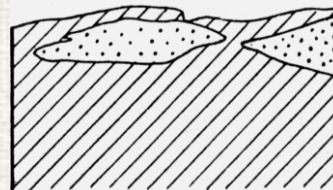
г



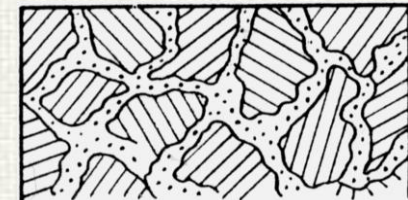
д



е



ж



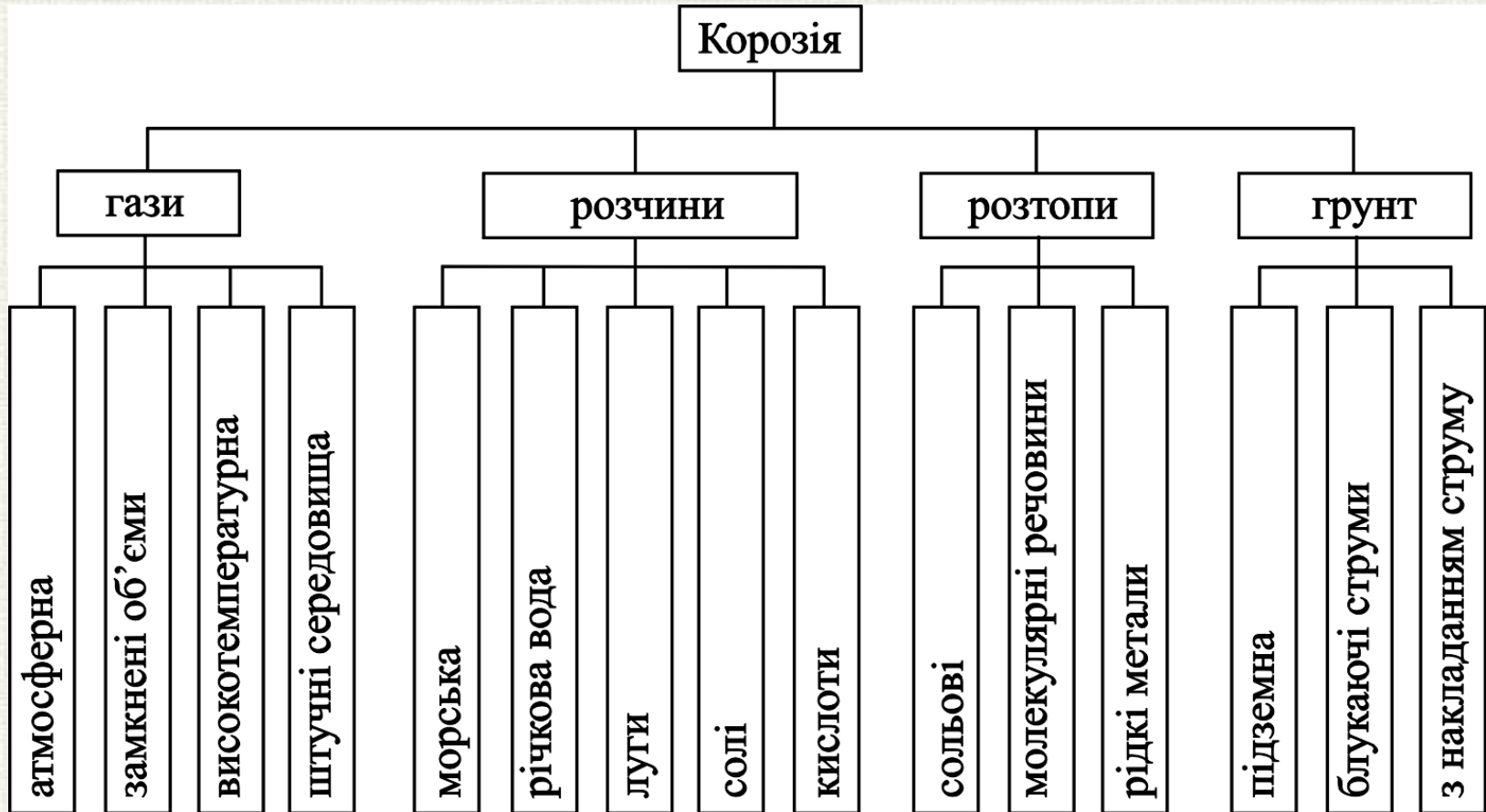
з

Види корозійних пошкоджень: а – суцільна рівномірна;
б – суцільна нерівномірна; в – структурно-вибіркова; г – плямами;
д – виразкова; е – точкова (пітінгова); ж – підповерхнева; з – міжкристалітна

Класифікація за умовами експлуатації...

- За умовами експлуатації та видом корозійного середовища розрізняють:
- **атмосферну** корозію – руйнування металу при температурі та вологості навколишнього середовища, в тому числі під дією газів, що забруднюють атмосферу (CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl), частинок солі, вугільного пилу;
- **підземну** корозію – руйнування металів в ґрунтах, що відрізняються хімічним складом, вологістю, ступенем аерації та поруватості;
- **морську** корозію – руйнування металів у морській воді і морській атмосфері, що відрізняються високим вмістом хлорид-іонів, електропровідністю, широким іонним і газовим складом, суттєвим впливом біологічних чинників;
- **корозію в розплавах електrolітів** – солей та лугів, що призводить до корозійного руйнування металів і сплавів або зниження вмісту карбону у сталях залежно від складу середовища, його температури та наявності домішок.

Класифікація корозійних процесів за умовами експлуатації



Корозія під впливом специфічних чинників

- Серед випадків корозії, що відрізняються за характером додаткового впливу, крім радіаційного, слід виділити:
- **корозійно-механічне руйнування (корозійне розтріскування, корозійна втома)**, що розвивається в зоні дії механічних навантажень;
- корозія при терті (**фретинг-** та **ерозійна** корозія) – руйнування металу при одночасному впливі корозійного середовища і сили тертя;
- **кавітаційна** корозія – при одночасному корозійному і ударному впливі агресивного середовища;
- **біметалева** або **контактна** – корозійне руйнування металу, який знаходиться в електричному контакті з іншим металом;
- корозія **під дією блукаючих струмів** – руйнування металів під впливом агресивного електропровідного середовища і джерел постійного струму високої напруги (наземний електротранспорт або поїзди метро, лінії електропередач або електрозварювальні апарати постійного струму, потужні електролізери).

Показники швидкості корозії

- При обґрунтуванні критеріїв вибору конструкційних матеріалів для агресивних середовищ користуються результатами попередніх корозійних випробувань, які повинні дати відповіді на основні питання:
 - як швидко перебігає корозія даного металу чи сплаву,
 - який характер (суцільний чи локальний) мають корозійні пошкодження.
- У випадку суцільної корозії, коли руйнуванню піддається вся поверхня металу, не існує принципів обмежень на застосування тих чи інших показників корозії, а їх вибір зумовлений лише зручністю визначення та доцільністю використання. Наявність численної групи локальних видів корозії металів зумовлює необхідність застосування для їх характеристики таких показників, які б адекватно відбивали специфіку руйнування та її динаміку і були придатними для прогнозування надійності та терміну служби металу або виконаної з нього технічної системи. Приклади найпоширеніших показників наведено у таблиці.
- Значна кількість конструкційних металів і сплавів кородує в навколишньому середовищі за електрохімічним механізмом, тому для визначення швидкості суцільної корозії застосовують показники, серед яких у звичайних умовах (атмосфера, річкова та морська вода, розчини електролітів) найбільш доцільними є масовий, глибинний, струмовий та об'ємний.

Технічно поширені одиниці виміру величин, при визначенні швидкості корозії

Величина	k_m	k_h	k_j	ρ	k_e
Одиниця виміру	г/(м ² ·год)	мм/рік	А/м ²	г/см ³	г/(А·год)

Співвідношення між показниками швидкості корозії

Показник	k_m , г/(м ² ·год)	k_h , мм/рік	k_j , А/м ²
k_m , г/(м ² ·год)	1	$\rho/8,76$	k_e
k_h , мм/рік	$8,76/\rho$	1	$8,76k_e/\rho$
k_j , А/м ²	$1/k_e$	$\rho/(8,76k_e)$	1

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

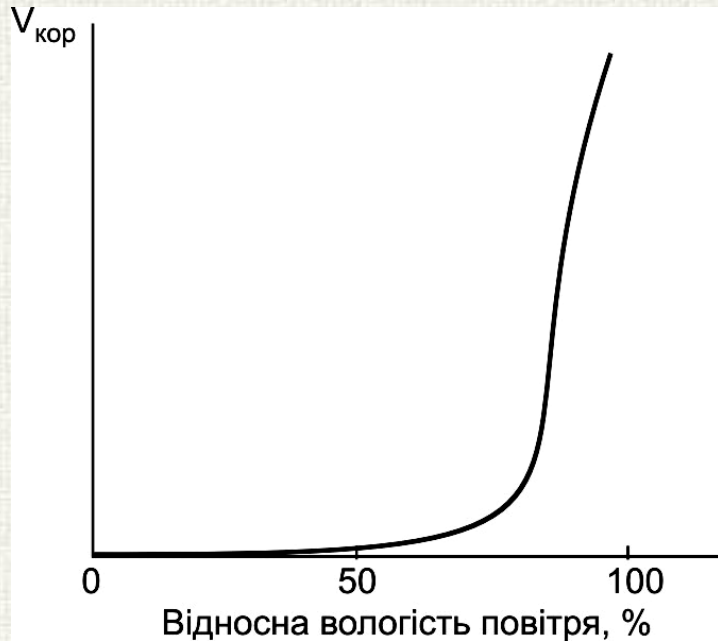
Група стійкості	Швидкість корозії, мм/рік	Бал
I. Дуже стійкі	<0,001	1
II. Вельми стійкі	0,001...0,005	2
	0,005...0,01	3
	0,01...0,05	4
III. Стійкі	0,05...0,1	5
	0,1...0,5	6
IV. Пониженостійкі	0,5...1,0	7
	1,0...5,0	8
V. Малостійкі	5,0...10,0	9
VI. Нестійкі	>10,0	10

Корозія в умовах експлуатації

Атмосферна корозія

- **Атмосферною** називають корозію металів у повітрі при температурі навколишнього середовища. Вона є одним з найбільш поширених видів корозійного руйнування, оскільки приблизно 80 % усіх металевих конструкцій експлуатуються саме в атмосферних умовах. Основним фактором, що зумовлює механізм та швидкість атмосферної корозії, є зволоженість поверхні металу, тому за її ступенем виділяють:
- **суху атмосферну корозію**, що розвивається при відносній вологості повітря, нижчій за 60 %, коли на поверхні металу відсутня плівка вологи і руйнування відбувається повільно;
- **волога атмосферна корозія** виникає внаслідок капілярної, адсорбційної або хімічної конденсації води на поверхні металу, коли відносна вологість повітря є нижчою за 100 %. **Капілярна конденсація** зумовлена рухом рідини у капілярних структурах і залежить від мікрорельєфу поверхні та збільшується із зростанням її поруватості та шорсткості. **Адсорбційна конденсація** полягає в утворенні надзвичайно тонкого шару молекул води, зв'язаних адсорбційними силами з металом. При відносній вологості повітря, нижчій за 100 % може конденсуватися декілька десятків молекулярних шарів вологи. **Хімічна конденсація** зумовлена гігроскопічністю продуктів корозії та інших хімічних сполук на поверхні металу;
- **мокра атмосферна корозія** спостерігається при безпосередньому впливі дощу, снігу, мряки, а також при краплинній конденсації вологи на поверхні металів при відносній вологості повітря 100 %.

Атмосферна корозія



Вплив відносної

вологості повітря на швидкість
корозії сталі

- Для більшості металів зростання швидкості корозії при підвищенні відносної вологості повітря відбувається стрибкоподібно. Значення відносної вологості, при якій швидкість корозії є максимальною, називають **критичною відотною вологістю** (КВВ). КВВ залежить від природи металу (наприклад, для міді КВВ становить 80 %, а для заліза – 70 %), забруднення його поверхні продуктами корозії та наявності у складі атмосфери іонів-депасиваторів.

Атмосферна корозія

- Корозійна агресивність атмосфери зумовлена температурою, присутністю кислотоутворюючих газів (SO_2 , CO_2 , NO_x), аміаку, хлору, хлоридів..
- Негативний вплив забруднення атмосфери твердими частинками зумовлений тим, що вони можуть містити корозійно-активні компоненти (натрій хлориди або сульфати), підвищувати гігроскопічність та електропровідність середовища, адсорбувати різні гази та вологу (частинки вугілля) або полегшувати капілярну конденсацію (пісок). Тому найбільш агресивними є забруднені індустріальні та приморські атмосфери, а найменш агресивними – чисті (сільські) та сухі континентальні. Небезпека атмосферної корозії зростає із збільшенням часу зволоження поверхні металу, що залежить від кліматичних районів. Для врахування тривалості перебування вологи на поверхні протягом року та прогнозування імовірності корозії застосовують поняття **географічного фактора** : $tc = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5$, який
- де tc – тривалість перебування вологи на поверхні, яка враховує
- t_1 – тривалість дощу, t_2 – тривалість туману, t_3 – період випадіння роси, t_4 – період висихання опадів, t_5 – відлига в зимовий період.
- Наприклад, для Прибалтики tc складає 3250 год/рік (найбільш небезпечний район), а для Середньої Азії – 750 год/рік (найменш небезпечний район).

Підземна корозія

- **Підземна корозія металів** – електрохімічна за механізмом – відбувається у ґрунтах. Найбільш характерним катодним процесом підземної корозії є відновлення кисню, а в сильнокислих ґрунтах ($\text{pH} < 3$) – відновлення гідроген-іонів. Підземна корозія уражує нафто-, газо- та водопроводи, заглиблені ємності, а також сваї, канали зв'язків та інші підземні споруди, внаслідок чого щорічно понад 3 % їх буває виведено з експлуатації. Особливо сильне руйнування спостерігається у зонах дії блукаючих струмів.
- **Ґрунт** – це неоднорідна капілярна система, пори якої заповнені вологою та повітрям, тому її можна вважати твердим електролітом. Особливістю такої системи є практично повна відсутність механічного перемішування та конвекції твердої основи ґрунту. Підземній корозії притаманний локальний характер пошкоджень (пітинговий або виразковий) внаслідок нерівномірного доступу компонентів середовища до поверхні конструкцій – різна аерація (пари диференціальної аерації) або неоднаковий склад ґрунту на сусідніх ділянках, через що зони анодної та катодної реакцій можуть бути значно віддалені одна від одної.
- Інтенсивність руйнування визначається, в першу чергу, **корозійною агресивністю ґрунту**, тобто здатністю його компонентів до фізико-хімічної взаємодії з металом, яка залежить від його поруватості, структури та гранулометричного складу, електропровідності, вологості, сольового складу і кислотності, присутності мікроорганізмів.

- **Поруватість** ґрунту визначається сумарною площею поверхні пор та проміжків між частинками твердої фази. З її зростанням полегшується доступ деполяризатора та інших компонентів середовища до поверхні металу, розподіл їх стає більш рівномірним, а отже швидкість корозії знижується. Поруватість ґрунту залежить від розміру (діаметру) частинок, з яких він складається, тому розрізняють: гравій (діаметр частинок становить 2...20 мм); пісок (0,25...2 мм); глину (менше 0,1 мм). Чим вищою є дисперсність ґрунту, тим нижчою буде його поруватість, отже піски є менш корозійно агресивними порівняно з глинами.
- Ґрунтам притаманна **іонна провідність**, зумовлена розчиненням та дисоціацією солей, тому електропровідність ґрунтів залежить від їх вологості, концентрації солей, температури, ступеня дисперсності ґрунту та наявності в ньому повітря. Питомий електричний опір ґрунтів **k** знаходиться в інтервалі 0,1...30 МОм·м, причому доведено, що при **$k < 0,2$** МОм·м корозійна агресивність ґрунтів дуже висока;
- **$k = 0,2...0,5$** МОм·м – висока; **$k = 0,5...1,0$** МОм·м – середня; а
- коли **k** перевищує 1,0 МОм·м корозивність ґрунтів незначна.

- **Вологість** ґрунтів зумовлює електрохімічний механізм корозійних процесів, полегшує перебіг анодної реакції та одночасно знижує електричний опір. У певних інтервалах підвищення вологості викликає зростання швидкості руйнування, але по мірі заповнення пор водою гальмується процес доставки деполяризатора і знижується швидкість катодної реакції та корозійного процесу в цілому.
- **Електрокорозія** – це електрохімічна корозія у ґрунтах під дією **блукаючих струмів** внаслідок витоку постійного струму, яким живиться електротранспорт та ін. Металеві магістралі (трубопроводи, кабелі), що знаходяться у ґрунті, стають частиною паралельного електричного кола, причому місце входу струму стає катодною зоною, на якій відбувається відновлення гідроген-іонів і залуження ґрунту, а ділянки виходу – анодною зоною, де проходить посилене розчинення металу. Боротьбу з цією корозією ведуть шляхом застосування комплексу захисних заходів: здійснюють електродренаж, тобто відведення струму від анодної зони трубопроводу за допомогою металевих провідників; застосовують ізоляцію небезпечних місць металоконструкцій; збільшують електричний опір на стиках.

Морська корозія

Морська корозія

- Корозія у морській воді та атмосфері (**морська корозія**) відбувається за електрохімічним механізмом з кисневою деполяризацією на деталях морських судів, портових споруд, нафтопромислів та інших металевих конструкцій. До особливостей морської корозії слід віднести високу агресивність морського середовища і повітря, обумовлені як дією хімічних факторів (іонним складом води та розчиненими газами), так і наявністю додаткового впливу механічних факторів (ерозія та кавітація), а також біологічного фактора (обростання підводних частин рослинними та мікроорганізмами). Морська вода є складним розчином, загальний вміст компонентів якого називають **солоністю** (S) і вимірюють у проміле (‰), що відповідає розчинності твердої фази (в грамах) у 1000 г води. Середній іонний склад води океанів та найближчих до України внутрішніх морів наведено у таблиці.

Іонний склад (%) води океанів та деяких внутрішніх морів

Іони	Океани	Моря			
		Чорне	Азовське	Каспійське	Балтійське
Na ⁺	10,71	5,32	3,81	3,18	1,97
K ⁺	0,39	0,21	0,11	0,09	0,07
Ca ²⁺	0,45	0,25	0,18	0,35	0,09
Mg ²⁺	1,32	0,65	0,47	0,73	0,25
Cl ⁻	19,43	9,63	6,82	5,35	3,56
Br ⁻	0,07	0,03	0,02	0,01	—
SO ₄ ³⁻	2,69	1,30	1,00	3,01	0,50
HCO ₃ ⁻	0,98	—	1,14	0,11	0,09
CO ₃ ²⁻	0,01	0,08	—	—	—
S, ‰	35,06	17,47	12,56	12,82	6,53

Морська корозія

- Наявність хлорид-, бромид-, йодид-іонів (загальна солоність 1...4 ‰) та гідрогенсульфіду (на великій глибині) перешкоджає пасивації металу, а висока електропровідність морської води створює умови, сприятливі для перебігу корозії. Швидкість руху води впливає на доставку кисню до поверхні металу, а тому і на його руйнування. У зоні періодичного змочування поверхні (0,4...1 м над рівнем моря) виникає посилена корозія, зумовлена полегшенням доступу кисню – **корозія по ватерлінії**. Обростання металевих конструкцій мікроорганізмами прискорює руйнування захисних плівок і стимулює щільову та нерівномірну корозію. Захист від морської корозії здійснюють за допомогою лакофарбових і металевих (наприклад, цинкових завтовшки 150...200 мкм) покриттів, широко використовують і електрохімічні способи захисту.

Біологічна корозія

Біологічна корозія

- **Біокорозія** є наслідком ферментативних, хімічних або електрохімічних реакцій і викликається життєдіяльністю різноманітних мікроорганізмів, що використовують метали як живильне середовище або виділяють агресивні продукти. Внаслідок метаболізму біологічного середовища утворюються метанова та етанова, нітратна (III) та нітратна (IV) кислоти (денітрифікуючі бактерії), відбувається відновлення сульфат-іонів до сульфідів, або гідрогенсульфіду.
- Найбільш небезпечними є **анаеробні** (що розвиваються за відсутності кисню) сульфат-відновлюючі бактерії, оскільки в присутності гідрогенсульфіду швидкість корозії кольорових та чорних металів зростає. Зокрема це відбувається через те, що сульфідні плівки, синтезовані бактеріями, можуть відігравати роль ефективних катодних ділянок.
- Метаболізм **аеробних** бактерій проходить тільки в присутності кисню: вони окиснюють сірку до сульфатної кислоти, концентрація якої в окремих місцях може досягати 10 %:
- $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}; 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- **Залізобактерії** поглинають ферум-іони і виділяють нерозчинні сполуки при $\text{pH} = 4$. Оскільки нерозчинні продукти розподіляються по поверхні металу нерівномірно, виникає електрохімічна гетерогенність поверхні, яка підсилює корозію.
- Іншим аспектом присутності біофактора є біологічне обростання і так зване біологічне засмічення об'єктів, які можуть призводити до погіршення властивостей або відмови технічних систем, зокрема, за рахунок забивання (закупорювання) фільтрів, трубопроводів, теплообмінної апаратури тощо.

Радіаційна корозія

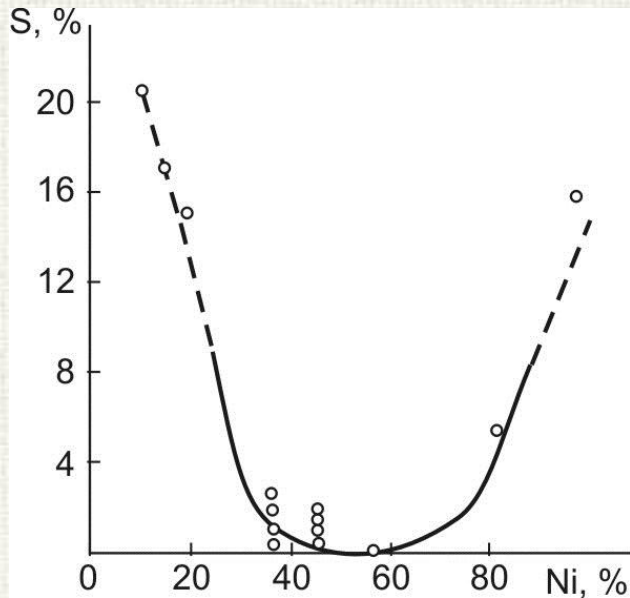
Радіаційна корозія

- **Радіаційна корозія** металів відбувається під одночасним впливом радіоактивного опромінення та корозійного середовища. Опромінення переважно підвищує швидкість корозії металів, хоча відомі випадки його захисної дії.
- Вплив опромінення на систему „метал/корозійне середовище” є багатофакторним і може бути апроксимований зміною властивостей металу, середовища та міжфазової межі.
- Дія опромінення на водні розчини як корозійне середовище (радіоліз води) призводить до утворення значної кількості різноманітних за складом іонів (H_2O^+), збуджених молекул (H_2O^*), радикалів (OH , H , HO_2), пероксидів (H_2O_2), гідратованих електронів (e_{aq}) та інших частинок, що суттєво змінює склад, хімічний потенціал та реакційну агресивність середовища. Продукти радіолізу є досить активними, легше реагують з частинками середовища і вступають у взаємодію з оточенням, що прискорює катодні реакції корозії як за рахунок зниження енергетичного бар'єра, так і внаслідок участі більш ефективних деполяризаторів.

Механізм радіаційної корозії

- Взаємодію опромінення з твердим тілом зводять до трьох первинних процесів: збудження електронної та ядерної підсистем, ядерні реакції та зсув атомів з початкових рівноважних положень. Збудження електронної та ядерної підсистем відіграє особливу роль у створенні радіаційних дефектів у іонних кристалах і напівпровідниках, тоді як метали після зазначеного збудження без будь-яких наслідків швидко повертаються до рівноважного стану. При ядерних реакціях в опроміненому матеріалі утворюються атоми домішок-трансмутантів, що змінюють хімічний склад, а також атоми гелію і гідрогену, які призводять до виникнення крихкості та радіаційної поруватості.
- Опромінення порушує структуру кристалічних ґраток металу при пружних зіткненнях опромінених частинок з ядрами атомів металу. Це призводить до утворення численних дефектів (вакансій, дислокацій, пустотілих каналів, атомів впровадження), які змінюють фізико-хімічні та фізико-механічні властивості металу. На межі розділу „метал/середовище“ радіаційне опромінення ініціює деградацію оксидної захисної плівки (деструкцію, утворення численних мікродефектів) та зміну її напівпровідникових властивостей.

Вплив складу сплавів



Вплив вмісту нікелю на розпухання сплаву Fe-Cr-Ni

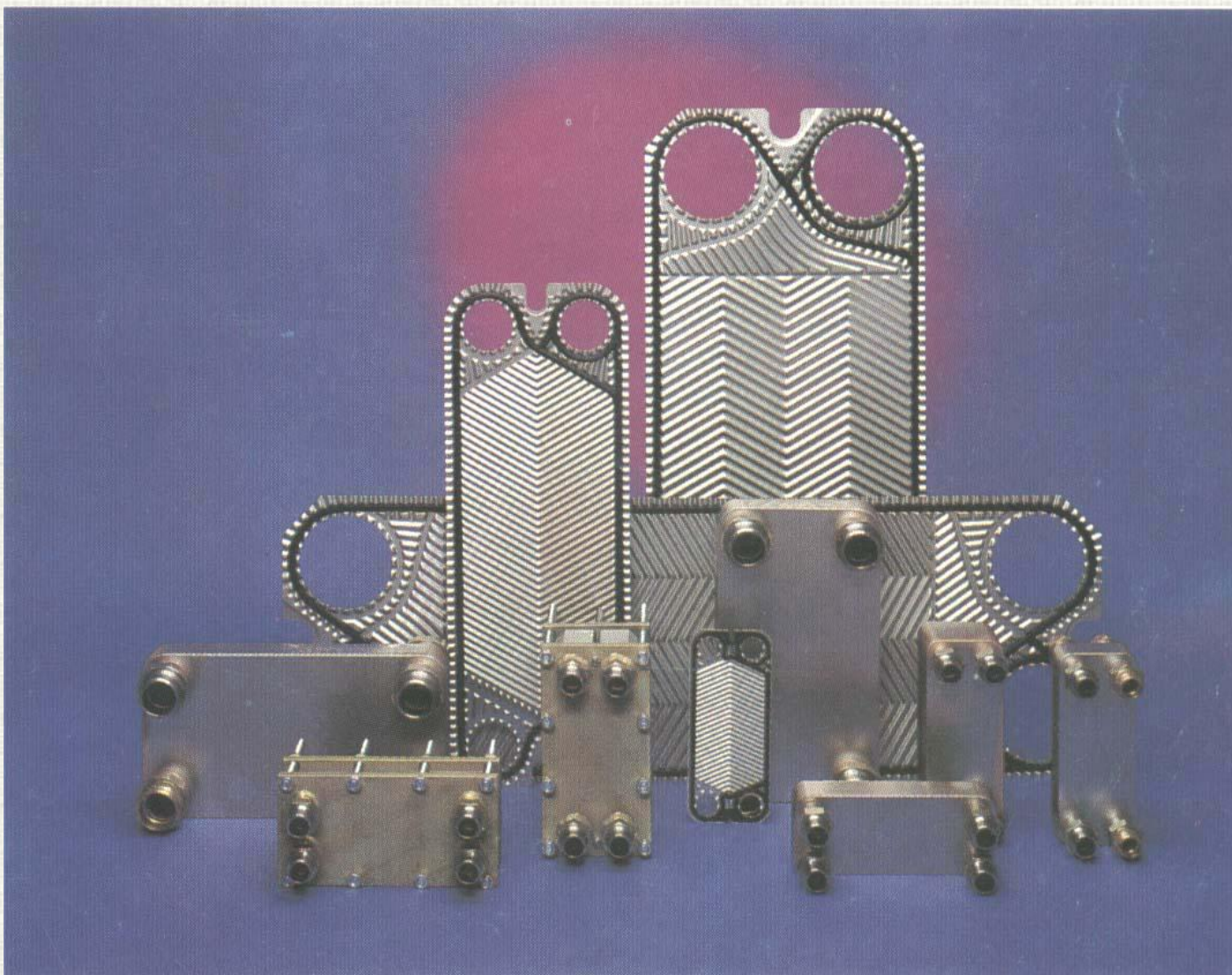
Одночасна дія зазначених чинників може змінити характер і швидкість корозії – від імунного стану до суттєвого прискорення. Так, найменш чутливими до опромінення є сплави Fe–Ni–Cr (нержавіюча сталь), що зумовлено наявністю на їх поверхні адсорбційно-фазової захисної плівки, нечутливої до дії опромінення. У той же час такі сплави схильні до радіаційного “розпухання”, тобто збільшення об’єму та зменшення густини матеріалу за рахунок утворення та зростання численних вакансійних і газових пор. Інтенсивність розпухання S суттєво залежить від вмісту нікелю, тому аустенітні хромонікелеві сталі і сплави з його вмістом 35...60 % мають високу стабільність до дії опромінення.

Локальна корозія

Пітингова корозія: стадії

- **Пітингова** (точкова) **корозія** (ПК) характерна для металів і сплавів, які в даному середовищі знаходяться у пасивному стані, і полягає в руйнуванні з великою швидкістю окремих досить малих ділянок їх поверхні, що призводить до появи глибоких точкових пошкоджень (пітингів). До пітингової корозії у морській воді, розсолі холодильних машин, сумішах хлоридної та нітратної кислот схильні вуглецеві та нержавіючі сталі, сплави на основі алюмінію, нікелю, титану та інших металів. Розглянемо основні стадії пітингової корозії.
- Стадія **зародження пітингу** (утворення мікроділянок активного розчинення) починається при досягненні потенціалу пітингоутворення $E_{\text{піт}}$ у місцях дефектів оксидної плівки або гетерогенних включень у металі (наприклад, неметалевих домішок, особливо сульфїду марганцю у сталях). Процес зародження відбувається:
 - у результаті проникнення агресивних аніонів у пасивний шар;
 - внаслідок розтріскування оксиду через значні внутрішні напруження, що пов'язані з різними об'ємами оксиду та металу і значною напругою електричного поля у тонких плівках під час поляризації;
 - у результаті адсорбції аніонів на поверхні з наступним витісненням адсорбованого кисню і зменшенням внаслідок цього товщини пасивного шару.

Пластинчасті теплообмінники

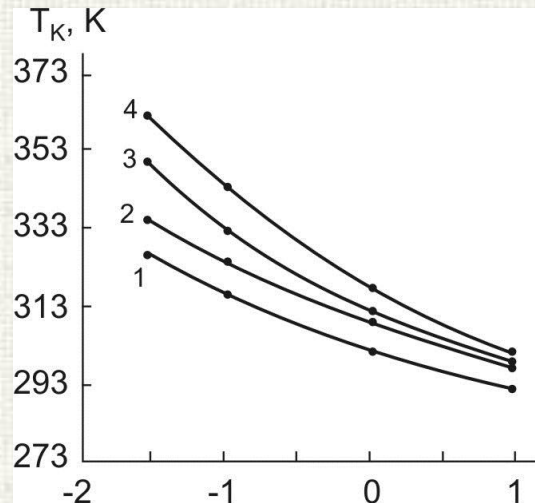


Пітингова корозія: зростання

- Стадія **зростання пітингу** – процес іонізації металу відбувається із значною швидкістю та супроводжується гідролізом, завдяки чому знижується рН середовища у пітинзі та зростає швидкість розчинення оксиду. Концентрація розчину електроліту і його склад у глибині пітингу відрізняються від об'ємних (підвищена концентрація іонів металу та аніонів, зокрема, активаторів). Отже, створюються умови для відновлення гідроген-іонів, тобто корозії з водневою деполяризацією, з одного боку, та дифузійного гальмування розвитку пітингу – з іншого.
- Іноді наступною стадією стає **репасивація пітингу** (припинення зростання) внаслідок зсуву потенціалу в пітингу в область пасивності.
- Таким чином, пітингова корозія виникає, якщо створені умови переходу металу в пасивний стан (наприклад, у розчині є окисники – хромати або нітрати та ін.) при одночасній присутності у корозійному середовищі іонів-активаторів (як правило, Cl^- , Br^- , I^-) в концентрації, що дорівнює критичній або перевищує її. **Критична концентрація** галогенід-іонів залежить від природи металу, наявності інших аніонів у розчині тощо. Слід відзначити, що потенціал пітингоутворення при даних температурі і концентрації хлорид-іонів не залежить від рН середовища у досить широкому інтервалі, але з підвищенням концентрації хлоридів зсувається у негативному напрямку.

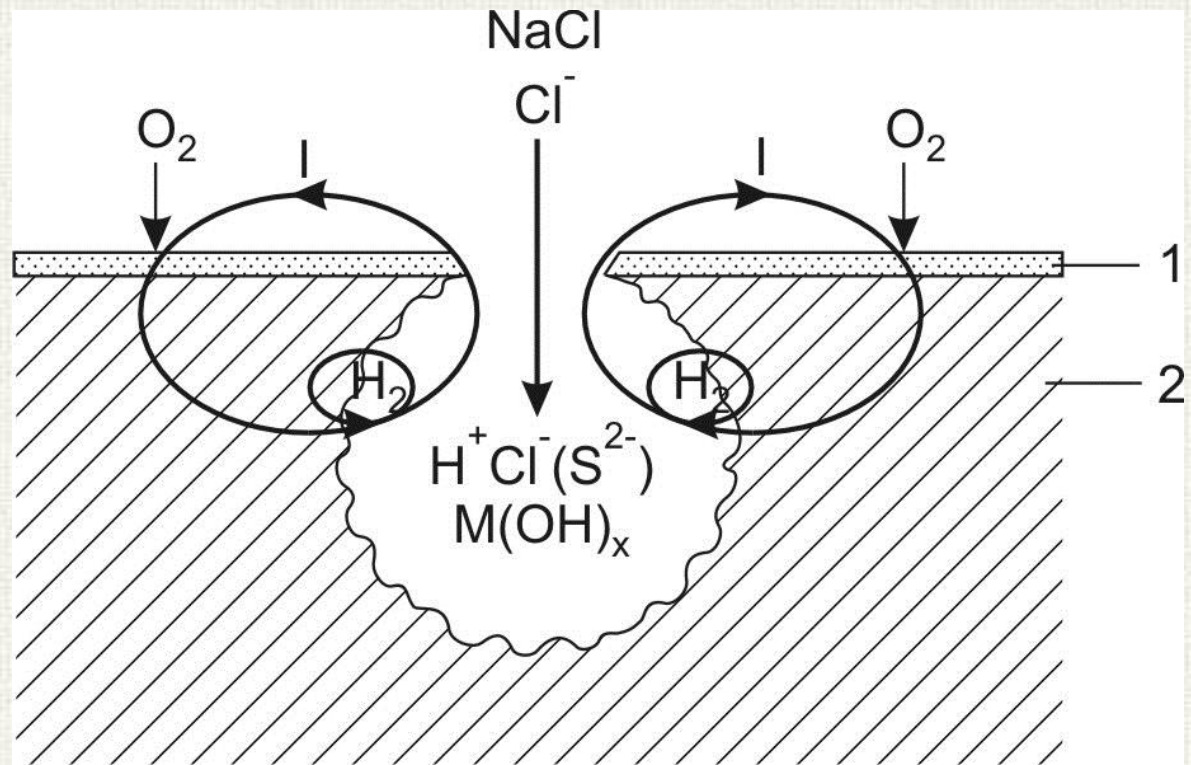
Пітингова корозія: вплив температури

- Іншим визначальним параметром, що зумовлює імовірність появи пітингів, є **критична температура пітингоутворення (КТП)**, при перевищенні якої метали втрачають імунітет до зазначеного виду руйнування. Істотно, що природа металу, склад агресивного середовища, критична концентрація галогенід-іонів та КТП тісно пов'язані між собою.



- Залежність критичної температури пітингоутворення від концентрації хлорид-іонів для сталей: 1- 10X14AG15, 2 – 12X18H10T, 3 - 10X13H17M2T, 4 - 10X13H17M3T

Пітингова корозія
нержавіючої сталі:
1 – пасивна плівка,
2 – метал, що руйнується



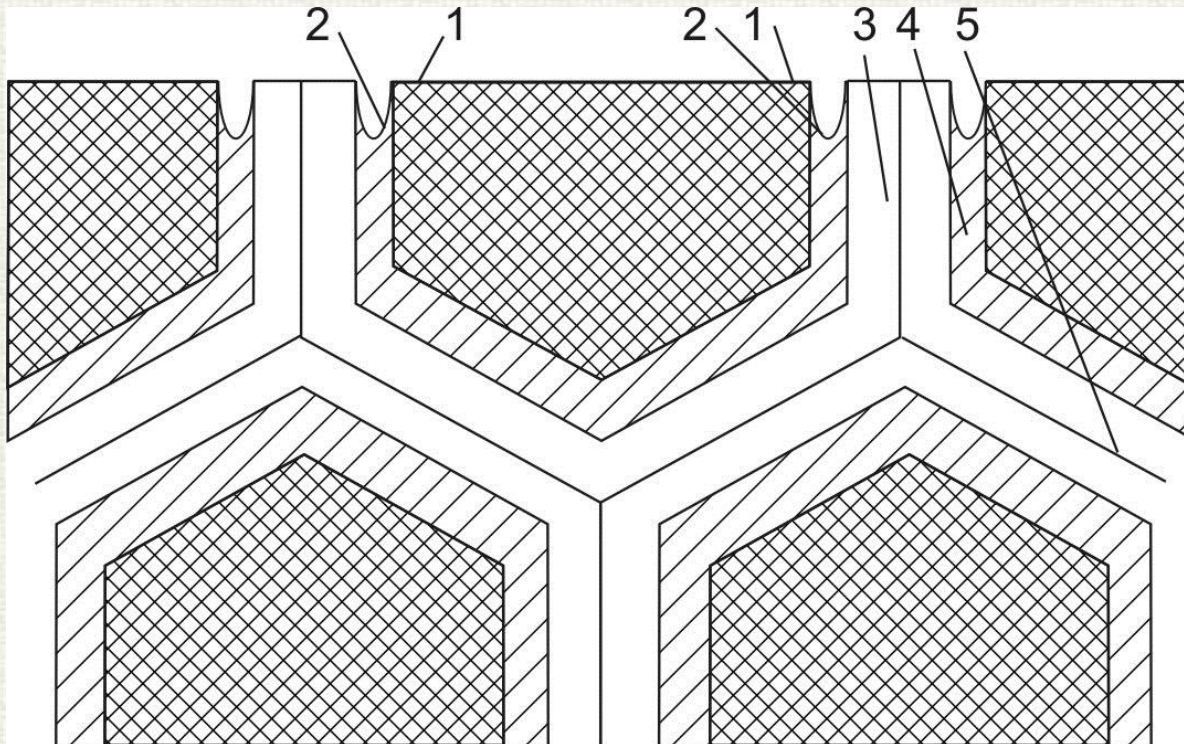
Пітінгова корозія: вплив інших чинників

- Деякі оксигеновмісні аніони (сульфати, хромати, нітрати) запобігають пітінговій корозії, бо здатні витіснити S^{2-} -іони з поверхні металу. Так, при певному співвідношенні концентрацій сульфат- та хлорид-іонів пітінгова корозія сталей не спостерігається. Найбільший корозійний опір у середовищах із значним вмістом хлорид-іонів має титан.
- Для захисту металів від пітінгової корозії застосовують електрохімічні способи, інгібітори корозії, раціонально леговані сплави (хромонікелеві сталі, леговані молібденом, кремнієм). Наочною ілюстрацією цього може бути залежність КТП нержавіючих сталей у хлоридвмісних середовищах від складу та вмісту легуючих домішок

Міжкристалітна корозія

- **Міжкристалітна корозія (МКК)** поширюється межами кристалітів (зерен) металу. До цього виду корозії схильні деякі сплави (хромисті та хромонікелеві сталі, сплави на основі алюмінію, нікелю), у яких за певних режимів термообробки, при старінні або під дією механічних напружень змінюється хімічний склад межі зерна порівняно з об'ємом. При термообробці нержавіючих сталей в інтервалі температур 720...1100 К по межах зерен утворюються карбіди хрому C_3Cr , оскільки при цих температурах швидкість дифузії карбону є вищою, ніж хрому. Внаслідок цього в утворенні карбідів по межах зерна бере участь весь карбон, що є у сплаві, а хром – тільки той, що знаходиться на межі зерна. Це призводить до зменшення вмісту хрому на межі кристалітів, де і відбувається анодна реакція, тоді як саме зерно знаходиться у пасивному стані і руйнується мало.
- Для усунення міжкристалітної корозії нержавіючих сталей необхідно запобігати утворенню карбідів хрому на межі зерен. Це досягається зниженням вмісту вуглецю в сталі: легуванням сталі карбідоутворюючими елементами (титан, тантал, ніобій), карбіди яких більш важкорозчинні, ніж карбіди хрому; застосуванням відповідних температурно-часових режимів термообробки, які перешкоджають утворенню карбідів хрому.

Міжкристалітна корозія



Міжкристалітна корозія нержавіючої сталі :

1 - Катод, 2 -анод, 3 - карбід хрому,
4 – зона, збіднена хромом, 5 – межі зерен

Контактна корозія

Контактна корозія

- **Контактна корозія** виникає при короткому замиканні (з'єднанні) металів, що мають різні стаціонарні потенціали в даному середовищі, при цьому корозія металу з меншим потенціалом звичайно посилюється, а металу з більшим – уповільнюється або повністю припиняється. Контактна корозія часто спостерігається у морській воді, що має високу електропровідність, але може проходити і в атмосферних умовах. Цей вид корозії виникає також, коли метал має на поверхні поруване металеве покриття, що відрізняється за своїм потенціалом від металу основи.
- Допустимими вважають контакти між різними металами, коли швидкість корозії аноду не перевищує $50 \text{ г/м}^2\cdot\text{рік}$, тоді як при перевищенні $150 \text{ г/м}^2\cdot\text{рік}$ контакт є неприпустимим. Виходячи з цього метали поділяють на 6 груп, у межах яких контакти між ними є допустимими, оскільки метали мають близькі значення стаціонарних потенціалів в даному середовищі (наприклад, морській воді, 3 % розчині натрій хлориду).

Допустимі контакти між металами

Група	Метали
I	магній
II	цинк, алюміній та його сплави, кадмій
III	залізо, вуглецеві сталі, свинець, олово
IV	нікель, хром, хромо-нікелеві, хромисті сталі
V	мідно-нікелеві сплави, латунь, бронза, мідь, срібло
VI	платина, золото

Щілинна корозія

Щілинна корозія

- **Щілинна корозія** розвивається у місцях з'єднання деталей конструкцій та апаратів (фланці, різьбові з'єднання), відшарування покриттів, арматурі залізобетону, де створюються умови для накопичення електропровідних розчинів у щілинах, площа перерізу яких значно менша за їх глибину. Найбільшу чутливість до щілинної корозії виявляють метали, схильні до пасивації: нержавіючі сталі, сплави алюмінію, титану, цирконію. Особливість такої корозії зумовлена геометрією щілин і зазорів, яка ускладнює дифузію кисню та іонів. Гальмування дифузії кисню призводить до зниження його концентрації у глибині щілини і зменшення швидкості катодної реакції. При цьому потенціал металу зсувається у негативному напрямку, а у граничному випадку – навіть до зони активного розчинення. Швидкість іонізації металу у зазорі суттєво зростає, а накопичення іонів металу та процес гідролізу, що відбувається за їх участю, знижують рН середовища. Оскільки підведення електроліту з об'єму середовища та відведення продуктів зі щілини ускладнені, подальше зниження рН гальмує утворення захисних плівок і зумовлює перебіг корозії з водневою деполяризацією.

3 МИНУЛОГО ...

INTERNATIONAL CONFERENCE ON



ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF ENGINEERING MATERIALS

Volume II

ORGANISED BY



Technical University of Gdańsk
Department of Materials Science and Engineering
Poland

&
Universite Bordeaux I
Laboratoire de Mecanique Physique
France



19-23 September 1999, Gdańsk-Jurata, Poland

THE INITIAL STAGES OF STAINLESS STEEL AND
 ZIRCONIUM ALLOYS CREVICE CORROSION

Ved M.V.¹, Sakhnenko N.D.², Zhelavsky S.G.²

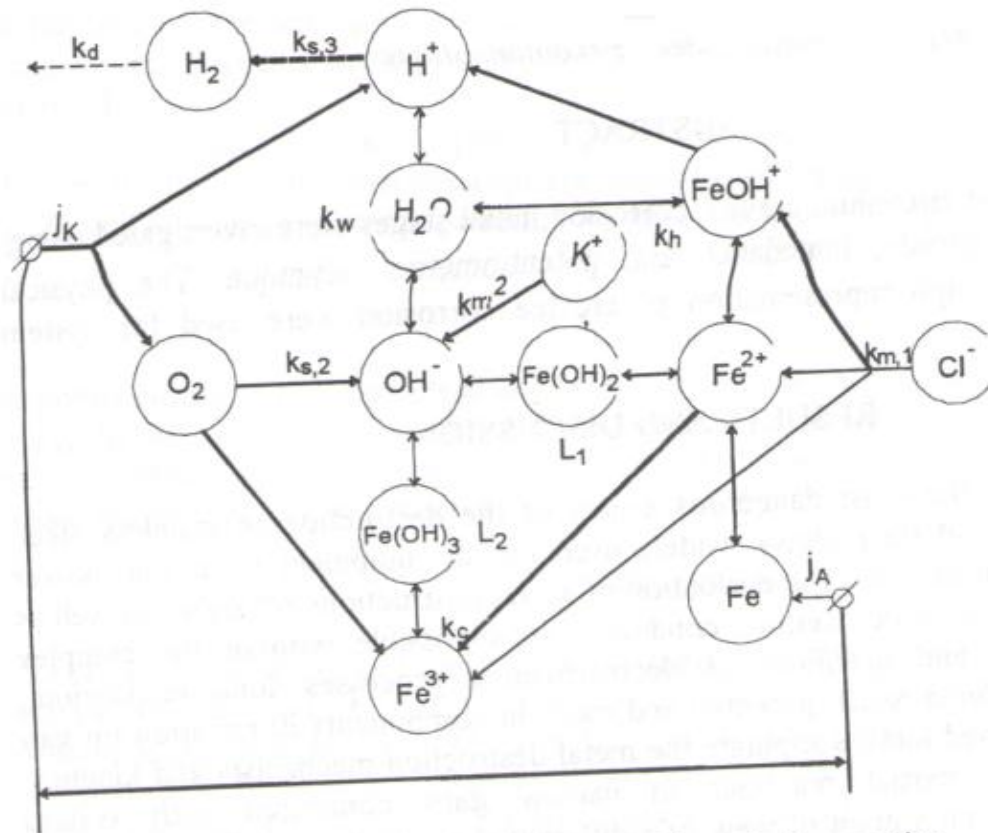


Fig. 1. Graph illustrated system transitions during crevice corrosion on steel.

Захист металів від корозії

Класифікація засобів захисту

- Більшість металів, що широко застосовують у техніці, є нестійкими у навколишньому середовищі і кородують, тому заходи їх протикорозійного захисту планують вже на стадії проєктування обладнання, що дозволяє економити мільйони тон металів і сплавів та скорочувати прямі й непрямі збитки.
- Найбільш надійний спосіб боротьби з корозією – це виготовлення апаратів, машин та іншого обладнання з корозійностійких матеріалів. Однак його не завжди можна використати з економічних, технічних, технологічних та інших міркувань, зокрема через низьку пластичність та велику вартість таких матеріалів. Саме цьому більшість виробів виготовляють з дешевих і доступних матеріалів з наступним захистом їх від корозії.

Засоби захисту

- Відомі способи запобігання корозійному руйнуванню металів поділяють на три групи :
- **активні**, що змінюють природу металу та середовища або механізм і кінетику корозійних процесів: спеціальне легування для підвищення корозійної стійкості; усунення причин, що викликають корозію (зниження агресивності середовища, видалення деполяризаторів, введення інгібіторів); використання електрохімічного (анодного та катодного) захисту, який змінює механізм і знижує швидкість корозійних процесів;
- **пасивні**, які не впливають на природу металу та механізм корозії і здійснюються шляхом ізоляції конструкцій від агресивного середовища;
- **пасивно-активні**, що не впливають на природу металу, але дещо змінюють механізм корозійних процесів, – ізоляція поверхні металевими та неметалевими неорганічними покриттями.

Методи впливу на метал

- До першої групи методів відносять ті, які **впливають на метал** :
- **раціональне конструювання** – видалення вузлів з агресивного середовища, виключення зон локального руйнування (ділянок накопичення вологи, щілин, зазорів, небажаних контактів металів і механічних напруг - при з'єднанні вузлів металоконструкцій слід віддавати перевагу зварним з'єднанням перед клепкою та болтовими);
- **легування** – введення компонентів, що створюють об'ємний або поверхневий екрануючий шар, знижують катодну чи анодну активність сплаву, запобігають структурній корозії;
- **обробка поверхні** – термічна, механічна, хімічне або електрохімічне полірування;
- **нанесення захисних покриттів** постійної, короткочасної або періодичної дії.

Методи впливу на агресивне середовище

- До методів ***впливу на агресивне середовище та умови експлуатації*** відносять:
- ***електрохімічний захист*** (катодний, протекторний та анодний);
- ***герметизацію*** обладнання;
- ***осушення повітря*** з використанням активованого вуглецю або силікагелю, підігрівом та додаванням нейтралізуючих речовин;
- ***створення штучних середовищ*** з леткими нейтралізуючими компонентами, інгібіторами; деаерація водних розчинів, застосування нейтральних або слаболужних середовищ.

Вплив на механізм і кінетику корозійних процесів

- До методів **впливу на механізм і кінетику корозійних процесів** належать **електрохімічний захист** (катодний, протекторний та анодний).
- Окрему групу методів складають **комбіновані**, такі як:
- **комплекс методів впливу на метал** (обробка поверхні та нанесення покриттів);
- **комплекс методів впливу на середовище** (коригування рН розчинів і введення інгібіторів);
- **комплекс методів впливу на метал і середовище** (нанесення покриттів та змінення рН);
- **комплекс методів впливу на метал та механізм корозійного процесу** (нанесення покриттів і використання катодного захисту).

Методологія протикорозійного захисту

Вибір тих чи інших способів має здійснюватись на підставі системного підходу до протикорозійного захисту, що передбачає:

1.аналіз факторів, які викликають руйнування металу, та виявлення найбільш значущих з них, виходячи з умов експлуатації та призначення металоконструкцій;

2.вибір показників пошкодження (ефектів пошкодження) для оцінки окремих видів корозійного руйнування і визначення їх граничних значень для даного виду техніки;

3.вибір та розробка комплексу методів захисту металу від руйнування, що забезпечують відповідний термін його експлуатації, в межах якого ефекти пошкоджень не перевищують граничних значень.