

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

ХІМІЧНА КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ МЕТАЛІВ

Навчальний посібник

Харків – 2019

УДК 620.197
Х 46

Рецензенти:

Кіндрачук М. В. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри машинознавства Національного авіаційного університету, м. Київ, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (2017 р.);

Федірко В. М. – член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор, головний науковий співробітник відділу високотемпературної міцності конструкційних матеріалів у газових і рідкометалевих середовищах Фізико-механічного інституту імені Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів;

Пітак Я. М. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології кераміки, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 6 від 29 травня 2018 р.)*

Х 46 **Хімічна** корозія та захист металів : навчальний посібник / [П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка, В. Т. Грицина]. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 216 с.

ISBN 978-966-285-548-7

У навчальному посібнику розглянуто питання теорії хімічної корозії металів, описано механізми протікання процесів хімічної корозії і корозійна поведінка основних конструкційних металів і сплавів. Детально проаналізовано вплив різних чинників (зовнішніх і внутрішніх) на корозійні процеси. Викладено принципи боротьби з хімічною корозією і методи захисту металів від корозійного руйнування. Розглянуто можливості використання ЕОМ для діагностики корозії і прогнозування процесів корозії в металах.

Навчальний посібник призначений для студентів старших курсів природничих спеціальностей вищих навчальних закладів та аспірантів, а також для всіх бажаючих вивчити курс «Корозія металів і захисні покриття».

УДК 620.197

ISBN 978-966-285-548-7

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2019

© Стоєв П. І., Литовченко С. В., Гірка І. О., Грицина В. Т., 2019

© Дончик І. М., Мазілін Б. О., макет обкладинки, 2019

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	6
Розділ 1. НАУКА ПРО КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ	8
1.1. Вступ	8
1.2. Визначення корозії металів	9
1.3. Практичні приклади боротьби з корозією металів.....	11
1.4. Економічна оцінка корозії металів	12
1.5. Етапи розвитку науки про корозію металів	15
1.6. Термодинаміка та кінетика корозійних процесів	18
1.7. Класифікація корозійних процесів	22
1.8. Основні дані про будову твердих тіл.....	28
1.8.1. Йонний зв'язок.....	28
1.8.2. Атомний зв'язок.....	30
1.8.3. Металевий зв'язок	30
1.8.4. Молекулярний зв'язок.....	32
1.8.5. Структура металів і її вплив на корозійні процеси.....	35
1.8.6. Електричні особливості металів	40
1.9. Основні відомості про електроліти.....	42
1.9.1. Електролітична дисоціація.....	42
1.9.2. Гідратація	43
1.9.3. Водневий показник (pH)	44
1.9.4. Електропровідність.....	45
Контрольні питання до розділу 1	46
Розділ 2. ХІМІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ	48
2.1. Термодинаміка хімічної корозії металів	50
2.2. Окислення металів за високих температур	53
2.3. Поняття про захисну плівку	55
2.4. Показники хімічної корозії.....	56
2.5. Плівки на металах	58
2.5.1. Загальні поняття про адсорбцію	58
2.5.2. Адсорбція окислювачів на поверхні металу.....	62
2.5.3. Утворення зародків оксидної плівки. Зростання оксидної плівки.....	64
2.5.4. Класифікація плівок на металах за товщиною	67
2.5.5. Умова суцільності плівок на металах	68
2.6. Закони зростання плівок на металі	70
2.6.1. Лінійний закон зростання плівок	70
2.6.2. Параболічний закон зростання плівок	74

2.6.3. Більш складний закон для початкових періодів зростання плівки	77
2.6.4. Логарифмічний закон зростання плівок	79
2.6.5. Об'єднана крива окислення металів	80
2.6.6. Механічне руйнування оксидних плівок в процесі їхнього зростання	82
Контрольні питання до розділу 2	85
Розділ 3. МЕХАНІЗМ ХІМІЧНОГО ОКИСЛЕННЯ МЕТАЛІВ	87
3.1. Напрямок дифузії в плівках. Дослід Вагнера	87
3.2. Йонно-електронний механізм окислення металів	89
3.2.1. Зона зростання плівки при окисленні металу	89
3.2.2. Механізм дифузії в захисній плівці	91
3.3. Йонно-електронна теорія окислення металів	94
3.4. Хімічна корозія металів у рідких середовищах	100
3.4.1. Корозія металів у рідких неелектролітах	101
3.4.2. Корозія в рідкому паливі	103
3.4.3. Руйнування металів у рідкометалевих середовищах	104
3.4.4. Взаємодія твердих металів із домішками в рідкому металі	105
Контрольні питання до розділу 3	107
Розділ 4. ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ І ВНУТРІШНІХ ФАКТОРІВ НА ХІМІЧНУ КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ	108
4.1. Газова корозія заліза та сталі	108
4.2. Газова корозія кольорових металів і сплавів	109
4.2.1. Газова корозія міді та її сплавів	109
4.2.2. Окислення та жаростійкість магнію	111
4.2.3. Окислення та жаростійкість алюмінію	112
4.2.4. Окислення та жаростійкість титану	112
4.2.5. Окислення та жаростійкість цирконію	113
4.3. Вплив зовнішніх і внутрішніх факторів на хімічну корозію	113
4.3.1. Вплив температури	114
4.3.2. Вплив складу газового середовища	117
4.3.3. Вплив тиску газового середовища	123
4.3.4. Вплив швидкості газового потоку	124
4.3.5. Вплив режиму нагрівання на корозію	125
4.3.6. Вплив на корозію хімічного складу сплаву	125
4.3.7. Вплив кристалічної структури металу на корозію	127
4.3.8. Вплив механічної дії (деформації металу) на корозію	129
4.3.9. Вплив стану поверхні металу та її попередньої обробки на корозію	129
Контрольні питання до розділу 4	131

**Розділ 5. МЕТОДИ ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ
ВІД ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ**

5.1. Теорія жаростійкого легування.....	134
5.2. Захисні покриття	140
5.2.1. Металеві покриття	142
5.2.1.1. Металізація (металування) наварюванням чи порошковими технологіями	143
5.2.1.2. Гарячий метод	145
5.2.1.3. Плакування.....	147
5.2.1.4. Металізація розпиленням (газотермічне напилення)	149
5.2.1.5. Термодифузійне насичення.....	156
5.2.2. Неметалеві покриття.....	160
5.2.2.1. Емалеві покриття.....	161
5.2.2.2. Покриття з тугоплавких сполук	164
5.2.2.3. Металокерамічні покриття	174
5.3. Захисні атмосфери.....	181
5.3.1. Захисні атмосфери для сталей	182
5.3.2. Захисні атмосфери для кольорових металів	187
5.4. Методи зменшення окислення металів	188
5.4.1. Спалювання палива з недоліком повітря.....	189
5.4.2. Полегшення утворення на металі захисних плівок	189
5.4.3. Створення захисної газової завіси.....	190
5.4.4. Нагрівання в печах з герметичним муфелем.....	190
5.4.5. Нагрівання в рідких середовищах	191
5.4.6. Індукційне нагрівання	191
5.4.7. Прискорення нагрівання та охолодження	191
5.4.8. Застосування тимчасових захисних покриттів і обмазок.....	192
5.4.9. Обробка корозійного середовища.....	193
5.5. Електрохімічний захист металів	194
5.6. Діагностика корозії.....	196
5.6.1. Задачі діагностики.....	196
5.6.2. Оцінка корозійної стійкості металів	197
5.6.3. Математичне моделювання корозії.....	199
5.6.4. Прогнозування корозії з застосуванням ЕОМ.....	201
Контрольні питання до розділу 5	203
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	206
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	209
Тематичне спрямування рекомендованої літератури	212
Перелік посилань	212

ПЕРЕДМОВА

Подальший розвиток багатьох галузей виробництва, таких як металургія, енергетика, зв'язок, машинобудування, приладобудування, хімічна промисловість, передбачає розширення сфер та меж застосування різноманітних функціональних і конструкційних композиційних матеріалів, без яких неможливо ефективно вирішувати технічні та технологічні завдання. Найважливіші технологічні досягнення останніх десятиліть були б неможливі без використання принципово нових матеріалів з необхідним комплексом властивостей. Забезпечення відповідності між властивостями матеріалів, що застосовуються у вузлах, механізмах і конструкціях, і все складнішими умовами їхньої роботи є сьогодні однією з найсуттєвіших проблем технологічного прогресу.

Сучасний рівень і тенденції подальшого розвитку матеріального виробництва, особливо з урахуванням підвищення ролі економічних чинників, обумовлюють необхідність розробки нових ефективних твердотільних матеріалів і підтверджують перспективність (а найчастіше – необхідність) підходу, що базується на оптимізації матеріалів та їхній поглибленій спеціалізації для конкретного функціонального призначення в тому чи іншому технологічному процесі.

Науково-технічний розвиток суспільства зумовлює необхідність розробки матеріалів, що характеризуються спеціальними, іноді унікальними фізико-хімічними властивостями. При створенні таких матеріалів необхідно враховувати як технологічні особливості та складності їхнього виробництва, так і можливість максимального подовження терміну збереження прийнятних експлуатаційних характеристик в умовах все жорсткішої комплексної дії низки руйнівних впливів (температури, корозійного середовища, ерозії, механічних напружень, різних випромінювань та ін.). На жаль, потенційні можливості багатьох матеріалів (особливо нових), зокрема корозійна стійкість за різних умов, сьогодні реалізовані далеко не повною мірою, що обумовлено недостатньою вивченістю фізико-хімічних процесів, що відбуваються в цих матеріалах при багатофакторному зовнішньому руйнівному впливі.

Чи не найбільшим ворогом усіх матеріалів, як конструкційних, так і функціональних, є корозія, яка, за оцінками фахівців, навіть у передових економічно розвинених країнах безповоротно знищує до 6 % вартості валового національного продукту (зокрема корозійні втрати сталей сягають 15÷30 % річного виробництва).

Успішну боротьбу з корозією вже неможливо проводити на основі чисто експериментального підбору нових стійких металевих матеріалів

і методів їхнього захисту. Необхідно поряд із суто практичними заходами боротьби з корозією всіляко розвивати комплексні наукові дослідження корозійних явищ. Створення нових матеріалів із недосяжними раніше експлуатаційними характеристиками є неможливим без знання і розуміння фундаментальних положень фізики та хімії твердого тіла, фізичного матеріалознавства, що є основою реалізації потрібних зв'язків у матеріалознавчому ланцюгу «склад - структура - властивості» для забезпечення необхідного структурно-фазового стану корозійностійких матеріалів.

Для реалізації державних заходів боротьби з корозією потрібно забезпечити необхідну кількість фахівців матеріалознавської сфери та належний рівень знань питань корозії та боротьби з нею у цих фахівців (науковців, інженерів, виробників).

Цей навчальний посібник призначений сприяти формуванню таких знань у студентів-старшокурсників та аспірантів природничих та інженерних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Основою даного посібника є матеріали лекційних курсів «Корозійні процеси в твердих тілах» (зараз це розділ комплексної дисципліни «Додаткові глави фізики твердого тіла»), «Сучасні неметалеві та функціональні матеріали», «Функціональні нанокompозитні покриття», «Порошкові технології та матеріали», які багато років викладають студентам кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, а також матеріали класичних монографій та підручників з корозії, створених видатними вченими в цій галузі: У. Р. Евансом, К. В. Вагнером, Л. К. Полінгом, Н. Д. Томашовим, М. П. Жуком, А. А. Смирновим, В. І. Архаровим, Г. В. Самсоновим, Л. С. Ляховичем та іншими.

Даний посібник є другим варіантом видання. Перший варіант посібника, створений у 2007 році (електронна версія – http://ftfsite.ru/wp-content/files/korozia_litov_metoda.pdf), помітно перероблений та розширений, виправлено деякі авторські та друкарські помилки.

Автори висловлюють подяку рецензентам посібника, колегам-науковцям ННЦ ХФТІ та співробітникам кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за надані зразки матеріалів та дані результатів експериментальних досліджень, а також аспіранту кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Б. О. Мазіліну за допомогу при оформленні рисунків рукопису.

Розділ 1

НАУКА ПРО КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ

1.1. Вступ

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.

Крім 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 властивості 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*.

1.2. Визначення корозії металів

Корозією металів називають спонтанне руйнування металевих матеріалів унаслідок їхньої хімічної або електрохімічної взаємодії з оточуючим середовищем. При вивченні процесів корозії під металами розуміють прості метали та їхні сплави, а також металеві вироби та конструкції. *Середовищем*, у якому відбувається корозія металів, зазвичай є різні рідини та гази. Середовище, яке викликає корозію, називають *корозійним*, або *агресивним*. Унаслідок взаємодії металу та корозійного середовища утворюються хімічні сполуки, які називають продуктами корозії.

Явище корозії металу являє собою хімічну або електрохімічну гетерогенну реакцію¹, 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

¹ Гетерогенний – неоднорідний, той, що складається з різних за походженням та складом частин, протилежне – гомогенний. Гетерогенна хімічна реакція (англ. heterogeneous reaction) — хімічна реакція, в якій реактанти, що перебувають у різних фазах або в одній фазі, реагують на поверхні поділу фаз. Якщо така хімічна реакція супроводжується перенесенням електричного заряду крізь межу, що поділяє фази (найчастіше тверду та рідку чи газову фази), то це електрохімічна реакція [1].

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 схоронність 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.

Термін «корозія» застосовують у двох різних значеннях. По-перше, цим терміном позначають процес корозійного руйнування. По-друге, термін «корозія» вживають для опису результату корозійного процесу. Наприклад, вираз «сильна корозія деталі» означає, що деталь сильно кородувала, тобто сильно зруйнована.

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 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$.

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

1.3. Практичні приклади боротьби з корозією металів

Приклади проявів корозійного руйнування є дуже різноманітними. Іржавіння металевих конструкцій в атмосфері, корозія обшивки корабля в морській воді, корозія чавунного трубопроводу в землі, роз'їдання хімічного апарату, пропалювання клапана двигуна внутрішнього згоряння, утворення окалини при технологічних операціях гарячої обробки металів – усе це є характерні приклади корозії. Практично в усіх галузях промисловості необхідно захищати метали від корозії.

Можна зазначити деякі характерні особливості експлуатації металевих конструкцій у різних галузях народного господарства з точки зору їхнього пошкодження від корозії за умов експлуатації. Для морського флоту специфічним є агресивна дія на метал з боку морської води та морського повітря. Для стаціонарних енергетичних теплових установок є важливими питання котлової корозії, а також проблема стійкості металу в атмосферах з помітним вмістом окислів сірки (ці окисли виникають унаслідок спалювання в топках палива з домішками сірки). Для авіації є характерною небезпека корозійного руйнування деталей, які виготовляють із легких алюмінієвих і магнієвих сплавів часто з мінімальними допусками розмірів і запасами міцності, що працюють за умов вібрації. Для хімічної промисловості є характерною дія на метал з боку агресивних кислот, луг і цілої низки інших активних реагентів.

Термін служби металевих конструкцій є вельми різним. При проектуванні мостів, будівель тощо, в яких використовують великі металеві конструкції, встановлюють термін експлуатації порядку кількох десятків років. Інші конструкції зазвичай служать набагато менше. В деяких хімічних виробництвах окремі апарати та їхні деталі працюють лише кілька місяців, а іноді й кілька тижнів.

В окремих випадках навіть незначна корозія може вивести конструкцію з ладу або призвести до відмови роботи приладу чи механізму. Так, металеві силові та навігаційні дзеркала в авіакосмічній техніці та

вимірювальні дзеркала в термоядерних установках помітно втрачають свої функціональні властивості після невеликої корозії.

Із розвитком техніки та нових галузей промисловості вимоги до корозійної стійкості металів зростають, а завдання боротьби з корозією ускладнюються. Так, будівництво сучасних реактивних двигунів для авіації висунуло завдання створення нових, набагато стійкіших до корозії в газовому середовищі за високої температури металевих матеріалів. Розвиток ракетної техніки значною мірою визначається наявністю металевих матеріалів із високою стійкістю до агресивних середовищ із сильними окислювальними властивостями. Розвиток ядерної енергетики стимулював дослідження корозії та протикорозійного захисту металів за умов опромінення.

Розробка нових матеріалів із високою корозійною стійкістю сприяє розвитку сучасних виробництв. Так, розвиток азотної промисловості став можливим лише після впровадження у виробництво нових сортів неіржавіючої сталі, з яких, головне, виготовляють основні апарати і ємності.

Вдосконалення технології захисту від корозії дає можливість замінити дефіцитні кольорові метали та сплави залізними. Наприклад, замість латунних снарядних і патронних гільз застосовують залізні, замість мідних деталей – металокерамічні на залізній основі.

Нові проблеми при вирішенні завдання підвищення корозійної стійкості виникають не лише в зв'язку з ускладненням умов служби металу, але й з різким збільшенням номенклатури та числа металів, які використовують у промисловості.

На теперішній час, поряд із найбільш широко використовуваними сплавами на основі заліза, широке застосування знаходять сплави алюмінію, магнію, берилію та інших металів, які є менш стійкими до корозії. Актуальною залишається проблема захисту від корозії титану, цирконію, гафнію, вольфраму, молібдену, германія, індію, ренію, урану, торію та інших металів.

1.4. Економічна оцінка корозії металів

Захист металів від корозії є однією з найважливіших проблем народного господарства, оскільки втрати від корозії в промисловості, транспорті та інших галузях економіки можна порівняти з втратами на розвиток найбільших галузей промисловості.

Втрати від корозії поділяють на прямі та опосередковані втрати.

Прямі втрати включають вартість виготовлення, капітального та поточного ремонту машин, устаткування та комунікацій, які передчасно виходять з ладу через корозію, а також додаткові та експлуатаційні витрати на захист від корозії.

Прямі втрати включають також додаткові витрати, які пов'язані з використанням корозійно стійких металів і сплавів замість вуглецевої сталі у випадку, коли ці метали та сплави мають необхідні механічні властивості, але не мають достатньої корозійної стійкості. Сюди відносять також вартість нанесення захисних металевих покриттів, вартість інгібіторів корозії², витрати на кондиціювання повітря складських приміщень для зберігання металевих устаткування.

Більшу частину в прямих втратах складає втрата вартості виготовлення конструкції. На заміну металевих конструкцій, які вийшли з ладу через корозію, витрачають близько 20 % річного виробництва сталі. Значну частину металу пошкоджених конструкцій використовують удруге шляхом перетоплювання в мартенівських печах. Однак витрати на виготовлення конструкцій у більшості випадків значно перевищують вартість металу, який витрачено на їх виготовлення.

Не менші витрати металу відбуваються через відмову від роботи та випадкові аварії конструкцій із корозійних причин, витрати на ремонт і перебирання устаткування, яке кородувало.

Безповоротні втрати металу від корозії протягом терміну служби металевих конструкцій нормовані на державному рівні, їх приймають на рівні 8 % від початкової маси металу. Таким чином, значна частина виробничої потужності металургійної промисловості зайнята компенсацією корозійних втрат металу.

До *опосередкованих втрат* відносять економічні втрати через простій устаткування та втрати його потужності, зниження якості продукції через корозію та вартісну оцінку аварійних подій.

Вартість заміни пошкодженої внаслідок корозії труби нафтоперегінної установки, пошкодженого корозією котла або конденсатора на великій електростанції в декілька десятків разів менше за збитки від недовипуску продукції за час простою цих агрегатів.

Відкладення продуктів корозії спричиняє погіршення теплопровідності поверхонь теплообміну. Зменшення прохідних перерізів трубопроводів унаслідок відкладення іржі вимагає підвищення потужності насосів.

У двигунах внутрішнього згорання, де толокові кільця та стінки циліндрів неперервно ушкоджуються корозією під дією газоподібних продуктів згорання та конденсатів, втрати від збільшення споживання бензину та масла можна порівняти з втратами від механічного зношування, а іноді вони навіть перевищують їх.

² Інгібітор корозії – хімічна сполука або композиція сполук, введення яких у відносно невеликих кількостях до агресивного середовища суттєво уповільнює корозію металів. Захисну дію інгібіторів корозії обумовлено зміною стану поверхні внаслідок адсорбції цих речовин з частинками активаторів і утворення на металевій поверхні важкорозчинних плівок, іноді з бар'єрними властивостями [2].

Опосередковані витрати можуть перевищувати прямі в декілька разів, особливо в хімічній і нафтохімічній галузях, у металургії кольорових металів і сплавів.

Великі втрати пов'язані з погіршенням якості продукції, ускладненням технології, а також із завищенням припусків розмірів на корозію при проектуванні багатьох конструкцій. Завищення припусків пов'язано не лише зі збільшенням витрат металу, але й із ускладненням конструкції та погіршенням її функціональних характеристик. Для літака, наприклад, завищені припуски ведуть до небажаного збільшення маси. Для трубопроводу завищена товщина стінок, на додаток до збільшення витрат металу, спричиняє зменшення корисного перерізу та, відповідно, зниження пропускної здатності магістралі.

Сумарні збитки внаслідок корозії металів сягають у промислово розвинених країнах 5 – 10 % національного доходу. Так, у США вони оцінюються в 290 млрд доларів, у ФРН – 10 млрд євро, в країнах колишнього СРСР – 40 млрд рублів на рік.

Збільшенню втрат від корозії сприяє постійний інтенсивний розвиток найбільш металомістких галузей промисловості, наприклад, енергетики (теплової та атомної), транспорту (в тому числі трубопровідного), металургії, хімічної, нафтової та нафтохімічної промисловості тощо, а також погіршення умов експлуатації металу.

Найбільші втрати від корозії несуть паливно-енергетичний комплекс, сільське господарство, хімічна та нафтохімічна промисловість. На теперішній час проблема корозії посилюється різким старінням основного металофонду, фізичним і моральним спрацюванням, недостатньою мірою відновлюваності та реновації (реконструкції, ремонту).

З розвитком промислового потенціалу в усіх країнах темп зростання корозійних втрат став перевищувати зростання металевого фонду. Це обумовлено, щонайменше, двома основними причинами.

1. Зміна структури використання металу. Якщо раніше основну частину металу споживали залізничний транспорт, комунальне господарство та верстатобудування, то протягом останніх десятиліть виросла питома вага металу в галузях, які використовують металеві вироби в агресивних середовищах (хімічна, нафтохімічна та целюлозо-паперова галузі промисловості, енергетика, автомобілебудування, авіація, морський флот). Це призвело не лише до непропорційного збільшення корозійних втрат, але й до зміни характеру корозійних пошкоджень.

2. Значне підвищення агресивності атмосфери та природних вод унаслідок їх забруднення промисловими викидами.

Корозія гальмує розвиток промисловості, відволікаючи шалені резерви на ліквідацію прямих та опосередкованих втрат, а також здійснен-

ня необхідних заходів із захисту металів, а також обмежуючи галузі застосування нових, прогресивних матеріалів, методів і засобів захисту через розмаїття проявів корозійних пошкоджень.

1.5. Етапи розвитку науки про корозію металів

Як і будь-яка інша галузь прикладного знання, наука про корозію та захист металів виникала в зв'язку з практичними потребами суспільства та техніки. Питаннями захисту від корозії почали займатися майже з того часу, як почали застосовувати метал для практичних цілей. Давньогрецький історик Геродот (V століття до н. е.) і давньоримський натураліст Кай Пліній Секунд Старший (I століття н. е.) згадують про застосування олова для захисту заліза від корозії. Алхіміки протягом кількох століть намагались перетворити неблагородні метали на благородні з високою хімічною стійкістю. З давніх-давен сталеве спорядження та зброю піддавали поліруванню, воронуванню та насічці благородними металами; при цьому прагнули не лише до покращення зовнішнього вигляду, але й до уникнення корозії.

Науковим підходом до проблеми корозії металів ми завдячуємо М. В. Ломоносову. В ті часи Г. Е. Шталь пояснював окислення металу за високих температур втратою флогістону, а Р. Бойль – поєднанням із вогневою матерією, яка мала здатність, на його думку, проходити навіть крізь стінки реторти. М. В. Ломоносов 1756 р. здійснив науковий експеримент, який полягав у точному зважуванні металу, який було нагріто в запаяній реторті до високої температури. Він так описував цей дослід: «Проводив досліди в щільно запаяних скляних посудинах, аби дослідити, чи збільшується вага металів від чистого жару. Тими дослідями показано, що думка славного Роберта Бойля є хибною, бо без пропускання зовнішнього повітря вага спаленого металу лишається незмінною».

М. В. Ломоносов установив, що після відпалу вага металу збільшується лише в тому випадку, якщо реторту відкривали та до неї входило повітря. Цим було доведено, що доважок металу при відпалі обумовлений його з'єднанням із повітрям, а також що пояснення процесу окислення металу уявленням про флогістон або про з'єднання з «вогневою матерією» є хибними. Сімнадцять років по тому, 1773 року А. Л. Лавуазьє досліджував процеси окислення олова та заліза і встановив, що причиною окислення металів є взаємодія металів із найактивнішою частиною повітря – киснем.

У своїй науковій роботі «Дисертація про дію хімічних розчинників у цілому» (1743—1750 pp.) М. В. Ломоносов вперше провів широкі систематичні дослідження дії кислот (азотної та соляної) на метали (Ag, Cu, Fe, Au тощо). Він уперше вказав на вищу хімічну стійкість

благородних металів («високих металів») порівняно з неблагородними («низькими металами»). М. В. Ломоносов у своїй праці «Слово про користь хімії» чітко сформулював різницю в розчиненні металів (виділення газу та утворення тепла) і солей (відсутність виділення газів і поглинання тепла). «Міцні горілки, розчиняючи в собі метали, без торкання зовнішнього вогню нагріваються, киплять і обпікаючи пару випускають». М. В. Ломоносов також уперше відкрив і описав пасивування металів у концентрованій азотній кислоті. Дж. Кейр більш детально дослідив і описав явище пасивності заліза в азотній кислоті лише в 1790 р., тобто років на сорок пізніше від М. В. Ломоносова.

1819 року Е. Холл установив, що у відсутності кисню залізо не іржавіє. Г. Деві (1824 р.) показав, що морська вода у відсутності кисню не діє на мідь. Однак Е. Холл і Г. Деві помилково приписували вирішальну роль при іржавінні заліза поряд із киснем також і вуглекислоті.

Л. Ж. Тенар (1819 р.) висловив припущення, що корозія заліза є електрохімічним процесом. Судячи з усього і Г. Деві вважав можливим розглядати корозійні процеси як електрохімічні. Г. Деві 1824 року запропонував електрохімічний метод захисту мідної обшивки кораблів від корозійної дії морської води цинковим протектором.

М. Фарадей (1830—1840 рр.) установив важливе для подальшого розвитку електрохімічної теорії корозії співвідношення між ваговою кількістю анодно-розчиненого металу та кількістю електрики, що протекла, а також висловив припущення про плівковий механізм пасивності заліза та електрохімічну сутність процесів розчинення металів.

Справжнім творцем електрохімічної теорії корозії вважають швейцарського фізико-хіміка Артура Огюста де ля Ріва. 1830 року з аналізу робіт із розчинення цинку в сірчаній кислоті він перший зробив найважливіший висновок про електрохімічний характер корозії (теорія мікроелементів). За цією теорією, на металі, який занурено до електроліту, виникає велике число гальванічних пар мікроскопічних розмірів, при цьому сам метал грає роль анода і руйнується, а домішки слугують у якості катодів — на них виділяється водень, як у звичайному гальванічному елементі. Свою точку зору А. О. де ля Рів підкріпив низкою чудово поставлених для свого часу дослідів із розчинення в кислотах чистого та забрудненого металевими домішками цинку. М. Фарадей, певне, під впливом робіт А. О. де ля Ріва також дотримувався електрохімічних поглядів на процеси корозії металів. Однак гіпотезу А. О. де ля Ріва було забуто, і вона не набула подальшого розвитку до початку ХХ століття.

Установлений Д. І. Менделєєвим періодичний закон (1869 р.) мав велике значення для оцінки та класифікації корозійних властивостей різних металів.

Учень відомого російського хіміка І. І. Бекетова – Н. Каяндер (1881 р.) досліджував кінетику розчинності металів у кислотах і вказав на електрохімічну природу розчинності металів.

У 1901—1907 рр. з'явилася низка робіт, у яких процеси корозії трактували вже як електрохімічні. В цих роботах В. Пальмаєр (1901—1906 рр.), В. Р. Вітні (1903 р.), Р. Кешмен (1906 р.), Дж. Вокер (1907 р.) не лише дотримувались гіпотези А. О. де ля Ріва, але й намагались розвинути її далі на основі електрохімії, яка склалася на той час, особливо вчення про гальванічний елемент Нернста. Ці спроби часто були не надто вдалимими, бо проблема виявилась значно складнішою та важчою, ніж це здавалось на початку. Але саме ці роботи зіграли важливу роль у створенні основ сучасної теорії корозії.

Інженер О. І. Онуфрович (1910 р.) на основі великого числа систематичних дослідів показав, що дахове залізо, виготовлене на російських заводах, мало підвищену корозійну стійкість порівняно з закордонними зразками.

Інженер Є. Куклін (1910 р.) дослідив і пояснив виникнення травильних бульбашок на металі при дії на нього кислот.

Російський учений Л. В. Пісаржевський (1913 р.) дав нове тлумачення електродних процесів, яке дало можливість замінити формальну схему осмотичної теорії Нернста реальною фізичною картиною.

Саме в першій чверті минулого століття корозія металів стає самостійною науковою дисципліною. Тут слід особливо згадати дослідження Ю. Р. Еванса та його учнів, які заклали фундамент науки про корозію як самостійної дисципліни. Численні результати, які вони здобули, було узагальнено в монографії Ю. Р. Еванса, яка містить переконливі свідчення електрохімічного механізму корозійних процесів. Велике значення для розвитку науки про корозію в країнах колишнього СРСР мали роботи В. О. Кістяківського, який розробив фільмову теорію корозії; М. О. Ізгаришева, який дослідив низку важливих питань електрохімічної корозії металів; О. М. Фрумкіна, який теоретично обґрунтував новий напрямок електрохімічного механізму розчинення металів, і, особливо, Г. В. Акімова, який заклав основи структурної корозії металів, дослідив низку найважливіших теоретичних і практичних питань корозії та створив радянську школу корозіоністів.

Розвитку науки про корозію металів сильно сприяли також роботи Ю. Еванса, Г. Д. Бенгу, С. К. Бріттона, В. Х. Дж. Вернона, Р. А. Гатвілда, Н. Б. Піллінга, Дж. К. Хадсона, Т. П. Хора (Англія), Х. С. Раудона, Ф. Н. Спеллера, Г. Г. Уліга, Р. Б. Мієрса, Б. Ф. Брауна, Ф. Л. Ла Ке, М. Г. Фонтана, Н. Д. Гріна, П. Бреннера, Л. Полінга (США), О. Бауера, Г. Таммана, А. Тіля, М. Центнершвера, К. В. Вагнера, Г. Мазінга

(Німеччина), В. Г. Пальмера (Швеція), М. Пурбе (Бельгія) і багатьох інших дослідників.

Дослідження природи процесів корозії та розробку методів ефективного захисту від неї активно продовжують і до теперішнього часу в багатьох науково-дослідних інститутах, установах і підприємствах.

Проблеми боротьби з корозією не стосуються якоїсь однієї галузі промисловості. В боротьбі з корозією зацікавлені практично всі галузі промисловості. Тому в багатьох країнах на базі науково-технічних установ створено корозійні комітети, які інтенсивно проводять дослідження з розробки ефективних засобів захисту матеріалів від корозійних ушкоджень.

1.6. Термодинаміка та кінетика корозійних процесів

Термодинаміка – це наука про найбільш загальні теплові властивості макроскопічних систем у стані рівноваги та про процеси переходу між цими станами. Вона вивчає закони руху тепла (*термо*) та його перетворення (*динаміка*) в інші види руху. Корозія відноситься до розділу хімічної термодинаміки, яка розглядає залежність термодинамічних властивостей речовин від їхнього складу та агрегатного стану. Термодинаміка дає можливість визначити напрямок процесів корозії, дає їм якісну оцінку і, таким чином, є важливим інструментом установлення закономірностей корозії металів.

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

Імовірність переходу з металевого до йонного стану для різних металів найбільш точно можна охарактеризувати зменшенням вільної енергії при протіканні відповідної реакції в корозійному середовищі. В табл. 1 наведено величини зміни вільної енергії для технічних металів за умов, за яких йонізація металу супроводжується виділенням водню (для нульового значення рН середовища), і за умов, коли вона супроводжується поглинанням кисню (для рН, значення якого дорівнює 7). Знак мінус відповідає зменшенню вільної енергії та показує термодинамічну імовірність переходу в йонний стан. Ця імовірність є тим більшою, що сильніше зменшується величина вільної енергії; знак плюс відповідає збільшенню вільної енергії системи та вказує на неможливість спонтанного протікання цієї реакції.

З табл. 1 видно, що за атмосферних умов, тобто за наявності кисню та при рН середовища, яке дорівнює семи, лише золото, платина, іридій і паладій є термодинамічно стійкими. Решта металів мають більшу чи меншу тенденцію переходити до окисленого стану. Наведена в табл. 1 оцінка термодинамічної стійкості металів перебуває в певному зв'язку і з характером перебування цих металів за природних умов.

Ці ознаки можна покласти в основу певної класифікації металів. Метали з додатним значенням величини вільної енергії реакції переходу до йонного стану, що відбувається з *поглинанням кисню* (Au, Pt, Ir, Pd), називають **благородними**. Такі метали перебувають у природі, як правило, в чисто металевому саморідному стані. Групу **напівблагородних** складають метали, які при протіканні реакції іонізації характеризуються додатним значенням вільної енергії *лише за відсутності кисню* (Cu, Hg, Ag), тобто коли в реакції втрачає електрони водень. Такі метали в природі існують як у рудному, так і в саморідному стані. І нарешті, всі інші, так звані неблагородні метали мають негативне значення вільної енергії реакції іонізації; в природі такі метали, як правило, існують у вигляді руд і солей.

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

Відомості, які наведено в табл. 1, дають можливість дати загальну корозійну характеристику металу. Вгорі таблиці наведено найменш корозійностійкі метали (K, Na), а внизу, навпаки, найбільш корозійностійкі (Pt, Au).

Однак слід ураховувати, що така оцінка дає наближену практичну корозійну стійкість металів. Це пояснюється тим, що реальна швидкість процесу корозії визначається не самим лише зменшенням вільної енергії в цій корозійній реакції, а і умовами корозії.

Так, з таблиці видно, що алюміній має більшу термодинамічну реакційну здатність, ніж цинк, а хром – більшу, ніж залізо, тоді як на практиці за умов атмосфери алюміній є більш стійким, ніж цинк, а хром є більш стійким, ніж залізо. В залежності від умов корозії стійкість металу може значно змінюватися. Наприклад, магній є набагато стійкішим у розчинах луг, ніж алюміній або цинк, попри те, що зменшення вільної енергії при утворенні окислів у магнію є помітно більшим. Алюміній і хром порівняно з міддю має більшу термодинамічну реакційну здатність, але в азотній кислоті алюміній і хром виявляються більш стійкими, ніж мідь.

Таблиця 1

Зміна вільної енергії (ізобарного потенціалу) в реакціях переходу металів до йонного стану (за сталих тиску та температури)

Загальна характеристика термодинамічної стабільності	Метал і електродна реакція	Зміна вільної енергії при переході 1 грам-еквіваленту металу до йонного стану, кДж	
		При виділенні водню і нульовому рН середовища	При поглинанні кисню та рН середовища, що дорівнює 7
1. Метали підвищеної термодинамічної нестабільності (неблагородні)	$K \leftrightarrow K^+ - e$	-281,7	-360,3
	$Ca \leftrightarrow Ca^{++} - 2e$	-264,6	-355,7
	$Na \leftrightarrow Na^+ - e$	-261,3	-339,8
	$Mg \leftrightarrow Mg^{++} - 2e$	-228,2	-306,8
	$Al \leftrightarrow Al^{+++} - 3e$	-160,5	-239,1
	$Mn \leftrightarrow Mn^{++} - 2e$	-113,3	-191,9
	$Zn \leftrightarrow Zn^{++} - 2e$	- 74,8	-153,4
	$Cr \leftrightarrow Cr^{+++} - 3e$	- 71,5	-150,1
	$Fe \leftrightarrow Fe^{++} - 2e$	- 48,5	-127,1
2. Метали термодинамічно нестабільні. Стійкі в нейтральних середовищах за відсутності кисню	$Cd \leftrightarrow Cd^{++} - 2e$	- 38,5	-117,0
	$Co \leftrightarrow Co^{++} - 2e$	- 26,7	-105,3
	$Ni \leftrightarrow Ni^{++} - 2e$	- 23,8	-102,4
	$Sn \leftrightarrow Sn^{++} - 2e$	- 13,1	-91,7
3. Метали проміжної термодинамічної стабільності (напівблагородні)	$Pb \leftrightarrow Pb^{++} - 2e$	- 12,1	-90,7
	$Cu \leftrightarrow Cu^{++} - 2e$	+ 32,5	-46,1
4. Метали високої стабільності (благородні) не кородують у нейтральних середовищах та за наявності кисню	$Hg \leftrightarrow 1/2Hg_2^{++} - 2e$	+69,2	- 9,4
	$Ag \leftrightarrow Ag^+ - e$	+70,1	- 8,5
	$Pd \leftrightarrow Pd^{++} - 2e$	+95,1	+ 16,5
	$Ir \leftrightarrow Ir^{+++} - 3e$	+96,4	+ 17,8
	$Pt \leftrightarrow Pt^{++} - 2e$	+114,5	+ 35,9
5. Метали повної стабільності	$Au \leftrightarrow Au^{+++} - 3e$	+144,2	+65,6

Отже, термодинаміка дає можливість визначити можливість протікання реакції корозії для досліджуваної системи, але не дає відповіді на

важливе як з теоретичного, так і з практичного боку питання про швидкість протікання корозійного процесу.

Вивченням впливу різних факторів на швидкість корозії металів займається *кінетика* корозійних процесів.

Реальну стійкість металу проти корозії без урахування оточуючих умов не можна охарактеризувати абсолютним числом, як це прийнято робити, наприклад, по відношенню до механічних властивостей металу.

Вивчення причин, з яких в одних випадках термодинамічно можливий процес корозії відбувається швидко, а в інших – повільно (іноді настільки повільно, що на практиці можна розглядати такі металеві системи цілком стійкими), а також установлення впливу різних факторів на реальну швидкість корозії як раз і складає основний предмет корозійних досліджень.

Гальмування протікання термодинамічно імовірного корозійного процесу може бути пов'язаним із необхідністю застосування більшої енергії активації та ускладнень у процесах дифузії (транспорту) реагенту до поверхні металу або продуктів реакції в зворотному напрямку.

Протікання термодинамічно можливої корозійної реакції можна зіставити з характером падіння кульки з горішньої площини на нижню з висоти h (див. рис. 1). У випадку (а) кулька падає без перешкод, що відповідає дуже великим швидкостям корозії за відсутності гальмівних факторів. Однак процес падіння кульки можна уповільнити шляхом введення необхідності попередньо здолати який-небудь бар'єр (б) шляхом ускладнення здійснення самого переміщення кульки, наприклад, зменшенням кута нахилу або за рахунок великого тертя в'язкого середовища (в).

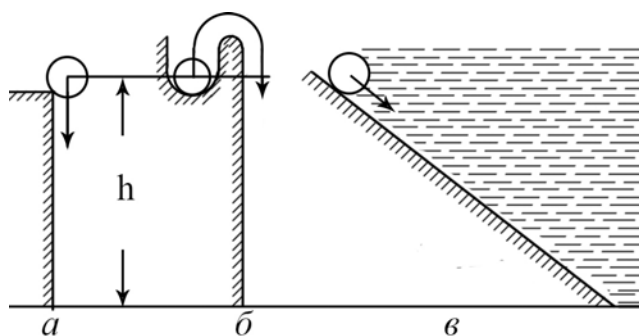


Рис. 1. Схема, яка пояснює різні механізми гальмування корозійної реакції

З рис. 1, б видно, що гальмування може відбуватися внаслідок високої енергії активації якогось елементарного етапу корозійного процесу. Для проходження процесу необхідно або зменшити енергію активації, або надати необхідну енергію активації ззовні (аби кулька впала, треба усунути бар'єр або підняти кульку над бар'єром). Рис. 1, в ілюструє гальмування протікання всього процесу корозійної реакції. Процес

протікає, але його швидкість може бути дуже малою (кулька скочується вниз, але внаслідок великої в'язкості середовища швидкість його руху може бути дуже низькою).

Швидкість корозії, як і будь-якого іншого процесу, можна оцінити, виходячи зі співвідношення величини рушійної сили процесу та опору (гальмування) процесу. Значення термодинамічних потенціалів металів можна використовувати для оцінки рушійної сили процесу. Тобто знаючи значення зміни вільної енергії, можна визначити імовірність протікання корозії. Швидкість корозійного процесу залежить від багатьох факторів, які діють одночасно: *внутрішніх*, які характеризують природу металу, технологію його виготовлення, склад сплаву, тип структури, внутрішнє напруження, стан поверхні, та *зовнішніх*, які характеризують склад агресивного середовища та умови протікання процесу (температуру, тиск, гідродинамічні умови).

1.7. Класифікація корозійних процесів

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, як зазначено у розділі 1.2, 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 електrolітичного 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 води, та корозія відбувається внаслідок дії на метал саме цього шару рідини.

Таким чином, 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 діоксиду

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.

4. *Грунтова, 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.

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).

В залежності 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. 2, 1 і 2). *Загальна* корозія може бути *рівномірною* (рис. 2, 1) або *нерівномірною* (рис. 2, 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. 2, 3-9).

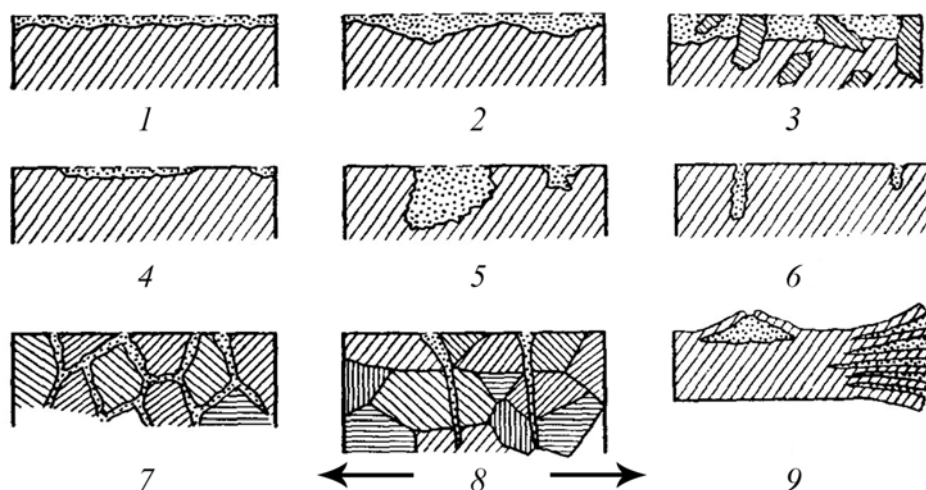


Рис. 2. Типи корозійних пошкоджень:

- 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. 2).

При *корозії плямами* ушкодження на окремих ділянках поширюється порівняно неглибоко та займає відносно великі ділянки поверхні (рис. 2, 4) (наприклад, корозія латуні в морській воді).

Корозія виразками (рис. 2, 5) характеризується тим, що доволі серйозне та глибоке ушкодження локалізоване на обмежених майданчиках (наприклад, корозія сталі в ґрунті).

При *точковій корозії (pitting)* ушкодження локалізоване в окремих точках, які можуть переростати в наскрізні отвори (наприклад, корозія неіржавіючої сталі в морській воді) (рис. 2, 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. 2, 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. 2, 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. 2, 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.

Вибіркова корозія (рис. 2, 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.

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.

1. *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.

2. *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).

3. *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.

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

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

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

1.8. Основні дані про будову твердих тіл

Будь-яка хімічна реакція, в тому числі й процес корозії, є результатом перебудови хімічних зв'язків у речовині. Одні зв'язки в твердому тілі руйнуються, інші, нові, виникають. Розглянемо особливості будови твердих тіл з точки зору характеру внутрішніх зв'язків між основними частинками, які утворюють тверде тіло: йонами, атомами, молекулами.

1.8.1. Йонний зв'язок

Виникнення йонного, або полярного, зв'язку характеризується переходом електронейтральних атомів речовини до йонного стану та встановленням зв'язків між йонами. Перехід атомів до йонного стану здійснюється або шляхом втрати електронів зовнішньою оболонкою, або приєднанням нових електронів до зовнішньої оболонки. Утворення зв'язку йонного типу найчастіше за все відбувається в кристалах, які складаються з елементів різної валентності. При зближенні атомів відбувається перекриття їхніх електронних оболонок. Один із хімічних елементів (електропозитивний) втрачає валентні електрони (один або декілька), перетворюючись на додатний іон, а інший (електронегативний) хімічний елемент набуває електрони (один або декілька електронів), добудовуючи тим самим свою валентну зону до стійкої конфігурації, як у інертних газів.

У першому випадку відбувається перетворення атома на позитивно заряджений іон – катіон, у другому – на негативно заряджений іон – аніон.

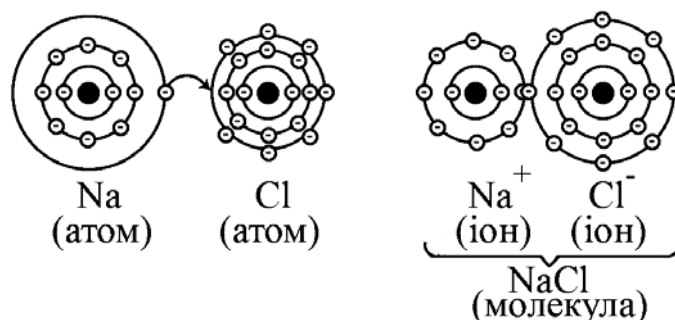


Рис. 3. Ілюстрація йонного зв'язку. Схема реакції утворення молекул NaCl

Прикладом твердого тіла з іонним зв'язком можуть слугувати кристали кам'яної солі (NaCl). Атом натрію намагається віддати єдиний електрон з зовнішньої орбіти, а атом хлору – набути один електрон, унаслідок чого обидва добудовують свої зовнішні орбіти до восьми електронів (рис. 3). Катіон натрію та аніон хлору, які утворюються внаслідок такого переходу електронів, зв'язуються між собою силами простої електростатичної взаємодії, утворюючи йонну ґратку кристала (рис. 4), де у вузлах ґратки містяться йони – позмінно катіон натрію та аніон хлору. За цим типом зв'язку утворюється більшість солей металів і оксидів металу. Зокрема продукт газової корозії металу – окалина – оксид заліза FeO, ґратка якого складається з негативно заряджених іонів кисню та позитивно заряджених іонів заліза, являє собою характерний приклад подібної структури.

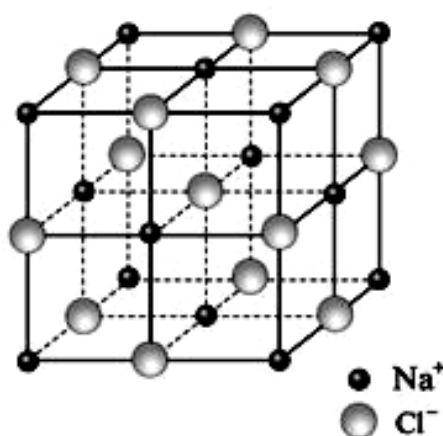


Рис. 4. Найпростіший йонний кристал. Ґратка кам'яної солі (NaCl)

Потенціальна енергія йонного зв'язку становить сотні ккал/моль (наприклад, 180 ккал/моль (752 кДж/моль) у NaCl).

1.8.2. Атомний зв'язок

Атомний зв'язок ще іноді називають також ковалентним, або гомеополярним, зв'язком. Прикладом подібного зв'язку може слугувати утворення молекули Cl_2 . У цьому випадку утворення стійких восьми електронних орбіт досягається за рахунок того, що обидва атоми добудовують свої орбіти при спільному використанні двох електронів, як це показано на схемі рис. 5. Кожна пара спільно використовуваних електронів утворює один ковалентний зв'язок, який на відміну від іонного має специфічну квантово-механічну природу. Приблизно на механістичній моделі його можна зрозуміти як взаємодію (притягання) між електронами з протилежними спінами.

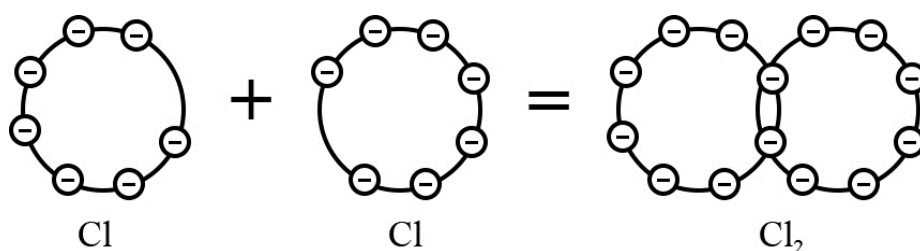


Рис. 5. Ілюстрації ковалентного (молекулярного) зв'язку. Схема утворення молекули Cl_2 (показано лише зовнішню оболонку атома хлору)

Типовим прикладом реальної структури твердого тіла, утвореного ковалентними зв'язками, слугує структура кристалічного вуглецю – алмазу. Тут у вузлах ґратки, яка має структуру тетраедра, лежать атоми вуглецю. Кожен атом вуглецю, маючи чотири електрони на зовнішній орбіті, має по одному спільному електрону з кожним із чотирьох своїх найближчих сусідів. Таким чином, створюється стійка восьмиелектронна орбіта навколо кожного атома вуглецю, та разом із тим кожний атом вуглецю набуває по чотири ковалентні зв'язки (рис. 6). Ковалентний зв'язок мають кристали кремнію, германію, сурми, вісмуту тощо. Ковалентний зв'язок є найбільш жорстким, найбільш міцним; на відміну від металевого зв'язку він є строго напрямленим зв'язком. Велике число ковалентних зв'язків і високий ступінь симетрії ґратки алмазу пояснюють його виключно високу твердість.

Потенціальна енергія атомного зв'язку становить сотні ккал/моль (наприклад, енергія зв'язку в алмазі дорівнює 170 ккал/моль (710 кДж/моль)).

1.8.3. Металевий зв'язок

При наближенні атомів елементів, якої розташовано на початку кожного періоду періодичної системи Менделєєва, валентні електрони полишають свої атоми і стають усупільненими, утворюючи «електрон-

ний газ». При цьому утворюється однорідний розподіл електронної густини по всій ґратці. Металевий зв'язок у ґратці виникає між позитивними йонами та «електронним газом». У вузлах ґратки, утвореної за рахунок металевого зв'язку, містяться так звані йон-атоми, тобто атоми металу, валентні електрони якого належать не лише цьому атому, але також і решті йон-атомів металу (рис. 7) завдяки їхньому вільному переміщенню. Наявність електронів, які вільно переміщуються в металі, якраз і визначає всі особливі властивості металів, їхню високу електропровідність, теплопровідність, блиск, а також високу пластичність.

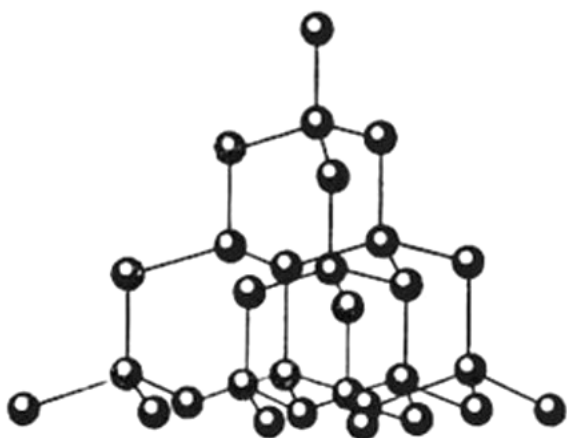


Рис. 6. Типовий приклад твердого тіла з ковалентними зв'язками.
Ґратка алмазу

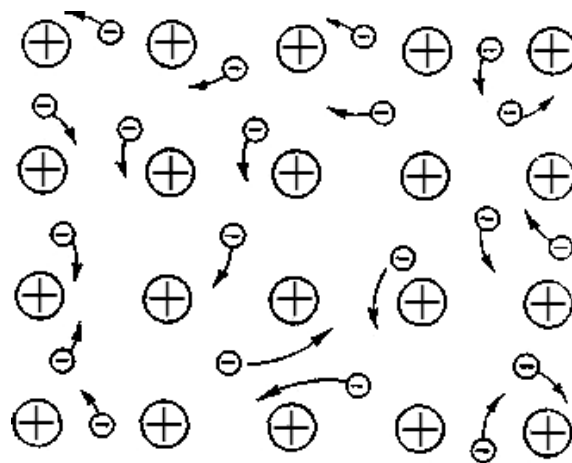


Рис. 7. Схема металевого зв'язку

За звичайних умов електрони, які містяться в металі, не полишають метал, оскільки енергія електрона виявляється недостатньою для подолання деякого стрибка потенціалу, який існує на поверхні металу. Внаслідок збільшення енергії електронів, яке обумовлено підвищенням температури, або опромінення поверхні металу подібний вихід електронів із металу стає можливим. Явища термоemisії та фотоemisії добре підтверджують реальність існування в металі вільних електронів або, щонайменше, високу рухливість електронів. Частіше для твердого тіла більш характерним є наявність змішаних видів зв'язку. Відомо, що йонний та атомний зв'язок, а також атомний і металевий зв'язок не мають різкого розмежування; та на практиці може спостерігатися плавний перехід від одного виду зв'язку до іншого. Існування зв'язків змішаного виду є характерним для станів багатьох матеріалів.

Поступовий перехід від атомного зв'язку до йонного можна уявити, наприклад, так, що пара електронів, які здійснюють один ковалентний зв'язок, не рівною мірою належить двом атомам, але більшою мірою перетягується одним із них. В залежності від міри цього перетягування починають виникати розбіжності в зарядженості сусідніх атомів, і,

відповідно, проявляється йонний зв'язок. Наприклад, якщо в молекулах H_2 , Cl_2 та інших подібних існує чисто атомний, неполярний зв'язок, у молекулах $NaCl$, NaF – майже чисто йонний зв'язок, то уже для молекули HF і HCl характерним є змішаний зв'язок. Можна якісно визначити ступінь полярності зв'язку. Для молекули HCl вона виявилась такою, що дорівнює 0,17 (якщо вважати, що для повністю йонного зв'язку значення ступеня полярності дорівнює одиниці, а для чисто атомного зв'язку – нулю). Подібний змішаний зв'язок носить назву полярного зв'язку.

Можливість поступового переходу металевого зв'язку в ковалентний можна уявити як виникнення більшої ймовірності перебування електронів біля певних пар атомів металу, при цьому, природно, порушується рівність імовірності перебування електронів у міжатомному просторі (яка є характерною для чисто металевого зв'язку). Типовим представником змішаного зв'язку (металевого та ковалентного) слугує, наприклад, графіт, у якого по двох координатах наявний ковалентний зв'язок, але самі площини взаємодіють на основі металевого зв'язку. Суто металевий зв'язок (для якого властиві повністю вільні електрони) є ідеальним випадком, він є властивим лише для деяких металевих монокристалів. Установлено, що підвищення міцності металів, наприклад, при легуванні, визначається виникненням поряд із металевим зв'язком також і ковалентного. При деформації металів металевий зв'язок може, поглинаючи енергію деформації, переходити частково до ковалентного, спричиняючи зниження пластичності, ковкості та підвищення міцності.

Потенціальна енергія металевого зв'язку складає десятки ккал/моль (наприклад, енергія зв'язку у натрію дорівнює 26 ккал/моль (109 кДж/моль) і у заліза 94 ккал/моль (393 кДж/моль)).

1.8.4. Молекулярний зв'язок

Зв'язок між молекулами має електричну природу. Молекулярний зв'язок виникає за рахунок взаємодії диполів (тих, що є в наявності або індукованих) між сусідніми молекулами, тобто диполів, які виникають унаслідок деякої поляризації молекул у електричному полі під дією сусідніх молекул.

У вузлах кристалічної ґратки молекулярних кристалів містяться молекули, і зв'язок між ними здійснюється силами Ван-дер-Ваальса. Такий зв'язок може виникати між різними неполярними частинками (зокрема атомами, молекулами). У молекулярних кристалах електрони можна вважати повністю замкненими у межах своїх молекул. За рахунок постійного переміщення електронів відбувається короткочасне зміщення центрів негативних та позитивних зарядів, і молекула короткочасно перетворюється на диполь.

Найбільш характерними прикладами молекулярних кристалів є тверді інертні гази – неон, аргон, криптон і ксенон.

До твердих тіл із молекулярними зв'язками належать також кристали деяких органічних речовин, наприклад, звичайний цукор. Особливістю структури молекулярного кристала є розміщення у вузлах ґратки індукованих (або постійних) диполів. Схему утворення диполя при наближенні атомів аргону наведено на рис. 8. Молекулярний зв'язок зазвичай є менш міцним, ніж решта. Тому для твердих тіл молекулярної структури властиві порівняно невисока температура плавлення та мала твердість.

Потенціальна енергія зв'язку становить кілька одиниць ккал/моль (наприклад, у Ar 1,8 ккал/моль (7,5 кДж/моль), у CH₄ – 2,4 ккал/моль (10,0 кДж/моль)).

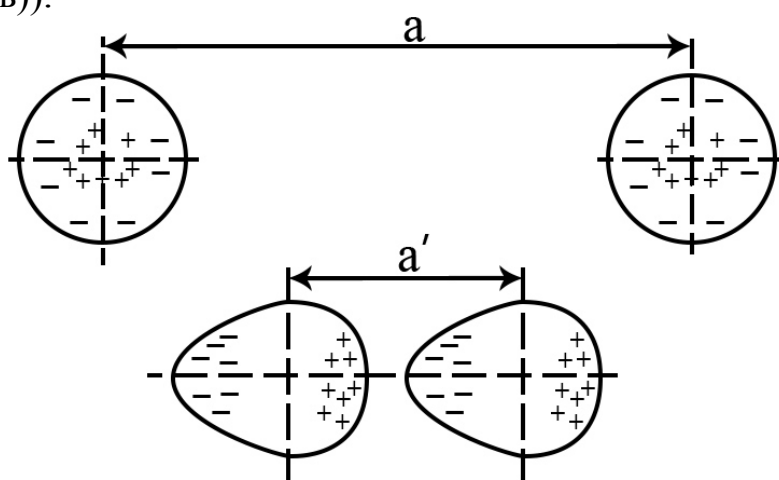


Рис. 8. Утворення диполів при наближенні атомів аргону

Найважливішою характеристикою будь-якого зв'язку є його енергія, вона визначає міцність зчеплення атомів, що спричинена характером зв'язку. Цю енергію можна визначити як величину роботи, яку слід витратити для розриву цього зв'язку. Зазвичай цю величину енергії відносять до грам-молекули (тобто до $6,02 \times 10^{23}$ частинок). Для різних типів зв'язку величина енергії може сильно різнитися (табл. 2).

Таблиця 2

**Енергія зв'язку атомів твердих тіл
(переважно – з ковалентним зв'язком)**

Тверде тіло	Енергія, кДж/моль	Тверде тіло	Енергія, кДж/моль
Алмаз	711,0	Германій	355,3
Графіт	715,0	Сіре олово	328,5
Бор	481,0	Карбід кремнію	1183,0
Кремній	355,3	Діоксид кремнію	1693,0

Сили притягання між іонами або молекулами в твердому тілі (кристалі) можна характеризувати величиною енергії кристалічної ґратки. Це є енергія, яка виділяється при утворенні грам-молекули кристалічної речовини з вільних газоподібних іонів або молекул. Наприклад, для кристала NaCl енергія кристалічної ґратки дорівнює 640 кДж/моль (табл. 3).

Таблиця 3

Енергія сил зчеплення йонних кристалів (утворених із компонентів, які перебувають у первісному стані у вигляді одноатомних газів) за кімнатної температури

Кристал	Енергія, кДж/моль	Кристал	Енергія, кДж/моль
NaF	810,0	Li ₂ O	1166,2
NaCl	640,0	Na ₂ O	877,8
NaBr	583,1	K ₂ O	773,3
NaI	504,9	BeO	1124,4
Na ₂ S	869,4	MgO	1011,5
MgS	773,3	CaO	1078,4
CaS	953,0	SrO	1032,5
BaS	944,7	BaO	1007,4

Металевий зв'язок для чистих металів можна характеризувати теплою сублимації, яка якраз і характеризує необхідну енергію розриву металевого зв'язку (табл. 4).

Таблиця 4

Теплоти сублимації чистих металів за кімнатної температури

Одновалентні		Двовалентні		Тривалентні		Чотиривалентні		П'ятивалентні		Перехідні			
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Li	163	Be	313	Al	230	Ti	418	As	127	V	355	Ru	502
Na	108	Mg	152	Sc	293	Zr	498	Sb	167	Cr	372	Rh	481
K	83	Ca	204	La	376	Hf	301	Bi	200	Mn	309	Pb	460
Rb	79	Sr	196	Ga	277	Ge	355			Fe	393	U	919
Cs	78	Ba	205	In	277	Sn	326			Co	355	W	878
Cu	339	Zn	115	Ti	167	Pb	199			Ni	355	Os	523
Ag	284	Cd	112							Nb	284	Ir	502
Au	385	Hg	61							Mo	669	Pt	531

Примітка: 1 – метал, 2 – теплота, кДж/моль

Молекулярний зв'язок, як правило, характеризується енергією, яка є в декілька десятків разів меншою, ніж у випадках йонного ковалентного або металевих зв'язку.

1.8.5. Структура металів і її вплив на корозійні процеси

Механізм утворення поверхневих сполук, їх адгезія до металу та властивості впливають на процес корозії. В свою чергу ці показники багато в чому визначаються структурою та складом металу.

Більшість металів, за виключенням металевих стекол, у твердому стані мають кристалічну структуру. Найменшу частину просторової ґратки, якій притаманні всі властивості симетрії ґратки в цілому, називають елементарною коміркою. Якщо ця комірка є кубом, то їй відповідна їй ґратка є кубічною. Простою кубічною ґраткою називають таку ґратку, в якій атомами або йонами зайняті лише вершини її елементарних комірок. Такий тип ґратки мають, наприклад, кристали кухонної солі NaCl.

ґратку, в якій поряд із вершинами атомом або йоном зайнятий центр, називають об'ємноцентрованою (рис. 9, а). Таку кристалічну будову мають літій, натрій, калій, ванадій, хром, α -залізо (за температур до 900 °C).

Гранецентрованою називають таку ґратку, в якій матеріальними частинками зайняті центри граней (рис. 9, б). Такий тип кристалічної ґратки мають алюміній, нікель, мідь, свинець, срібло, золото, платина, γ -залізо (в інтервалі температур 900-1400 °C).

Гексагональна комірка має в основі шестикутник (рис. 9, в). За таким принципом кристалізуються берилій, марганець, кадмій, титан тощо.

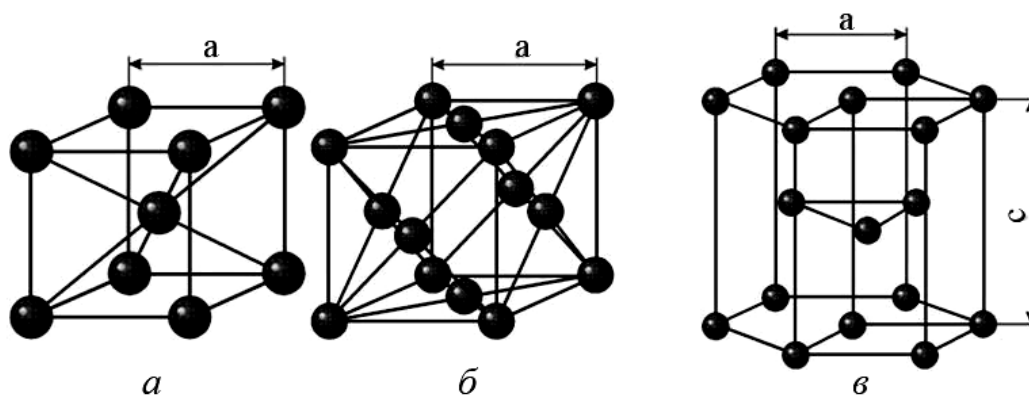


Рис. 9. Типові кристалічні ґратки металів:

- a* – об'ємноцентрована кубічна (α -Fe, Cr, Mo, W, K, Na);
- б* – кубічна гранецентрована (γ -Fe, Al, Ni, Cu, Pb, Pt, Ag, Au);
- в* – гексагональна (Zn, Be, Mg, Cd, Ti)

Розрізняють також щільноупаковані кристалографічні площини та ґратки. Кристалографічна структура інколи визначає корозійну стійкість металів і їх сплавів. Реальні металеві матеріали, як правило, є полікристалічними, тобто складаються з багатьох окремих кристалів, які

в загальному випадку мають неправильну форму та називаються кристалітами або зернами. На відміну від ідеальних кристалів, у яких атоми кристалічної ґратки розташовано строго періодично, реальні кристали завжди мають порушення регулярності структури (розу порядкування), які називають дефектами. Основними причинами відсутності у реальних конструкційних металевих матеріалів ідеального кристалічного стану є нерівноважні умови кристалізації металу, наявність у його складі легуючих і домішкових елементів, деформація кристалічної ґратки внаслідок дії на неї в процесі виготовлення виробів механічних, термічних, радіаційних та інших факторів.

На теперішній час існує кілька способів класифікації дефектів металевих конструкційних матеріалів:

- за морфологічними ознаками – зовнішні, внутрішні, домішки, у сполуках тощо;
- за походженням (генетичними ознаками) – ливарні, зварювальні, термічні, деформаційні, корозійні тощо;
- за структурними ознаками – тріщини, пори, надлишкові фази, неметалеві включення, границі зерен тощо;
- за геометричними розмірами – макро- (> 1 мм), мікро- ($\sim 200 - 1000$ мкм) і субмікро- ($\sim 0,1 - 200$ мкм) дефекти;
- за геометричними ознаками — точкові, лінійні, двовимірні.

Дефекти кристалічних ґраток змінюють задані властивості металів, впливають на його хімічні та електрохімічні характеристики. Дефекти структури, які виходять на поверхню металу, мають підвищену реакційну здатність, і вони є першими осередками корозії. Сторонні домішки концентруються в лінійних дислокаціях і дірках по границях зерен. Ці сегрегації можуть збільшувати окислення металу, полегшувати утворення пітінгів. Будь-який вид неоднорідності підсилює як хімічну, так і електрохімічну корозію.

Існують чотири основні типи точкових дефектів – вакансії, домішкові атоми заміщення та проникнення, дислоковані атоми, дефекти Френкеля. Вакансії (рис. 10, *a*) є точковими дефектами, які найчастіше зустрічаються, вони являють собою вільні вузли в кристалічній ґратці.

Утворенню вакансій, передовсім, сприяють теплові коливання атомів. Вакансії виникають також при дії на метал механічних напружень, радіоактивного випромінювання тощо. При утворенні вакансій кристалічна ґратка викривлюється, та найближчі до неї сусідні атоми зміщуються від свого рівноважного положення. Наприклад, для металів із гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою таке зміщення для найближчих сусідніх атомів становить 0,84 % міжатомної відстані (у бік до вакансії), для другого шару атомів – 0,25 % (у бік від вакансії), для третього шару – 0,03 % (у бік до вакансії).

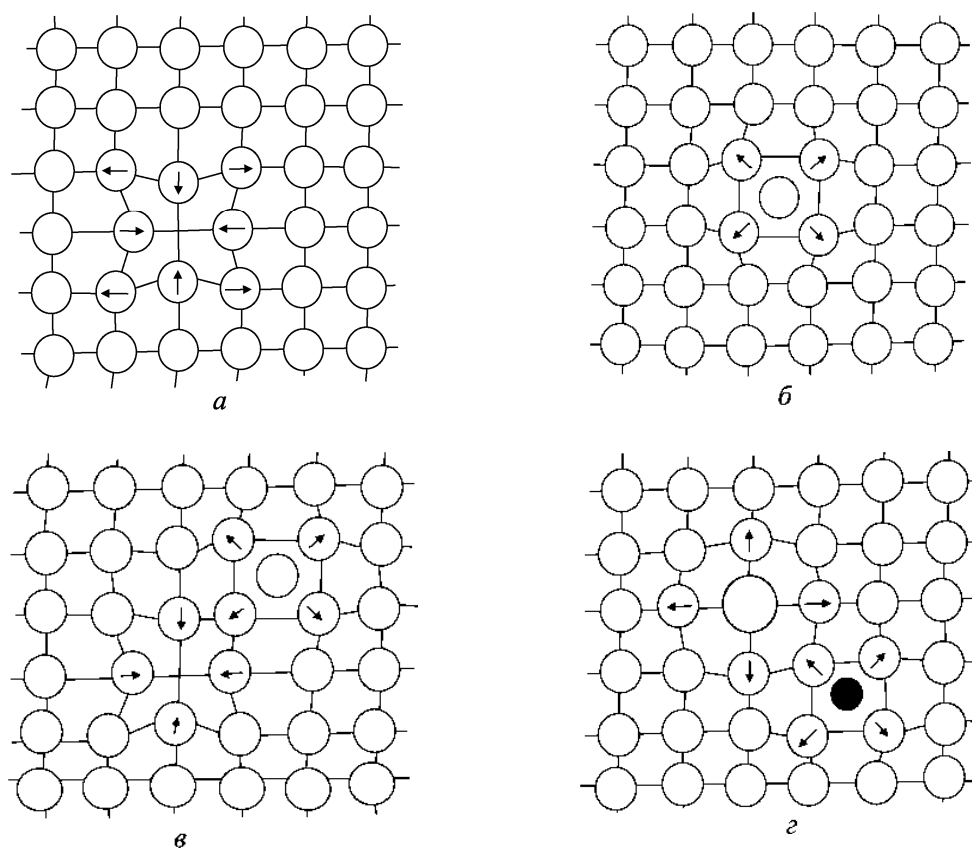


Рис. 10. Точкові дефекти в кристалах:

а – вакансія; б – дислокований атом; в – дефект Френкеля; г – домішкові атоми.
Стрілками вказано напрямки зміщення атомів у кристалічній ґратці

Технічно чисті метали, до яких відносяться конструкційні матеріали, завжди містять у структурі домішкові атоми проникнення та/або заміщення (рис. 10, г), які є дефектами не лише фізичної, але й хімічної природи. Домішкові атоми заміщення розташовуються у вузлах кристалічної ґратки, заміщаючи атоми основного металу. Домішкові атоми проникнення (рис. 10, г) розташовуються в міжвузловинах кристалічної ґратки. При утворенні сплавів атоми проникнення виникають у тому випадку, якщо частка атомних діаметрів розчиненого та основного металів не перевищує 0,59.

Схожими на атоми проникнення дефектами є міжвузловинні атоми (рис. 10, б), тобто атоми основного металу, зміщені зі своїх рівноважних станів у міжвузловинний простір. Переважними місцями розташування міжвузловинних атомів є порожнини найбільшого об'єму, оскільки в цьому випадку викривлення ґратки є мінімальними.

Утворення вакансій і міжвузловинних атомів може відбуватися одночасно. В цьому випадку утворюються парні дефекти, які називають дефектами Френкеля (рис. 10, в). Енергія, яка є необхідною для їх утворення, набагато перевищує енергію, яка є необхідною для утворення

індивідуальних вакансій або дислокованих атомів, унаслідок чого концентрація дефектів Френкеля в металевих матеріалах є набагато нижчою, ніж решти точкових дефектів.

Точкові дефекти відіграють суттєву роль у процесах дифузії йонів металу при утворенні поверхневих оксидних плівок.

При легуванні йони легуючого компонента можуть входити до ґратки основного металу, утворюючи тверді розчини заміщення або витіснення.

Лінійними (одновимірними) дефектами кристалічної ґратки є дислокації. Дислокації виникають як у процесі затвердіння охолодженого металу, так і при механічних або інших діях на метал. У конструкційних матеріалах дислокації утворюють суцільні мережі. В залежності від умов виготовлення металевих виробів густина дислокацій у них може змінюватися від 10^3 - 10^4 см⁻² (у добре відпалених матеріалах) до 10^9 - 10^{10} см⁻² (у пластично деформованих матеріалах). Середня густина дислокацій у полікристалічних матеріалах становить 10^6 - 10^8 см⁻².

У реальних металевих матеріалах число дислокацій є таким, що вони утворюють суцільну тривимірну мережу з вузлами, в яких відбувається перетинання окремих дислокацій. Відстань між вузлами мережі дислокацій оцінюють як $\sim 10^{-4}$ см.

До площинних і поверхневих дефектів кристалічної ґратки (рис. 11 і 12) відносять границі, які відокремлюють області, що є орієнтованими в різний спосіб, – границі зерен (рис. 11, а, в, г), блоків (областей одного зерна, які розорієнтовані на малі кути, рис. 12, б), двійників (кристалів, ґратки яких є дзеркальним відбиттям один одного, рис. 11, б), а також границі, які відокремлюють ділянки ґратки з різною упаковкою атомних шарів.

Основну частину металевих конструкційних матеріалів виробляють шляхом виплавки, технології здійснення якої є багатоступеневими та визначаються вимогами до властивостей матеріалу, що виробляється. Спільною рисою процесів виплавки металів і сплавів є нагрівання рудних матеріалів і напівфабрикатів до високих температур, які перевищують температуру плавлення найбільш тугоплавкого компонента, та наступне охолодження до температур затвердіння і далі до кімнатної температури. Процес затвердіння рідкого металу супроводжується зміною його агрегатного стану від рідкого до твердого.

Структура ближнього порядку, коли упорядковане розташування атомів є властивим лише для найближчих сусідів (що є характерним для рідких тіл або твердих тіл, які перебувають в аморфному стані), змінюється при цьому на структуру дальнього порядку, коли практично в усьому об'ємі матеріалу спостерігається регулярне розташування атомів (що є характерним для кристалічних твердих тіл).

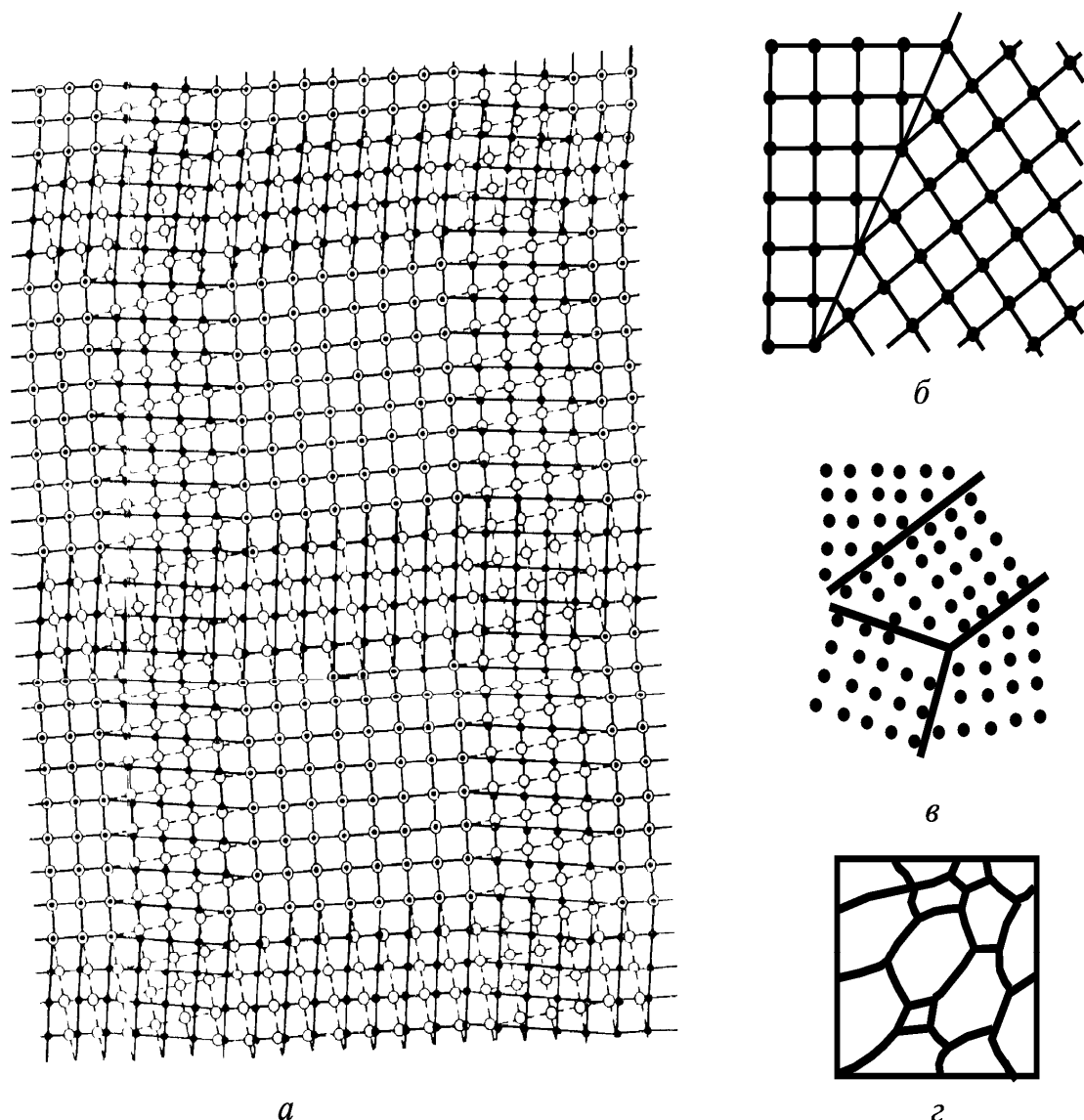


Рис. 11. Будова границь у простій кубічній ґратці:

а — границя скручування; *б* — двійник із когерентною границею;
в, г — границі зерен, розорієнтовані під великим кутом (*г* — загальний вигляд)

Об'єм тіла при його затвердінні зменшується на 2-6 %, що є наслідком зменшення міжатомних відстаней. Ефект є тим більшим, чим компактнішою є ґратка затверділого металу. Внаслідок зменшення об'єму металу при його затвердінні в структурі реального зливка, як правило, присутні макродефекти – тріщини, раковини, порожнини. Також затверділий метал містить велике число мікродефектів – вакансій, дислокацій, дефектів упаковки, границь поділу.

Будь-який вид неоднорідності, наприклад, за складом, наявністю домішок, осередків залишкового напруження, електропровідності окремих ділянок, призводить до збільшення швидкості корозії. Для того, аби усунути або зменшити ці явища, проводять такі технологічні операції, як загартування, відпал тощо.

Багатьом металам властиве алотропне перетворення. Алотропним або поліморфним перетворенням називають зміну ґратки кристалічного тіла. Така зміна відбувається ізотермічно і характеризується температурою фазової рівноваги (T_0) двох алотропних різновидів. Наприклад, залізо за температур до $910\text{ }^{\circ}\text{C}$, а також за $1401\text{--}1539\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворює α -фазу та кристалізується у вигляді кубічної об'ємноцентрованої ґратки, а в інтервалі температур $910\text{--}1401\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворює γ -фазу у вигляді кубічної ґранецентрованої ґратки.

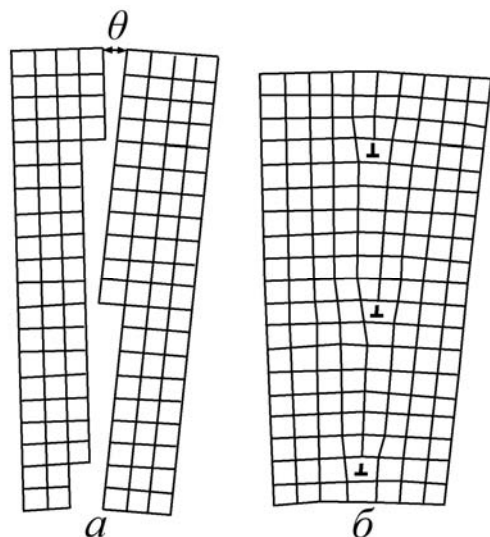


Рис. 12. Утворення границі з малими кутами:

- а* – розташування двох кристалів із кутом розорієнтування θ ;
б – границя з малим кутом розорієнтування

Показано, що особливості перекристалізації, яка відбувається в інтервалі температур алотропного перетворення, істотно впливають на зміну швидкості корозійного окислення металів.

Вивчаючи особливості протікання процесів корозії, а також розробляючи методи захисту металів від корозійних пошкоджень, слід урахувувати кристалічну структуру металів і наявність різноманітних структурних дефектів, які справляють помітний вплив на динаміку протікання корозії.

1.8.7. Електричні особливості металів

Електрохімічний корозійний процес є наслідком взаємодії металу та розчину електроліту. Механізм корозійного процесу, крім суттєвої залежності від структурного стану металу, також якнайтісніше пов'язаний із електричними характеристиками металу та електроліту.

Однією з визначальних ознак металевого стану є електропровідність металу. Метали мають електропровідність, яка в кілька разів переважає електропровідність неметалевих речовин. Срібло якнайкраще проводить електричний струм, його питомий електроопір становить $1,59\text{ мкОм}\times\text{см}$. Найгірше проводять струм вісмут і титан, їхній питомий електроопір складає $109\text{ мкОм}\times\text{см}$ (у вісмуту) і $42\text{ мкОм}\times\text{см}$ (у титану). Питомий електричний опір типових елементів-неметалів є набагато вищим: у сірки

$1,9 \times 10^{17}$ Ом $\times$ см, у йоду $10^{11} \div 10^{12}$ Ом $\times$ см. Вищу електропровідність мають кремній ($0,001 \div 150$ Ом/см³), вуглець $(3 \div 60) \times 10^{-3}$ Ом $\times$ см.

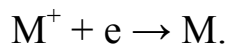
Відомо, що багато розплавлених солей (NaCl, NaNO₃ тощо) і розчинів електролітів також мають високу електропровідність. Ці речовини відрізняються від металів тим, що мають інший характер електропровідності. Електропровідність металів обумовлена наявністю в металі вільних електронів, які під дією прикладеної різниці потенціалів рухаються в напрямку виниклого електричного поля, і в такий спосіб здійснюється перенесення електрики вздовж провідника, тобто в металі тече електричний струм. Отже, метали є типовими речовинами з високою *електронною* провідністю. Перенесення електрики в електролітах відбувається за рахунок руху йонів. Електроліти мають високу йонну провідність. Тут перенесення електрики супроводжується еквівалентним перенесенням речовини (маси).

Висока електропровідність металів і явище виходу електронів із металу під дією світла (фотоефект), високої температури (термоелектронна емісія), сильних електричних полів свідчить про те, що у вузлах ґратки металу містяться атоми, які втратили один або кілька валентних електронів. Можна назвати ці структурні одиниці *йон-атомами*.

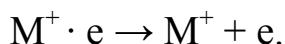
Простір між йон-атомами заповнено вільними електронами, які швидко рухаються в різних напрямках. За аналогією з молекулами газу електрони в металі називають *електронним газом*. Цей термін не зовсім правильно ілюструє стан електронів у металі. Електрони хоча й мають можливість рухатись у металі, однак взаємодія між йон-атомами та електронами є настільки значною, що не можна вважати електрони в металі повністю вільними, як це має місце для частинок ідеального газу. Таким чином, більш точно вважати електрони в металі напіввільними в тому розумінні, що не можна до будь-якого певного йон-атома приписати певний електрон, а доводиться говорити про взаємодію всіх йон-атомів із усіма електронами, що рухаються в металі.

Металевий стан можна позначити $M^+ \cdot e$, де M^+ – це йон металу, e – це електрон. Йон-атоми відрізняються від звичайних атомів тим, що вони втратили один або кілька валентних електронів.

Йон-атоми відрізняються від звичайних атомів тим, що вони можуть існувати лише у зв'язку з вільними (точніше, напіввільними) електронами. Якщо електрон міцно приєднується до йон-атома, то виходить звичайний атом (що має місце, наприклад, при випаровуванні металу, коли частинки металу віддаляються настільки далеко одна від одної, що обмін електронами між ними стає неможливим):



Якщо йон-атом зовсім відривається від електронів металу, то йон-атом перетворюється на металевий іон:



Таким чином, наявність напіввільних електронів, які рухаються у металі, обумовлює характерні властивості металу.

Слід ураховувати, що поверхня металу за своїм фізичним станом відрізняється від внутрішніх областей металу.

Іон-атоми, які перебувають на поверхні металу, відчують вплив з боку йон-атомів і електронів, які більш віддалені від поверхні. Можна стверджувати, що поверхневі йон-атоми є ненасиченими, тобто мають вільні зв'язки. Тому на поверхні металів можуть утримуватися (адсорбуватися поверхнею) молекули, атоми та йони.

На металевій поверхні електрично нейтральні атоми та молекули адсорбуються за рахунок властивих їм ван-дер-ваальсових сил.

1.9. Основні відомості про електроліти

1.9.1. Електролітична дисоціація

Велике значення для протікання корозійних процесів у рідких середовищах мають властивості розчинів електролітів. При розчиненні у воді солей, кислот, основ відбувається їхня електролітична дисоціація, обто розщеплення цих речовин на вільні йони, які рухаються незалежно.

В іонному кристалі солі у вузлах ґратки містяться не атоми, а йони. Ці йони з зарядами q_1 і q_2 взаємодіють із силою F за законом Кулона:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}, \quad (1.1)$$

де r – це відстань між іонами; ϵ_0 – це електрична стала; ϵ – це відносна діелектрична проникність середовища.

Діелектрична проникність води, як відомо, є значно більшою, ніж у багатьох інших речовин або вакууму. Значення діелектричних сталих для деяких середовищ є такими:

Вакуум і повітря	1
Вода	80
Гексан	1,9
Бензол	2,3
Етиловий спирт	26

Із закону Кулона дістаємо, що сила електростатичного тяжіння між іонами, які протилежно заряджені, значно зменшується, якщо ці йони

перенесено в таке середовище, як вода. Електролітами можуть бути і неводні розчини солей, а також розплави солей і, в міру рухливості йонів, навіть і самі тверді йонні кристали. Поряд із речовинами, які повністю розпадаються на йони при розчиненні (сильні електроліти), деякі речовини, наприклад, органічні кислоти та їхні солі, дають при розчиненні лише часткову дисоціацію (слабкі електроліти).

1.9.2. Гідратація

Електроліти ми уявляємо собі як такі, що складаються з гідратованих йонів у середовищі полярних молекул води. Гідратація, тобто приєднання до йона молекули води, відбувається за рахунок електростатичної взаємодії між зарядженим іоном і полярними молекулами розчину. В літературі прийнято позначати гідратований катіон $K^+ m^+H_2O^-$ і відповідно аніон $A^- n^+H_2O^-$.

Молекули води, які не дисоціюють, не являють собою електрично нейтральні частинки через те, що в молекулі води катіони водню та аніон кисню розташовано не на одній прямій лінії, а під кутом біля 105° (рис 13, а, б). В електричному відношенні така молекула поводить себе як диполь (рис. 13, в).

Взаємодію йонів розчиненої солі з диполями води спричинено силами електростатичного тяжіння. Тому навколо кожного йона в залежності від величини його заряду утворюється оболонка з диполів води (явище гідратації), як це показано на рис. 14.

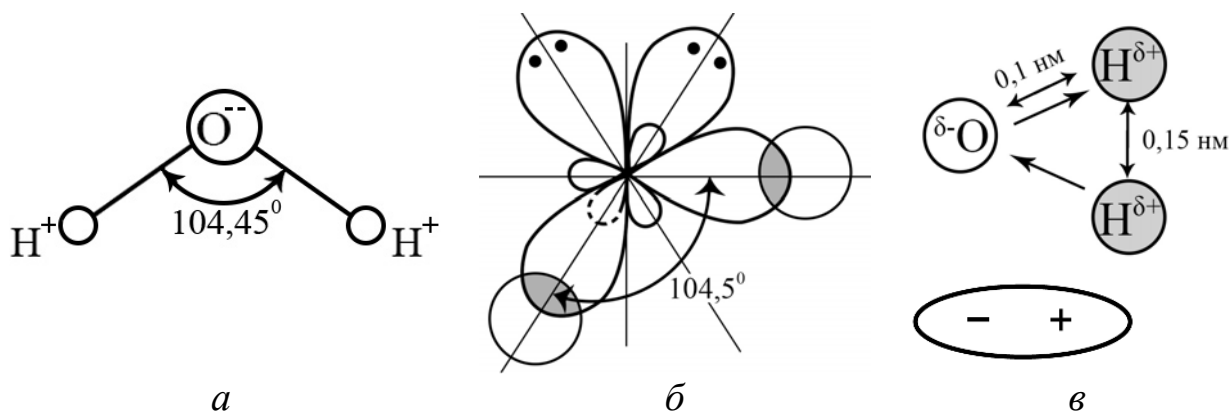


Рис. 13. Молекула води: а – схема будови, б – просторова конфігурація, в – полярність (диполь)

Завдяки гідратації ефективний радіус іона немовби збільшується, внаслідок чого рухливість гідратованих йонів значно зменшується. Процес гідратації супроводжується виділенням енергії, в той час як процес дегідратації вимагає затрати енергії. Крім диполів води, йон може вкриватися й оболонкою з інших диполів; у такому більш загальному випадку це явище носить назву сольватації.

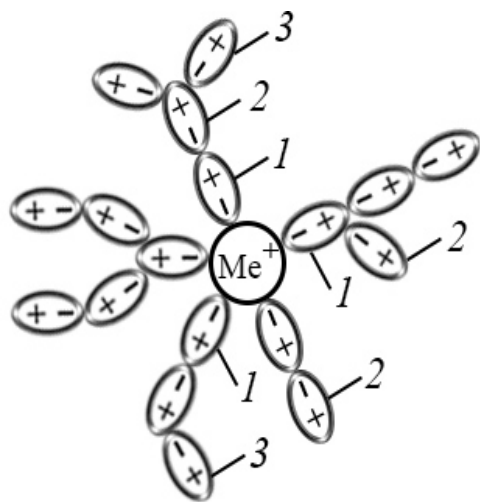


Рис. 14. Схематична будова гідратованого катіона металу:
1, 2, 3 – молекули води першого, другого та третього шарів відповідно

Гідратація йонів у розчині впливає як на стан самих іонів, так і на стан полярних молекул розчинника. Перший шар полярних молекул розчинника навколо йона, ймовірно, міцно пов'язаний електростатичними силами з іоном, наступний шар слабше, на ще більш далеких відстанях від йона проявляє себе лише слабка орієнтуюча дія йона на полярні молекули розчинника. Діелектрична стала середовища поблизу йона є набагато меншою порівняно з електричною сталою розчинника. Таким чином, гідратація впливає, взагалі кажучи, на стан усіх молекул розчинника, і що вища концентрація йонів у розчині, то сильніша їхня дія на полярні молекули розчинника.

У розчинах між протилежно зарядженими йонами електроліту має проявлятися електрична взаємодія.

1.9.3. Водневий показчик (pH)

Вода дисоціює на йони водню H^+ та йони гідроксиду OH^- . Іонний добуток води, тобто добуток активностей іонів водню та йонів гідроксиду для води (а також наближено і для водних розчинів солей, основ і кислот), є сталою величиною, вона приблизно (при 25 °C) дорівнює 10^{-14} :

$$a_{H^+} + a_{OH^-} = \text{const} \approx 10^{-14},$$

де a_{H^+} – це активність іонів водню; a_{OH^-} – це активність іонів гідроксиду в грам-еквівалентах на літр.

Логарифм активності водневих іонів, узятий зі зворотним знаком, називають водневим показником pH:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

Для чистої води та для нейтральних розчинів солей $a_{H^+} = a_{OH^-} = \sim 10^{-7}$ і, відповідно, значення $pH = 7$. У кислих розчинах сильно зростає активність a_{H^+} і, відповідно, падає активність a_{OH^-} ; у лужних, навпаки, зростає активність a_{OH^-} і, відповідно, падає активність a_{H^+} . У зв'язку з цим

кислі розчини мають рН менше 7, лужні – більше 7. Величина активності $a = cf$, тобто активність дорівнює концентрації, яку виражено в грам-еквівалентах на літр (c), помноженій на коефіцієнт активності. Коефіцієнт активності (f) враховує сумарний ефект взаємодії між іонами. Для багатьох питань корозії для простоти можна замість величини активності в певному наближенні користуватись величиною концентрації йонів.

1.9.4. Електропровідність

Механізм електропровідності має велике значення для розуміння процесів корозії. За провідністю електричного струму всі тверді та рідкі речовини можна умовно поділити на чотири класи.

Метали (електронні провідники) мають величину питомої провідності за кімнатної температури від 10^8 до 10^6 Ом $^{-1}$ м $^{-1}$. Провідність у металах визначається рухом вільних електронів. Метали мають негативний температурний коефіцієнт провідності, тобто їхня провідність збільшується зі зниженням температури.

Напівпровідники мають величину питомої провідності від 10^7 до 10^{-8} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$. Провідність напівпровідників визначається рухом вільних електронів, які, проте, на відміну від металів, потрапляють до зони провідності завдяки тепловій флуктуації, освітленню та іншим факторам (це так звана *n*-провідність), або також рухом зв'язаних (ковалентних) електронів по вакантних місцях (дірках) валентної зони (це так звана *p*-провідність або діркова провідність). Напівпровідники мають позитивний температурний коефіцієнт провідності (при зниженні температури до абсолютного нуля за характером своєї провідності вони наближаються до ізоляторів). Найважливішими типами напівпровідників є такі.

1. Атомні напівпровідники (B, Si, Ge, Te, Se, Sn).
2. Напівпровідники з іонною ґраткою (Cu₂O, NiO, ZnO, TiO, NaCl).
3. Інтерметалеві сполуки металів, наприклад, Mg₃Sb₂, ZnSb, MnSb і деякі інші типи.

Ізолятори, або *діелектрики*, мають провідність порядку 10^{-8} – 10^{-16} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$. Носії струму в діелектриках майже відсутні, спостерігають лише невеликою мірою йонну провідність. Типовими діелектриками є слюда, фарфор, кварц, бурштин, ебоніт, поліетилен і деякі інші високополімерні матеріали, а також граничні тверді та рідкі вуглеводні.

Електроліти мають електропровідність в інтервалах від 10 до 10^{-8} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$. Носіями зарядів є позитивно або негативно заряджені йони (катіони або аніони). Електропровідність електролітів сильно зростає з підвищенням температури і особливо з переходом з твердого стану до рідкого. Типовими електролітами є водні (а також деякі інші, наприклад, спиртові) розчини кислот, солей і луг, розплави солей і луг,

а також (в міру рухливості своїх іонів) тверді йонні кристали солей і деяких окислів металів.

Проходження струму по електронних провідниках, до яких належать метали і напівпровідники, визначається рухом електронів і не супроводжується помітним перенесенням маси; навпаки, проходження струму в іонних провідниках – електролітах (як розчинах, так і йонних кристалах) – супроводжується перенесенням речовини. При цьому позитивно заряджені катіони рухаються в один бік, до катода, негативно заряджені аніони – в зворотний, до анода.

Різниця в механізмах проходження електричного струму крізь метали та електроліти веде до того, що на межі електронного провідника (провідник першого роду) з електролітом (провідником другого роду) розряджається або, навпаки, утворюється еквівалентне струму число йонів і, як наслідок, виділяється або розчиняється еквівалентна струму кількість речовини. Це положення закріплено в законі Фарадея, згідно з яким проходження кожних 96500 кулонів електрики спричиняє виділення або (залежно від напрямку струму) розчинення на електродах 1 грам-еквівалента речовини.

Перенесення електрики здійснюють усі йони розчину (в степені, яка відповідає рухливості та активній концентрації йона кожного найменування); однак на електродах за даних умов можуть виділятися далеко не всі наявні в розчині йони. Йони, які не беруть участі в електродному процесі, природно, накопичуються в приелектродному шарі електроліту (якщо в розчині немає помітної конвекції).

Слід розрізняти такі два типи направлено переміщення заряджених частинок (іонів) у розчині:

- 1) переміщення йонів під впливом електричного поля, або *міграція*;
- 2) направлене переміщення тих самих іонів у бік їхньої меншої концентрації як статистичний результат хаотичного, неупорядкованого теплового їхнього руху, тобто процес *дифузії*.

Таким чином, у цілому електрично нейтральний метал і електроліт виявляються в атомних масштабах доволі складними системами частинок, які несуть електричні заряди.

Контрольні питання до розділу 1

1. Назвіть види руйнування конструкційних матеріалів.
2. Що таке корозія? Дайте визначення.
3. В чому полягає значення корозійних досліджень?
4. Гомогенні та гетерогенні об'єкти та процеси. Що це таке? Наведіть приклади. Яким процесом є корозія?
5. Наведіть приклади практичної боротьби з корозією.

6. Охарактеризуйте економічні втрати від корозії.
7. В чому полягають термодинамічні причини корозії?
8. Які метали є благородними, які – напівблагородними (виходячи з сутності корозії)?
9. Що таке кінетика корозійних процесів?
10. Як можна класифікувати корозійні процеси?
11. Наведіть визначення хімічної та електрохімічної корозії.
12. Перерахуйте та стисло охарактеризуйте основні види корозії.
13. Як можна класифікувати процес корозії за видом руйнування?
14. Що відбувається у речовинах, які перебувають у твердому стані, в ході хімічних реакцій?
15. Назвіть можливі види внутрішніх зв'язків між основними складовими твердих тіл.
16. Які типи кристалічних ґраток вам відомі?
17. Які дефекти кристалічних матеріалів ви знаєте? Як їх можна класифікувати?
18. Охарактеризуйте точкові дефекти твердих тіл.
19. Що таке «Кут розорієнтування»? Як ця характеристика впливає на властивості твердих тіл?
20. Дайте визначення електролітичній дисоціації.
21. Що таке гідратація та рН?
22. На які класи поділяють матеріали за електропровідністю?

Розділ 2

ХІМІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Хімічна корозія металів – це спонтанний окислювально-відновлювальний процес, який відбувається за законами гетерогенних хімічних реакцій одночасно в одному акті в точці взаємодії металу з компонентом агресивного середовища. Метал у процесі хімічної корозії виступає в ролі відновлювача, він віддає електрони та окислюється. Компонент агресивного середовища виступає в ролі окислювача, акцептора електронів. У процесі реакції він відновлюється. В ролі окислювача можуть бути O_2 , Cl , HCl , SO_2 , CO_2 тощо.

Цей вид корозії має місце при взаємодії металу з сухими газами (повітря, продукти згорання палива тощо) та парами хімічних елементів за відсутності вологи, а також із рідинами, які не проводять електричний струм (нафта, бензин тощо) та не є електролітами. Метал у цьому випадку руйнується за рахунок суто хімічних реакцій на межі поділу його з середовищем.

За хімічної корозії продукти корозії, як правило, залишаються на поверхні металу або сплаву, який було піддано корозії.

До хімічної корозії відносять такі види:

а) корозія в рідинах-електролітах (наприклад, у безводних органічних розчинниках, у розплавленій сірці);

б) газова корозія, тобто корозія при контакті металу з сухими газами за високих температур (наприклад, корозія двигунів внутрішнього згорання, матеріалів камер згорання, реактивних сопел під дією газових продуктів горіння палива).

Для більшості процесів основною умовою здійснення хімічної корозії є відсутність на поверхні металу плівки води. Цю вимогу можна реалізувати за дотримання однієї з трьох умов:

- реагуючі з металом газу містять мінімальне число вологи (як правило, не більше сотих часток відсотка);
- контакт металу та газів здійснюється за високих температур, які перевищують «точку роси», коли конденсація вологи на поверхні металу не відбувається;
- метал міститься в середовищі неполярних органічних з'єднань.

До технологічних процесів часто вводять стадію осушування газів для зниження їхньої корозійної активності. Наприклад, вологий хлор є активним корозійним середовищем. До нього є стійкими лише титан і графітові матеріали. Тому заключною стадією виробництва хлору є осушування газу сірчаною кислотою, що дає можливість знизити вміст води до 0,003-0,04%. При цьому швидкість корозії знижується та стає можливим застосування сталевих апаратури та трубопроводів.

До хімічної корозії відносять такі види корозії:

- газова корозія – це корозійне руйнування металів під дією газів за високих температур (наприклад, корозія двигунів внутрішнього згорання, матеріалів камер згорання, реактивних сопел під дією газових продуктів горіння палива);
- корозія в рідинах-неелектролітах, за наявності в них корозійно-активних складових (наприклад, у безводних органічних розчинниках, у розплавленому середовищі).

Найбільш поширеним і практично важливим видом хімічної корозії металів є *газова корозія, тобто корозія металів у газах за високих температур*.

Газова корозія металів має місце при роботі багатьох металевих деталей і апаратів (металевої арматури нагрівальних печей, двигунів внутрішнього згорання, газових турбін, апаратів синтезу аміаку тощо), а також при проведенні численних процесів обробки металів за високих температур (при нагріванні перед прокаткою, ковкою, штамповкою, при термічній обробці тощо).

У хімічній промисловості синтез хлористого водню з хлору та водню здійснюють за 1000-1200 °С. Якщо при цьому застосовують металеві печі, то внутрішня поверхня печі піддається газовій корозії. Залежно від вмісту хлору та водню в суміші газів відбуваються реакції:



або



Залізо виступає в якості відновлювача, хлор — окислювача, а на поверхні металу утворюється сольова плівка.

Високотемпературна взаємодія металів із окислювальним середовищем має місце при багатьох хімічних процесах.

При виробництві сірчаної кислоти стадія випалу сировини, що містить сірку, відбувається за температури 700÷800 °С, а контактне окислення діоксиду сірки SO₂ – за температури 420÷550 °С. При отриманні азотвмістких сполук конверсія метану CH₄ здійснюється за температури 700-800 °С, синтез аміаку NH₃ за тиску 35-40 МПа і 400 °С,

окислення аміаку при виробництві азотної кислоти за 750-800 °С, синтез хлористого водню HCl – за 1000-1200 °С, хлорування метану – за 400-450 °С, виробництво метилового спирту CH_3OH – за 375-400 °С, крекінг нафтопродуктів – вище 450 °С.

В усіх наведених прикладах поверхня апаратів піддається дії агресивного газового середовища, що призводить до утворення на металі оксидних або сольових сполук.

Процес високотемпературної газової корозії відбувається у певному інтервалі температур. Нижня межа відповідає температурі конденсації пари на поверхні металу. Цей стан, який називають «точкою роси», залежить від парціального тиску парів води. Для повітря за атмосферного тиску – це температура 240÷250 °С, а для газів, що виходять з теплових електростанцій, – 90÷100 °С.

За температур, які перевищують «точку роси», починається область хімічної газової корозії.

Особливості стану та поведінки металів за підвищених температур визначаються двома властивостями: жаростійкістю та жароміцністю.

Жаростійкістю називають здатність металу опиратися корозійній дії газів за високих температур. Часто жаростійкість за змінних температурних умов (циклічний процес нагрівання-охолодження) називають *термостійкістю*.

Жароміцністю називають здатність металу зберігати за високих температур досить високі механічні властивості: тривалу міцність та опір повзучості тощо.

Метали, які експлуатують за високих температур, мають поєднувати гарну жаростійкість із високою жароміцністю, але це не завжди має місце. Так, алюмінієві сплави є доволі жаростійкими в атмосфері повітря або паливних газів за 400 °С, але зовсім не є жароміцними. Вольфрамова сталь для швидкого різання за 600-700 °С ще є жаромічною, але не є жаростійкою. Ефективного поєднання жароміцності та жаростійкості досягають у сплавах системи нікель-хром — до 1000 °С.

2.1. Термодинаміка хімічної корозії металів

Головною причиною хімічної корозії металів є їхня *термодинамічна нестійкість* у різних середовищах за даних зовнішніх умов, тобто можливість спонтанного переходу металів до більш стійкого окисленого (йонного) стану з відповідним зменшенням термодинамічного потенціалу системи.

Принципова можливість спонтанного протікання хімічного процесу визначається знаком зміни термодинамічного потенціалу. Ізобарно-

ізотермічним потенціалом G називають характеристичну функцію стану системи, зменшення якої в зворотному процесі за сталих значень тиску P і температури T дорівнює максимальній корисній роботі.

Ізобарно-ізотермічні процеси, які відбуваються спонтанно, супроводжуються зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. Таким чином, за даних умов процес хімічної корозії є можливим, якщо

$$\Delta G_T < 0; \quad (2.3)$$

корозійний процес є неможливим, якщо

$$\Delta G_T > 0; \quad (2.4)$$

система перебуває в рівновазі, якщо

$$\Delta G_T = 0. \quad (2.5)$$

Зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG_T прийнято розраховувати за даними хімічної рівноваги з рівняння ізотерми хімічної реакції. Якщо за сталих тиску та температури відбувається реакція



то зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу визначають за такою формулою:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} - RT \left[\ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \right]_{\text{рівн}} = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} - RT \ln K_a = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} + \Delta G_T^0, \quad (2.7)$$

де ΔG_T – це зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу, розмірність – кал/моль; R – газова стала; T – термодинамічна температура в К;

$a_B, a_C, a_R, a_S \dots$ – активності реагентів у вихідному стані системи;

$[a_B, a_C, a_R, a_S \dots]_{\text{рівн}}$ – рівноважні активності реагентів;

$K_a = \left[\frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \right]_{\text{рівн}}$ – термодинамічна константа рівноваги.

Для реакції в газовому середовищі та гетерогенних реакцій газів з чистими твердими та рідкими речовинами, якщо тиск у системі є невеликим, $K_a = K_p$, тобто активності твердих і рідких речовин можна прийняти такими, що дорівнюють одиниці. Величина $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$ – це зміна стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу за умови, що реагенти (первісні та кінцеві речовини) перебувають у стані з активністю, що дорівнює одиниці, кал/моль.

Таким чином, використовуючи зазначений метод, можна розрахувати зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу системи та визначити термодинамічну можливість того, що реакція корозійного процесу відбудеться.

Однак за практичних умов імовірність проходження процесу корозії можна визначити на підставі співставлення пружності дисоціації³ отриманого продукту реакції окислення та парціального тиску кисню в газовій фазі.

Реакцію окислення металу киснем при газовій корозії металів описує рівняння



Це рівняння слід читати так: вихідний метал, що перебуває в твердій фазі, Me(тв) , реагує з молекулами газоподібного кисню, $\text{O}_2(\text{газ})$, унаслідок чого утворюється твердий оксид. Кількість атомів металу в реакції позначено літерою m , а його валентність – літерою n . Добуток mn використано для виконання вимоги збереження кількості вихідних речовин та продукту реакції.

Константу рівноваги цієї реакції можна виразити через рівноважне значення активності $(a_{\text{O}_2})_{\text{рівн}}$ або рівноважне значення тиску кисню $(p_{\text{O}_2})_{\text{рівн}}$ (пружність дисоціації оксиду, див. виноску 4):

$$K_p = 1/(a_{\text{O}_2})_{\text{рівн}} = 1/(p_{\text{O}_2})_{\text{рівн}}. \quad (2.9)$$

Якщо процес відбувається за сталих тиску та температури, то рівняння (2.7) можна записати так:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{T}} &= RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{mn/4}} - RT \ln \frac{1}{(p_{\text{O}_2}^{mn/4})_{\text{рівн}}} = RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{mn/4}} - RT \ln K_p = \\ &= RT \ln \frac{1}{(p_{\text{O}_2}^{mn/4})_{\text{рівн}}} + \Delta G_{\text{T}}^0, \end{aligned} \quad (2.10)$$

де p_{O_2} – це парціальний тиск кисню в первісному стані системи, атм; $(p_{\text{O}_2})_{\text{рівн}}$ – парціальний тиск кисню в рівноважному стані системи (тиск дисоціації оксиду), атм; m – число атомів металу в молекулі оксиду;

n – валентність металу; K_p – константа хімічної рівноваги;

$\Delta G_{\text{T}}^0 = -RT \ln K_p$ – зміна стандартного ізобаро-ізотермічного потенціалу (ΔG_{T} при $p_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа), кал/моль.

З рівняння (2.10) маємо:

$$\Delta G_{\text{T}} = -RT \ln \{p_{\text{O}_2}/(p_{\text{O}_2})_{\text{рівн}}\}. \quad (2.11)$$

³ **Пружністю дисоціації** оксиду називають рівноважний парціальний тиск кисню для реакцій утворення або термічної дисоціації оксидів. Її величина пов'язана з константою рівноваги реакції та зростає з підвищенням температури. Тому попри те, що підвищення температури прискорює хімічну реакцію окислення, термодинамічна ймовірність цього процесу знижується. Пружність дисоціації оксидів можна використати для оцінки хімічної спорідненості елементів до кисню та порівняльної міцності різних оксидів [4].

Тобто хімічна реакція окислення металу перебуває в рівновазі, якщо парціальний тиск кисню та пружність дисоціації оксиду дорівнюють один одному, $p_{O_2} = (p_{O_2})_{рівн}$, або в іншому вигляді, $p_{O_2} = p_{MeO}$.

Спонтанне протікання реакції (2.11) є можливим ($\Delta G_T < 0$), якщо за даних умов $p_{O_2} > (p_{O_2})_{рівн}$. Якщо $\Delta G_T > 0$ і $p_{O_2} < (p_{O_2})_{рівн}$, то реакція відбуватиметься в зворотному напрямку. Оксид дисоціюватиме (розкладатиметься) на чистий метал і кисень.

2.2. Окислення металів за високих температур

Серед процесів газової корозії особливо поширеними є процеси, які пов'язані з окисленням металів за високих температур або за рахунок кисню з повітря, якщо оточуючим середовищем є повітря, або за рахунок CO_2 і O_2 з продуктів згорання палива. Процес окислення металу зводиться до реакції:



Можливість здійснення цієї реакції великою мірою залежить від тиску дисоціації окислу за даної температури. Якщо тиск дисоціації навіть у діапазоні високих температур є малим, то процес окислення може мати місце; якщо ж тиск дисоціації окислу є достатньо високим, то це означає, що окисел за цих температур існувати не може, а реакція може йти переважно справа наліво, тобто не лише не може окислюватися метал, але й навіть якби на металі був уже готовий окисел, то й він розпався б на вільний метал і кисень.

Отже, якщо нам відомі значення пружностей дисоціації оксидів металів для різних температур, то покладаючи парціальний тиск кисню таким, що дорівнює сталій величині (для повітря за нормальних умов p_{O_2} дорівнює близько 0,2 атм = 0,02 МПа), можна визначити температури термодинамічної ймовірності процесу окислення.

В табл. 5 наведено значення пружності дисоціації шести оксидів металів за різних температур. З таблиці видно, що пружність дисоціації оксидів для всіх металів зростає з підвищенням температури. Таким чином, термодинамічна спорідненість металу до кисню падає. Тому попри те, що підвищення температури прискорює хімічну реакцію окислення, термодинамічна ймовірність цього процесу знижується. Наприклад, срібло за 300 К з точки зору термодинаміки має окислюватися, але вже за 400 К та всіх вищих температур пружність дисоціації Ag_2O перевищує парціальний тиск кисню в повітрі, отже, за цих температур срібло є цілком благородним по відношенню до кисню, тобто металом, що не окислюється. Те саме мало б відбуватися з міддю за температури вище 2000 К.

Для решти металів навіть за високих температур пружність дисоціації оксидів лишається ще достатньо низькою та, відповідно, протікання реакції окислення є ймовірною.

Якщо ж знизити парціальний тиск кисню або застосувати знекиснену або відновлювальну атмосфери, то й для цих металів також стане термодинамічно ймовірним не процес окислення, а навпаки, процес відновлення оксиду. Ця властивість реалізується в більшості металургійних процесів відновлення металів із руд.

Однак тиск дисоціації окислу металу визначає лише можливість проходження газової корозії у знекисненій атмосфері. Більшу та визначальну роль у розвитку процесу газової корозії відіграють захисні плівки, які утворюються на самому початку корозійного процесу. Їхні властивості, особливо суцільність, однорідність і спротив дифузії, значною мірою впливають на швидкість газової корозії металу.

Таблиця 5

Пружність дисоціації оксидів металів за різних температур

Температура, К	Пружність дисоціації оксидів різних металів, МПа					
	$2\text{Ag}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$	$2\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Cu} + \text{O}_2$	$2\text{PbO} \leftrightarrow 2\text{Pb} + \text{O}_2$	$2\text{NiO} \leftrightarrow 2\text{Ni} + \text{O}_2$	$2\text{ZnO} \leftrightarrow 2\text{Zn} + \text{O}_2$	$2\text{FeO} \leftrightarrow 2\text{Fe} + \text{O}_2$
300	$0,84 \cdot 10^{-5}$					
400	$0,69 \cdot 10^{-1}$					
500	249,0	$0,56 \cdot 10^{-21}$	$3,1 \cdot 10^{-29}$	$1,8 \cdot 10^{-47}$	$1,3 \cdot 10^{-69}$	
600	360,0	$8,0 \cdot 10^{-25}$	$9,4 \cdot 10^{-32}$	$1,3 \cdot 10^{-38}$	$4,6 \cdot 10^{-57}$	$5,1 \cdot 10^{-43}$
800		$3,7 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{-22}$	$1,7 \cdot 10^{-27}$	$2,4 \cdot 10^{-41}$	$9,1 \cdot 10^{-31}$
1000		$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$8,4 \cdot 10^{-21}$	$7,1 \cdot 10^{-32}$	$2,0 \cdot 10^{-23}$
1200		$2,0 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-25}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$
1400		$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-21}$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
1600		$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$
1800		$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-15}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
2000		$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Слід зазначити, що температурна залежність для кінетики процесу окислення є зовсім іншою, ніж для термодинамічної ймовірності окислення. Термодинамічна ймовірність окислення з підвищенням температури знижується, а реальна швидкість окислення з підвищенням температури зростає.

2.3. Поняття про захисну плівку

Якщо помістити срібну пластинку до посудини, яку наповнено сухими парами йоду, то уже через короткий проміжок часу можна помітити, що поверхня срібла починає змінюватися. Спочатку виникає мало помітна зеленувата плівка, потім її колір змінюється протягом деякого часу. Нарешті плівка набуває темного червоно-бурого кольору, та зміна її кольору припиняється. Ці зміни зовнішнього вигляду срібла пов'язані з хімічною дією йоду на срібло. На металі утворюється плівка з йодиду срібла AgI , а зміну її кольору викликано ростом плівки та зміною її товщини. Подібні зміни відбуваються і з міддю при дії на неї SO_2 або H_2S . На поверхні заліза (а також багатьох інших металів) при нагріванні на повітрі або кисні також утворюються плівки – продукти реакції між металом і киснем. Виникнення плівок на металах відбувається і при їхній взаємодії з рідинами. Так, плівка йодиду срібла виникає на сріблї й у випадку, якщо пари йоду замінити розчином йоду в будь-якому органічному розчиннику, наприклад, хлороформі, ефірі або гексані.

Плівка ZnCl_2 утворюється на цинку при дії на нього розчину HCl у сухому бензолі.

Експериментально встановлено такі особливості виникнення плівок на металах:

1. Плівка є наслідком корозійної дії реагенту на металеву поверхню, тобто є продуктом корозії.

2. Плівка утворюється безпосередньо на поверхні металу в тісному фізичному контакті з ним.

Також установлено, що в початковий момент дії реагенту на метал може утворюватися лише мономолекулярна плівка, тобто плівка, яка складається з одного шару молекул та має товщину, що дорівнює розміру утвореної молекули (наприклад, йодиду). Така плівка є достатньо добре проникною, та її товщини недостатньо для повного припинення корозійної дії середовища на метал, тобто плівка не ізолює метал повністю від агресивного середовища. Плівка виявляється проникною для реагенту, і тому реагент (наприклад, йод) може, пройшовши крізь плівку (наприклад, AgI), досягти другого шару атомів металу (Ag) та перетворити його на продукти корозії, тобто на ту саму плівку.

Полімолекулярна плівка продуктів корозії, що утворилася, ще сильніше перешкоджає проходженню крізь неї діючого реагенту. В цьому випадку кажуть, що плівка має захисні властивості. Зрозуміло, що досягти «свіжих» атомів металу для йоду буде тепер складніше, оскільки необхідно здолати вже два шари молекул (AgI). При утворенні плівки більшої товщини діючому реагенту буде все складніше проходити крізь неї та досягати атомів металу. Таким чином, розвиток процесу корозії, який

можна оцінити числом атомних шарів металу, які перетворено на продукти корозії, в той самий час веде до збільшення товщини плівки та, відповідно, до ускладнення подальшого ходу корозії, оскільки діючий реагент на шляху до металу змушений долати плівку продуктів корозії все більшої товщини. Тобто захисна плівка, що виникає на металі внаслідок корозії (вона являє собою по суті продукти корозії), гальмує подальший розвиток корозійного процесу. Оскільки захисна плівка сама є продуктом корозійної дії на метал, можна говорити про те, що по мірі розвитку процесу корозії розвивається і процес самогальмування. Це спостерігається лише в тому випадку, якщо: а) продукти корозії утворюються та залишаються на металі у вигляді плівки, б) якщо плівка продуктів корозії, що виникає в такий спосіб, має певні захисні властивості. Якби плівка була абсолютно захисною, тобто вже мономолекулярного шару було б достатньо для повної ізоляції металу від діючого реагенту, то корозія припинялась би в момент утворення плівки. Якби плівка зовсім не мала захисної дії, тобто була абсолютно проникною, то процес корозії йшов би незалежно від утворення та росту плівки, і жодного самогальмування процесу з цієї причини не спостерігалось б. Захисна дія плівок виявляється, передовсім, у гальмуванні власного процесу корозії. Якщо захисну плівку видалити в якийсь спосіб, то швидкість корозії різко зростає. Цинк, який поміщено до розчину HCl у сухому бензолі, спочатку розчиняється доволі енергійно, але по мірі росту захисної плівки ZnCl_2 реакція поступово завмирає і, нарешті, стає зовсім повільною. Утворення плівки ZnCl_2 може відбуватися тут тому, що ZnCl_2 слабо розчиняється в сухому бензолі. Щойно бензол стане насиченим ZnCl_2 (що відбувається доволі швидко), продукти корозії (ZnCl_2) починають утворювати захисну плівку на металі. Якщо тепер до розчину додати води, то швидкість корозії знову різко зросте. Це викликано тим, що ZnCl_2 добре розчиняється в воді та при додаванні води руйнується (розчиняється) захисна плівка, що утворилася, що дає можливість HCl без перешкод взаємодіяти з металом.

Ідея утворення захисної плівки при корозії належить знаменитому англійському фізику та хіміку М. Фарадею. 1836 року він уперше висловив припущення про те, що кисень здатний при взаємодії з металом утворювати плівку з оксиду металу. Така плівка за певних умов здатна захищати метал від подальшої дії на неї корозійного середовища. Згодом ідею захисної плівки було багаторазово використано, її розробляли багато вчених для пояснення явищ корозії та пасивності металів.

2.4. Показники хімічної корозії

Стан поверхні металу після газової корозії вже дає деяке уявлення про інтенсивність процесу. Якщо на поверхні металу наявний товстий шар

продуктів корозії у вигляді більш чи менш щільно закріпленої плівки, то вважають, що метал сильно постраждав від корозії. Якщо ж на поверхні металу наявна лише тонка оксидна плівка, то кажуть, що метал майже не зазнав корозійної дії агресивного середовища.

Значно більш повні дані отримують унаслідок кількісної оцінки корозійної дії. Корозія є процесом руйнування металу – перетворення його на з'єднання (у випадку окислювального середовища – на оксид). Тому швидкість хімічної корозії металів визначають за зміною в часі (t) однієї з величин (y): глибини проникнення корозійного руйнування до металу Π ; товщини плівки продуктів корозії h , що утворилася на металі; зміни маси металу m або об'єму V газу, що реагує з металом, віднесеної до одиниці поверхні металу; зміни механічних властивостей металу (наприклад, границі міцності σ_b або його електричного опору R , вираженої у відсотках) тощо.

Маючи ці дані, визначають або дійсну швидкість корозії (якщо процес є нерівномірним), або (це трапляється частіше) середню швидкість процесу корозії за обраний проміжок часу.

Дійсна (або миттєва) швидкість корозії металу в момент часу t_1 дорівнює першій похідній величини y за часом t (dy/dt при $t = t_1$). Її можна визначити шляхом графічного диференціювання з тангенсу кута нахилу дотичної до побудованої кривої процесу корозії $y = f(t)$ у точці з координатами $t = t_1$ і $y = y_1$.

Для кількісного виразу середньої швидкості процесу прийнято такі показники корозії: глибинний, зміни маси, об'ємний, механічний тощо.

Глибинний показник корозії (проникнення корозії) K_n – це глибина (середня або максимальна) корозійного руйнування металу Π за одиницю часу t (наприклад, мм/рік):

$$K_n = \Pi/t . \quad (2.13)$$

Глибинний показник корозії придатний як для рівномірної, так і для нерівномірної та місцевої корозії, а також є дуже зручним для порівняння швидкостей корозії різних металів з різними густинами.

Показник зміни товщини плівки продуктів корозії K_h – це зміна товщини плівки продуктів корозії, що утворилася на металі, Δh за одиницю часу t (наприклад, мм/рік):

$$K_h = \Delta h/t . \quad (2.14)$$

Показник зміни маси – це зміна маси зразка металу внаслідок корозії, віднесена до одиниці поверхні металу S та до одиниці часу t , наприклад, г/(м² година):

$$K_m = \Delta m/t . \quad (2.15)$$

Об'ємний показник корозії $K_{об'ємн}$ – це об'єм ΔV газу (наприклад, кисню), який було поглинуто або виділено в процесі корозії металу,

приведений до нормальних умов (тобто $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $P = 0,1\text{ МПа}$) та віднесений до одиниці поверхні металу та до одиниці часу, наприклад, $\text{см}^3/(\text{см}^2\text{година})$:

$$K_{об'ємн} = \Delta V / S t. \quad (2.16)$$

Механічний показник корозії $K_{мех}$ – це зміна будь-якої величини, що характеризує механічні властивості металу, за певний час корозійного процесу, виражена у відсотках. Наприклад, зміна границі міцності металу – це *міцнісний показник корозії*

$$K_{\sigma} = (\Delta \sigma_{\text{в}} / \sigma_{\text{во}}) 100\% \text{ за час } t, \quad (2.17)$$

де $\sigma_{\text{в}}$ – це зміна границі міцності при розтягуванні після корозії протягом t годин; $\sigma_{\text{во}}$ – границя міцності при розтягуванні перед початком корозії.

Показник зміни електричного опору K_R , який застосовують при дослідженні тонкого листового матеріалу та дроту, – це зміна електричного опору зразка металу за певний час корозійного процесу:

$$K_R = (R_o - R_l) / R_o \text{ за час } t, \quad (2.18)$$

де R_o – це електричний опір перед корозією, R_l – це електричний опір після корозії протягом t годин.

2.5. Плівки на металах

Більшість металів при взаємодії з киснем повітря або іншими окислювачами вкриваються плівкою оксиду або інших сполук (залежно від окислювача). Взаємодія окислювача з чистою поверхнею металу відбувається в декілька етапів:

- а) адсорбція кисню або іншого окислювача;
- б) утворення зародків плівки;
- в) збільшення поверхні оксидної плівки до суцільного шару;
- г) зростання товщини суцільної плівки.

Перед тим, як перейти до аналізу цих етапів, розглянемо процес адсорбції.

2.5.1. Загальні поняття про адсорбцію

З процесом адсорбції пов'язують зміну концентрації речовини на межі поділу фаз. Адсорбційна рівновага, тобто рівноважний розподіл речовини між приповерхневим шаром і фазами, що межують із ним, є дуже динамічною характеристикою та швидко встановлюється.

Частинки, що перебувають на поверхні твердого тіла, мають надлишкову енергію. Ця енергія обумовлює їхню взаємодію з частинками оточуючого середовища. Захоплення поверхнею твердого тіла частинок

оточуючого середовища є енергетично вигідним процесом, оскільки при цьому знижується термодинамічний потенціал системи. Цей процес відбувається спонтанно та завжди з додатним тепловим ефектом. Захоплення межею поділу твердого тіла та оточуючого середовища сторонніх для цієї межі частинок називають *адсорбцією*, тверде тіло — *адсорбентом*, а речовину, яку адсорбують, — *адсорбатом*.

Поверхню металу в будь-якому середовищі, за винятком високого вакууму, вкрито шаром адсорбату, який впливає на кінетику корозії. Цей шар може або прискорити, або уповільнити корозію залежно від конкретного середовища, зовнішніх умов і природи металу. На повітрі поверхня металу адсорбує, головне, кисень і водяну пару. Адсорбційний шар змінює реакційну здатність поверхні металу та, зокрема, кінетику його окислення.

Безпосередньою причиною адсорбції є сили Ван-дер-Ваальса та сили хімічного зв'язку.

Залежно від природи зв'язків розрізняють такі два типи адсорбції:

а) *фізичну*, або Ван-дер-Ваальсову, адсорбцію, яку зазвичай характеризує велика швидкість установаження рівноваги та супроводжується порівняно незначним тепловим ефектом, який є близьким до теплоти конденсації адсорбату (до 20–25 кДж/моль). Рівновага встановлюється швидко. Адсорбовані речовини можна легко видалити з поверхні. Фізична адсорбція найбільш виразно проявляє себе за низьких температур, які є близькими до температури конденсації адсорбату;

б) *хімічну* адсорбцію, або хемосорбцію. Це є процес адсорбції, який супроводжується хімічною реакцією між молекулами адсорбованої речовини та металом. Енергія зв'язку між атомами оцінюється величинами 150–160 кДж/моль. Хемосорбцію часом називають активованою адсорбцією. Зв'язок, який виникає між металом і окислювачем, має йонний характер. Метал віддає атому адсорбованої речовини електрони. Процес хемосорбції відбувається дуже швидко (частки секунди). Зовнішня поверхня адсорбованої плівки при цьому заряджається від'ємно, а внутрішня — додатно. Вона супроводжується вищим тепловим ефектом, який є близьким до теплового ефекту хімічної реакції між адсорбентом і адсорбатом.

За фізичної адсорбції товщина шару адсорбату може досягати декількох молекул (багат шарова адсорбція). Нерідко на хемосорбованому мономолекулярному шарі відбувається фізична багат шарова адсорбція.

Частинки адсорбату, які утримуються на поверхні адсорбенту силами хімічного зв'язку, в загальному випадку розташовані так, що не утворюють молекул хімічної сполуки, якщо вона є газоподібною, або певної кристалічної ґратки, якщо вона є твердим тілом. Але перегруповання

хемосорбованих частинок і частинок адсорбату може з часом призвести до утворення хімічної сполуки. Так, шар хемосорбованого кисню на металах може перетворитися на шар оксиду.

Зазначимо, що існує певна ймовірність процесу, при якому айсорбована частинка, подолавши сили притягання, може полишити адсорбційний шар. Останній процес (десорбція) є тим більш імовірним, чим меншою є концентрація адсорбату біля поверхні та чим менш міцною є зв'язок між адсорбентом і адсорбатом.

Число адсорбованої речовини g , віднесене до одиниці поверхні або до одиниці маси порошку (в разі адсорбції дисперсною речовиною), залежить від температури та концентрації адсорбату. Величину g можна виразити в різних одиницях (маса, об'єм, число молів). Зв'язок між концентрацією або тиском газу p (якщо адсорбат є газоподібним) і g за умови $T = \text{const}$ називають ізотермою адсорбції. Залежність g від T за умови $p = \text{const}$ називають ізобарою, а між p і T за умови $g = \text{const}$ – ізостерою⁴.

Приклад ізобари наведено на рис. 15 [5], а ізостери – на рис. 16. З рис. 15 видно, що фізична та хімічна адсорбція водню на нікелі зменшується зі збільшенням температури, але перехід від фізичної до хімічної адсорбції супроводжується збільшенням g . Якби хемосорбція була неможливою на даному адсорбенті, то залежність $g - T$ обмежилась би областю a . Фізична адсорбція набуває розвитку за низьких температур, які є близькими до температури конденсації адсорбату, коли Ван-дер-Ваальсові сили можуть виявлятися особливо виразно.

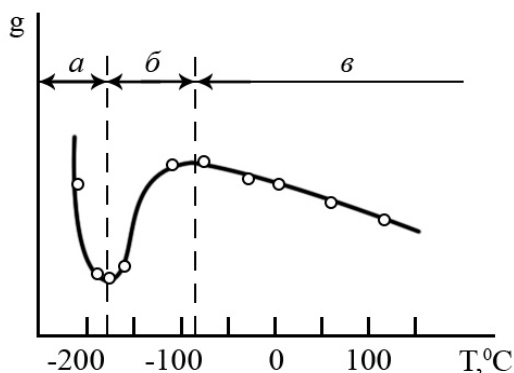


Рис. 15. Ізобара адсорбції водню на нікелі при $P_{H_2} = 0,026$ МПа

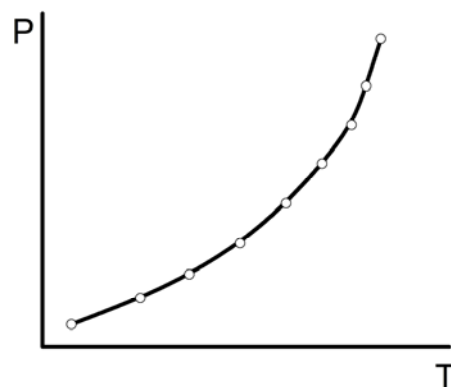


Рис. 16. Ізостера адсорбції кисню

На рис. 15 область a – це область фізичної адсорбції, оборотної відносно температури, $б$ – це область змішаної фізичної та хімічної адсорбції, необоротної відносно температури, та $в$ – це область хімічної

⁴ **Ізостера адсорбції** (англ – *adsorption isostere*) – це крива залежності рівноважного тиску газу від температури при незмінній кількості газу, адсорбованого на поверхні одиниці маси адсорбенту.

адсорбції, оборотної відносно температури. Зазначимо, що області *a* та *b* відповідають істинній рівновазі.

Прикладом ізотерми є крива на рис. 17.

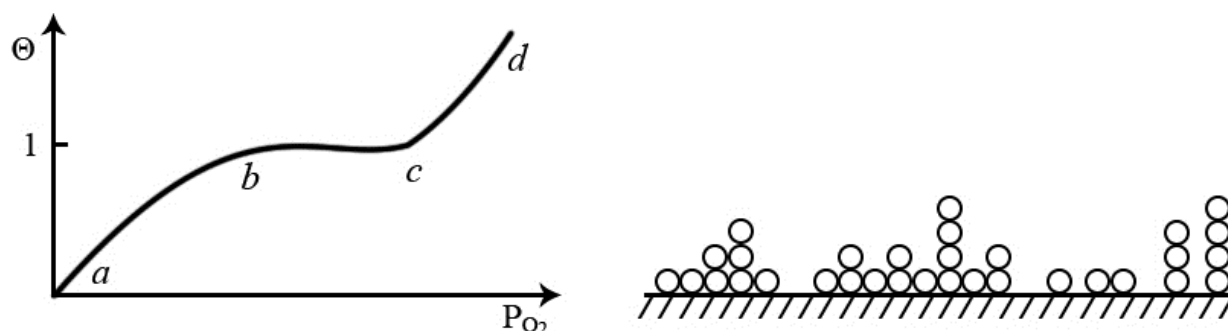


Рис. 17. Ізотерма адсорбції кисню (*ліворуч*) та схема заповнення поверхні адсорбенту за умови багатошарової адсорбції (*праворуч*)

Зв'язок між рівноважним тиском адсорбату p , температурою T і тепловим ефектом адсорбції g задає відоме рівняння Клапейрона–Клаузіуса:

$$(d \ln p / dt) = g / RT^2. \quad (2.19)$$

За невеликих змін температури тепловий ефект можна вважати незмінним, для такого випадку з рівняння (2.19) отримуємо вираз

$$\ln p = -g/RT + \text{const}. \quad (2.20)$$

Графік у координатах $\ln p - 1/T$ є прямою лінією з кутовим коефіцієнтом $-g/R$, звідки можна визначити g .

Адсорбція може бути мономолекулярною та полімолекулярною. В останньому випадку на поверхні адсорбенту утворюється кілька шарів (рис. 17, праворуч). Перший мономолекулярний шар пов'язаний силами взаємодії між поверхнею твердого тіла та адсорбатом. Другий і наступні шари утримуються Ван-дер-Ваальсовими силами. Шари адсорбату розподіляються по поверхні нерівномірно. На деяких ділянках може бути два або три шари. Одночасно можуть залишатися ділянки, вкриті моношаром або зовсім вільні від адсорбату.

На рис. 17, *ліворуч* представлено ізотерму адсорбції кисню. Ділянки *ab* і *bc* відповідають мономолекулярній адсорбції, ділянка *cd* – полімолекулярній. На рис. 17, *праворуч* представлено схему заповнення поверхні металу адсорбованою речовиною за теорією Брунауера.

Графіки ізозалежностей адсорбції дають можливість визначити:

- ступінь заповнення поверхні металу адсорбованим шаром плівки;
- чи є адсорбований шар мономолекулярним або полімолекулярним.

2.5.2. Адсорбція окислювачів на поверхні металу

Першою стадією взаємодії металів з корозійним середовищем є адсорбція окислювального компонента середовища (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , Cl , F та інші) на поверхні металу. Зіставлення теплот утворення оксидів і адсорбції кисню на металах (табл. 6) указує на хімічну природу зв'язку між адсорбентом і абсорбатом у більшості випадків (за виключенням Pd і Pt), тобто на хемосорбцію атомів кисню на поверхні металу.

Таблиця 6

Теплоти утворення оксидів і адсорбції кисню на металах [6, с. 29]

Метал	Оксид	Теплота утворення оксиду ΔH^0_{298} , кДж/моль O_2	Теплота адсорбції O_2 , кДж/моль O_2
Срібло	Ag_2O	-61,96	-226,09
Паладій	PdO	-175,85	-100,48
Платина	PtO	-133,98	-110,95
Мідь	Cu_2O	-334,94	-502,42
Кобальт	CoO	-477,29	-502,4
Нікель	NiO	-481,48	-628,02; -231,95
Вольфрам	WO_2	-586,15	<- 628; -648,95
Залізо	FeO	-534,45	-315

Оскільки вільна енергія адсорбції атомів кисню перевищує вільну енергію дисоціації його молекул, то на перших стадіях процесу адсорбції плівка складається з атомів кисню.

Зв'язок, який виникає між киснем і поверхневими атомами металу, часто є йонним: метал віддає атому кисню два електрони (рис. 18, а). Зв'язок, який виникає при цьому, відрізняється від зв'язку кисню з металом в оксиді. Він є значно сильнішим, певне, за рахунок енергії поляризації, оскільки атоми кисню відчувають дію поля, яке створюється атомами металу, які лежать нижче.

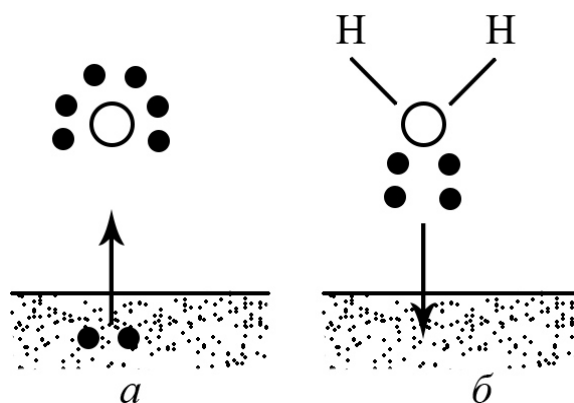


Рис. 18. Обмін електронами в процесі хімічної адсорбції атома кисню (а) і молекул парів води (б) на металі

Таким самим є зв'язок і в інших окислювачів, яким властива, аналогічно кисню, набагато більша електронна спорідненість, ніж для металевих адсорбентів [6].

Зовнішня поверхня адсорбованої плівки при цьому є зарядженою від'ємно, а внутрішня – додатно. Адсорбція молекул окислювачів, наприклад, H_2O , у яких зв'язок із металом здійснюється через атом кисню, супроводжується обміном електронів у зворотному напрямку: атом кисню віддає електрони металу (рис. 18, б). У цих випадках полярність адсорбованої плівки є зворотною до вказаної вище: зовнішня поверхня плівки є зарядженою додатно, а внутрішня – від'ємно. При хімічній адсорбції кисню (рис. 18, а) кисень, що має шість електронів на зовнішній оболонці, отримує від металу два додаткові електрони, внаслідок чого зовнішня оболонка стає заповненою (на ній стає вісім електронів).

При адсорбції молекули води (рис. 18, б) з шести електронів кисню два електрони забезпечують зв'язок з воднем, залишаються вільними чотири електрони, які кисень може віддавати металу.

Вибір адсорбованих центрів при адсорбції окислювача визначається розташуванням атомів металу на поверхні та залежить, таким чином, від кристалографічної орієнтації поверхні (рис. 19). Для кожного типу кристалічної площини спостерігають найбільш імовірну конфігурацію адсорбційного шару, яка відповідає вимогам геометричної природи та числу зв'язків, які реалізуються між металом і окислювачем.

Після насичення поверхні металу хемосорбованим окислювачем, що відбувається практично миттєво та призводить до утворення моношару окислювача (рис. 17, ділянка *ac*), за низьких температур може мати місце і фізична адсорбція молекул окислювача за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил над хемосорбованим шаром (рис. 17, ділянка *cd*, рис. 20).

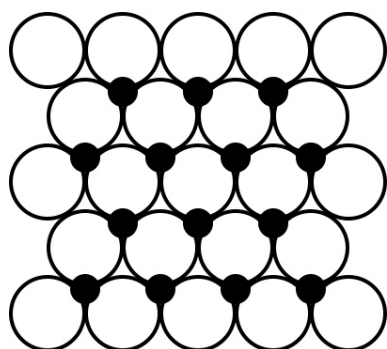


Рис. 19. Розподіл атомів кисню на поверхні металів з ГЦК ґраткою

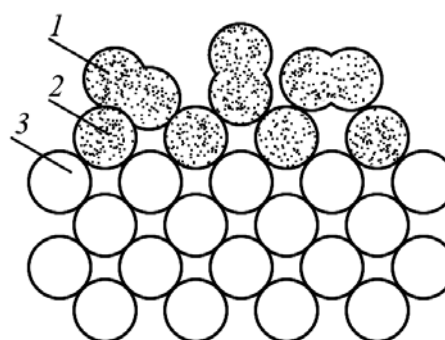


Рис. 20. Співіснування хімічної та фізичної адсорбції: 1 – адсорбовані молекули O_2 ; 2 – хемосорбовані атоми, 3 – атоми металу

Отже, на перших стадіях адсорбції

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

2.5.3. Утворення зародків оксидної плівки. Зростання оксидної плівки

Другою стадією взаємодії металів із корозійним середовищем є утворення зародків плівки. На початковій стадії процесу корозії важко відрізнити хемосорбований шар кисню від плоского тонкого шару нової фази – оксиду. Така фаза буде сформована лише в тому випадку, коли взаємне розташування аніонів кисню O^{2-} та катіонів металу буде відповідати їх розташуванню в нормальній або дещо спотвореній кристалічній ґратці оксиду. Для цього товщина оксидного шару має бути не меншою за розмір одного елементу ґратки оксиду.

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

Розглянемо схему утворення оксидних плівок на початкових стадіях взаємодії металу з киснем (рис. 21). Найгорішній шар металу з абсолютно чистою поверхнею складається з електронів, які дуже слабо пов'язані з відповідними атомами металу (рис. 21, а). Внаслідок великої спорідненості кисню до електрона він легко захоплює електрон, результатом чого в початковій стадії є утворення молекулярного йона O_2^- з відповідним утворенням додатного йона металу на поверхні (рис. 21, б). Між обома йонами виникає хімічний зв'язок, але одночасно через від'ємний заряд молекулярного йона його відштовхують від'ємні заряди поверхні з відповідною орієнтацією цього йона (рис. 21, в). Наступний етап полягає в перерозподілі зарядів і мас на поверхні, при якому молекулярний іон кисню виявляється симетрично оточеним додатними йонами металу, які виникають унаслідок взаємодії з іншими молекулами кисню (рис. 21, г). Після того, як утворився такий поверхневий змішаний шар (рис. 21, д), може відбуватися подальша адсорбція молекул кисню, новий перерозподіл зарядів і мас (рух катіонів назовні, а йонів кисню – на місце, що звільняється під поверхнею металу, що лежить нижче (рис. 21, е)).

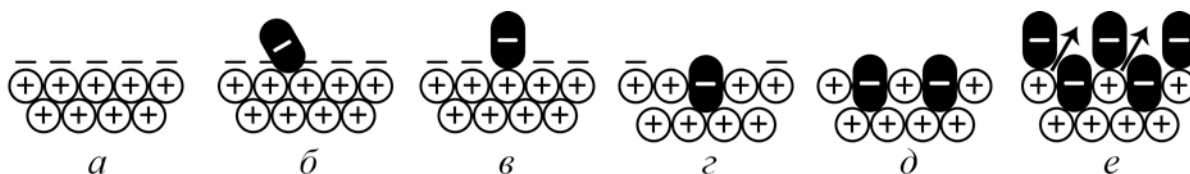


Рис. 21. Схема утворення оксидних плівок на початкових стадіях корозії

Таким чином, наявність першого шару кисню викликає рух атомів металу назовні, виникнення другого шару кисню – подальший рух атомів металу тощо. Будь-які додаткові шари адсорбованого кисню пов'язані ще слабше, тому зовнішні шари стають рухомими за підвищених температур, про що свідчать рентгенограми, які відповідають аморфній структурі поверхневих шарів. Імовірно, йони металу входять до багатшарової адсорбційної плівки в нестехіометричних кількостях, до того ж вони є відносно рухливими. Наприклад, виявлено, що швидкість поверхневої дифузії атомів срібла та міді є вищою в присутності адсорбованого кисню, ніж за його відсутності.

Вільна енергія адсорбції моля кисню знижується зі збільшенням кількості адсорбованого кисню (зв'язок кисень-субстрат стає слабшим), тому багатшарова адсорбція кисню на металі сприяє врешті-решт перетворенню його на кристалічний стехіометричний оксид.

Тобто відбувається безперервний процес перебудови атомів металу та кисню від будови шару хемосорбованого кисню до будови структури оксиду (рис. 22).

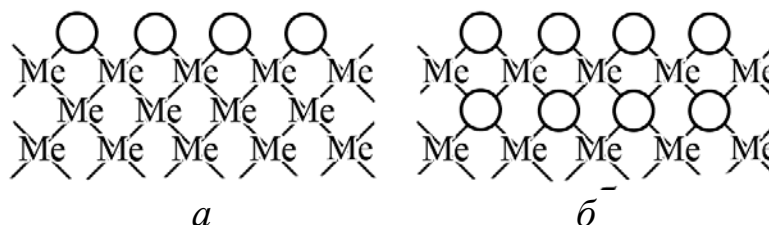


Рис. 22. Схема будови шару хемосорбованого кисню на металі (а)
та будови оксиду (б)

Утворення оксиду починається переважно на ділянках поверхні металів, де активніше відбувається процес адсорбції (де наявні поверхневі вакансії, виступи та інші дефекти). Там, у першу чергу, виникають зародки оксидної плівки. В початковий момент тонкий шар оксиду (в декілька десятків ангстремів) має дрібнокристалічну структуру. Орієнтація його кристалітів зазвичай не пов'язана з орієнтацією кристалітів металу (підкладинки). За низької температури такий шар є стабільним і не здатним розвиватися з помітною швидкістю. Але при підвищенні температури на ньому виникають окремі більші за розміром зародки оксиду. Зародки поступово розростаються вбік, плівка дрібно-

кристалічного оксиду, що розділяє їх, перебудовується на більші за розміром кристали. З плином часу зародки захоплюють усю поверхню металу, та первісна дрібнокристалічна плівка оксиду повністю перекристалізовується на більші за розміром кристали. Схему перетворення первісної плівки на суцільний компактний шар оксиду, який складається з великих зародків, що поєдналися між собою, показано на рис. 23.

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

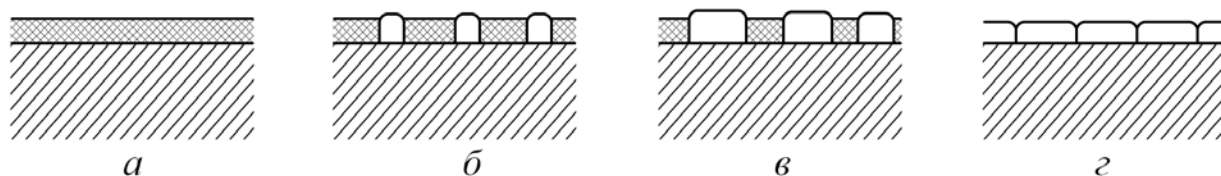


Рис. 23. Схема утворення та розростання зародків на металі:
а – первісна дрібнокристалічна плівка оксиду; б – виникнення зародків;
в – розростання зародків уздовж поверхні металу;
г – суцільна компактна плівка оксиду

Розглянемо процес переходу адсорбованої плівки в оксидну з точки зору термодинаміки.

Зазвичай перші порції кисню хемосорбуються з високим тепловим ефектом, який є близьким до теплоти утворення оксидів. Наступні порції адсорбуються з меншим тепловим ефектом. У таблиці 6 наведено відомості, які характеризують взаємодію кисню з деякими металами та теплоту адсорбції кисню на цих металах. Із таблиці видно, що тепловий ефект адсорбції кисню має той самий порядок, що й теплота утворення оксиду. Тому адсорбцію можна розглядати як хімічну взаємодію, яка призводить до утворення зародків нової фази – оксиду металу. Отже, адсорбція кисню є початковою стадією окислення металу.

Зазвичай адсорбцію кисню на металі уявляють в такий спосіб. Спочатку на чистій поверхні металу відбувається фізична адсорбція, яка призводить до послаблення зв'язків між атомами в молекулі кисню. Молекули дисоціюють, і атоми кисню відтягують електрони від атомів металу. Настає стадія хімічної адсорбції, коли рух електронів до кисню з утворенням іонів O^{2-} є рівнозначним до утворення зародків сполуки метал-кисень (оксиду).

2.5.4. Класифікація плівок на металах за товщиною

Товщина поверхневої плівки, яка утворюється на металі, є одним із важливих параметрів, які визначають його корозійну стійкість в агресивному середовищі.

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

- 1) тонкі (невидимі), товщина яких складає від кількох ангстрем до 400 Å;
- 2) середні (які дають кольори мінливості⁵), товщина яких складає від 400 до 5000 Å;
- 3) товсті (видимі), товщина яких перевищує 5000 Å і сягає в багатьох випадках значної величини (наприклад, окалина на сталі).

Для визначення товщини h плівок, які утворюються на металах, або питомої кількості металу Δm , який окислився при цьому, а також для вивчення властивостей плівок застосовують різні методи фізичних досліджень.

Жаростійкість металів, а також закони зростання товщини плівок на металах h у часі t , тобто $h=h(t)$, значною мірою залежать від захисних властивостей плівок, що утворюються. Захисні властивості плівки оцінюють за швидкістю окислення та характером зміни цієї швидкості в часі. Товщина плівок, що утворюються, значною мірою визначається умовами окислення (табл. 7).

Таблиця 7

Характеристики плівок і оксидних шарів на залізі в залежності від умов утворення

Метал	Умови отримання	Товщина плівки, нм	Класифікація
Залізо (0,04 % C)	Витримка протягом кількох днів на сухому повітрі за кімнатної температури	1,5-2,0	Тонкі плівки

⁵ **Кольори мінливості** (рос.: *Цвета побежалости*, англ.: *Heat tints, oxidation tints*) – веселкові кольори, які утворюються на гладкій поверхні металу (або мінералу) внаслідок формування тонкої прозорої поверхневої окисної плівки та інтерференції світла в ній. Найчастіше такі кольори помітні після теплового впливу. Кольори мінливості виникають через інтерференцію білого світла в тонких оксидних плівках на поверхні, що відбиває. Інколи (найчастіше – в мінералогії, але також і в металознавстві) окремо вживають термін «**мінливість**» (рос.: *побежалость*, англ.: *Tarnish*) для опису гри кольорів (мінливості мінералів) при наявності плівки на поверхні.

Продовження табл. 7

Залізо	Нагрівання на повітрі за 400 °С			
	Тривалість нагрівання, хвилини	Колір плівки		
	1,0	жовтий	46	Плівки середньої товщини
	1,5	помаранчевий	52	
	2,0	червоний	58	
	2,5	фіолетовий	68	
	3,0	синій	72	
	Нагрівання на повітрі протягом 9 діб за 900 °С		600 мкм	Товсті плівки

2.5.5. Умова суцільності плівок на металах

Одна з характерних особливостей процесу хімічної корозії полягає в тому, що продукти корозійної реакції утворюються безпосередньо на тих ділянках металевої поверхні, які вступають у реакцію. Подальше зростання плівки залежить від можливості проникнення крізь цю плівку корозійних агентів. У одних випадках (наприклад, при взаємодії поверхні срібла або міді з розчинами йоду або при окисненні заліза за підвищених температур) плівки можуть рости до помітних товщин, у інших вони можуть бути надзвичайно тонкими, порядку кількох молекулярних шарів (наприклад, на цинку, залізі, неіржавіючій сталі в сухому повітрі).

Однією з основних умов, які характеризують здатність утвореного первісного шару продуктів корозії гальмувати подальше окислення металу, є суцільність отриманої плівки.

Захисні властивості мають лише суцільні плівки, тобто такі, що покривають усю поверхню металу суцільним шаром. Можливість утворення такої окисної плівки визначається умовою суцільності, яку сформулювали Н. Б. Піллінг і Р. Е. Бедворс. Умова суцільності полягає в тому, що молекулярний об'єм оксиду, який виникає з металу та кисню, має бути більшим за об'єм металу, який витрачено на утворення молекули оксиду. В протилежному випадку плівки оксиду не вистачає на те, аби вкрити суцільним шаром увесь метал, унаслідок чого вона є пухкою, дірчастою. Умову суцільності плівок можна виразити, за даними Н. Б. Піллінга та Р. Е. Бедворса, наступними співвідношеннями:

якщо $V_{ок}/V_{Me} < 1$, то плівка не може бути суцільною;

якщо $V_{ок}/V_{Me} > 1$, то плівка може бути суцільною,

тут $V_{ок}$ – це молекулярний об'єм оксиду; V_{Me} – це об'єм металу, який витрачено на утворення молекули оксиду.

Частку об'ємів оксиду та металу можна розрахувати за формулою

$$V_{ок}/V_{Me} = [(M_{ок} \rho_{Me}) / (n \rho_{ок} A_{Me})] , \quad (2.21)$$

де $M_{ок}$ – це молекулярна маса (вага) оксиду; A_{Me} – це атомна маса (вага) металу; $\rho_{ок}$ – густина оксиду; ρ_{Me} – густина металу; n – число атомів металу в молекулі оксиду.

У таблиці 8 наведено значення частки об'ємів оксиду та металу, які розраховані для низки металів. До металів, які не задовольняють умові суцільності, відносяться всі лужні та лужноземельні метали (за винятком берилію), в тому числі магній, який має велике технічне значення.

Таблиця 8

Частка об'ємів оксиду та металу

Метал	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Метал	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Метал	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$
Li	Li ₂ O	0.57	Cd	CdO	1.27	Mo	MoO ₂	2.18
Na	Na ₂ O	0.59	U	UO ₂	1.96	Mo	MoO ₃	3.45
K	K ₂ O	0.48	U	U ₃ O ₈	3.12	W	WO ₂	1.86
Mg	MgO	0.79	Al	Al ₂ O ₃	1.31	W	WO ₃	3.36
Ca	CaO	0.63	Ti	TiO ₂	1.76	Fe	FeO	1.77
Sr	SrO	0.66	Zr	ZrO ₂	1.60	Fe	Fe ₃ O ₄	2.09
Ba	BaO	0.73	Sn	SnO ₂	1.33	Fe	Fe ₂ O ₃	2.14
Cu	Cu ₂ O	1.67	Pb	PbO	1.15	Co	CoO	1.75
Cu	CuO	1.74	Nb	NbO	1.57	Co	Co ₃ O ₄	2.00
Ag	Ag ₂ O	1.58	Nb	Nb ₂ O ₅	2.81	Co	Co ₂ O ₃	2.42
Be	BeO	1.67	Ta	Ta ₂ O ₅	2.32	Ni	NiO	1.52
Zn	ZnO	1.58	Cr	Cr ₂ O ₃	2.02	Pt	PtO	1.56

Виконання умов суцільності плівки завжди є необхідною, але недостатньою умовою. За реальних умов зростання у плівок з $V_{ок}/V_{Me} \gg 1$ може не бути високих захисних властивостей, як, наприклад, у MoO₂ або WO₂ (див. табл. 9). У таких плівках можуть виникати високі внутрішні напруження, які руйнують її та тим самим значно зменшують її захисні властивості. За таку верхню границю частки об'ємів приймають величину 2,5.

Таким чином, можна вважати, що достатньо гарні захисні властивості мають плівки металів, для яких є справедливою умова $2,5 > (V_{ок}/V_{Me}) > 1$.

Додатковими умовами, які забезпечують захисні властивості плівки, є їхня гарна адгезія до металу та фізико-хімічні властивості.

Наприклад, мідь не використовують як жароміцний матеріал, оскільки при окисленні міді за 500 °С утворюється плівка, яка легко відлущується від металу.

Щоб оксидна плівка мала захисні властивості, вона має задовольняти таким вимогам: бути суцільною, без пор; мати гарне зчеплення з металом; мати коефіцієнт термічного розширення, близький до величини цієї характеристики для металу; бути хімічно інертною по відношенню до даного агресивного середовища; мати достатню твердість і зносостійкість.

2.6. Закони зростання плівок на металі

Третім етапом взаємодії металів із корозійним середовищем є зростання плівок.

Швидкість корозії визначають кількісно, вивчаючи в часі зміну якогось із показників корозійного процесу (див. розділ 2.3).

У процесі вивчення кінетики встановлюють функціональну залежність між обраним показником процесу корозії та часом:

$$\text{ПОКАЗНИК КОРОЗІЇ} = f(t). \quad (2.22)$$

Швидкість газової корозії найчастіше виражають через швидкість зростання оксидної плівки:

$$v = dh/dt, \quad (2.23)$$

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

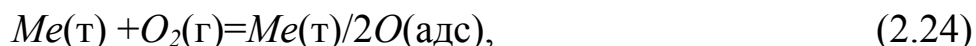
Розглянемо закономірності зростання плівок на металах.

2.6.1. Лінійний закон зростання плівок

Процес зростання поруваючої (яка не є захисною) плівки складається з наступних окремих стадій, які відбуваються послідовно:

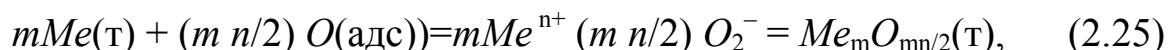
а) перенесення окислювача (наприклад, кисню) до поверхні поділу метал–газ;

б) адсорбція окислювача на поверхні металу:



де – символ $Me(t)$ означає метал (твердий стан), $O_2(g)$ – кисень (у газоподібному стані), $Me(t)/2O(адс)$ – поверхню металу, вкриту шаром адсорбованого кисню;

в) утворення оксиду:



де m – це число атомів металу в молекулі оксиду; n – валентність металу.

Адсорбція за наявності спорідненості між металом і газом переходить у хімічну взаємодію, при якій окислювач, відбираючи в металу валентні електрони, утворює з ним хімічну сполуку $Me_m O_{mn/2}(t)$, яка є продуктом корозії.

Якщо оксид, що утворився, за даної температури є летючим, а також частково або повністю сублімується, то має місце ще одна стадія:

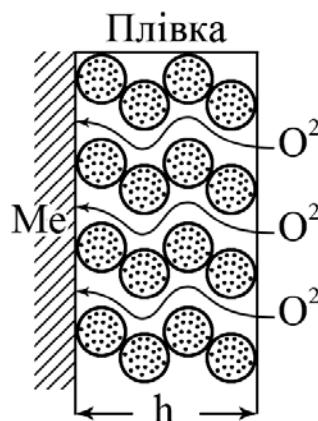
г) відведення продуктів корозії з зони реакції.

Плівки, які не утворюють суцільного шару ($V_{ox}/V_{Me} < 1$), не є захисними, оскільки газ, що окислюється, може вільно проникати до поверхні металу, адсорбуватися на ній і вступати з металом у хімічну реакцію (див. рис. 24). Швидкість зростання оксидної плівки визначається активністю хімічної взаємодії та, для заданих зовнішніх умов, зберігається сталою. Швидкість корозії згідно з законом діючих мас має бути пропорційною до концентрації кисню C_0 :

$$dh/dt = k C_0, \quad (2.26)$$

де h – це товщина плівки, що утворюється; t – тривалість окислення; k – константа швидкості хімічної реакції.

Рис. 24. Схема процесу утворення поруватої плівки на металі



Наслідком інтегрування рівняння (2.26) є вираз:

$$h = kC_0t + A = k_1t + A. \quad (2.27)$$

У рівнянні (2.27) $k_1 = kC_0$ є сталою величиною для заданої концентрації кисню. Фізичний зміст сталої інтегрування A полягає в наступному. Окислення починається на металі, який уже вкритий тонкою оксидною плівкою, тобто A – це товщина плівки перед початком наступної стадії окислення.

Вважаючи величину A малою, записуємо рівняння лінійного зростання оксидної плівки:

$$h = k_1t, \quad (2.28)$$

тобто зростання поруватої (яка не є захисною) плівки контролюється швидкістю хімічної реакції окислення (кінетичний контроль), а товщина плівки (або величина хімічної корозії) є пропорційною тривалості окислення.

Розглянутий лінійний закон зростання оксидних плівок спостерігається при високотемпературному окисленні на повітрі лужних і лужно-

земельних металів (рис. 25), а також металів, оксиди яких сублімуються за високих температур (наприклад, вольфрам, молібден).

Отже, поясненням незмінної швидкості зростання плівки, незалежно від її товщини, є припущення про відсутність у плівки захисних властивостей, а також про те, що процес зростання плівки визначається швидкістю хімічної реакції. Однак у низці випадків спостерігається невідповідність між константою швидкості хімічної реакції утворення оксиду (k у рівнянні (2.26)) та константою швидкості окислення металу (k у рівнянні (2.27)). Така невідповідність може бути наслідком зроблених припущень, зокрема про малість A та ін.

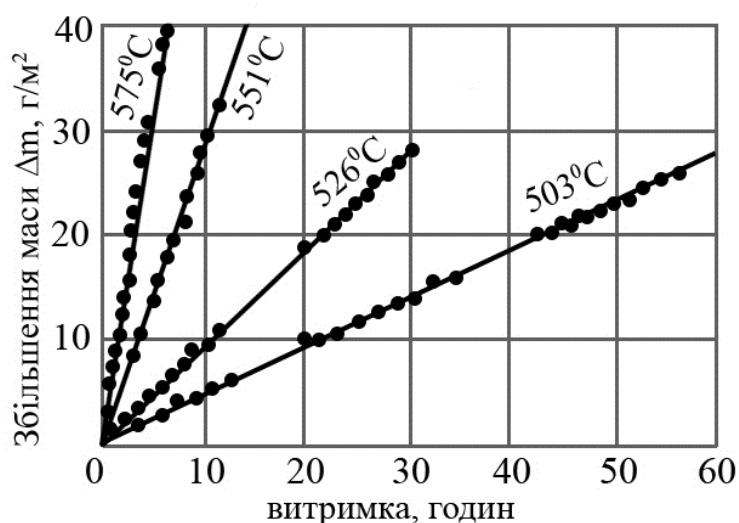


Рис. 25. Окислення чистого магнію в кисні за різних температур

Окислення хоча й відбувається зі сталою швидкістю, але швидкість окислення виявляється помітно нижчою, ніж це впливає з величини константи швидкості реакції. Крім того, процес окислення, залежно від температури, корелює з температурним коефіцієнтом для дифузійного процесу, а не з температурним коефіцієнтом для хімічної реакції. Для цих випадків зростання плівок на металах зі сталою швидкістю можна пояснити в наступний спосіб (рис. 26). У початковий період утворення первісної плівки на чистій поверхні металу виникає суцільний найтонший шар псевдоаморфного оксиду. Цей шар є немовби кристалографічним продовженням ґратки металу, в ньому ще не реалізовано напруги, які виникають унаслідок зміни параметрів ґратки оксиду. Однак при досягненні певної критичної товщини цього псевдоаморфного шару оксиду наявні в ньому внутрішні напруження ініціюють його перетворення на звичайний оксид із властивими йому параметрами ґратки та густиною.

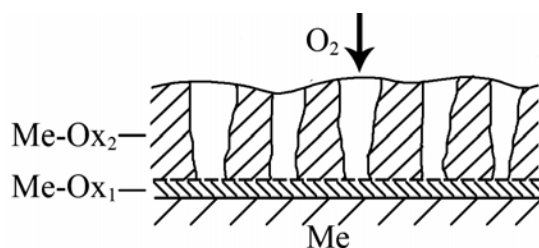


Рис. 26. Схема зростання поруватих оксидних плівок на металах:
 Me-Ox_1 – суцільний первісний шар оксиду псевдоаморфної структури,
 який не збільшується у процесі окислення;
 Me-Ox_2 – поруватий вторинний шар оксиду, який поступово стає товщим

Таким чином, оксидний шар складається з двох шарів: тоншого суцільного внутрішнього шару, який спричиняє основне гальмування дифузії реагентів і, відповідно, зростання плівки, та зовнішнього шару, який зазвичай є товщим, проте не є суцільним і тому не викликає помітного гальмування проходження кисню, попри безперервне збільшення його товщини в процесі окислення внаслідок поступової перекристалізації первісного шару оксиду. Тонкий шар без пор за даної температури та при даних компонентах реакції лишається в часі приблизно сталим за товщиною та визначає незмінність у часі швидкості процесу окислення металу. Подібні псевдоаморфні шари спостерігаються експериментально на цинку та магнії.

Ось чому встановлення прямолінійної залежності швидкості окислення металу можна очікувати лише після певного відрізка часу – після того, як псевдоаморфна плівка досягає своєї критичної товщини. Початкова ділянка кривої $y-\tau$ має більш крутий підйом і, очевидно, не є прямолінійною. Стала швидкість зростання плівки дорівнює тангенсу кута нахилу ($\tan \beta$) дотичної (пряма MN), яку проведено до початку цієї кривої, при $\tau = 0$ (рис. 27).

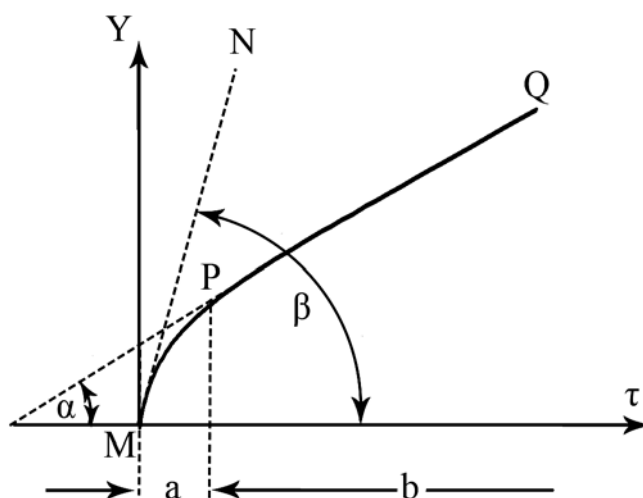


Рис. 27. Початковий хід кривої окислення металу (MP) при лінійному законі зростання плівки в часі

2.6.2. Параболічний закон зростання плівок

Для металів, у яких унаслідок хімічної корозії утворюються суцільні плівки ($V_{ox}/V_{Me} > 1$), процес корозії гальмується дифузією реагентів крізь плівку, і по мірі збільшення товщини плівки подальше її зростання весь час гальмується.

Процес зростання суцільної оксидної плівки складається з таких окремих стадій:

а) перехід металу в формі йонів і електронів з металевої фази в оксид:



б) переміщення йонів металу Me^{n+} і електронів e у шарі оксиду $Me_mO_{mn/2}$;

в) переміщення кисню до поверхні поділу оксидна плівка–газ (наприклад, повітря);

г) адсорбція кисню на поверхні оксидної плівки:

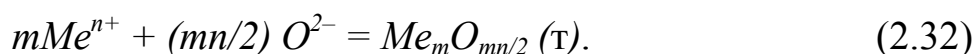


д) йонізація адсорбованого кисню:



е) переміщення йонів кисню O^{2-} в шарі оксиду $Me_mO_{mn/2}$;

ж) хімічна взаємодія з утворенням оксиду:



В залежності від зовнішніх умов, товщини та якості оксидної плівки, що утворюється, швидкість процесу визначається швидкістю однієї з цих стадій. За кімнатних температур реакція окислення відбувається за законами хімічної кінетики, тобто зі збільшенням температури швидкість хімічної реакції швидко зростає, а швидкість дифузії зростає дуже повільно, внаслідок чого за високих температур швидкість корозії починає задовольняти законам дифузії. Дифузійний характер процесу виявляється тим більш яскраво, чим більшою за товщиною є плівка та чим вона є більш якісною.

Отже, що вищі є захисні властивості плівки, то менша швидкість її зростання.

Уявімо суцільну оксидну плівку завтовшки h на поверхні металу, що окислюється (рис. 28). Якщо виходити з переважної дифузії кисню крізь оксидну плівку, то для визначення швидкості процесу слід використовувати рівняння Фіка:

$$dn/dt = D S dc/dh, \quad (2.33)$$

де n – це маса ($кг$), c – концентрація ($кг/м^3$) кисню (речовини, що дифундує); t – тривалість дифузійного процесу ($с$); D – коефіцієнт дифузії кисню в оксидній плівці ($м^2/с$); S – переріз оксидної плівки, крізь яку відбувається дифузія ($м^2$); h – товщина оксидної плівки ($м$).

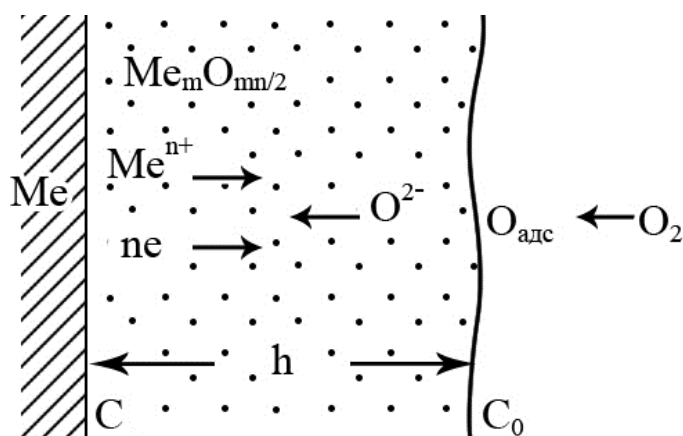


Рис. 28. Схема дифузії кисню крізь плівку при окисленні металу:
 C_0 – концентрація кисню на зовнішній поверхні оксидної плівки;
 C – концентрація кисню на внутрішній поверхні оксидної плівки

Припустимо, що в процесі окислення встановлюється стаціонарний режим дифузії, тобто не відбувається накопичення речовини, що дифундує, в жодному перерізі плівки, а також вважатимемо, що переріз, крізь який відбувається дифузія, дорівнює одиниці ($S=1$), тому градієнт концентрації можна замінити константою:

$$dc/dh = (C_0 - C)/h. \quad (2.34)$$

Знайдемо швидкість окислення – корозії при взаємодії металу з киснем (тобто швидкість зміни товщини оксидної плівки, див. розділ 2.4 та формулу 2.23) – на одиницю площі перерізу. У межах зроблених припущень кількість кисню, що задіяний у процесі дифузії, визначатиметься лише товщиною оксидного шару.

З урахуванням зазначеного та рівнянь (2.33) і (2.34) отримуємо вираз:

$$dh/dt = D (C_0 - C)/h. \quad (2.35)$$

З цього рівняння випливає, що швидкість дифузії на одиницю площі перерізу є пропорційною різниці концентрації кисню та зворотно пропорційною товщині шару оксидної плівки.

Якщо дифузія є основним контролюючим механізмом процесу, то весь кисень, який надійшов до зони реакції, встигає прореагувати з металом, накопичення кисню на внутрішній поверхні плівки не відбувається, тобто $C \ll C_0$, а у граничному випадку можна вважати $C \approx 0$. Тоді рівняння (2.35) набуває такого вигляду:

$$dh/dt = DC_0/h, \quad (2.36)$$

тобто швидкість окислення є пропорційною концентрації та зворотно пропорційною товщині плівки.

Якщо умови окислення не змінюються, то сталими лишаються концентрація реагенту ($C_0 = \text{const}$) та температура T , відповідно також не змінюється і коефіцієнт дифузії ($D = \text{const}$). Тоді з (2.36) маємо

$$\int h dh = \int DC_0 dt = \int k dt. \quad (2.36)$$

Після інтегрування здобуваємо рівняння параболічного зростання плівки (параболічного закону зростання⁶)

$$h^2 = kt + A, \quad (2.37)$$

де $k = 2DC_0$ – константа, що у загальному випадку залежить від температури, A – стала інтегрування.

У більшості випадків вважаємо, що у вихідному стані оксидної плівки немає (тобто $h = 0$ при $t = 0$), тоді $A = 0$.

Нагадаємо, що параболічний закон зростання оксидного шару виконується лише за умови сталого стаціонарного режиму процесу, коли $D = \text{const} \neq f(t)$.

Графіки, що ілюструють хід окислення заліза у повітрі за різних температур, наведено на рис. 29. Ліворуч – графік у координатах « $\Delta m/S - t$ » (питоме збільшення маси з часом). Графік праворуч демонструє перетворення (випрямлення) парабол у прямі лінії у логарифмічних координатах « $\lg(\Delta m/S) - \lg t$ ».

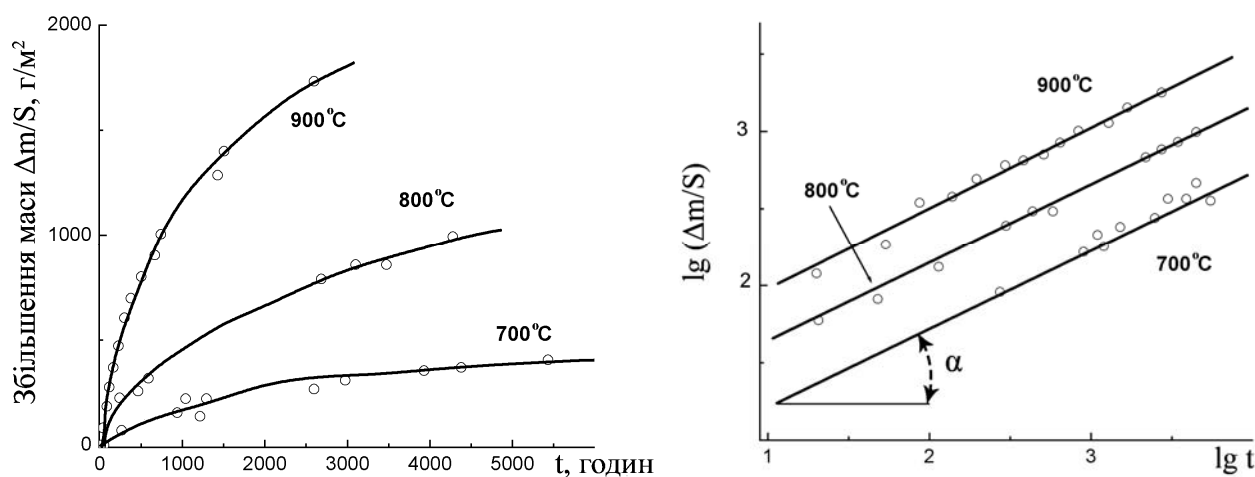


Рис. 29. Окислення заліза у повітрі за різних температур

⁶ Параболічний закон окислення металів уперше був визначений Г. Тамманом у 1920 р. при вивченні взаємодії срібла з парами йоду. **Густав Тамман** (Tammann, 1861–1938) – німецький вчений, фізикохімік, іноземний член-кореспондент Петербурзької Академії наук (1912), іноземний почесний член Академії наук СРСР (1927); фахівець із фізикохімії та матеріалознавства, теорії кристалізації та склоподібного стану, гетерогенних рівноваг. Крім параболічного закону окислення, відкрив поліморфні модифікації льоду, визначив діаграми стану низки металевих систем.

Якщо плівка є не надто тонкою, то параболічну залежність зростання окисної плівки спостерігають для вольфраму, міді, заліза, нікелю, а також для галюїдних плівок, наприклад, срібла в парах йоду та розчину йоду.

2.6.3. Більш складний закон для початкових періодів зростання плівки

Параболічне рівняння є непридатним для початкових стадій окислення, коли плівка є ще дуже тонкою. Це зумовлено зробленим при виведенні рівняння припущенням про те, що процес зростання плівки гальмується лише швидкістю транспорту реагентів, і швидкість дифузії є достатньо малою порівняно зі швидкістю хімічної реакції. Якщо врахувати можливість гальмування зростання плівки за рахунок швидкості хімічної реакції, тобто припустити, що швидкості транспорту кисню до металу та реакції утворення оксиду є величинами одного порядку, то можна вивести формулу, яка описує закон зростання суцільних плівок, починаючи від найменших товщин. У. Р. Еванс⁷ запропонував більш загальне рівняння, яке можна застосовувати як для дуже тонких, так і для порівняно товстих плівок.

Повернемося до рис. 28. Вважаємо, що концентрація кисню на внутрішній поверхні шару оксиду, яка прилягає до металу, дорівнює C , а на зовнішній його поверхні на межі з газовою фазою – дорівнює C_0 . Для швидкості реакції утворення оксиду є справедливим рівняння (2.26), а для швидкості корозії – рівняння (2.35).

У стаціонарному стані кількості речовин, які реагують і дифундують, дорівнюють одна одній, тобто у випадку процесу, що встановився, швидкість зростання плівки дорівнює швидкості процесу корозії (за рахунок дифузії кисню), а остання дорівнює швидкості протікання хімічної реакції:

$$dh/dt = kC = D(C_0 - C)/h. \quad (2.38)$$

Запишемо це рівняння так для концентрацій:

$$kCh = DC_0 - DC, \quad (2.39)$$

звідки виходить, що

$$C = (DC_0)/(kh + D). \quad (2.40)$$

Підставимо C у вигляді (2.40) до рівняння (2.38):

$$dh/dt = C_0 k D / (kh + D). \quad (2.41)$$

⁷ **Улік Річардсон Еванс** (Ulick Richardson Evans, 1889–1980) – видатний англійський учений, доктор Кембриджського та Дублінського університетів, фізико-хімік та електрохімік, «батько сучасної науки про корозію та захист металів», автор п'яти монографій з електрохімії та корозії, зокрема першого фундаментального видання з корозії «Corrosion of Metals», 1924 р.

Рівняння (2.41) означає, що навіть коли товщина плівки зменшується до нуля, то швидкість зростання плівки не збільшується до безкінечності, а стає пропорційною до швидкості хімічної реакції. Дійсно, при $h \rightarrow 0$ знаменник $(kh+D) \rightarrow D$, з виразу (2.41) отримуємо вираз (2.26).

Якщо поділити чисельник і знаменник правої частини рівняння (2.41) на kD , то здобудемо такий вигляд цього рівняння:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{\frac{h}{D} + \frac{1}{k}} C_0. \quad (2.42)$$

Після поділу змінних, інтегрування та тривіальних спрощень отримуємо вираз

$$\frac{h^2}{D} + \frac{2h}{k} = k_1 t, \quad (2.43)$$

де $k_1 = 2C_0$.

Якщо плівка є достатньо товстою, то перший член в (2.43) h^2/D є великим, і другим членом $2h/k$ можна знехтувати, якщо $h \gg 2D/k$, тоді:

$$h^2 = 2DC_0 t, \quad (2.44)$$

або

$$h^2 = k_2 t, \quad (2.45)$$

де $k_2 = 2DC_0$, тобто здобуваємо параболічне рівняння.

Якщо товщина плівки є малою, $h \ll 2D/k$, тоді навпаки, квадратичний член в (2.43) є малим порівняно з лінійним членом, і після спрощення рівняння набуває вигляду:

$$h = kC_0 t, \quad (2.46)$$

тобто здобудемо лінійне рівняння.

Таким чином, якщо товщина плівки є достатньою, то її зростання є пропорційним до $t^{(1/2)}$ (тобто зростання плівки контролюється дифузією). Якщо товщина плівки є малою або якщо вона є дуже проникною, то залежність швидкості зростання плівки від часу є ближчою до лінійної. Очевидно, що при нульовому значенні t швидкість зростання плівки (тангенс кута нахилу дотичної до кривої на її початку) має, як і у випадку, який ми розібрали раніше, визначатися константою швидкості хімічної реакції k .

Таким чином, швидкість корозії (і відповідно швидкість зростання плівки) за умови достатньо великої товщини плівки визначається (контролюється) лише дифузією та є пропорційною до кореня квадратного з тривалості процесу, а за умови малої товщини плівки швидкість корозії контролюється лише швидкістю хімічного перетворення та є лінійно пропорційною до часу. В проміжному інтервалі товщин плівок, очевидно,

діють обидва фактори (швидкість хімічної реакції та швидкість дифузії). Отже, повна крива зростання плівки при хімічній корозії має складатися з трьох частин: початкова лінійна ділянка, проміжна ділянка, яка визначається рівнянням з показником h між 1 і 2, та кінцевою – параболічна ділянка.

2.6.4. Логарифмічний закон зростання плівок

Зростання дуже тонких оксидних плівок на металах за низьких температур (на міді в кисні за температури до 100 °С, на танталі за температури до 150 °С, на алюмінії, нікелі та цинку за температури до 300 °С тощо) з часом відбувається повільніше, ніж це впливає з простого дифузійного механізму гальмування окислення, який призводить до параболічної залежності. Для цих металів експериментально встановлено логарифмічну залежність окислення, яка (за виключенням початкового періоду зростання плівки) описується таким виразом:

$$h = \ln(kt). \quad (2.47)$$

Звідси швидкість окислення дорівнює:

$$dh/dt = k/e^h, \quad (2.48)$$

де k – це константа; e – основа натуральних логарифмів; h – товщина плівки; t – час.

Таким чином, швидкість окислення експоненціально залежить від часу, що вказує на значно сильніше гальмування процесу зростання плівки зі збільшенням товщини, ніж це виходить з параболічної залежності.

Логарифмічний закон зростання плівки експериментально встановлений для алюмінію та цинку в інтервалах температур 25 – 225 °С і для заліза до 375 °С (рис. 23).

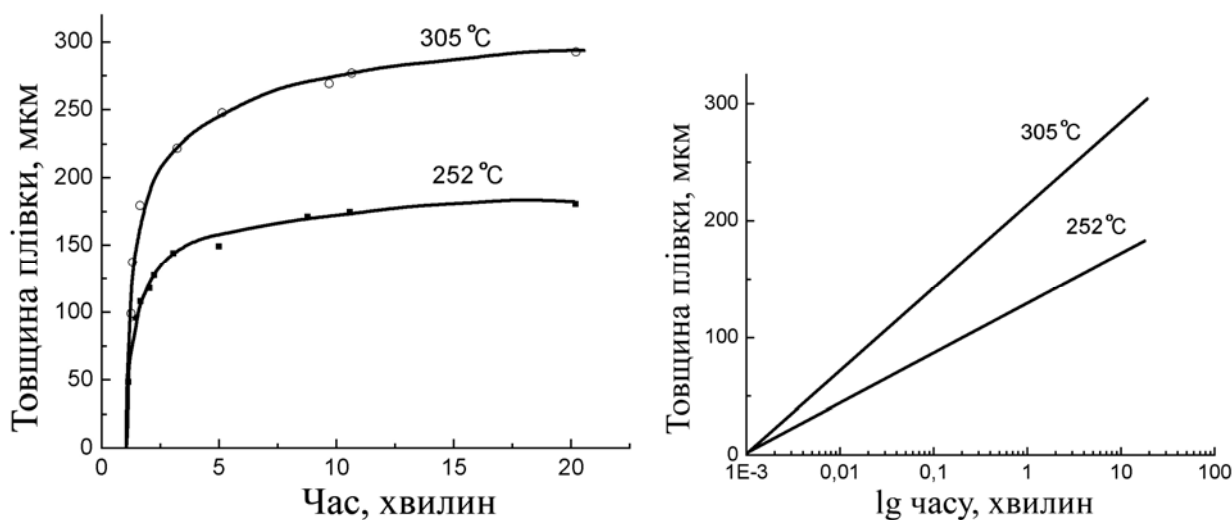


Рис. 30. Окислення заліза на повітрі за логарифмічним законом

Логарифмічний закон спостерігали також при зростанні товстих плівок на залізі за температури до 400 °С і на нікелі до 500 °С.

Н. Д. Томашов наводить низку теорій, які пояснюють логарифмічний закон зростання плівок:

1. Ущільнення зовнішніх шарів плівки відбувається за рахунок великих пружних напружень стискання, які виникають при зростанні плівки; через що дифузійні можливості для підведення кисню зменшуються.

2. Зростання плівок є наслідком нестационарних умов дифузії.

3. Зростання плівок пов'язане з відсутністю електронної провідності плівки. Ця теорія, крім того, залучає до пояснення закону зростання плівок деякі квантово-механічні міркування (наприклад, перенесення електронів крізь оксидний шар завдяки тунельному ефекту).

Слід, однак, зауважити, що, на відміну від лінійного та параболічного законів, для пояснення логарифмічного закону зростання плівок поки що не дано всебічно обґрунтованої теорії та й сам механізм гальмування при окисленні металів за логарифмічним законом ще не є достатньо з'ясованим.

2.6.5. Об'єднана крива окислення металів

За характером окислення метали можна поділити на три групи. За лінійним законом окислюються: K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg; за параболічним: Cu, Fe, Ni; за логарифмічним: Al, Cr, Zn. Зміна умов (тривалості окислення, температури, складу атмосфери) може спричиняти переміщення металів між цими групами. Наприклад, мідь від 300 °С до 1000 °С окислюється за параболічним законом, а до 100 °С – за логарифмічним законом. Окислення заліза в інтервалі 500 – 1100 °С має параболічну, а до 400 °С – логарифмічну залежність. У початковий період корозії лінійне зростання оксидної плівки є властивим багатьом металам, які окислюються за параболічною чи логарифмічною залежністю. Закономірності зростання плівок на металах від часу та закономірності процесів їхнього окислення можна об'єднати узагальненою кривою (рис. 31). У початковий момент окислення чистої поверхні металу процес зростання плівки відбувається зі швидкістю, яка є близькою до лінійної та визначається константою швидкості хімічної реакції.

На цій ділянці (AB) крива окислення є близькою до прямої AM, тангенс кута нахилу якої є пропорційним до константи швидкості хімічної реакції. Далі, на ділянці BC, хід кривої визначається рівнянням (2.43), яке включає доданки, лінійні та квадратичні за h . З подальшим збільшенням товщини плівки, наприклад, після точки C, її зростання все більше

наближається до суто параболічного закону зростання. Ділянка CD відповідає параболічній залежності зростання плівок від часу, яку часто спостерігають в експерименті. Таким чином, ABCD – це основна крива окислення металу, яку здобувають у припущенні дифузійного гальмування окислення та за умови відсутності будь-яких ускладнюючих обставин.

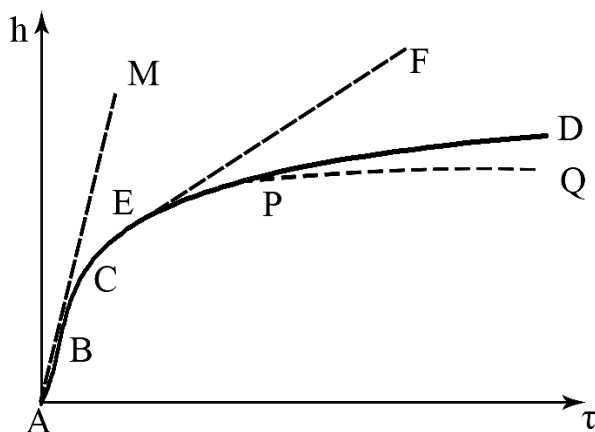


Рис. 31. Об'єднана крива окислення металів: ABCEF – лінійний закон; ABCEPD – параболічний закон; ABCEPQ – логарифмічний закон

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

Отже, крива ABEF відповідає лінійному закону зростання плівок у часі.

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

Очевидно, що точка P може розташовуватися не лише правіше від точки C, як показано на рис. 31, але також і набагато лівіше від неї, якщо додаткове гальмування дифузії виникає при дуже малих товщинах, як, наприклад, у алюмінію. Отже, крива ABPQ презентує логарифмічний закон зростання плівок на металевій поверхні з часом.

2.6.6. Механічне руйнування оксидних плівок у процесі їхнього зростання

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

1) Внутрішні стискаючі напруження, які виникають при зростанні захисної плівки, яке відбувається зі збільшенням об'єму, оскільки густина металу є більшою за густину сполуки, що утворюється. Тому виникають сили, які стискають плівку паралельно поверхні металу, та водночас сили, які намагаються відірвати плівку від металу, тобто розтягування в нормальному до поверхні металу напрямку (рис. 32, а). Таким чином, у плівці існують внутрішні напруження. Що товща плівка, то більшою є величина внутрішніх напружень.

2) Внутрішні напруження стискання на нерівній поверхні металу утворюють відривні зусилля (рис. 32, б). Величина внутрішніх напружень залежить від стану поверхні металу. Якщо на поверхні металу наявні ділянки з великою кривиною (наприклад, подряпини після грубого шліфування), то в цих місцях можлива концентрація напружень, тобто різке збільшення величини напружень. Тому зі збільшенням нерівності поверхні металу збільшується величина внутрішніх напружень і, відповідно, зростає ймовірність руйнування та відлущення плівки.

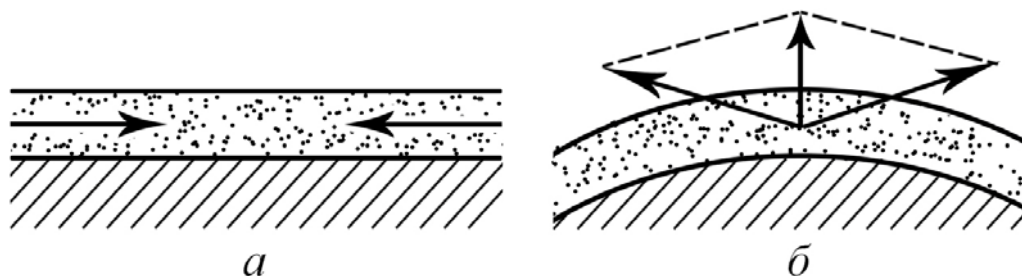


Рис. 32. Внутрішні напруження, які виникають при зростанні плівки

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

4) Механічні напруження, які виникають при роботі деталі в конструкції (при ударах, змінних навантаженнях та іншому механічному впливі), які погіршують цілість захисних плівок на металі.

Ці напруження можуть викликати механічне руйнування захисних плівок на металах і часткову або повну втрату їхніх захисних влас-

тивостей. Це призводить до зміни механізму, який контролює процес корозії, та швидкості зростання плівки на поверхні металу. Таким чином, при експлуатації металевих виробів і конструкцій за високих температур велике практичне значення має цілість захисної плівки.

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

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

Під впливом внутрішніх напружень бокового стискання плівки в залежності від різних умов характер руйнування плівок може помітно різнитися. Розглянемо найтиповіші випадки руйнування плівок окалини в процесі їхнього зростання.

1. *Утворення бульбашок.* Цей вид руйнування оксидної плівки виникає в тих випадках, коли міцність окалини (на розрив) є великою, а її адгезія до поверхні металу є малою. Напруження стискання в цьому випадку релаксують із утворенням бульбашки (рис. 33, *a*).

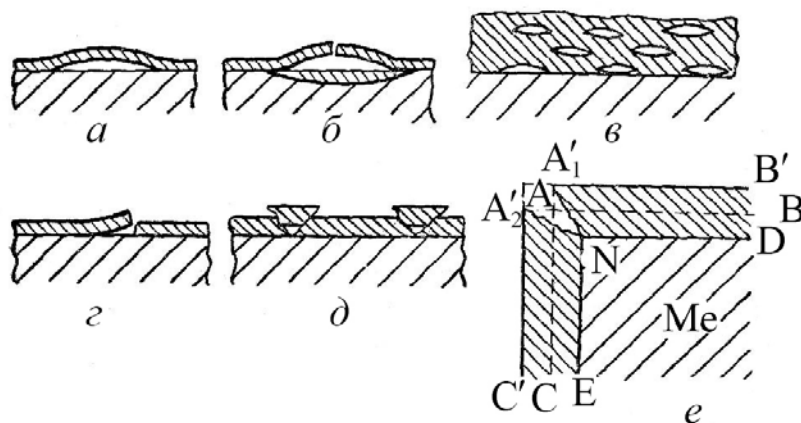


Рис. 33. Типи руйнувань оксидних плівок при їхньому зростанні на металах:

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

Якщо міцність плівки є недостатньою, утворюються бульбашки з розривом (рис. 33, *б*), що робить плівку газопроникною, незахисною. Під бульбашкою утворюється нова плівка. Такий вид руйнування помітно знижує захисні властивості оксидної плівки. Коли газопроникних бульбашок стає велике число, ефект їхньої прискорювальної дії статистично додається та може призвести не лише до різкого перегину на кривій

окислення, але й до зміни характеру окислення: переходу від параболічного закону зростання плівки до другого, а в деяких випадках до лінійного закону, який характеризує процес для повністю незахисних плівок.

В деяких випадках в оксидній плівці утворюються газонепроникні *мікробульбашки* (рис. 33, в), які перешкоджають дифузії йонів металу та гальмують процес окислення металу, що може призвести до переходу від зростання оксидної плівки за параболічним законом (з показником $n=2$) до її зростання за законом із показником $n > 2$.

2. *Відлущення* (рис. 33, г). Цей вид руйнування плівки для гладкої поверхні є менш імовірним, ніж руйнування з утворенням бульбашки, оскільки в такому випадку потрібна ще додаткова енергія на розрив плівки. Однак, якщо таке руйнування виникло, що може відбуватися внаслідок випадкових ушкоджень на поверхні оксиду металу або на кутах, то подальший його розвиток відбувається легше, ніж утворення нової бульбашки або його зростання (немає втрати енергії на вигин плівки в вершині бульбашки). Руйнування відлущенням, певне, є причиною виникнення кривих окислення з перегинами різкого підсилення окислення, подібних наведених на рис. 34 (пунктирна крива показує параболічну залежність у випадку відсутності механічних руйнувань плівки).

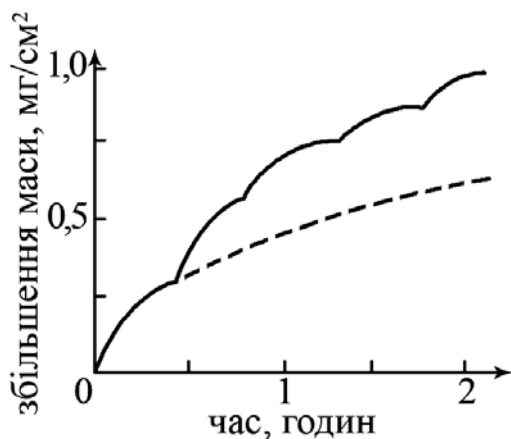


Рис. 34. Криві окислення міді при 500 °C

3. *Розтріскування при зсуві* (рис. 33, д). Цей вид руйнування є характерним для плівок, які мають більшу адгезію та порівняно малу міцність. Цей вид руйнування не призводить до видалення плівки на великій ділянці поверхні та зазвичай не викликає різкого збільшення швидкості окислення металу, але сприяє переходу від чисто дифузійного контролю процесу (параболічний закон зростання оксидної плівки) до дифузійно-кінетичного контролю (зростання плівки за законом квадратного рівняння).

4. *Розтріскування на кутах*. На гострих кутах та крутих вигинах поверхні може виникнути характерне руйнування, яке пов'язане зі

збільшенням об'єму при переході металу в оксид. Механізм утворення руйнування плівок із цієї причини наведено на схемі рис. 33, *е*. Тут рівні АВ і АС відповідають поверхні металу перед окисленням. Рівні $A_1'B'$ і $A_2'C'$ відповідають положенню поверхонь зразка після окислення. Видно, що внаслідок збільшення об'єму при окисленні початкова точка поверхні зразка на ребрі А має зазнати розрив на дві точки A_1' і A_2' . Кінець кінцем простір $MA_1'NA_2'$ виявляється незаповненим оксидом, тобто в цьому місці утворюється тріщина. Виникнення подібної тріщини по гострому куту веде до того, що гострі виступи окислюються швидше, ніж плоска поверхня.

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

Контрольні питання до розділу 2

1. Що таке хімічна корозія? Дайте визначення.
2. Назвіть основні види хімічної корозії.
3. Що таке точка роси? Від чого залежить її величина?
4. Що таке жароміцність та жаростійкість?
5. Якою термодинамічною функцією характеризується вірогідність переходу металів до йонного стану?
6. Що таке константа рівноваги?
7. Що таке пружність дисоціації?
8. Що визначає можливість високотемпературного окиснення металів?
9. Охарактеризуйте особливості утворення поверхневих плівок на металі.
10. Перелічте основні стадії газової корозії металів.
11. Якими показниками характеризують хімічну корозію?
12. Який процес називається адсорбцією? Що таке адсорбат та адсорбент?
13. Що таке ізотерма, ізобара та ізостера адсорбції? Наведіть загальний вид рівнянь.
14. Як на поверхні металу утворюється оксид? Схематично опишіть процес.
15. Як пов'язані фізична та хімічна адсорбції?
16. Як поділяють плівки на металах? Чи можна їх будь-як класифікувати за зовнішнім виглядом при мікроаналізі?

17. Які плівки мають захисні властивості?
18. Які показники визначають захисні властивості плівок?
19. Якими кінетичними законами можна описати зростання плівок на металах?
20. Опишіть процес утворення та зростання поруватих плівок.
21. Які оксидні плівки утворюються на залізі?
22. Опишіть дифузію йонів у поверхневій плівці.
23. У яких випадках виконується логарифмічний закон зростання плівки?
24. Наведіть приклади металів, що окислюються за різними законами (лінійним, параболічним, логарифмічним, змішаним).
25. Як впливають технологічні параметри (температура, тиск, газ) на корозійну стійкість металів?
26. Які напруження виникають при зростанні плівок на металах?
27. Назвіть фактори, що впливають на цілісність плівок.
28. Назвіть види руйнувань окалини на металах.

Розділ 3

МЕХАНІЗМ ХІМІЧНОГО ОКИСЛЕННЯ МЕТАЛІВ

3.1. Напрямок дифузії в плівках. Дослід К. Вагнера

Після утворення на поверхні металів суцільної плівки продуктів корозії процес взаємодії металу з окислювачем не припиняється. Було визначено, що рух діючих реагентів крізь плівку відбувається внаслідок дифузії. Для визначення механізму цього процесу слід установити напрямок дифузії в оксидній плівці та основних носіїв. Спочатку вважали, що основним напрямком дифузії в плівці є рух окислювального реагенту до металу. Вперше про реакцію окислення, яка відбувається переважно на зовнішньому, а не на внутрішньому боці оксиду, згадано у Л. Б. Пфайля. Він з'ясував, що при окисленні заліза, яке пофарбовано в зелений колір оксидом Cr_2O_3 , на поверхні цього оксидного шару виникають оксиди заліза. Тобто йони заліза дифундують крізь плівку Cr_2O_3 та вступають у реакцію з киснем на межі поділу середовищ газ-оксид.

Вагомий внесок у дослідження дифузії в плівках зробив К. Вагнер⁸. На рис. 35 наведено схему експерименту, який провів К. Вагнер. Застосувавши кількісний аналіз, К. Вагнер показав, що крізь Ag_2S мігрують іони Ag^+ , а не S^{2-} . Він із високою точністю



Рис. 35. Схема дослід К. Вагнера

⁸ **Вагнер** Карл Вільгельм (**Wagner** Carl Wilhelm), 25.05.1901–10.12.1977, – німецький фізик і фізико-хімік, член Геттінгенської АН. Народився в Лейпцигу. Після закінчення Лейпцизького університету (1924) працював в університетах Мюнхена, Берліна, Йени, Гамбурга, був професором Вищої технічної школи Дармштадта (1940–1947) та Массачусетського технологічного інституту (США, 1947–1958), з 1958 до 1966 – директор Інституту фізичної хімії М. Планка в Геттінгені. Разом із В. Шотткі є фундатором фізики напівпровідників у Німеччині. Основні роботи в галузі фізики напівпровідників, фізики твердого тіла, металургії, фізичної хімії. Виявив існування двох типів напівпровідників – електронних і діркових (1930). Спільно з В. Шотткі розробив теорію електролітичного перенесення речовини.

зважив два диски з Ag_2S і розташував їх між металевим сріблом і розплавленою сіркою. Після витримки протягом однієї години за температури 220°C було встановлено, що диск, який торкався металевого срібла, не змінив своєї маси, а збільшення маси диска, який контактував із сіркою, є еквівалентним утраті маси металевого срібла. Спираючись на цей дослід, К. Вагнер висловив припущення, що дифузія крізь оксидну плівку може відбуватися за рахунок руху йонів металу та електронів до зовнішньої поверхні плівки (див. рис. 36).

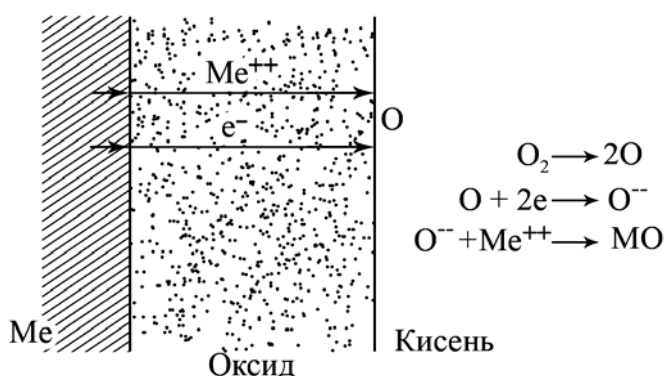


Рис. 36. Схема дифузії крізь оксид (за К. Вагнером)

К. Вагнер розрахував швидкість спостережуваної реакції окислення. Збіг теоретичних передбачень і експериментально здобутих значень підтверджує правильність запропонованої К. Вагнером моделі окислювального процесу для тих умов, коли можна застосувати параболічне рівняння.

Подальші дослідження показали, що для пояснення явищ, які пов'язані зі зростанням плівки, слід застосувати модель двосторонньої дифузії. Так, при утворенні плівки срібло-сульфід на сріблі та куприту на міді межею зростання плівки є зовнішня поверхня металів. Отже, тут дифузія відбувається в основному за рахунок руху атомів або йонів металу. Для заліза, за одними даними, зареєстровано зростання окалини на її зовнішній поверхні, і це

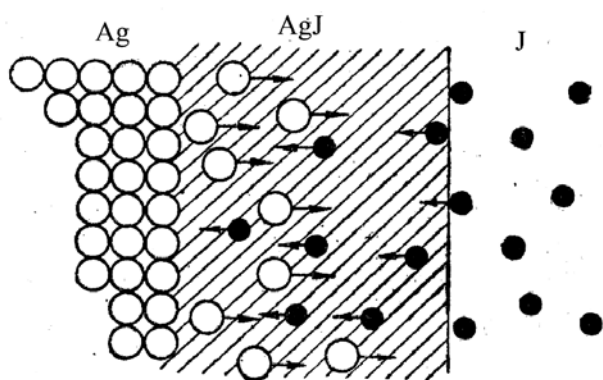


Рис. 37. Дифузія срібла та йоду в двох напрямках крізь плівку AgI

йод або кисень) і водночас від металу до зовнішньої поверхні плівки рухаються атоми металу (рис. 37). Таким чином, виходить, що плівка зростає не лише «всередину», але й «назовні».

На підставі цих припущень

доводить, що дифузія відбувається в основному за рахунок виходу йонів заліза з поверхні металу та їхнього руху крізь шар окалини. За іншими даними, зростання окалини відбувається всередині. Ці дані вказують на те, що крізь захисну плівку з газової або рідкої фази в напрямку до металу рухається діючий реагент (наприклад,

3.2. Йонно-електронний механізм окислення металів

3.2.1. Зона зростання плівки при окисленні металу

Хоча загальні закони зростання плівок не змінюються залежно від прийнятого основного напрямку дифузії, цей напрямок має вирішальне значення для розуміння механізму процесів окислення та, зокрема, для встановлення зони зростання плівки. Зона зростання плівки при окисленні металів пов'язана з основним напрямком руху частинок, які дифундують і беруть участь у реакції окислення. При дифузії атомів металу крізь плівку назовні зоною зростання є зовнішня поверхня плівки. Навпаки, якщо крізь плівку дифундує кисень, то зоною зростання плівки є межа між плівкою та металом. Якщо швидкості зустрічної дифузії металу та кисню є порівнянними, то зона зростання плівки перебуває всередині плівки. Експериментальне визначення розташування зони зростання дає можливість установлювати напрямок основної дифузії.

Оскільки оксидні та сольові плівки на металах мають іонну кристалічну структуру, якій властива, як правило, йонна та, до певної міри, також і електронна провідність, то в процесі дифузії більш імовірним є рух крізь плівку йонів металу та вільних електронів, а не атомів металу. Більш імовірною є також дифузія йонів кисню в протилежному напрямку. Йонізація кисню при цьому відбувається на зовнішній поверхні електронами, які пройшли крізь плівку. Природно, що припущення про йонний характер дифузії не заперечує можливості паралельного протікання також і атомарної дифузії.

Радіуси йонів металів є помітно меншими за радіус іона кисню. Це пояснює порівняно велику рухливість металевих іонів при дифузії та переважне зростання плівки на зовнішній поверхні.

Йон металу має менший радіус, ніж відповідний атом металу. Навпаки, аніон окислювача має більший радіус, ніж відповідний атом (див. табл. 9). Отже, можна припустити, що від металу крізь плівку (рис. 38) здебільшого рухаються йони металу та електрони (а не атоми), а від поверхні плівки вглиб – атоми (а не йони) окислювача – кисню.

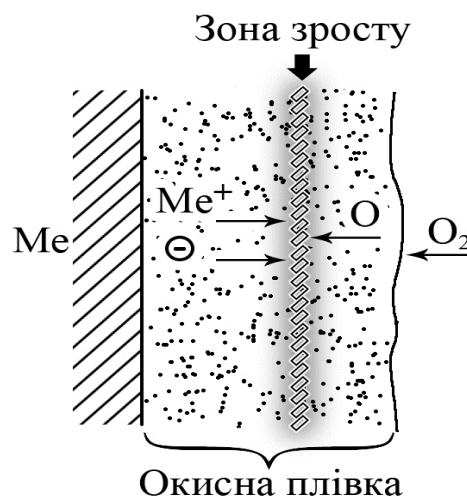


Рис. 38. Схема окислення металу

Таблиця 9

Атомні та йонні радіуси

Назва елементів	Символи атомів	Атомний радіус, Å	Позначення йонів	Йонний радіус, Å
Водень	H		H ⁺	1,27
Літій	Li	1,58	Li ⁺	0,60
Берилій	Be	1,12	Be ²⁺	0,31
Магній	Mg	1,62	Mg ²⁺	0,65
Алюміній	Al	1,43	Al ³⁺	0,50
Кремній	Si	1,18	Si ⁴⁺	0,41
Калій	K	2,23	K ⁺	1,33
Кальцій	Ca	1,97	Ca ²⁺	0,99
Титан	Ti	1,49	Ti ³⁺ Ti ⁴⁺	0,69 0,68
Хром	Cr	1,25	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	0,65 0,52
Марганець	Mn	1,29	Mn ²⁺ Mn ³⁺ Mn ⁴⁺ Mn ⁷⁺	0,80 0,70 0,62 0,46
Залізо	Fe	1,26	Fe ²⁺ Fe ³⁺	0,75 0,67
Кобальт	Co	1,25	Co ²⁺	0,82
Нікель	Ni	1,25	Ni ²⁺	0,78
Мідь	Cu	1,28	Cu ⁺	0,98
Цинк	Zn	1,31	Zn ²⁺	0,74
Ніобій	Nb	1,47	Nb ⁵⁺	0,70
Молібден	Mo	1,39	Mo ⁶⁺	0,62
Срібло	Ag	1,44	Ag ⁺	1,26
Кадмій	Cd	1,54	Cd ²⁺	0,97
Свинець	Pb	1,74	Pb ²⁺ Pb ⁴⁺	1,21 0,84
Кисень	O	0,60	O ²⁻	1,40
Фтор	F	0,67	F ⁻	1,36
Сірка	S	1,04	S ²⁻	1,84
Хлор	Cl	1,07	Cl ⁻	1,81
Бром	Br	1,19	Br ⁻	1,95
Йод	I	1,36	I ⁻	2,16
Вуглець	C	0,77	C ⁴⁺ C ⁴⁻	0,15 2,60

Таким чином, первісним актом руху частинок крізь плівку є адсорбція окислювача на поверхню плівки та пов'язане з цим розщеплення молекул на атоми, а в деяких випадках їхня наступна йонізація. Потім атоми реагенту проникають до плівки, та розпочинається їхній рух крізь плівку до металу. З іншого боку йони металу також адсорбуються на внутрішній поверхні плівки та, розчиняючись у плівці, починають рухатись до зовнішньої поверхні плівки. Фронт рухомих атомів діючого реагенту та фронт рухомих іонів металу зустрічаються та утворюють продукти корозії, які продукують нові шари плівки, внаслідок чого вона збільшує свою товщину. Область, у якій відбувається хімічна взаємодія зустрічних іонів металу та атомів реагенту, має назву реакційної зони або зони зростання.

Якщо швидкість руху йону металу є більшою за швидкість руху кисню, то відбувається пересування зони зростання плівки до зовнішньої поверхні. Навпаки, коли швидкість дифузії атомів кисню є більшою за швидкість руху йона металу, тоді зона зростання плівки переміщається вглиб плівки. В більшості випадків швидкості дифузії частинок є величинами одного порядку, і тоді зона зростання розташовується посередині між внутрішньою та зовнішньою поверхнями плівки.

3.2.2. Механізм дифузії в захисній плівці

Дифузія металу та кисню в шарі твердого захисного оксиду (за К. Вагнером) може відбуватися за одним із двох можливих механізмів:

- а) рух іонів у міжвузловинному просторі кристалічної ґратки;
- б) рух іонів порожніми вузлами цієї ґратки.

Перший механізм дифузії може мати місце в тих оксидах, які мають відносно невеликі радіуси іонів металу порівняно з параметрами ґратки. Такий процес спостерігають в експериментах для плівок AgCl, CdO, BeO, ZnO, AlO₃ (при цьому рухається в усіх випадках переважно катіон металу).

Другий механізм є можливим у випадку, коли відбувається утворення оксидів із порожніми катіонними або аніонними вузлами в кристалічній ґратці. За таким принципом відбувається дифузія в оксидах Cu₂O, NiO, ZrO₂, TiO₂, FeO (рухаються також, в основному, катіон металу та електрон від металу назовні).

Дифузія катіонів у захисній плівці для дотримання електронейтральності супроводжується одночасним переміщенням у тому самому напрямку еквівалентної кількості електронів у міжвузловинах при першому механізмі та по «електронних дірках» (катіонах із вищою валентністю) при другому механізмі.

На рис. 39 і 40 наведено різні механізми дифузії в захисних плівках.

При реалізації першого механізму внаслідок часткової дисоціації оксиду і переходу частини кисню безпосередньо до газової фази (або внаслідок надходження йонів металу з металевої ґратки до оксиду)

виникає надлишок іонів металу та еквівалентний надлишок електронів. Саме ці надлишкові йони та електрони, рухаючись міжвузловинами, визначають як електропровідність, так і дифузійні можливості оксидів подібного типу. Такий механізм дифузії та провідності притаманні оксидам Al_2O_3 ; NiO ; CaO , а також солі типу AgCl .

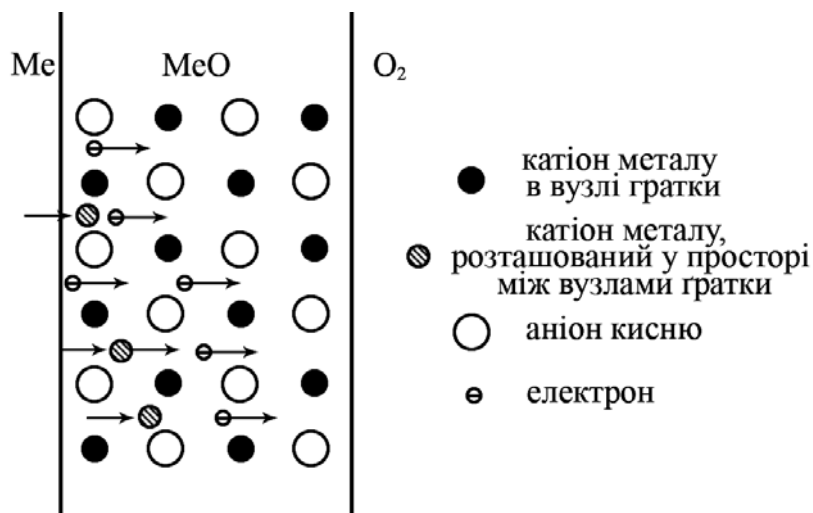


Рис. 39. Схема дифузії при зростанні плівки типу ZnO

За схемою на рис. 39 надлишкові катіони Zn та еквівалентні їм електрони перебувають у міжвузловинному просторі та можуть у ньому рухатись.

Розглянемо особливості руху металевих іонів у процесі окислення цинку з утворенням ZnO . За високих температур порядку $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ у ґратці ZnO наявний деякий надлишок іонів цинку, які перебувають у твердому розчині. Експериментально встановлено, що концентрація надлишкових іонів цинку в ZnO є дуже малою та не перевищує $0,02$ атомних відсотки. Найбільшою є концентрація надлишкових іонів цинку на внутрішній межі Zn/ZnO , найменша – на зовнішній ZnO/O_2 . Надлишкові йони цинку містяться в проміжках між вузлами ґратки окислу та у відповідності до градієнта концентрації можуть рухатися від металу до зовнішньої поверхні окислу. На поверхні концентрація надлишкових іонів Zn^{++} є дуже близькою до нуля. Тому в широких границях тиску кисню в газовій фазі спостерігають близькі значення градієнта концентрації в плівці: цим пояснюється дуже слабка залежність окислення цинку від тиску кисню (рис. 41).

Дифузія Zn^{++} крізь плівку ZnO відбувається дуже повільно через малу концентрацію йонів Zn^{++} на межі Zn/ZnO та низьку рухливість іонів Zn^{++} у плівці ZnO . Тому величина швидкості окислення цинку є нижчою порівняно з багатьма іншими металами.

Розглянемо тепер рух іонів по порожніх вузлах ґратки на прикладі окислення міді з утворенням плівки Cu_2O (рис. 40). У цьому випадку провідність плівки пов'язана з надлишком кисню та, відповідно, з нестачею йонів міді порівняно зі стехіометричним складом.

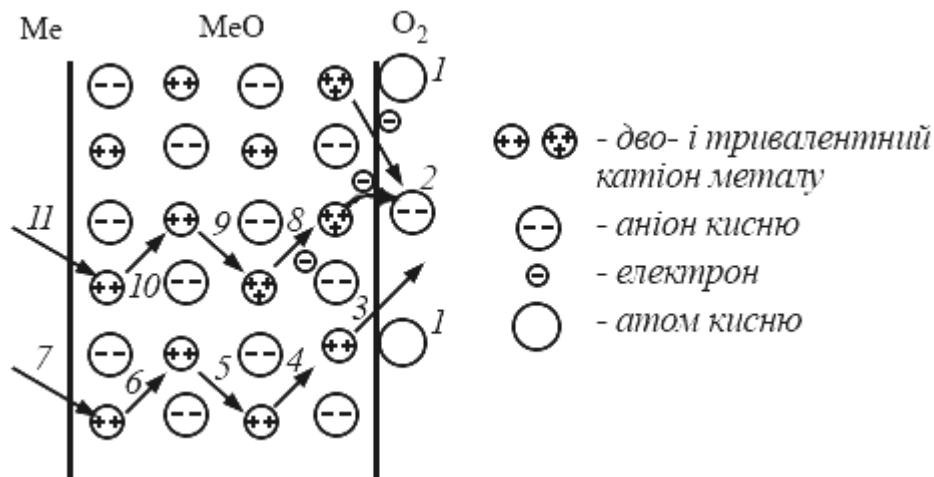


Рис. 40. Схема дифузії при зростанні плівки типу Cu_2O або FeO :

1 – адсорбований атом кисню; 2 – атом кисню перетворюється на йон, приймаючи від сусідніх йонів металу два електрони; 3, 4, 5, 6, 7 – катіон металу рухається по порожніх місцях; 8, 9, 10, 11 – електрон переходить від катіона меншої валентності до катіона більшої валентності

При розчиненні газоподібного кисню в ґратці оксиду утворюються нові вузли йонів кисню. Відповідні вузли для металевих іонів лишаються незаповненими, утворюються порожні місця – «дірки» в ґратці. Тобто в ґратці Cu_2O деякі вузли виявляються незайнятими йонами Cu^+ . Йони міді можуть з вузлів ґратки переходити на ці порожні місця та пересуватися в ґратці Cu_2O . На рис. 39 позиції 3, 4, 5, 6, 7 показують переміщення катіона металу по порожніх місцях ґратки. Таким чином, попри надлишок іонів кисню, в ґратці Cu_2O рухаються все ж таки йони міді в напрямку від металу до зовнішньої межі плівки. При окисленні міді, відповідно, крізь плівку Cu_2O рухаються йони Cu^+ та електрони. На зовнішній поверхні електрони з атомами кисню утворюють аніони кисню, а ці останні утворюють Cu_2O , з'єднуючись із йонами міді, які наближаються до поверхні оксид/газ.

Концентрація надлишкового кисню та відповідно концентрація вузлів, які не зайнято йонами міді в ґратці Cu_2O , залежить від тиску кисню на зовнішній поверхні оксидної плівки (рис. 41).

Надлишок кисню в Cu_2O може бути досить значним, наприклад, за $1000\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску кисню $0,004\text{ МПа}$ надлишок становить $0,11$ атомного відсотка.

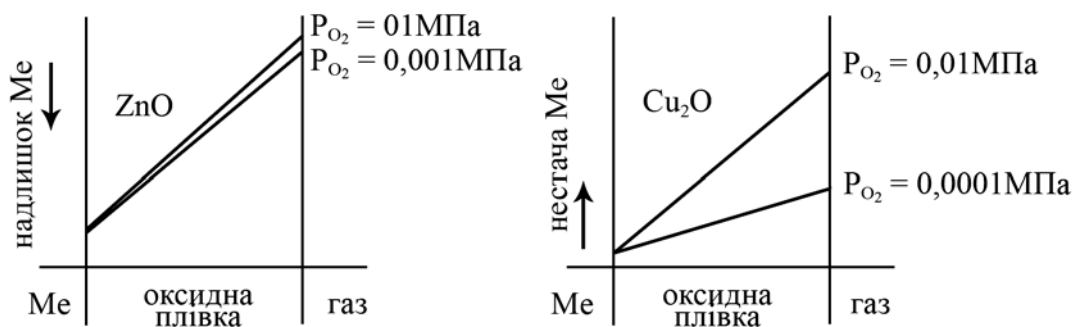


Рис. 41. Схема розподілу концентрації металевих іонів по товщині окисної плівки на Zn і на Cu для різних парціальних тисків кисню P_{O_2}

Збільшення тиску кисню призводить до зростання надлишку кисню в оксиді та більшої нестачі металу. Тобто у ґратці утворюється більше дірок та, відповідно, зростає електропровідність і коефіцієнт дифузії, оскільки рух іонів у металі в цьому випадку здійснюється крізь дірки в ґратці.

Збільшення провідності дифузії зі збільшенням тиску O_2 буде, природно, мати свою границю. Щойно настане насичення зовнішніх шарів плівки киснем, подальше збільшення тиску кисню вже не буде впливати на електропровідність або швидкість дифузії в оксиді. Необхідні для йонізації кисню електрони забирають від частини йонів металу, при цьому ці йони металу переходять на вищий ступінь валентності. Позиція 2 рис. 40 ілюструє, як атом кисню, відбираючи від сусідніх іонів металу два електрони, перетворюється на йон. Електрони можуть пересуватися в ґратці за допомогою обміну електронами сусідніх вузлів ґратки, які зайняті Cu^+ і Cu^{++} – іонами. На рис. 40 положення 8, 9, 10, 11 показують рух електрона від катіона меншої валентності до катіона більшої валентності. Загальна швидкість процесу дифузії визначається повільнішими йонами міді Cu. Розрахунок показує, що швидкість окислення змінюється пропорційно до кореня сьомого степеня з тиску кисню в зовнішній атмосфері. Досліди показали, що розрахункові значення добре узгоджуються з експериментальними. Процеси окислення заліза та нікелю, ймовірно, пов'язані з механізмом дифузії металевих іонів крізь плівку окислів, аналогічно випадку окислення міді.

3.3. Іонно-електронна теорія окислення металів

Аналіз механізму дифузії в іонних кристалах і електропровідності дає можливість дати йонно-електронну теорію зростання плівок і кількісний розрахунок швидкості окислення деяких металів на основі електрохімічних констант матеріалу плівки та зменшення вільної енергії при реакції окислення.

Іонно-електронну теорію окислення металів, яка зараз є найвизнаною, було розроблено К. Вагнером.

Розгляд механізму дифузії та електропровідності в напівпровідникових кристалах дав можливість К. Вагнеру розробити кількісну теорію параболічного окислення металів із утворенням достатньо товстих оксидних плівок.

Він висунув постулат про те, що в плівці відбувається не лише дифузія йонів за рахунок градієнта концентрацій, але й відбувається, головним чином, направлена міграція йонів у електричному полі, яке створюється різницею потенціалів на внутрішній та зовнішній поверхнях оксиду.

К. Вагнер вважав, що позитивні йони та електрони, які утворюються на поверхні металу, рухаються в плівці окремими потоками. Електрони рухаються швидше. Дифузія йонів відбувається внаслідок їх переміщення по дефектних місцях кристалічної ґратки оксиду. Адсорбовані з газової фази молекули кисню дисоціюють на зовнішній поверхні оксиду на атоми. Ці атоми захоплюють електрони та перетворюються на йони O^{2-} , які починають рухатися назустріч іонам металу.

За припущенням К. Вагнера, процес зростання плівки є результатом роботи своєрідного електрохімічного пристрою⁹ – умовного гальванічного (електрохімічного) елементу, в якого *поверхня металу* на межі з плівкою є *анодом*, тобто постачає катіони та електрони, а *поверхня плівки* на межі з реагентом (а частково і сама плівка) – *катодом*, на якому відбувається асиміляція електронів киснем (рис. 42). Масивна *плівка* в цій системі відіграє роль *електроліту*. Відмінністю такого «уявного» елементу від класичного варіанта гальванічної комірки є те, що електроліт (оксидна плівка) має не йонну, а змішану йонно-електронну провідність (рис. 42). Ця особливість дає можливість вважати оксид водночас як внутрішнім, так і зовнішнім елементом замкнутого електричного кола. При цьому йонний струм спричиняє наявність «внутрішнього» електричного опору «уявного» замкнутого кола, а електронний – «зовнішнього» електричного опору цього кола.

⁹ У класичному варіанті **електрохімічний** (або **гальванічний**) **елемент** – це пристрій для отримання електричного струму внаслідок електрохімічних реакцій. Робота елементу заснована на взаємодії двох металів у електроліті, що приводить до виникнення в замкнутому колі електричного струму. Основою гальванічного елементу є **гальванічна комірка** – система, що складається з двох з'єднаних між собою електродів (анода та катода), які контактують з йоннопровідним матеріалом (електролітом). Різновидами гальванічних пристроїв є: **гальванічні первинні елементи** – це пристрої для прямого перетворення хімічної енергії розміщених в них реагентів (окислювача і відновника) в електричну. Реагенти, що входять до складу пристрою, витрачаються в процесі його роботи, і виробництво електрики припиняється після витрати реагентів; **електрохімічні генератори (паливні елементи)** – це елементи, в яких також відбувається перетворення хімічної енергії в електричну, однак окислювач і відновник зберігаються поза елементом, а в процесі роботи окремо подаються до електродів. У процесі роботи паливного елементу електроди не витрачаються; **аккумулятори (вторинні джерела струму)** – це пристрої, в яких електрична енергія зовнішнього джерела струму перетворюється в хімічну енергію і накопичується, а хімічна – знову перетворюється в електричну.

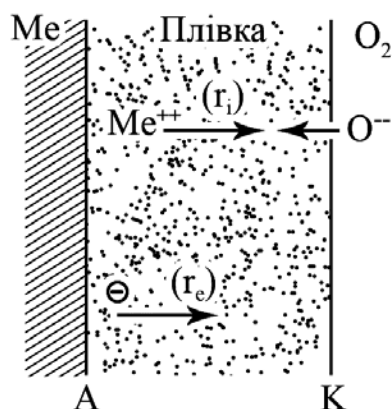


Рис. 42. Схема йонно-електронного механізму зростання плівки

Зустрічна дифузія йонів металу та кисню відбувається в електричному полі. Це означає, що рівняння кінетики та її основні константи можна вивести, виходячи з електричних параметрів і закономірностей: величин іонної та електронної провідності, чисел перенесення¹⁰ йонів і електронів, закону Ома.

В такій моделі процесу окислення швидкість зростання плівки (dy/dt) можна поставити в пряму залежність від електричного струму I :

$$(dy/dt) = BI, \quad (3.1)$$

де B – це коефіцієнт для переходу від кількості електрики, що протекла, до товщини плівки:

$$B = M / SDF, \quad (3.2)$$

де M – це маса грам-молекули оксиду, що утворився; S – площа поверхні плівки; D – питома вага оксидної плівки; F – це константа Фарадея (вона приблизно дорівнює 96500 Кл/г-екв).

Сила корозійного струму за аналогією з розрахунком для звичайного корозійного елемента дорівнюватиме:

$$I = \mathcal{E}_0 / R, \quad (3.3)$$

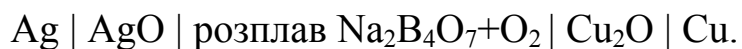
де $\mathcal{E}_0$ – це електрорушійна сила (е.р.с.) елемента, яка діє при утворенні оксиду з даного металу; R – загальний омичний опір елемента.

Величину $\mathcal{E}_0$ можна визначити безпосереднім вимірюванням, наприклад, вимірюванням електрорушійної сили відповідного оборотного електрохімічного елемента¹¹, в якому відбувається утворення оксиду з металу,

¹⁰ Число перенесення – частка електричного струму в електроліті, яку переносять іони даного типу. Число перенесення дорівнює відношенню швидкості руху (або рухливості) даного іона до суми швидкостей руху катіона та аніона. Оскільки в загальному випадку рухливості катіона та аніона змінюються з концентрацією та температурою неоднаково, то й числа перенесення залежать від концентрації і температури [7].

¹¹ Якщо в **електрохімічному елементі** (див. виноску 10) при проходженні електричного струму в різних напрямках на поверхні електрода протікає одна і та сама реакція, але в протилежних напрямках, то такі електроди, а також сам елемент, називають **оборотними**.

або розрахувати з вільної енергії утворення оксиду. Наприклад, для процесу утворення Cu_2O з Cu значення ξ_0 можна визначити, вимірюючи е.р.с. такого оборотного елемента¹²:



Оскільки зменшення вільної енергії реакції (потенціалу Гельмгольца¹³) утворення оксиду дорівнює ізотермічній роботі, а ця робота, яку здійснює хімічна реакція в гальванічному елементі, дорівнює добутку е.р.с. елемента ξ_0 на перенесений електричний заряд, можна отримати формулу

$$\xi_0 = \Delta \mathcal{F}^0 / (n \times F), \quad (3.4)$$

де $\Delta \mathcal{F}^0$ – зменшення вільної енергії реакції (різниця вільних енергій $\mathcal{F}^0$ вихідних речовин та продуктів реакції), n – валентність металу в цій реакції окислення, F – константа Фарадея (у цій формулі зазвичай використовують значення цієї константи $23062 \text{ кал}/(\text{В} \times \text{моль}) = 96485 \text{ Кл}/\text{моль}$).

Також ξ_0 можна визначити з відомих значень тепловмісту ΔH^0 і ентропії ΔS^0 з формули визначення потенціалу Гіббса, який в нашому випадку буде співпадати з потенціалом Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = \Delta \mathcal{F}^0 = \Delta H^0 + T \Delta S^0. \quad (3.5)$$

Значення R , як і в звичайному замкнутому електричному колі, складається з опору зовнішнього (r_e) та внутрішнього (r_i):

$$R = r_e + r_i. \quad (3.6)$$

В нашому випадку r_e – електронний опір плівки; r_i – іонний опір плівки. Як уже було зазначено, відмінність полягає в тому, що у звичайному гальванічному елементі зовнішній і внутрішній опори є властивостями різних фаз (зовнішній – у металі, внутрішній – в електроліті), а в розглянутій плівковій системі вони поєднані в одній фазі – в плівці, яка має як електронну, так і йонну провідності.

¹² Це стандартна прийнята форма запису для **гальванічного елемента**. Узагальнена схема: (–) активна речовина | електроліт | активна речовина (+). Вертикальна лінія | позначає межу поділу фаз. Подвійною вертикальною лінією || позначають сольовий місток (якщо такий є). Електрод, на якому відбувається окислювання, називають анодом; електрод, на якому відбувається відновлення, називають катодом. Гальванічний елемент прийнято записувати так, щоб анод знаходився ліворуч.

¹³ **Вільна енергія Гельмгольца** – термодинамічний потенціал, який визначає рівноважні термодинамічні характеристики системи в залежності від об'єму та температури, це та частина *внутрішньої* енергії системи, що визначає працездатність і може бути застосована для здійснення максимальної роботи. Не плутати з **вільною енергією Гіббса**, що є частиною *всієї* енергії системи, яку можна використовувати для здійснення максимальної роботи. Будь-яка хімічна реакція при незмінних температурі та об'єму відбувається лише в тому напрямку, який супроводжується зменшенням енергії Гельмгольца.

Таким чином, аби визначити швидкість окислення розрахунком, слід надати спосіб визначення величини R . Для цього розглянемо кубічний сантиметр матеріалу напівпровідника (оксидної плівки), до протилежних граней якого прикладено сталу напругу, яка дорівнює ε . Для цього випадку значення величини питомого опору матеріалу (оксиду) плівки ρ є оборотним до питомої провідності плівки:

$$\rho = 1/\chi. \quad (3.7)$$

Величина питомого опору визначається зі співвідношення:

$$\rho = \varepsilon / i. \quad (3.8)$$

Загальний струм i складається зі струму i_e , який утворено рухом електронів, та струму i_i , який утворено рухом йонів:

$$i = i_e + i_i, \quad (3.9)$$

а питома електропровідність χ є сумою електронної χ_e та йонної χ_i питомої електропровідності:

$$\chi = \chi_e + \chi_i \quad (3.10)$$

або для електричного опору

$$1/\rho = 1/\rho_e + 1/\rho_i. \quad (3.11)$$

Вирази (3.10) та (3.11) враховують те, що у нашому гальванічному елементі йонний та електронний струм мають один напрямок (див. рис. 41), тобто елементи кола включені в електричний ланцюг паралельно.

Позначимо тепер через ρ' деякий характеристичний питомий опір плівки при проходженні струму за умов роботи уявного гальванічного елемента при утворенні та зростанні оксиду.

В цьому елементі електронний та йонний струми мають вже протилежні напрямки, тобто можна розглядати систему з послідовним увімкненням елементів з електричним опором, отже,

$$\rho' = \rho_e + \rho_i. \quad (3.12)$$

Таким чином, необхідне нам значення опору ρ' не можна визначити безпосереднім вимірюванням питомого опору плівки, оскільки при цьому ми здобудемо лише значення ρ .

Однак значення ρ' можна розрахувати за відомим значенням питомого опору ρ оксидної плівки та відомим для матеріалу оксидної плівки (за температури окислення) числом перенесення електронів та йонів.

З (3.8) і (3.12) можна здобути, що

$$\rho' = \varepsilon / i_e + \varepsilon / i_i. \quad (3.13)$$

Позначимо через n_3 число перенесення електронів (тобто частку струму, який переносять електрони), а через n_1 і n_2 – частку струму, який переносять іони (відповідно катіони та аніони), тобто

$$i_e = i n_3 \quad (3.14)$$

і

$$i_i = i (n_1 + n_2). \quad (3.15)$$

Таким чином з (3.13) здобудемо:

$$\rho' = \varepsilon / i n_3 + \varepsilon / i (n_1 + n_2), \quad (3.16)$$

або

$$\rho' = \rho / n_3 + \rho / (n_1 + n_2). \quad (3.17)$$

Замінивши питомий опір ρ питомою провідністю χ , маємо:

$$\rho' = 1 / (n_3 \chi) + 1 / [(n_1 + n_2) \chi]. \quad (3.18)$$

Беручи до уваги, що

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1, \quad (3.19)$$

з (3.18) отримуємо:

$$\rho' = \rho_e + \rho_i = 1 / n_3 \chi + 1 / (n_1 + n_2) \chi = 1 / [(n_1 + n_2) n_3 \chi]. \quad (3.20)$$

Знаючи ρ' , можна визначити омичний опір плівки, яку розглядаємо як складову уявного гальванічного елемента, що працює в процесі окислення металу:

$$R = \rho' y / S, \quad (3.21)$$

де y – товщина плівки для тривалості окислення t ; S – площа поверхні, яку покрито плівкою.

Підставимо значення ρ' з виразу (3.20) до виразу (3.21):

$$R = y / S (n_1 + n_2) n_3 \chi. \quad (3.22)$$

Підставимо здобутий вираз (3.22) для R до формули (3.1); тоді з урахуванням рівнянь (3.2) і (3.3) маємо:

$$dy/dt = \varepsilon_0 M \chi (n_1 + n_2) n_3 / DF y \quad (3.23)$$

або

$$y dy / dt = (\varepsilon_0 M \chi (n_1 + n_2) n_3 / DF) dt \quad (3.24)$$

Після інтегрування (3.24) маємо

$$y^2 = 2 \varepsilon_0 M \chi (n_1 + n_2) n_3 t / DF + A, \quad (3.25)$$

або

$$y^2 = kt + A \quad (3.26)$$

Таким чином, ми знову прийшли до параболічного закону окислення, в якому тепер значення константи окислення

$$k = 2 \varepsilon_0 M \chi (n_1 + n_2) n_3 / DF \quad (3.27)$$

виражено через незалежні електрохімічні константи та може бути заздалегідь розраховано.

Аналіз формули окислення (3.25) дає можливість дійти висновку, що константа швидкості окислення k за однакових інших умов є тим більшою, чим більшою є вільна енергія утворення оксиду, тобто чим

більша електрорушійна сила елементу $\mathcal{E}_0$, в якому відбувається утворення оксиду з металу. При $\mathcal{E}_0 = 0$, тобто за відсутності хімічної спорідненості металу до кисню, за даних умов окислення не відбувається. Крім того, константа швидкості окислення є тим більшою, чим більшою є питома електропровідність матеріалу плівки χ . Якщо оксид є абсолютним ізолятором, то окислення не відбувається. Цим, наприклад, пояснюється велика стійкість алюмінію до окислення.

Нарешті, константа швидкості є найбільшою у випадку, коли добуток числа перенесення електронів n_3 на суму чисел перенесення іонів (n_1+n_2) є максимальним. Оскільки $n_1+n_2+n_3=1$, то добуток $n_3(n_1+n_2)$ набуває максимального значення при $n_3 = n_1 + n_2$.

Отже, константа k є максимальною, якщо число перенесення електронів і число перенесення йонів є величинами одного порядку.

Очевидно, що константа k зменшується як унаслідок значного зменшення числа перенесення електронів (наприклад, коли електронна провідність матеріалу плівки є достатньо малою величиною), так і внаслідок малого числа перенесення катіонів та аніонів, тобто за відсутності йонної провідності.

Таким чином, іонно-електронна теорія зростання плівок продуктів корозії дає можливість розрахувати сталу швидкості параболічного окислення металів k . Слід зазначити, що для багатьох матеріалів спостерігають гарну відповідність теоретичних (розрахункових) і здобутих в експерименті значень цієї сталої.

Плівки продуктів хімічної корозії на металах є напівпровідниками з двома типами провідності: йонною та електронною. Залежно від характеру провідності розрізняють три види оксидних плівок:

1. *p*-напівпровідники, які зростають унаслідок пересування катіонів назовні по вакантних катіонних місцях (наприклад, Cu_2O , NiO , CoO , FeO);
2. *n*-напівпровідники, які зростають унаслідок руху катіонів назовні в проміжному міжвузловинному просторі (наприклад, CdO , BeO , ZnO ; AlO_3);
3. *n*-напівпровідники, які зростають унаслідок руху аніонів всередину по вакантних аніонних місцях (наприклад, ZrO_2 , TiO_2).

За даними К. Вагнера, перший тип оксидів – це оксиди з нестачею металу порівняно зі стехіометричним складом, другий і третій типи – оксиди з надлишком металу або нестачею кисню.

3.4. Хімічна корозія металів у рідких середовищах

Хімічна корозія металів відбувається не лише в сухих газах за високих температур, але й у рідких неелектролітах, розплавлених металах, а також у деяких випадках і в розчинах електролітів.

3.4.1. Корозія металів у рідких неелектролітах

Корозія металів і сплавів у безводних розчинах неелектролітів відбувається з меншою швидкістю, ніж у розчинах електролітів, і переважно за хімічним механізмом. Однак вона все ж таки призводить до значних руйнувань металевої апаратури.

До неелектролітів, тобто до рідин, які не проводять електричний струм, належать рідкий бром, розплавлена сірка, а також багато рідких органічних речовин, зокрема органічні розчинники (бензол, тетрахлорид вуглецю, хлороформ тощо), рідке паливо (нафта, керосин, бензин тощо), мастильні масла тощо.

Основним видом корозії металів у неелектролітах є хімічна корозія. Однак існують відомості про можливість реалізації в неелектролітах електрохімічного механізму окислення. Так, експериментально показано, що розчинення заліза, хрому та їхніх сплавів у розведеному розчині сірчаної кислоти не залежить від величини електродного потенціалу.

Більшість органічних рідин, які не містять води та інших домішок, є інертними по відношенню до сталі. Але наявність вологи, навіть у незначних кількостях, створює агресивне середовище, хімічна корозія переходить у електрохімічну, і процес окислення металу прискорюється. Так, сталь у тетрахлориді вуглецю є корозійностійкою. Коли незначна кількість вологи потрапляє до тетрахлориду вуглецю, відбувається гідроліз CCl_4 :



При гідролізі утворюються агресивні продукти реакції, які спричиняють сильну корозію сталі.

Підвищення температури середовища, наявність розчиненого в рідині кисню призводять до інтенсифікації процесу корозії.

Однак кількісна оцінка частки електрохімічного механізму при корозії металів у неелектролітах поки що відсутня.

Сумарний процес хімічної корозії металів у неелектролітах так само, як і в сухих газах, можна поділити на декілька стадій, кожна з яких робить свій внесок у швидкість процесу:

- 1) дифузія реагенту (окислювача) до поверхні металу;
- 2) хемосорбція реагуючих частинок на металі;
- 3) хімічна реакція реагенту з металом;
- 4) десорбція продуктів реакції з поверхнею металу;
- 5) дифузія продуктів реакції від металу в об'єм неелектроліту.

Якщо стадія 3 спричиняє утворення плівки продуктів корозії металу, то наступні стадії 4 і 5 можуть не мати місця, тоді відбувається самогальмування процесу в часі через труднощі в здійсненні стадії 1. Залежно від розчинності та захисних властивостей плівки продуктів корозії, що утворюється, зростання плівки контролюється швидкістю

хімічної реакції (кінетичний контроль), швидкістю дифузії реагентів (дифузійний контроль) або двома цими швидкостями у випадку, коли вони дорівнюють одна одній або є близькими за величиною (змішаний дифузійно-кінетичний контроль).

Підвищення температури середовища, наявність розчиненого в рідині кисню призводять до підсилення процесу корозії.

Вплив температури на швидкість процесу в загальному випадку описують рівнянням типу

$$K = Ae^{-Q/RT}. \quad (3.30)$$

Але інколи цей вплив може відхилятися від цієї залежності через зміну кількості розчиненого реагенту-окислювача та плівки продуктів корозії металу в неелектроліті за різної температури.

Розплавлена сірка є дуже хімічно активною речовиною, вона реагує майже з усіма металами. При взаємодії сірки з більшістю металів за підвищених температур утворюються сульфіді і полісульфіді. Рідка сірка сильно роз'їдає мідь, олово і свинець, менше – вуглецеву сталь і титан, і зовсім незначно – алюміній. Виключення становлять золото та деякі метали платинової групи.

Рідкий бром здатний хімічно взаємодіяти з багатьма металами за кімнатних температур. До цих металів належать мідь, срібло, алюміній, олово, свинець, титан, ванадій, ніобій, хром, молібден, вольфрам, залізо, кобальт тощо. Рідкий бром помітно руйнує вуглецеву сталь і титан, менше – нікель і незначно – залізо, свинець, платину і золото.

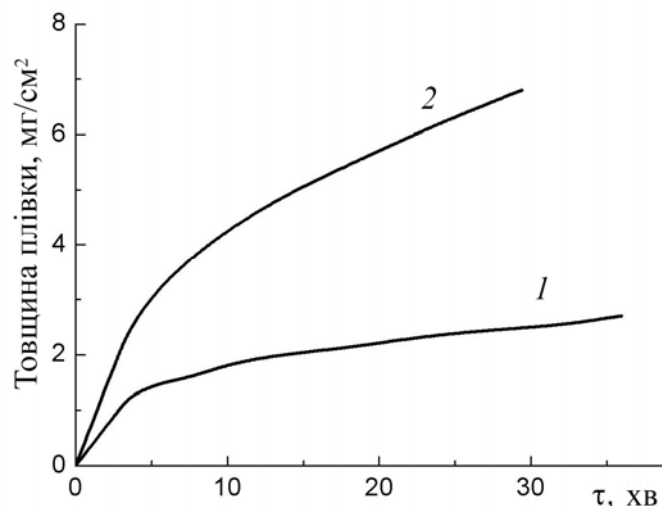


Рис. 43. Корозія срібла в розчині йоду в хлороформі при концентраціях йоду:
1 – 0,06 г/л; 2 – 0,28 г/л

Вологий хлор викликає сильну корозію конструкцій. В його середовищі стійкими є лише титан і неметалеві матеріали. При зниженні концентрації води до 0,04 % стає можливим застосування і сталевих виробів. Для збільшення корозійної стійкості сталевих поверхонь у се-

редовищі вологого хлору недостатньо зменшити вологість хлору, рекомендують покривати сталеві деталі захисним шаром нікелю. Так, при товщині нікелевого шару в 30 мкм такі деталі зберігають корозійну стійкість за температури 20 °С у хлорі, вологість якого становить 0,3 %.

Чисті рідкі органічні неелектроліти типу бензолу, хлороформу не викликають корозії металів. Низка домішок, які можуть міститися в них, наприклад, йод, вода, сприяють корозії металів. Срібло взаємодіє з йодом, який розчинено в хлороформі, за кімнатної температури з утворенням плівки нерозчиненого в хлороформі йодиду срібла. Дослідження показали, що швидкість взаємодії срібла з йодом контролюється швидкістю дифузії йоду крізь плівку йодиду срібла, що і визначає параболічну залежність збільшення товщини плівки від тривалості корозії (рис. 43).

3.4.2. Корозія в рідкому паливі

У чистому вигляді органічні розчинники та вуглеводні, які входять до складу нафти та рідких палив, не реагують із металами. Але в присутності навіть незначної кількості домішок процеси взаємодії різко інтенсифікуються. До прискорення корозії призводять наявні в нафті сполуки, що містять сірку (наприклад, сірководень H_2S , меркаптани¹⁴, а також елементарна сірка). Подібну дію чинять на метали розчинені в фенолах сполуки, що містять сірку.

Вуглеводні, що входять до складу рідкого палива (парафіни, нафтени, ароматичні, ненасичені), а також органічні розчинники в чистому вигляді та за відсутності води не є активними по відношенню до металів і не руйнують їх. Добре відомо, що навіть такі метали, як натрій і калій, можуть достатньо довго зберігатися в бензолі або чистому керосині. Паливо стає корозійно активним завдяки різним домішкам, які вступають із металами в хімічну взаємодію та руйнують їх. Високу корозійну активність надають нафті розчинені в ній сірчані сполуки. Сірка в нафті може бути присутньою в різному вигляді: елементарна сірка, сірководень, меркаптани, алкілосульфідиди, тіофени, тіофани та двосірчаний вуглець. Наявність малої кількості води (так, що ще не відбувається виділення води у вигляді самостійної фази), судячи з усього, значно активізує дію сірчаних сполук на метали. Різні сірчані сполуки впливають на метали по-різному.

Меркаптани викликають корозію кобальту, нікелю, свинцю та його сплавів, сурми, міді та мідних сплавів, ртуті та срібла. В якості продуктів корозії утворюються меркаптиди $[(CH_3S)_2Pb, (CH_3S)_2Cu]$ тощо, які є металевими похідними меркаптанів.

¹⁴ **Меркаптани** (інші назви – **тіоли**, **тіоспирти**) – органічні похідні сірководню, що містять меркапто (сульфгідрильну) групу $-SH$, з загальною формулою RSH , де R – вуглеводневий замісник [8].

Сірководень діє на метали – залізо, свинець і його сплави, сурму, мідь і мідні сплави, ртуть і срібло з утворенням сульфідів (FeS , PbS тощо).

Елементарна сірка є корозійно активною по відношенню до міді, ртуті та срібла. Внаслідок корозії також утворюються сульфіди металів. Решта сірчаних складових нафти діють на метали значно слабше. Якщо сира нафта містить значну кількість води, то сильні корозійні пошкодження можуть бути виявлені при переробці нафти в крекінг-установках і резервуарах для зберігання нафтових продуктів. Вода в нафті зазвичай містить розчинювані сполуки (хлориди, сірководень). Унаслідок гідролізу хлориди (особливо хлористий магній) можуть викликати виникнення помітних концентрацій соляної кислоти, яка діє руйнівню майже на всі металеві матеріали. Аби нейтралізувати кислоти, застосовують домішку вапна до сирої нафти (близько 0,1%) або каустичної соди.

Корозійно активні гази в нафті, передовсім сірководень, можуть викликати інтенсивну корозію верхньої частини та даху резервуарів для зберігання нафти. Алюміній дуже добре протистоїть дії сірководню, тому гарні результати було отримано при захисті дахів нафтових резервуарів алюмінієвою фольгою. Останню кріпили до заліза за допомогою бакеліту. Можливе також використання металізації алюмінієм і цинком.

Бензин прямої гонки за відсутності води практично не діє на важливі з технічної точки зору метали.

Крекінг-бензини при взаємодії з металами осмолюються, та при цьому зростає їхня кислотність. Тому крекінг-бензини можуть викликати інтенсивну корозію багатьох металів – заліза та сталі, міді та мідних сплавів, магнієвих сплавів, свинцю, цинку та цинкових сплавів. Добре опираються дії крекінг-бензинів алюміній та алюмінієві сплави, а також неіржавіючі сталі.

Для підвищення октанового числа бензину та усунення небезпеки детонації в моторі при високих стискання до бензину додають антидетонатор – тетраетил-свинець з домішками бромистих і хлористих сполук («етилловий бензин»). Бензин із антидетонатором не викликає корозії, але якщо в ньому присутня вода, то хлориди і броміди антидетонатора частково переходять до розчину, і тоді вода, яка відстоюється на дні бака, може спричинити сильні корозійні пошкодження баків із заліза, алюмінієвих або магнієвих сплавів. Тому у випадку «етиллового бензину» необхідні заходи для видалення відстоюваної води з нижньої частини баків, а також спеціальні заходи для захисту баків від корозії.

3.4.3. Руйнування металів у рідкометалевих середовищах

Рідкі метали використовують у техніці в якості нагрівного середовища при термічній обробці металів (Pb), в якості теплоносія в котлах бінарного циклу ($\text{Hg—H}_2\text{O}$) та в ядерних реакторах, особливо в реакторах

на швидких нейтронах (Na, K, Na + K, Li, Ga Hg, Sn, Bi, Pb, Pb + Bi тощо), для охолодження клапанів двигунів внутрішнього згорання (Na).

Руйнування металів у рідких металах не є суто корозійним процесом. Основну роль у рідкометалевому руйнуванні металів грають фізичні процеси, серед яких головним є розчинення. В низці випадків руйнування металів у рідких металах відбувається внаслідок одночасного протікання фізичних і хімічних, тобто корозійних процесів. Прийнято вважати, що електрохімічні ефекти не здійснюють помітного впливу на рідкометалеве руйнування металів. Таким чином, руйнування твердих металів у рідкометалевих середовищах відбувається внаслідок фізичної та хімічної дії зовнішнього середовища.

Результуюче руйнування металів у рідких металах складається з таких процесів:

- розчинення твердого металу в рідкому внаслідок гетерогенної та гомогенної дифузії;
- термічне перенесення маси (перенесення маси за наявності градієнта температури: у гарячій зоні – розчинення твердого металу в рідині, в холодній зоні – виділення кристалів з розчину);
- ізотермічне перенесення маси (концентраційне перенесення за наявності у рідкометалевому середовищі декількох твердих металів, що можуть утворювати між собою тверді розчини чи інтерметаліди);
- міжкристалітне та вибіркове (селективне) розчинення;
- утворення твердих розчинів, сплавів і сполук внаслідок дифузії в твердих фазах;
- взаємодія з домішками, що наявні в рідкому металі.

З усіх цих процесів лише останній є корозійним, його і розглянемо докладніше.

3.4.4. Взаємодія твердих металів із домішками в рідкому металі

Наявність у рідкометалевому середовищі кисню спричиняє такі корозійні процеси:

- 1) взаємодію з утворенням подвійних оксидів, наприклад, $(\text{Na}_2\text{O})_2 \times \text{FeO}$, Na_2NiO_2 , K_2MoO_4 тощо;
- 2) абсорбцію кисню твердим металом;
- 3) утворення крихкого поверхневого шару, що обумовлено внутрішнім окисленням металу;
- 4) підсилення термічного перенесення маси.

Руйнування твердих металів рідкими підсилюють і деякі інші домішки, наприклад, азот, водень і хлор.

Перший процес взаємодії залежно від цілості окисної плівки, що утворюється на поверхні твердого металу, може супроводжуватися як збільшенням, так і зменшенням маси металу, а іноді мати міжкриста-

літний характер (як це відбувається, наприклад, в аустенітних хромонікелевих сталях за 750 °С в рідкому натрії з 0,5 % кисню).

Перебіг *другого процесу* в часі описують степеневим рівнянням

$$\Delta m^n = Kt, \quad (3.31)$$

де Δm — збільшення маси; t — тривалість процесу; K і n — сталі, причому $n = 2 \div 2,5$, що вказує на визначальну роль дифузії в твердій фазі для процесу поглинання кисню в цілому.

Перехід від параболічного закону поглинання кисню до лінійного, що спостерігають у багатьох сплавів у інтервалі температур 400 – 500 °С, відбувається через руйнування поверхневої оксидної плівки на сплаві, яке може зникнути за більш високих температур унаслідок інтенсивного перебігу процесу повзучості. Стала K в рівнянні (3.31) залежить від температури за експоненціальним законом, при цьому енергія активації $Q = 170 - 250$ кДж/г-атом.

Перебіг *третього процесу* – внутрішнього окислення сплаву – спричиняє утворення під окалиною зони, яка містить оксиди легуючого елемента. Останні розподілені за відносно високих температур достатньо рівномірно, а за менших температур – переважно по границях зерен, що спричиняє зниження міцності та пластичності металу. Для глибини дифузійної міжкристалітної зони h є справедливим таке рівняння:

$$\ln c = a - bh, \quad (3.32)$$

де c – концентрація дифундуючого елемента на глибині h ; a і b – сталі.

Міцність і пластичність складнолегованих сплавів (схильних до внутрішнього окислення) під дією натрію, який містить кисень, знижуються, у той час як ці властивості у відносно чистих матеріалів – нікелю і заліза-армко¹⁵ – практично не змінюються.

Одним із способів очищення рідкометалевого середовища від кисню є використання холодних пасток у обхідних лініях, в яких за низьких температур випадають окисли, а для глибокого очищення – гарячих пасток з геттерами (Ti, V або Zr), в яких кисень за достатньо високих температур устигає провзаємодіяти з геттером. Іноді до рідкого металу вводять розчинні геттери (Na або Mg до Hg).

Решта домішок діють у такий спосіб.

Азот збільшує розчинність Fe і Ni в літій та термічне перенесення маси, азотує поверхневий шар деяких неіржавіючих сталей. Водень у рід-

¹⁵ **Залізо-армко, армко-залізо** (ARMCO – скорочена назва американської фірми American Rolling Mill Corporation) – це технічно чисте залізо (близько 99,85% Fe) з дуже високою пластичністю, підвищеною електричною провідністю, високим магнітним насиченням і стійкістю проти корозії. Його отримують у мартенівських і електричних плавильних печах при подовженні процесу вигорання домішок. Загальний вміст домішок – до 0,08-0,1 %, в тому числі вуглецю – до 0,025 %. В останні роки термін поступово виходить з ужитку.

кому сплаві натрію з калієм спричиняє окрихчування ніобію. Наявність вуглецю в рідкому натрії спричиняє науглецювання поверхні неіржавіючих сталей, які перебувають у контакті з рідким металом.

Корозійна дія рідкого літію підсилюється, якщо до нього додано LiOH за температур не вище $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (за вищих температур він розпадається на Li_2O і LiH).

Металеві конструкції, які використовують у середовищі рідин не-електролітів, захищають шляхом підбору стійких до даного середовища металів і сплавів (наприклад, алюмінію та його сплавів, корозійно-стійких сталей у крекінг-бензинах) або нанесенням захисних покриттів (наприклад, покриття сталі алюмінієм для роботи в сірководневих середовищах).

Контрольні питання до розділу 3

1. Що таке дифузія? Дайте визначення.
2. В чому полягає сутність досліду К. Вагнера?
3. Що впливає на напрям дифузії в плівці?
4. Де відбувається зростання оксидної плівки?
5. За якими механізмами може зростати оксидна плівка? Наведіть приклади різних варіантів та різних металів.
6. Як впливають тиск та матеріал основи на концентрацію йонів в плівці?
7. Які існують теорії окислення металів?
8. Що таке гальванічний елемент, гальванічна комірка?
9. В чому схожі та несхожі паливний елемент та акумулятор?
10. Що таке оборотний гальванічний елемент?
11. Наведіть приклад схематичного запису гальванічного елемента.
12. Яка функція визначає рівноважні термодинамічні характеристики системи?
13. У яких випадках константа окислення є найбільшою? Які фактори визначають величину цієї константи?
14. Як розділяють оксидні плівки за характером провідності? Наведіть приклади.
15. Назвіть стадії хімічної корозії у рідині.
16. Що таке швидкість корозії та як вона залежить від температури?
17. Назвіть фактори корозії металів у рідкому паливі.
18. Перелічте процеси, що призводять до руйнування твердих металів у рідких металах.
19. Як впливають домішки на корозію у рідких металах?
20. Що таке технічне залізо, технічно чисте залізо, вуглецева сталь, легувана сталь, жаростійка сталь, жароміцна сталь? Наведіть приклади.

Розділ 4

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ І ВНУТРІШНІХ ФАКТОРІВ НА ХІМІЧНУ КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ

4.1. Газова корозія заліза та сталі

Залізо та звичайна (нелегована) вуглецева сталь при нагріванні в повітрі до температури вище 600 °С досить швидко окислюються та вкриваються продуктами газової корозії, так званою окалиною. Окалина має складну будову. На рис. 44 схематично представлено поперечний переріз шару оксидів на залізі після тривалої дії на нього кисню з повітря за високих температур. На поверхні заліза утворюється окалина, яка складається з шарів FeO , Fe_3O_4 і Fe_2O_3 , які розділено проміжними шарами з твердих розчинів сусідніх оксидів. Товщина шарів різних оксидів залежить від умов корозії та в першу чергу від температури, тривалості корозії та складу газового середовища. За температур вище 700 °С частка товщин шарів $h_{\text{FeO}} : h_{\text{Fe}_3\text{O}_4} : h_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \approx 100 : 10 : 1$.

Найближчий до заліза шар містить найнижчий ступінь окислення (FeO), найвіддаленіший – найвищий (Fe_2O_3). Оскільки різні шари достатньо різко відокремлені один від одного, то вміст кисню в шарі окалини змінюється стрибкоподібно.

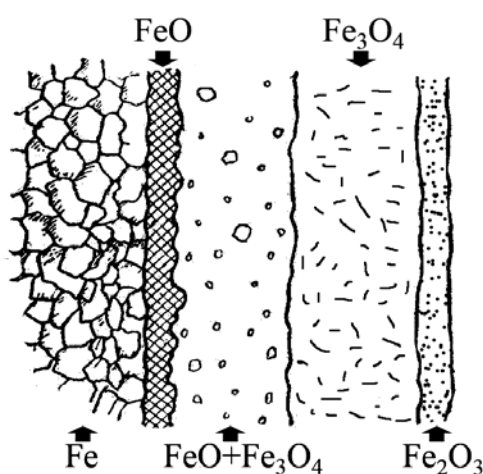


Рис. 44. Будова окалини на залізі

Захисним шаром є лише той шар, який безпосередньо торкається заліза. Решта шарів настільки просякнуті мережею дрібних і великих тріщин, пор, відшарувань, що вони є слабкою перешкодою для проникнення кисню.

4.2. Газова корозія кольорових металів і сплавів

4.2.1. Газова корозія міді та її сплавів

Мідь і сплави на її основі мають гарні електро- та теплопровідність, тому їх використовують у різноманітних електричних пристроях і теплообмінниках, які використовують за високих температур, де вони потерпають від газової корозії. Окислення мідних електричних контактів при самонагріванні спричиняє збільшення їхнього опору.

Окислення та воднева крихкість міді. У повітрі та кисні мідь окислюється з утворенням двох типів оксидів: закису Cu_2O (який має червоно-коричневий колір) і окису CuO (чорного кольору). До $100\text{ }^\circ\text{C}$ окислення міді відбувається за логарифмічним законом, за температури $100\div 500\text{ }^\circ\text{C}$ – за кубічним законом, а за ще вищих температур – за законом квадратичної параболи з утворенням переважно Cu_2O (оксид з нестачею металу).

Мідь у багатьох газових середовищах за високих температур кородує значно повільніше за залізо (див. рис. 45). Поряд із окислювальними газами, які містять O_2 , сильну корозію міді спричиняють гази, які містять H_2S . Пари води та двоокис вуглецю CO_2 на мідь діють слабо. Азот є інертним по відношенню до міді за всіх температур, тому його використовують для створення захисної атмосфери при відпалі міді.

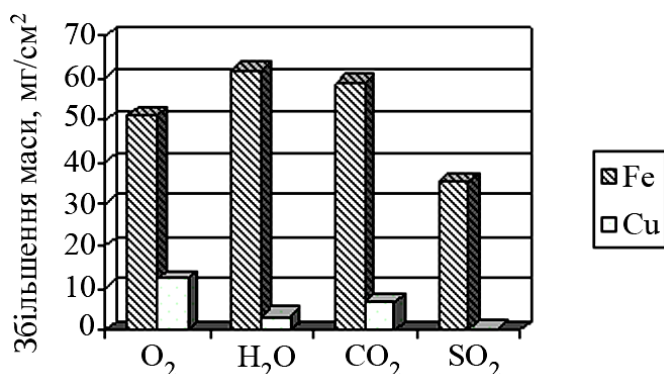


Рис. 45. Показники газової корозії заліза та міді у O_2 , H_2O , CO_2 і SO_2 за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин

Мідь, в якій у вигляді оксидів міститься понад 0,01 % кисню, при нагріванні вище $400\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері водню та інших відновлювальних газів (наприклад, під час киснево-водневого або киснево-ацетиленового зварювання) стає крихкою. Виникнення цієї крихкості обумовлено відновлюванням воднем оксидів міді, які розташовано по краях кристалітів металу, з утворенням парів води:



які руйнують зв'язок між кристалітами металу. Глибина враження міді водневою крихкістю є пропорційною до температури та тривалості витримки в атмосфері водню або іншого відновлювального газу.

Мідь із підвищеним вмістом оксидів не слід експлуатувати або обробляти у відновлювальних газах за високих температур.

Жаростійкість мідних сплавів. На рис. 45 представлено дані корозійної стійкості різних мідних сплавів при нагріванні в атмосфері повітря за температури 800 °С. Метали, які утворюють сплави з міддю, за їхнім впливом на жаростійкість міді в повітрі за високих температур можна розділити на такі групи:

- I. Сильно уповільнюють окислення: Be, Mg, Al.
- II. Помітно уповільнюють окислення: Si, Sn, Zn, Cd.
- III. Слабко уповільнюють окислення: Ca, Li, Ti.
- IV. Практично не впливають на окислення: Fe, Ni, Co, Mn, Sb, Ag, P.
- V. Помітно прискорюють окислення: Cr, Ce, As.

З діаграми на рис. 46 видно, що невеликий вміст у міді берилію та особливо магнію сильно знижує газову корозію, тоді як цинк і олово спричиняють помітне зниження корозії при їхніх значних відсоткових домішках у сплаві. Збільшення стійкості проти окислення при введенні до сплаву берилію, алюмінію, магнію, а також кремнію, олова і цинку залежить від зміни складу та властивостей захисних плівок. Берилій, алюміній, кремній, олово, цинк і магній утворюють до певного вмісту тверді розчини з міддю, і таким чином атоми цих елементів можуть бути рівномірно розподілені в просторовій ґратці міді.

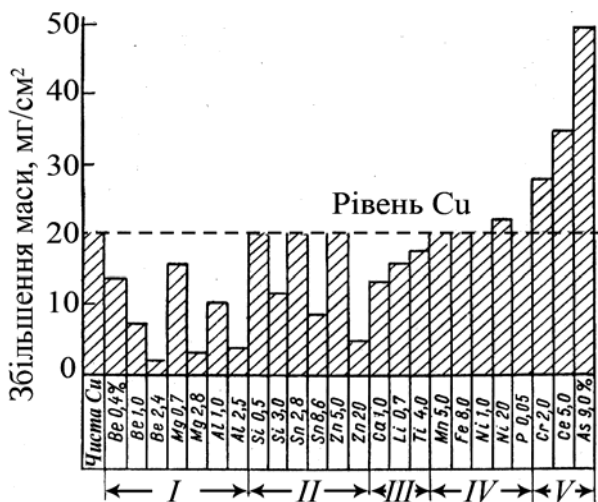


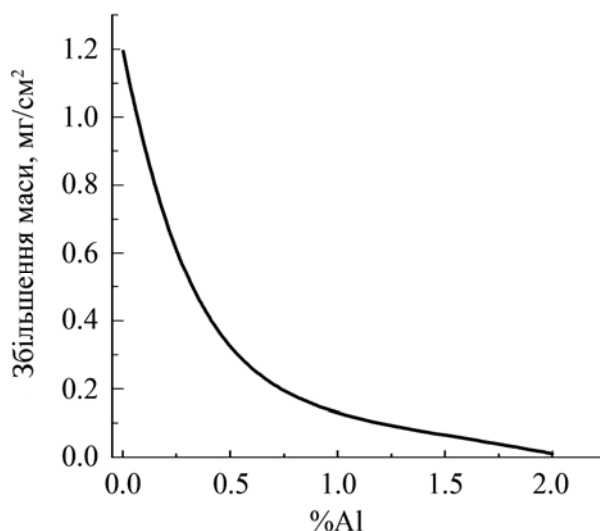
Рис. 46. Корозійна стійкість мідних сплавів у повітрі за температури 800 °С після 20 годин корозії

Підсилення захисних властивостей плівок пов'язано з поступовим накопиченням захисного металу в плівці у вигляді тих чи інших сполук, а також, імовірно, з властивостями змішаних оксидів типу, наприклад, Cu_2O - ZnO . Накопичення оксидів захисних металів або інших сполук у плівці відбувається як за рахунок більшої окислювальності цих металів порівняно з міддю, так і, ймовірно, за рахунок особливостей дифузії в утворюваній складній плівці. Слід відзначити, що магній і берилій, які згідно з відношенням Піллінга і Бедворса (див. підрозділ 2.5.5), самі по

собі не можуть мати досконалої захисної плівки, у той самий час добре захищають мідь, коли їх ввести до складу сплаву. Ймовірно, тут утворюються плівки складного складу, які містять поряд із оксидами міді також і значний відсоток оксидів магнію або берилію.

Сплави міді, які містять до 15 % Zn, утворюють при окисленні плівку, яка містить оксиди міді та цинку приблизно в тій самій пропорції, що і сплав. На сплавах, які містять понад 20 % Zn, утворюється плівка, що складається з майже чистого ZnO. Ця плівка має дуже гарні захисні властивості. Утворення такої плівки можна пояснити тим, що оксид міді, який утворюється внаслідок окислення, одразу ж відновлюється цинком знову до міді з утворенням оксидів цинку. Діаграма на рис. 46 показує, що

Рис. 47. Показники залежності окислення латуні 70/30 у повітрі при 840 °С від вмісту алюмінію



сплави міді з алюмінієм і берилієм мають високу стійкість по відношенню до газової корозії. Ці сплави, крім того, мають високі механічні та задовільні технологічні властивості. Алюміній і берилій, крім того, сильно підвищують жароміцність міді. Тому сплави міді, які містять до 10 % Al і до 2,5 % Be (алюмінієві та берилієві бронзи), набули широкого практичного поширення як жаростійкі мідні сплави. Для збільшення корозійної стійкості алюміній додають і до більш складних за складом сплавів. Так, при введенні алюмінію до складу сплавів міді з цинком, тобто латуней, отримують жаростійкі латуні. Крива на рис. 47 ілюструє збільшення маси зразків латуней 70/30 (внаслідок утворення на поверхні нелетучої оксидної плівки) при введенні до їхнього складу алюмінію. Графік показує, що уже 1,5÷2% Al достатньо для того, аби звести втрати від окислення за температури 840 °С до дуже низьких значень.

4.2.2. Окислення та жаростійкість магнію

Магній легко окислюється на повітрі та в кисні за підвищених температур. Окисел MgO, який утворюється при цьому, не задовольняє

умові суцільності, та його зростання в часі описується лінійним законом (див. рис. 25).

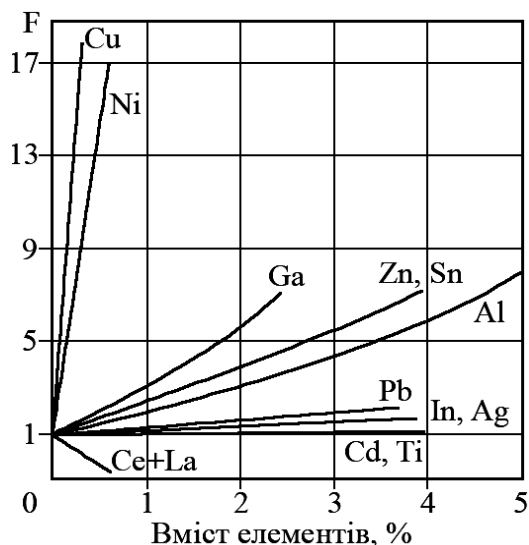


Рис. 48. Вплив умісту різних елементів на відносну швидкість окислення магнію при 475 °C (F – частка швидкості окислення сплаву до швидкості окислення Mg)

Більшість легуючих домішок або мало впливають на швидкість окислення магнію, або збільшують її (рис. 48). Підвищують жаростійкість магнію внаслідок покращення захисних властивостей оксидної плівки домішки рідкісних елементів (0,24 % Ce+0,32 % La), а також невелика кількість берилію (0,01÷0,03 %).

4.2.3. Окислення та жаростійкість алюмінію

Алюміній при окисленні киснем утворює плівку Al_2O_3 (оксид із надлишком металу) з дуже гарними захисними властивостями, яка забезпечує його високу жаростійкість аж до температури плавлення. Однак алюміній має високу повзучість і низьку механічну міцність, особливо за температур вище 300 °C.

Окислення алюмінію зазвичай відбувається за логарифмічним законом, який за високих температур змінюється на параболічний закон. Алюміній використовують у якості легуючого елемента з метою підвищення жаростійкості заліза, міді, титану та інших металів.

4.2.4. Окислення та жаростійкість титану

Титан є жароміцним, але не жаростійким металом. Він зберігає високий опір повзучості за температур вище 500 °C, але швидкість його окислення є доволі високою.

Окалина, що утворюється при окисленні титану киснем, складається переважно з діоксиду TiO_2 (оксид із нестачею кисню) зі структурою рутилу¹⁶ та має слабкі захисні властивості. Зростання оксидної плівки зі

¹⁶ **Рутил** — мінерал, ланцюжковий діоксид титану, за будовою належить до тетрагональної сингонії, майже завжди містить домішки заліза. Іншими поширеними кристалічними формами діоксиду титану є *анатаз* та *брукит*.

збільшенням тривалості окислення описують різними законами (логарифмічним, кубічним, параболічним, лінійним) залежно від температури. За високих температур (понад 650 °С) окалина на поверхні титану є поруватою та схильною до відшарування. За температур вище 500 °С титан розчиняє кисень у великій кількості, внаслідок чого різко зростає твердість і крихкість металу.

Швидкість окислення титану знижується при легуванні його алюмінієм або вольфрамом. Невеликі домішки берилію, лантану, торію, кальцію (0,005÷0,05 %) підвищують, а домішки цирконію або бору знижують жаростійкість титану, легованого алюмінієм. Олово, цирконій і залізо сильно знижують жаростійкість титану.

4.2.5. Окислення та жаростійкість цирконію

Цирконій при взаємодії з киснем утворює двоокис ZrO_2 (оксид із нестачею кисню) з моноклінною структурою. Оксидна плівка на цирконії є компактною та має доволі гарні захисні властивості аж до 450÷500 °С. Вище цих температур захисна здатність плівки знижується внаслідок руйнування плівки напругами, які виникають у ній з утворенням порошкоподібного зовнішнього шару окалини. За більш високих температур часто має місце перехід кубічного закону окислення цирконію до лінійного закону.

У цирконії може розчинятися велика кількість кисню (до 60 ат. %) та азоту, що погіршує його механічні властивості та корозійну стійкість. Порошкоподібний цирконій при нагріванні спонтанно займається, тому його виробництво та робота з ним пов'язані з небезпекою вибуху та займання.

Багато металів (Be, Hf, Cr, W, Co, Ni, Fe, Cu, Pt) майже не впливають на швидкість окислення цирконію. Ванадій і тантал значно збільшують кількість розчинення кисню, а низка елементів (Nb, Mo, Al, Ti, C, Sn, Pb) знижують жаростійкість цирконію. Підвищений вміст кремнію покращує опір цирконію до окислення з утворенням склоподібної окалини, яка, однак, погано витримує термічні удари і зазнає відшарування при коливаннях температури.

4.3. Вплив зовнішніх і внутрішніх факторів на хімічну корозію

Швидкість і характер процесу хімічної корозії металів залежать від багатьох факторів. *Зовнішніми* називають фактори, які пов'язані зі складом корозійного середовища та умовами корозії (температура, тиск, швидкість руху середовища тощо). *Внутрішніми* називають фактори, які пов'язані зі складом і структурою сплаву, внутрішніми напруженнями в металі, характером обробки поверхні тощо.

4.3.1. Вплив температури

Температура істотно впливає на швидкість процесів хімічної корозії металів. З підвищенням температури процеси окислення металів відбуваються значно швидше, попри зменшення їхньої термодинамічної ймовірності. Характер впливу температури на швидкість окислення металів визначається температурною залежністю константи швидкості хімічної реакції k (коли процес окислення металів контролюється кінетично) або коефіцієнта дифузії (коли процес контролюється дифузійно)¹⁷. Встановлено, що константа хімічної реакції та коефіцієнт дифузії зростають експоненціально залежно від температури. Тому можна очікувати, що швидкість окислення матиме так само експоненціальну залежність від температури. Ця залежність записується одним і тим самим експоненціальним законом (рівняння Арреніуса):

$$k = A e^{-Q/RT}, \quad (4.2)$$

де k – константа швидкості хімічної реакції або коефіцієнт дифузії; A – стала, яка формально дорівнює k при $1/T = 0$; Q – енергія (теплота) активації хімічної реакції або дифузії; $R = 1,987$ кал/моль або кал/г-атом – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

На рис. 49, *a* наведено температурну залежність константи швидкості хімічної реакції та коефіцієнта дифузії.

Логарифмуванням рівняння (4.2) здобудемо

$$\lg k = \lg A - Q/(2,303 RT). \quad (4.3)$$

З рівняння (4.3) маємо, що логарифм швидкості хімічної корозії змінюється лінійно з величиною, зворотною до абсолютної температури. Для багатьох простих випадків окислення зазначена температурна залежність спостерігається в експерименті (наприклад, для міді в інтервалі температур 700÷900 °С, для латуні 70/30 за температур 600÷900 °С).

Графік цієї залежності в координатах $1/T$ — $\lg k$ є прямою лінією, для якої $Q/(2,303R) = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta$; $\lg A = \lg k$ при $1/T = 0$ (рис. 49, *б*).

Величину Q , яку визначають з експериментально виміряної залежності $\lg k = f(1/T)$, прийнято називати *увною*, або *ефективною, енергією (теплотою) активації процесу*, яка для гетерогенних хімічних реакцій є меншою за їхню істинну енергію активації Q^* на величину теплоти адсорбції реагуючої речовини, тобто

$$Q = Q^* - \lambda, \quad (4.4)$$

де λ – теплота адсорбції реагуючої речовини на металі.

¹⁷ У багатофакторних процесах контролюючим фактором вважають найповільніший процес.

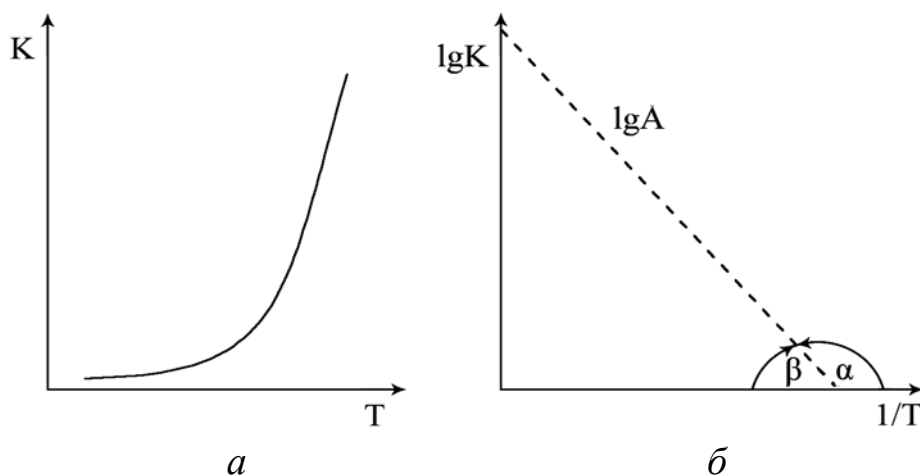


Рис. 49. Температурна залежність константи швидкості хімічної реакції та коефіцієнта дифузії

Графік температурної залежності швидкості хімічної корозії металу (рис. 49, б) використовують для визначення швидкості за різних температур. Його можна також використати для визначення сталих A і Q з рівнянь (4.2) і (4.3) з експериментальних даних. Однак графічний метод не дає достатньої точності, особливо при визначенні сталої A , через те, що експериментальні точки лежать на великій відстані від осі ординат $1/T = 0$. Тому для визначення цих сталих з рівняння дослідні дані опрацьовують методом найменших квадратів і здобувають пряму $y = a + bx$.

Співвідношення (4.2) між швидкістю хімічної корозії металів і температурою може бути хибним, якщо зі зміною температури змінюється структура або інші властивості металу чи плівки продуктів корозії, які утворюються на металі. Досить часто пряма $\lg k$ (або $\lg y$) = $f(1/T)$ має злами (рис. 50 і 51, б), та її окремим ділянкам відповідають різні значення ефективних енергій активації Q . На рис. 50 наведено експериментальні дані окислення міді в кисні. Графік цієї залежності має явно виражений злам за температури 500 °С, і його можна описати рівнянням:

$$k = A_1 e^{-Q_1/RT} + A e^{-Q_2/RT}. \quad (4.5)$$

Цей злам на графіку, ймовірно, відповідає зникненню з окалини оксиду міді CuO (сполуки, що є нестійкою за високих температур) та утворенню одношарової окалини з закису міді Cu_2O .

Енергії активації, які обчислено для високотемпературної та низькотемпературної ділянок графіка, дорівнюють відповідно 157,6 і 84,0 кДж/г-атом. За умов високотемпературного окислення оксид міді є нестійким, тому закис міді Cu_2O лишається єдиним наявним оксидом. Експериментально визначена теплота активації дифузії йонів міді в плівці закису міді Cu_2O становить 158 кДж/г-атом. Порівняння обчислених та експериментальних даних дає підстави зробити висновок, що саме

швидкість високотемпературного окислення міді визначає характеристики цього дифузійного процесу. За низьких температур швидкість окислення міді має визначатися іншим процесом, який пов'язаний з оксидом міді CuO .

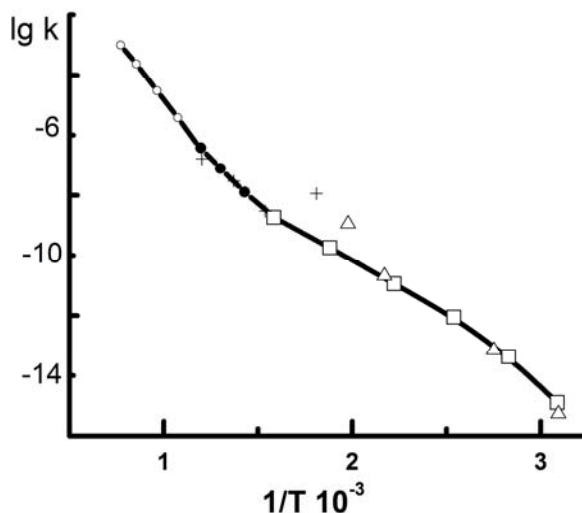


Рис. 50. Залежність $\lg k = f(1/T)$ для окислення міді в кисні

Температура впливає на склад плівок, що утворюються, та закон їхнього зростання. На рис. 51, *а* представлено температурну залежність швидкості окислення K_m^+ заліза та сталі, яка є близькою до експоненціального закону. На рис. 51, *б* цю залежність побудовано в координатах $1/T$ — $\lg K_m^+$. Добре видно, що ця залежність має вигляд ламаної лінії. За даними М. П. Жука і Б. В. Лінчевського, кожному зламів цієї ламаної лінії відповідає зміна, що відбувається в металі (евтектоїдне, магнітне або алотропне перетворення) та в шарі окалини, що з ним межує (виникнення підшару FeO).

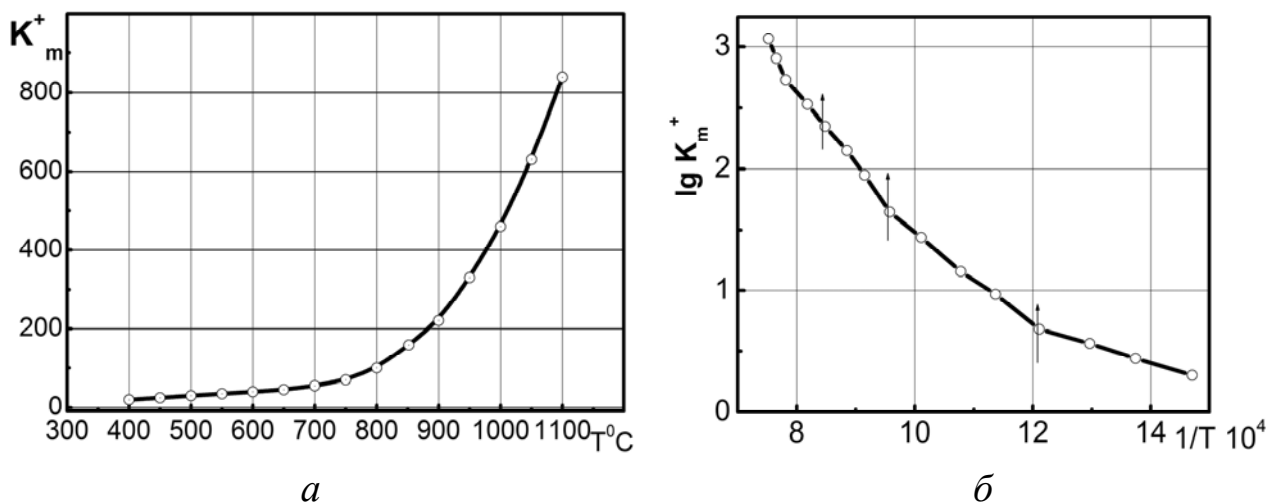


Рис. 51. Температурна залежність швидкості окислення заліза на повітрі

В таблиці 10 наведено дані про зміну будови окалини та закону її зростання в часі зі зміною температури.

Великий вплив на швидкість окислення металу справляє режим нагрівання. Коливання температури, особливо термоциклічні процеси (нагрівання та охолодження, що чергуються), призводять до виникнення в плівках внутрішніх напружень, наслідком чого є руйнування плівок та зростання швидкості окислення металів.

Таблиця 10

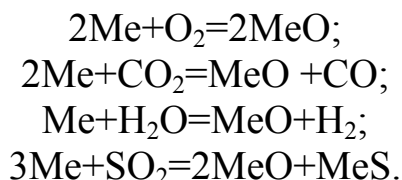
Схема процесу утворення окалини при окисленні сталі [6, с. 126]

Інтервал температури, °C	Стадія процесу та перетворення в окалині та металі	Закон зростання окалини
20 ÷ 200	утворення плівки з γ -Fe ₂ O ₃	Логарифмічний
200 ÷ 400	виникнення зовнішнього шару α -Fe ₂ O ₃ на зовнішньому боці окалини	Логарифмічний
400 ÷ 575	виникнення підшару Fe ₃ O ₄ на внутрішній стороні окалини	ступеневий з $n > 2$
575 ÷ 730	виникнення підшару FeO на внутрішній стороні окалини	ступеневий з $n > 2$
730 ÷ 780	магнітне (α -Fe → β -Fe) та евтектоїдне (перліт → аустеніт евтектоїдної концентрації) перетворення в сталі	параболічний
780 ÷ 1150	алотропне перетворення в сталі (β -Fe → γ -Fe)	Параболічний
вище 1150	часткова дисоціація Fe ₂ O ₃	складно-параболічний

З наведених даних видно, що вивчення температурної залежності швидкості окислення (енергії активації) може дати певні натяки на механізм корозії та на можливі зміни цього механізму при підвищенні температури. Однак слід зазначити, що існують і деякі обмеження в застосуванні цього методу, які пов'язані з нестачею наявних даних і температурної залежності швидкостей хімічних реакцій і дифузії в твердих тілах, а також із часто невисоким ступенем точності експериментально здобутих значень енергій активації процесу окислення металу.

4.3.2. Вплив складу газового середовища

Склад газового середовища сильно впливає на швидкість окислення металів. Цей вплив є специфічним для різних матеріалів і змінюється з температурою. Метали за високих температур можуть взаємодіяти з киснем, парами води, оксидом вуглецю, оксидом сірки за схемою:



Константа швидкості цих хімічних реакцій і захисні властивості плівок, які при цьому утворюються, є різними, тому в указаних середовищах відрізняються і швидкості окислення металів.

Вплив складу газового середовища та його температури на корозію металів ілюструє діаграма на рис. 52 та дані в таблиці 11.

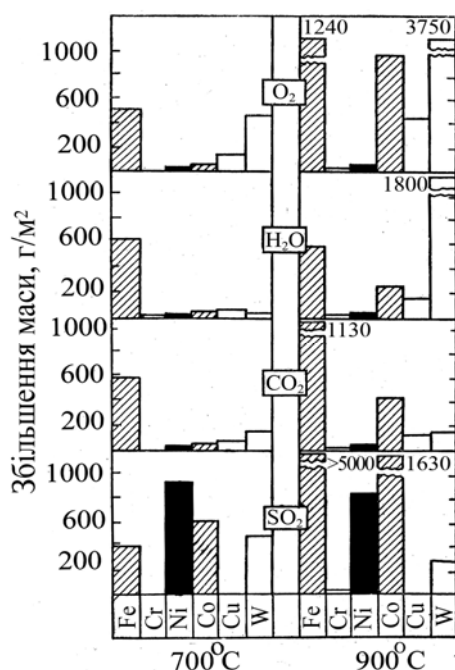


Рис. 52. Показники газової корозії металів у різних газових середовищах за температури 700 та 900 °С після 24 годин корозії

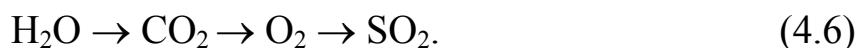
Таблиця 11

Показники газової корозії металів у різних атмосферах (збільшення маси, мг/см², за 24 години) [9]

T, °C	Матеріал	Атмосфера			
		O ₂	H ₂ O	CO ₂	SO ₂
700	Fe	51,1	62,0	58,7	35,4
	Cr	0,47	0,05	0,27	0,16
	Ni	0,96	0,03	0,39	92,3
	Co	3,7	0,8	2,7	59,8
	Cu	12,0	3,3	6,5	0,13
	W	41,2	2,1	13,9	47,0
900	Fe	124,3	57,5	113,3	500
	Cr	2,0	1,2	1,3	3,2
	Ni	2,8	1,4	3,6	83,7
	Co	93,1	25,9	44,3	163,3
	Cu	43,9	15,3	12,3	0,2
	W	376,2	179,2	13,9	29,0

Дані діаграми на рис. 52 свідчать, що залізо досить сильно кородує в усіх досліджуваних газових середовищах, при цьому корозія значно активується в інтервалі температур $700 \div 900$ °С. Нікель є відносно стійким у середовищі O_2 , H_2O , CO_2 , але дуже сильно кородує в атмосфері SO_2 . Мідь найшвидше кородує в атмосфері кисню, проте є стійкою в атмосфері SO_2 . Кобальт має найбільшу швидкість корозії в середовищі SO_2 , ця швидкість значно зростає при переході від температури 700 °С до 900 °С. Хром має високу жаростійкість у всіх чотирьох атмосферах.

На відміну від цих металів мідь практично не кородує в атмосфері оксиду сірки. Вольфрам за температури 900 °С проявляє найбільшу швидкість газової корозії в атмосфері кисню, а найменшу – в атмосфері оксиду вуглецю. Аналіз результатів швидкості окислення заліза, кобальту та нікелю за температури 900 °С показав, що для цих металів активність газових середовищ можна розташувати в таку послідовність або ряд:



В парах води, в атмосфері CO_2 , O_2 і SO_2 збільшення швидкості газової корозії металів можна описати такою послідовністю:



Великий вплив на швидкість газової корозії металів у повітрі справляють домішки.

В таблиці 12 наведено експериментальні дані про відносну швидкість корозії сталі з 0,17 % вуглецю за температури 900 °С у газових середовищах різного складу, при цьому швидкості корозії у чистому повітрі (повітря без спеціальних домішок) надано показник 100.

Таблиця 12

Вплив домішок на відносну швидкість корозії сталі з 0,17 % вуглецю за температури 900 °С [9]

Склад середовища	Відносна швидкість корозії
Чисте повітря	100
Те саме +2 % SO_2	118
Те саме +2 % H_2O	134
Те саме +2 % CO_2	139
Те саме +2 % SO_2 +5 % H_2O	276
Кисень	200

Найбільший вплив на швидкість окислення заліза та сталі чинять власне кисень, сполуки сірки та водяні пари.

На рис. 53 наведено криві корозії (збільшення ваги) вуглецевої сталі (0,6 % вуглецю) в часі в сухому повітрі та в повітрі, яке насичено паром води.

З таблиці 12 і рис. 53 видно, що насичення повітря паром води та сірчаним газом збільшує швидкість корозії вдвічі – втричі. Це пов'язують зі збільшенням кількості недосконалостей у плівці.

За наявності в газовому середовищі сполук сірки залізо та сталь часто зазнають міжкристалітної корозії, особливо за температур вище 1000 °С. Така підвищена агресивність по відношенню до цих металів, ймовірно, пов'язана з утворенням легкоплавких евтектик оксидів і сульфідів (найбільш легкоплавкі евтектики такого типу отримують і для нікелю).

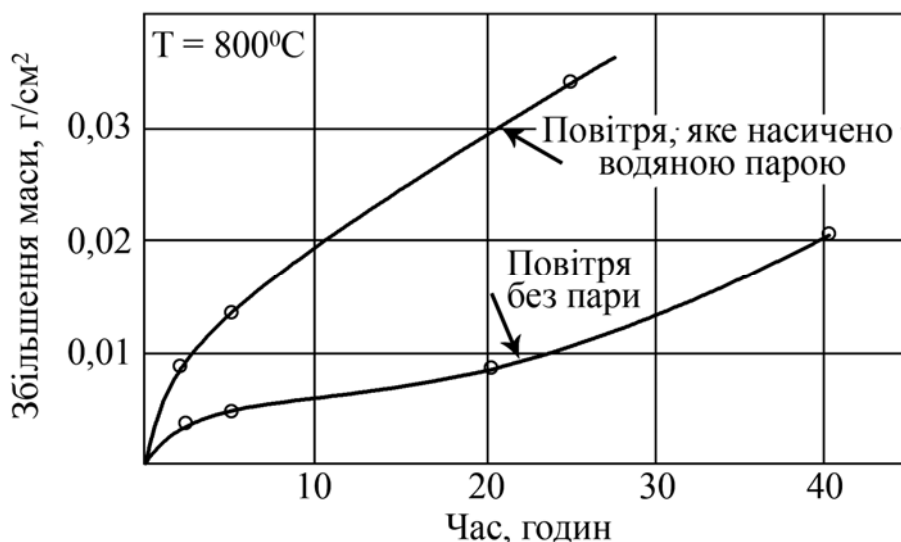


Рис. 53. Корозія сталі У6 (0,6 % вуглецю) в повітрі без пари і в повітрі, яке насичено водяною парою

Слід зазначити, що істотне збільшення швидкості окислення металів з підвищенням вмісту кисню в газовому середовищі спостерігають лише при порівняно незначних домішках кисню до будь-якої нейтральної атмосфери, наприклад, до аргону або азоту. Подальше збільшення парціального тиску кисню в газовій суміші вже не супроводжується пропорційним збільшенням швидкості газової корозії. Наприклад, швидкість окислення заліза за температури 800÷1000 °С у чистому кисні лише приблизно вдвічі більша, ніж у середовищі повітря, а не вп'ятеро, як цього можна було б очікувати, виходячи з припущення про лінійну пропорційність величин парціального тиску кисню та швидкості окислення. Приблизно такі самі співвідношення було експериментально встановлено і для міді (табл. 13). З таблиці 13 видно, що за температури 700 °С у чистому кисні окислення міді відбувається приблизно вдвічі швидше, ніж у повітрі, однак із подальшим підвищенням температури ця різниця стає меншою.

Крім кисню, низка інших газів може мати сильні агресивні властивості по відношенню до металів за підвищених температур. Найбільш активними з них є пари води, вуглекислота, сірчаний газ, хлор, сірководень. Їхня агресивність по відношенню до різних металів не є

однаковою. Так, алюміній і його сплави, хром і сталі з високим вмістом хрому є доволі стійкими в атмосфері, яка містить кисень у якості основного агресивного компонента, але стають абсолютно нестійкими, якщо в атмосфері наявна хоча б невелика кількість хлору. Нікель є абсолютно нестійким в атмосфері сірчаного газу та при незначному вмісті SO_2 в повітрі, у той час як мідь, навпаки, виявляється цілком стійкою в атмосфері сірчаного газу навіть за температур $700\div 900\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 13

**Значення константи K при окисленні міді
в атмосферах повітря та кисню за різних температур**

Температура, $^\circ\text{C}$	Величина K , $\text{г}\times\text{см}^2/\text{с}$	
	у повітрі	у чистому кисні
700	8,03	16,0
800	79,7	86,9
900	336,0	349,0
1000	1350,0	1780,0

Характеристику стійкості деяких металів до газової корозії в низці атмосфер представлено в таблиці 11. З таблиці видно сильну вибірккову агресивність атмосфери SO_2 по відношенню до заліза за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$, а також до нікелю як за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$, так і за $700\text{ }^\circ\text{C}$. Видно сильну агресивність SO_2 також і по відношенню до кобальту.

Залізо за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ показує приблизно близькі швидкості газової корозії для різних агресивних атмосфер. Однак за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$ залізо особливо сильно починає руйнуватися в атмосфері сірчаного газу.

З таблиці 11 видно підвищену стійкість хрому, а також вибірккову стійкість міді по відношенню до сірчаного газу. Характерною є найбільша агресивність чистого кисню по відношенню до вольфраму, яка особливо сильно проявляється за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Часто порівняно невеликі домішки до повітря сильно збільшують його агресивність за високотемпературної газової корозії. На рис. 54 і 55 наведено експериментальні дані з окислення деяких металів у повітрі та атмосфері сірчаного газу, з яких можна зробити аналогічні висновки. Криві на рис. 54, крім того, показують, що сильна газова корозія нікелю в атмосфері, яка містить SO_2 , має максимум за температур близько $800\text{ }^\circ\text{C}$. За температур $950\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$ нікель стає більш стійким у SO_2 , ніж за $800\text{ }^\circ\text{C}$, що, очевидно, можна пов'язати зі зворотною дисоціацією продуктів корозії нікелю, які виникають за цих температур.

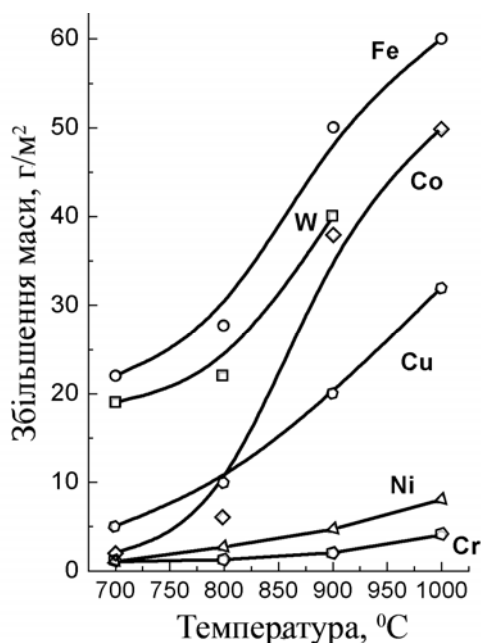


Рис. 54. Швидкість окислення металів за 1 годину у повітрі

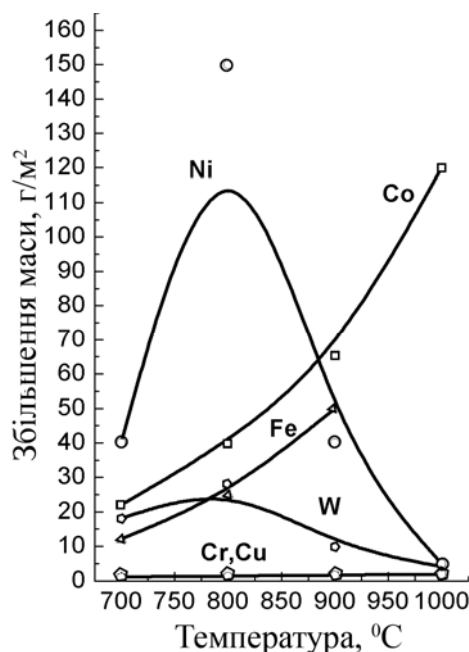


Рис. 55. Швидкість окислення металів за 1 годину у атмосфері SO₂

Корозія низьколегованих і вуглецевих сталей у вихлопних газах двигунів внутрішнього згорання, в паливних і пічних газах сильно залежить від складу газів і, зокрема, від співвідношення концентрацій у них CO і O₂. Підвищення вмісту O₂ збільшує швидкість газової корозії, та навпаки, підвищення вмісту CO послаблює корозію. Достатньо високий вміст CO (наприклад, близько 14÷18 %) може практично звести швидкість корозії нанівець (рис. 56). Однак подібні способи зниження швидкості газової корозії не завжди є практично прийнятними, оскільки підвищення вмісту CO у вихлопних газах означає неповне згорання палива. Цей спосіб часто використовують при виборі та розрахунку захисних атмосфер при термічній обробці металів, однак при великій кількості CO в газовій фазі може відбутися науглецювання поверхні сталі.

Підвищена стійкість до газової корозії низки металів у атмосфері водної пари, а також оксиду та двооксиду вуглецю пояснюється низьким парціальним тиском кисню (наприклад, для водної пари парціальний тиск кисню становить менше 10⁻⁵ мм ртутного стовпа) та відповідним підвищенням термодинамічної стабільності металів. Із цієї причини низка металів (Co, Ni, Cu, Pb, Tl, Cd) є стійкими в атмосфері чистої водної пари за будь-якої температури вище кипіння води.

Аналіз даних (див. рис. 52÷56, табл. 11÷13) дає можливість припустити, що різниця у швидкостях корозії металів у різних газових середовищах значною мірою визначається захисними властивостями плівок продуктів корозії, що утворюються на металах.

4.3.3. Вплив тиску газового середовища

При зниженні парціального тиску окислювального компонента нижче тиску дисоціації сполуки, що утворюється, метал стає термодинамічно стійким, і його окислення припиняється. Якщо швидкість окислення металу визначається швидкістю поверхневої реакції (як це має місце, наприклад, при взаємодії Ni з газоподібною сіркою S_2 в реакції $Ni + 1/2S_2 = NiS$), тоді швидкість окислення є пропорційною до кореня квадратного з величини тиску газу. Таку закономірність спостерігають, якщо газ діє на поверхню металу, яка не має захисної плівки.

Якщо швидкість реакції взаємодії металу з газовою фазою визначається швидкістю процесу дифузії в шарі продукту корозії, що утворюється, то чіткої залежності швидкості окислення від тиску газу, що окислюється, не спостерігають.

Великий вплив на швидкість окислення металів чинить парціальний тиск кисню. При окисленні низки металів за високої температури з підвищенням парціального тиску кисню швидкість окислення спочатку зростає, а потім при досягненні деякого критичного значення p_{O_2} – різко зменшується (рис. 56) і в широкому діапазоні тисків лишається достатньо низькою.

Явище зменшення швидкості газової корозії при підвищенні парціального тиску кисню називають високотемпературною пасивацією.

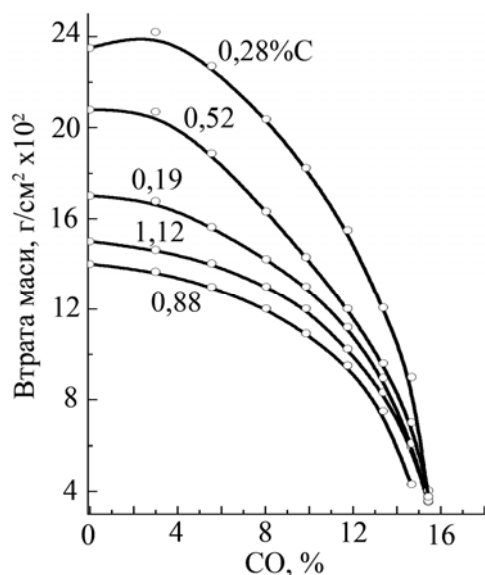


Рис. 56. Залежність окислення вуглецевих сталей за 40 хвилин за температури 1260 °C від вмісту CO в атмосфері печі

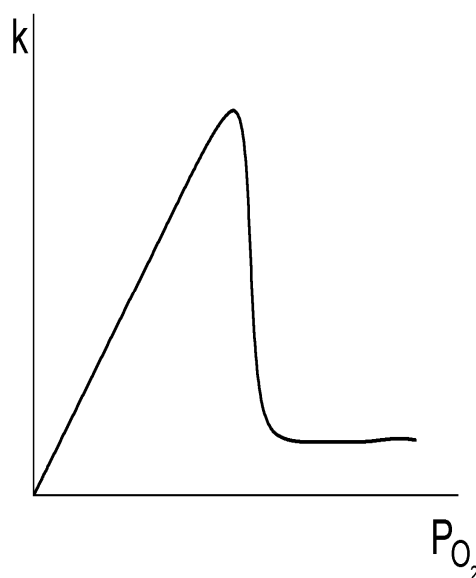


Рис. 57. Вплив парціального тиску кисню на швидкість газової корозії

Вважають, що пасивний стан металу викликано утворенням на його поверхні досконалої плівки. Високотемпературну пасивацію спостерігають у бромистих сталей, міді, титану, цирконію тощо. При значному збільшенні парціального тиску кисню вище критичного у цілої низки неіржавіючих сталей, наприклад, 08X13 (0X13), 30X13 (3X13), 08X18H10T (OX18H10T), спостерігають відхилення від пасивного стану («перепасивація»), що спричиняє збільшення швидкості окислення.

4.3.4. Вплив швидкості газового потоку

Швидкість руху газового середовища чинить істотний вплив на газову корозію лише на початкових стадіях окислення, коли ще не утворилась оксидна плівка помітної товщини. Однак при дуже великих швидкостях газового потоку (наприклад, за умов експлуатації деталей газових турбін), коли відбувається ерозійне руйнування оксидних плівок, швидкість руху газового середовища дуже сильно збільшує швидкість корозії металу. За відсутності ерозійної дії (якщо не розглядати початкові стадії окислення) швидкість руху газової атмосфери не чинить помітного впливу на перебіг процесу газової корозії. Так, при газовій корозії сталі з 0,6 % вуглецю за температури 800 °C та 150 хвилинах витримки збільшення кількості пропущеного повітря в 1250 разів (з 0,1 до 125 літрів на годину) та, відповідно, таке саме збільшення лінійної швидкості руху середовища супроводжується незначним приростом втрат від газової корозії (з 0,0023 до 0,0026 г/см² за вказаний час випробувань). Причина малого впливу швидкості руху середовища на корозію полягає в тому, що основне гальмування газової корозії (якщо не враховувати початковий період) визначається, головним чином, дифузійними процесами в окислювальній плівці, а не підведенням окислювача з газової фази до поверхні плівка-газ.

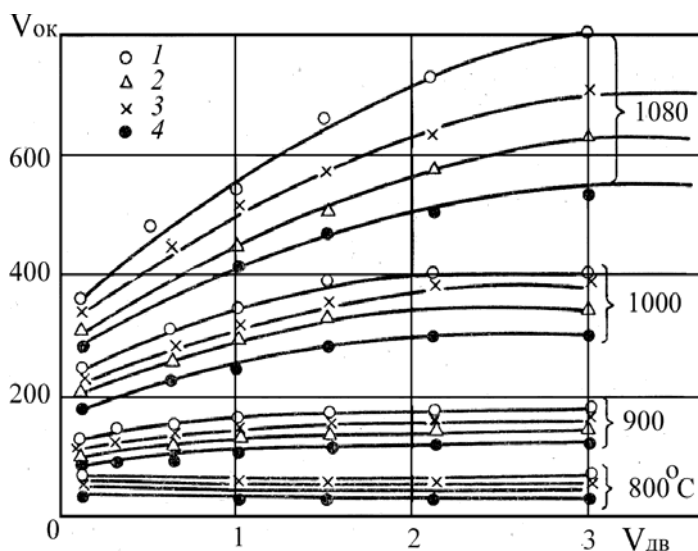


Рис. 58. Вплив швидкості руху газу (20 % CO₂ + 20 % H₂O + 60 % N₂) на середню (t = 2 години) швидкість окислення різних марок сталей за різних температур: 1 – сталь 60; 2 – 60C2; 3 – У10А; 4 – ШХ15

Якщо процес окислення металу контролюється не лише дифузією реагентів крізь окалину, але й перенесенням окислювача до поверхні поділу

окалина-газ, то збільшення швидкості руху газового середовища якоюсь мірою є еквівалентним підвищенню парціального тиску окислювача, тобто збільшення швидкості руху газового середовища за високих температур, як підвищення тиску, спричиняють збільшення швидкості окислення.

На рис. 58 представлено залежність швидкості окислення різних марок сталей від швидкості руху газу.

4.3.5. Вплив режиму нагрівання на корозію

Механічне руйнування оксидних плівок у процесі газової корозії сильно збільшує швидкість корозійного процесу. Одним із важливих факторів, які підсилюють руйнування захисних плівок під дією внутрішніх напружень, є наявність досить частих і різких коливань температури. Коефіцієнт термічного розширення металу, як правило, є значно вищим, ніж в оксиду даного металу (див. табл. 14). Тому сильні коливання температури при нагріванні та охолодженні металу створюють у плівці додаткові внутрішні напруження (на додаток до тих, що спричинені невідповідністю об'ємів плівки та металу), які можуть призводити до механічного руйнування захисних плівок.

Таблиця 14

Коефіцієнти термічного лінійного розширення (α) металів та оксидів

Матеріал	Температура, °C	$\alpha \times 10^6$
Al	20 та 600	25,5 та 31,5
Cu	25÷300	17,8
Mg	20÷100	26,0
Ni	40	12,79
	375÷1000	13,46
Неіржавіюча сталь	200÷600	12,1
Cr	20÷100	6,8
Fe	40	12,1
Чавун	40	10,61
Сталь 1,2C	0÷100	10,5
Fe+36 % Ni	20	0,9
Zn	10÷100	26,28
Al ₂ O ₃	25÷900	8,7
MgO	25÷100	9,7÷11,4

4.3.6. Вплив на корозію хімічного складу сплаву

Захисні властивості плівки продуктів корозії, що утворюється, та корозійна стійкість сплаву залежать від складу сплавів.

За високих температур (800 °C і вище) зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі швидкість її окислення, а також зневуглецювання зменшуються

(рис. 59). Це пов'язано з інтенсифікацією утворення оксиду вуглецю, що спричиняє гальмування окислення заліза, самогальмування окислення вуглецю та підсилення утворення в окалині газових бульбашок.

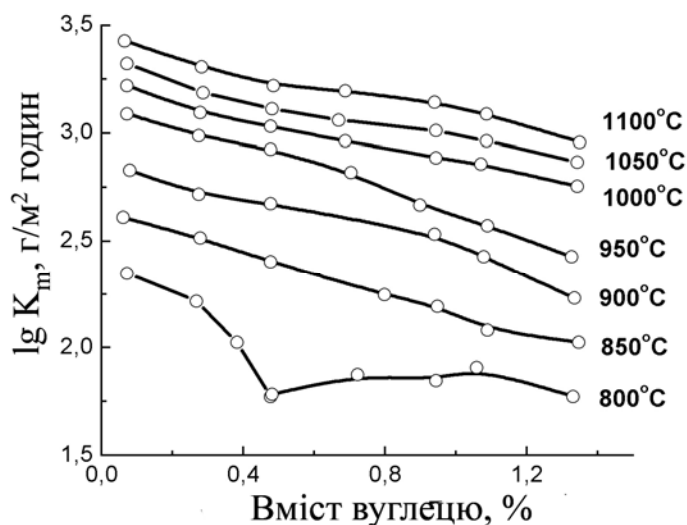


Рис. 59. Вплив вмісту вуглецю на швидкість окислення вуглецевих сталей на повітрі за різних температур

Вплив деяких легуючих елементів на відносну швидкість окислення сталі ілюструють графіки на рис. 60.

Наведені на рис. 60 графічні та наявні в літературі (див., наприклад, [6]) експериментальні дані свідчать, що сірка, фосфор, нікель і марганець не впливають на окислення заліза. Титан, мідь, кобальт і берилій помітно уповільнюють окислення заліза, що пов'язано з підвищенням захисних властивостей окалини, що утворюється. Хром, алюміній і кремній сильно уповільнюють окислення заліза через утворення високозахисних оксидних плівок. Ці елементи широко застосовують для легування сталі з метою підвищення її жаростійкості.

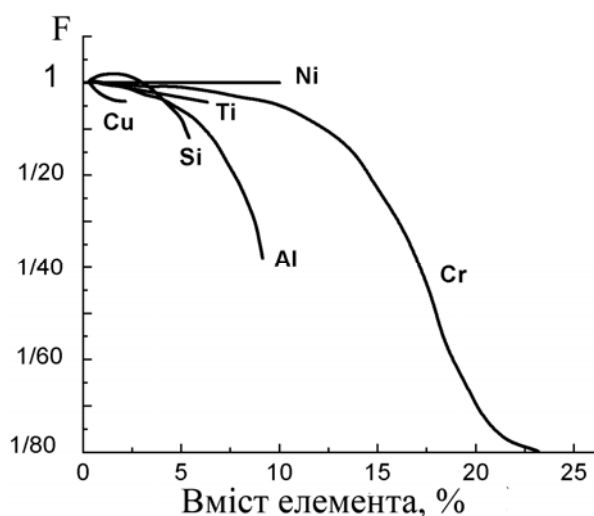


Рис. 60. Вплив легуючих елементів на відносну швидкість окислення сталі, F – відношення швидкості окислення сплаву до швидкості окислення заліза

Хром, який введено до сталі в кількості до 30 %, значно підвищує жаростійкість, проте високохромні сталі є феритними та погано піддаються термообробці на відміну від мартенситних і напівферитних

низькохромних сталей. Алюміній і кремній, які вводять до сталі в кількості відповідно до 10 і 5 %, ще сильніше підвищують її жаростійкість. Однак високий вміст алюмінію або кремнію в сталі викликає різке зниження пластичності та погіршення технологічних властивостей (неможливість обробки тиском і підвищену крихкість часто пов'язують із сильним зростанням зерна). Вміст алюмінію вище 10 % спричиняє також утворення бульбашок в сталі. Основою жаростійкого легування сталі є хром, а для додаткового підвищення жаростійкості вводять кремній або алюміній, або обидва елементи в кількостях до 4÷5 %.

Ванадій, вольфрам і молібден можуть сильно прискорити окислення сталі за високих температур, що іноді має катастрофічний характер. Це обумовлено легкоплавкістю та летучістю оксидів, що утворюються, або їхніх евтектик.

Високу жаростійкість мають сплави нікелю з хромом – ніхроми. Типові ніхроми містять 80 % Ni і 20 % Cr або 65 % Ni, 20 % Cr і 15 % Fe.

4.3.7. Вплив кристалічної структури металу на корозію

Швидкість окислення та характер зміни температурної залежності швидкості окислення заліза залежать від структури ґратки. Так, після переходу заліза з феритної кубічної об'ємно-центрованої ґратки до аустенітної гранецентрованої спостерігають повільніше зростання швидкості окислення зі збільшенням температури, тобто жаростійкість металу стає вищою.

Дослідження з окислення на повітрі однофазних і двофазних аустенітно-феритних хромонікелевих сталей (рис. 61) показали, що хромонікелеві сталі з однофазною аустенітною структурою є більш стійкими до окислення, ніж сталь із двофазною аустенітно-феритною структурою, та що зі збільшенням вмісту фериту жаростійкість двофазних сталей на повітрі погіршується. Це видно, наприклад, з порівняння окислення сталей ОХ21Н6М2Т та ОХ21Н5Т (криві 3 та 1 на рис. 61, відповідно). Попри нижчий вміст основного компонента, який підвищує жаростійкість, тобто хрому, однофазні сталі Х18Н12М2Т і Х18Н9Т є більш стійкими до окислення, ніж двофазні сталі ОХ21Н5МД2Т, ОХ21Н6М2Т, 1Х21Н5Т і ОХ21Н5Т.

Менша жаростійкість двофазних сталей пов'язана з більшою неоднорідністю складу утвореної захисної оксидної плівки та внутрішніх напружень, які виникають у процесі її зростання, що спричиняє значну неоднорідність захисних властивостей і часткове саморуйнування плівки.

Властивості чавунів, у тому числі й жаростійких, визначаються не лише їхнім хімічним складом, але й структурою. Жаростійкі чавуни за структурою можуть бути такими: феритні, карбідо-феритні, перлітні або аустенітні.

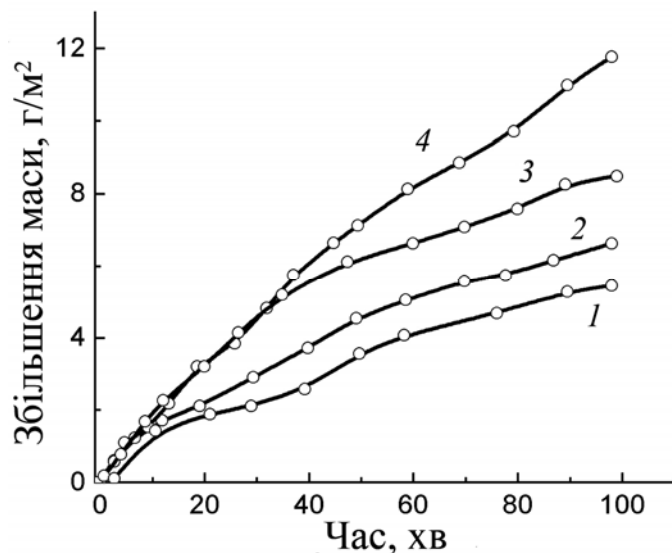


Рис. 61. Кінетика окислення сталі на повітрі за температури 1000 °C:
1 – X21H5T; 2 – X18H9T; 3 – 0X21H6M2T; 4 – 0X12H5Д2T

Суттєво впливає на жаростійкість чавунів форма графітових включень. При кулеподібній формі графіту його стійкість до окислення є вищою, ніж при пластинчастому графіті (рис. 62). Якщо чавун експлуатують за умов термоцикування та зношення, то розміри графітових включень більше впливають на жаростійкість. Підвищити жаростійкість сірих чавунів можна присадками, які сприяють подрібненню графітових включень, такими як Si, Ni, Cu, або відливкою чавуна до металевої форми, що забезпечує міцне вrostання оксидних плівок, які утворюються при окисленні чавуна, до металу та заростання виходів графітових включень на поверхню. Умовами, які забезпечують ці процеси, є дрібнозернистість і густина чавуна, рівномірний розподіл виходів графітових включень уздовж окислювальної поверхні.

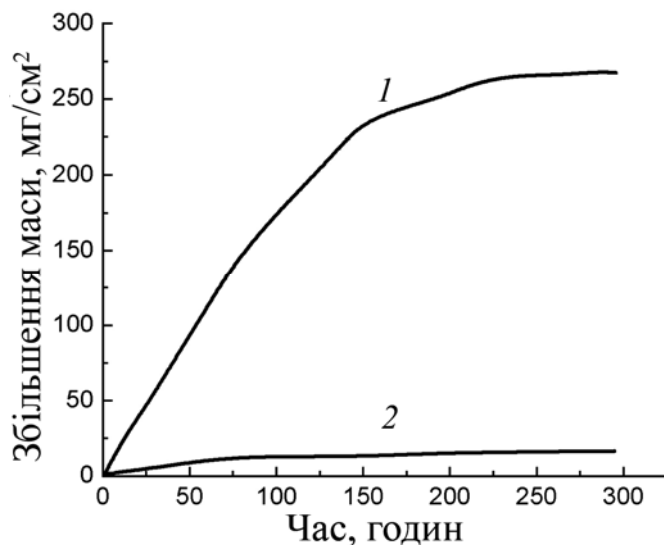


Рис. 62. Інтенсивність окислення хромистих чавунів при 900 °C у повітрі:
1 – чавун із пластинчастим графітом; 2 – чавун із кулеподібним графітом

4.3.8. Вплив механічної дії (деформації металу) на корозію

Попередня деформація може впливати на окислення сталі за температур, які не перевищують температуру повернення або рекристалізації. Встановлено, що попередня деформація металу спричиняє збільшення запасеної енергії, тому на початкових стадіях окислення у деформованого металу спостерігається вища швидкість корозії порівняно з недеформованим матеріалом. Однак подібний вплив, який визначається, головне, накопиченням енергії деформації в металі або відсутністю орієнтаційної відповідності між деформованою структурою та оксидом, стосується лише початкових стадій окислення. Щойно оксидна плівка втрачає орієнтацію відносно структури металу, одразу процес окислення починає контролюватися гальмуванням дифузії в рекристалізованій оксидній плівці, структура якої вже не залежить від попередньої деформації металу, та, відповідно, швидкість корозії, що встановлюється в цьому випадку, майже не відрізняється для відпаленого та деформованого станів металу.

Деяке прискорення окислення на його початковій стадії відбувається через вплив деформації на структуру первісної окисної плівки, що утворюється. Крім того, деформація створює додаткові розтяжні напруження, які збільшують можливість протікання місцевої, зокрема міжкристалітної корозії.

Деформація металів у процесі нагрівання може спричинити порушення суцільності плівок і пов'язане з цим збільшення швидкості окислення.

4.3.9. Вплив стану поверхні металу та її попередньої обробки на корозію

Оскільки корозійне руйнування матеріалів, як правило, починається з поверхні, стан цієї поверхні суттєво впливає на протидію зовнішньому корозійному впливу. Ретельна обробка поверхні металів та сплавів, менша шорсткість поверхні зменшують швидкість окислення.

Металева поверхня з певним характерним для конкретного виду попередньої обробки рельєфом має велику кількість дефектів у вигляді подряпин, тріщин, надрізів, зсувів тощо. Біля таких місць зазвичай і починається розвинення корозійних процесів та руйнування. Речовини, що ініціюють корозію, накопичуються у поглибленнях та впадинах нерівностей поверхні. Розповсюдження цих речовин вглиб металу супроводжується руйнуванням гребінців шорсткості та виникненням нових впадин та виступів. У такий спосіб утворюються нові осередки корозії.

На цинку, наприклад, дуже наочно проявляється вплив стану поверхні на інтенсивність корозії внаслідок малої швидкості процесу окислення. Так, окислення цинку після механічного шліфування та хімічного травління відбувається активніше, ніж після електрополірування, про що свідчить відповідне збільшення маси зразків (рис. 63).

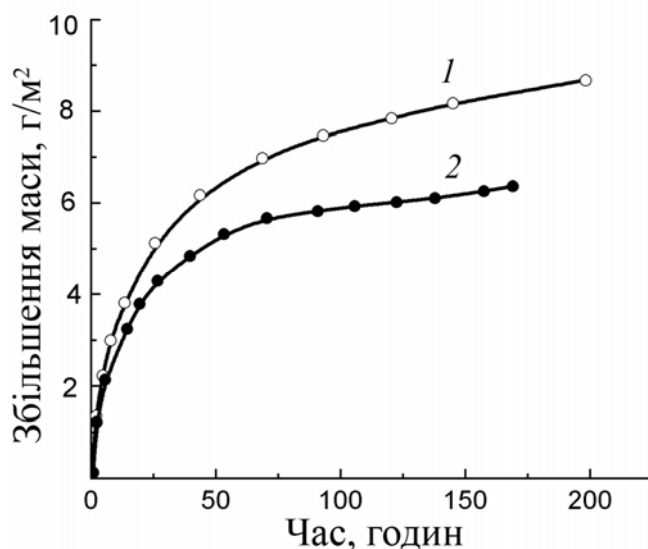


Рис. 63. Криві окислення цинку за температури 400 °С:
 1 – поверхня після механічного шліфування та хімічного травління;
 2 – поверхня після електрополірування

Для оцінки впливу шорсткості поверхні алюмінієвих сплавів на сольову корозію були виготовлені зразки з різною морфологією поверхні, які було піддано корозійному впливу в розчині NaCl протягом 24 годин [10]. Результати металографічних досліджень підтвердили уповільнення корозії на менш шорстких поверхнях (табл. 15, рис. 64).

Таблиця 15

**Вплив рельєфу поверхні сплаву Д16Т на корозію
у розчині NaCl протягом 24 годин**

№ зразка	1	2	3	4
R_z , мкм	3,24	5,38	15,54	34,56
Глибина корозії, мкм	до 25	22 - 30	28 - 41	40 - 45

R_z – середня висота нерівностей профілю металу за 10 вимірюваннями в різних точках поверхні.

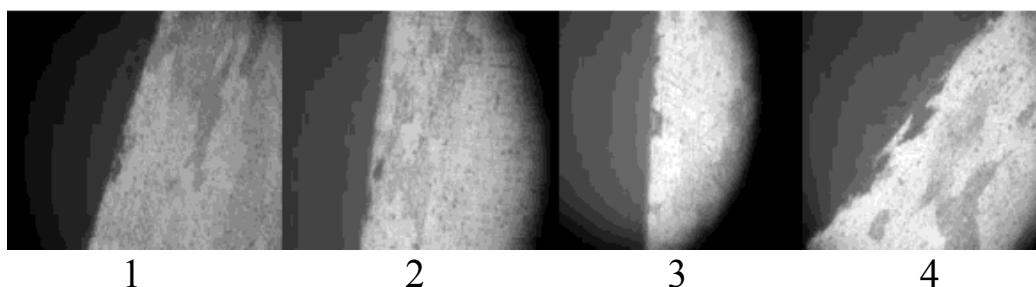


Рис. 64. Мікроструктура зразків сплаву Д16Т (сплав Al з Mg та Cu) з різною вихідною шорсткістю поверхні після корозії у розчині NaCl протягом 24 годин, МИМ-7, 200[×] (нумерація зразків – за таблицею 15)

Фізико-механічні параметри поверхні, зокрема наклéп та залишкові напруження стискання у приповерхневому шарі, також суттєво впливають на корозійну стійкість матеріалів. Поверхневий наклéп пришвидшує корозію у 1,5 – 2 рази внаслідок того, що за такої неоднорідної пластичної деформації металу в ньому утворюються мікронеоднорідності, між неоднаково деформованими кристалітами (зернами) виникає різниця потенціалів. Все це призводить до створення нових осередків корозії¹⁸.

Контрольні питання до розділу 4

1. Що таке іржа?
2. Охарактеризуйте структуру оксидного шару на вуглецевій сталі при підвищених температурах.
3. Які газові середовища є небезпечними для міді при високих температурах?
4. Які метали при додаванні до міді уповільнюють, а які прискорюють окислення?
5. Що таке легування?
6. Як легування впливає на високотемпературну корозію магнію?
7. За яким законом окислюється алюміній?
8. Охарактеризуйте особливості високотемпературного окислення тугоплавких металів.
9. Порівняйте температурну залежність константи швидкості реакції та коефіцієнта дифузії.
10. За якою схемою утворюється та за якими законами зростає окалина на сталі?

¹⁸ Зазначимо, що наклéп, погіршуючи корозійну стійкість, в той же час підвищує втомну міцність та зносостійкість поверхонь. Обираючи технологію підготовки поверхні металів, необхідно враховувати обидва ці фактори для досягнення оптимальних властивостей виробів.

11. В яких газових середовищах найбільше кородують залізо, нікель, кобальт, вольфрам?
12. Які газові домішки найбільше пришвидшують корозію сталі у повітрі?
13. Як змінюється корозія вуглецевої сталі у сухому та вологому повітрі? Оцініть це кількісно ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 1 добу).
14. Порівняйте окислення у сірчаному газі хрому, заліза, нікелю та вольфраму. Поясніть причини подібностей та розбіжностей.
15. Як швидкість окислення залежить від тиску окислювальної газової атмосфери?
16. Що і як впливає на корозію металів у динамічних газових середовищах?
17. Які характеристики матеріалів впливають на їхню термостійкість?
18. Оберіть легуючі домішки для покращення жаростійкості сталі.
19. Що таке ніхром та фехраль?
20. Які продукти утворюються при окисленні ніхромів та фехралей?
21. Чи впливає тип кристалічних ґратів на швидкість корозії матеріалів?
22. Охарактеризуйте вплив деформації та шорсткості поверхні на корозію.

Розділ 5

МЕТОДИ ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ВІД ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ

Захист металів і сплавів від хімічної корозії в агресивних середовищах ґрунтується на таких принципах:

- 1) підвищенні корозійної стійкості самого матеріалу;
- 2) зниженні агресивності виробничого середовища;
- 3) запобіганні безпосередньому контакту матеріалу з середовищем застосуванням ізолюючого покриття;
- 4) регулюванні у певному середовищі електродного потенціалу виробу, захист якого необхідно забезпечити.

Для реалізації зазначених принципів захисту металів від корозії застосовують такі методи:

- 1) *легування*¹⁹ (поверхневе чи об'ємне), тобто введення до складу сплаву додаткових компонентів, які підвищують супротив корозії;
- 2) формування *захисних покриттів*, тобто нанесення на поверхню металевих виробів чи конструкцій захисного шару різної природи (металевого, неметалевого, комбінованого та ін.), структури (однофазного, багатофазного, гетерогенного, одношарового, багатошарового та ін.), складу (хромові, боридні, карбідні, силіцидні, нітридні та ін.);

¹⁹ **Легування** (нім. *legieren* – сплавляти, від лат. *ligo* – зв'язую, з'єдную, англ. – *alloying*) – спеціальне додавання до складу металів і сплавів певних (легуючих) хімічних елементів з метою надання сплавам заданого хімічного складу та необхідних фізичних, хімічних і механічних властивостей. Для легування сталей використовують переважно хром, нікель, марганець, кремній, вольфрам, молібден, титан, ванадій, кобальт, ніобій, мідь, бор. У легованих чавунах використовують хром, нікель, алюміній, ванадій, титан; у сплавах міді – олово, цинк, свинець, алюміній, марганець, залізо, берилій; у сплавах алюмінію – кремній, мідь, магній, цинк, марганець, титан, цирконій; у сплавах магнію – алюміній, цинк, цирконій; у сплавах свинцю – олово, цинк. Процес легування здійснюють переважно шляхом введення добавок легуючих елементів до розплаву основного металу, рідше засобами хіміко-термічної обробки або іонного бомбардування твердого металу. Залежно від цього розрізняють об'ємне або поверхневе легування. Легуючі елементи у поєднанні з основним елементом (розчинником) залежно від співвідношення їх атомних діаметрів і електрохімічних властивостей утворюють нові фази – тверді розчини, проміжні фази, хімічні сполуки. В певних випадках поверхневе легування з утворенням на поверхні металу шару нової фази (здебільшого – нової сполуки) відповідає процесу формування захисного покриття.

- 3) використання *захисних* або *контрольованих атмосфер*, тобто розміщення виробів у штучно створюваних газових середовищах; цей метод захисту застосовують найчастіше при проведенні спеціальних технологічних процесів (наприклад, при термічній чи хіміко-термічній обробці матеріалів);
- 4) *зменшення окислення* металів, чого досягають різними методами;
- 5) створення *електрохімічного захисту* (тобто зменшення корозії накладанням зовнішнього електричного струму).

5.1. Теорія жаростійкого легування

Методи захисту металів від окислення за високих температур засновані на легуванні, тобто на отриманні сплавів, які є більш стійкими до газової корозії, ніж звичайні сплави (тобто сплави, що не піддавали спеціальному легуванню). Підвищення корозійної стійкості сталі, яку легують невеликими кількостями алюмінію, добре проілюстровано на рис. 65.

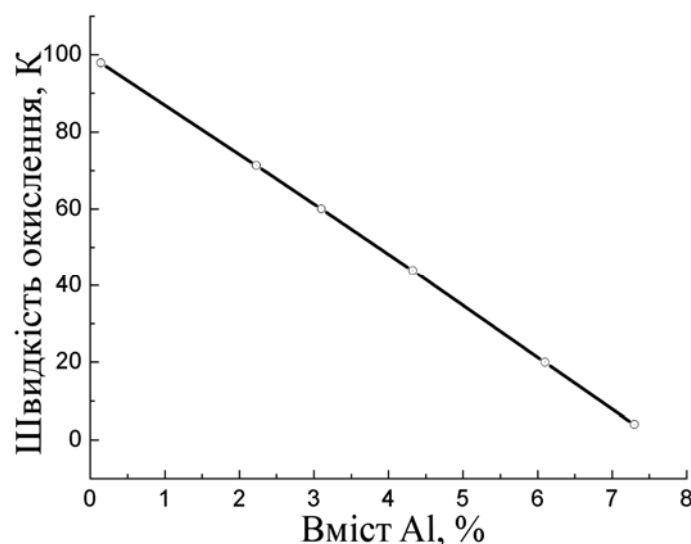


Рис. 65. Вплив легування заліза алюмінієм на швидкість окислення.
Швидкість окислення заліза (К) прийнято за 100

Прикладом високої ефективності легуючої домішки проти окислення є легування магнію берилієм. Розплавлений магній легко окислюється з виділенням великої кількості теплоти, яка може призвести до самозаймання металу. Однак щойно до розплаву додають незначну кількість (до 1 %) берилію, як окиснення магнію в рідкому стані сильно зменшується.

Розглянемо три найбільш обґрунтовані теорії жаростійкого легування залежно від передбачуваного механізму дії легуючої домішки:

- 1) іони легуючого компонента входять в ґратку оксиду основного металу, змінюючи в ньому швидкість дифузії;

2) легуючий компонент утворює на поверхні сплаву захисний оксид із чистого легуючого компонента, який перешкоджає окисленню основного металу;

3) легуючий компонент із основним металом утворюють подвійні (змішані) оксиди типу шпінелей, які мають підвищені захисні властивості.

За першою теорією (К. Вагнер, К. Хауффе, інші), слід зменшувати концентрацію дефектів у оксидній плівці, яку утворено атомами основного металу, оскільки дифузія в оксиді відбувається по дефектних місцях. Зменшення кількості дефектів є можливим, якщо атоми легуючого елемента мають іншу валентність, ніж атоми основного металу. Мала домішка легуючого елемента має окислюватися з утворенням іонів певної валентності та, розчиняючись в оксиді основного металу, зменшувати в ньому число дефектів ґратки. Це призводить до зменшення швидкості окислення, яку контролюють дифузією катіонів. Швидкість дифузії залежить від числа дефектів ґратки оксиду – міжвузловинних катіонів у оксидах із надлишком металу або вільних катіонних місць у оксидах, в яких бракує металу.

Зміну числа дефектів у ґратці оксидів можна викликати введенням до неї йонів іншої валентності. Так, у напівпровідникових оксидах із надлишком металу (наприклад, в ZnO) три йони Me^{2+} у вузлах ґратки оксиду замінюються двома йонами Me^{3+} (наприклад, Al^{3+}). Оскільки має зберігатися електронейтральність, ці два йони Me^{3+} посядуть місця двох іонів Me^{2+} , а на місце третього йона Me^{2+} перейде цей самий іон із міжвузловинного простору, що зменшить концентрацію міжвузловинних катіонів і призведе до зниження швидкості дифузії катіонів і швидкості окислення основного металу, яку контролюють дифузією катіонів. Що більше надлишок металу в оксиді, який є присутнім у вигляді міжвузловинних катіонів, то більшою має бути домішка металу з більшою валентністю для зміни швидкості окислення основного металу.

Експериментально показано, що введення малої домішки металу, який утворює йони меншої валентності, тобто Me^+ (наприклад, Li), підвищує швидкість окислення основного металу.

Так, додавання до цинку від 0,1 до 1,0 % (ат.) Al зменшує швидкість його окислення (за температури 390°C в 100 разів), а додавання 0,4 % (ат.) Li збільшує швидкість окислення в декілька разів.

У напівпровідникових оксидах із нестачею металу (наприклад, в NiO) один іон Me^{2+} у вузлах ґратки оксиду замінюється двома йонами Me^+ (наприклад, Li^+). Із двох іонів Me^+ лише один може зайняти місце йона Me^{2+} , а другий займає місце, яке раніше було вакантним. Число катіонних вакансій при цьому зменшується, знижується швидкість дифузії катіонів крізь окисну плівку, що спричиняє зменшення швидкості окислення

основного металу, яку контролює дифузія катіонів.

Показано, що введення малої домішки металу, який утворює йони більшої валентності, тобто Me^{3+} (наприклад, Cr), підвищує швидкість окислення основного металу. Так, окислення нікелю в атмосфері повітря за температури 1100 °C уповільнюється в присутності парів Li_2O , які діють аналогічно домішці літію до металу, та прискорюється при додаванні до нікелю до 3 % хрому.

Заміна в оксиді катіонів основного металу катіонами домішки з тією самою валентністю може змінити число катіонних дефектів, а отже, і швидкість окислення основного металу у випадку заміщення катіонних дефектів іонами домішки. Це є більш імовірним, якщо радіус іона домішки r_i^* є меншим за радіус іона основного металу r_i (наприклад, при введенні магнію [$r_i = 78$ нм (0,78Å)] до заліза, яке окислюється до FeO [$r_i = 83$ нм (0,83Å)]).

Таким чином, ця теорія жаростійкого легування металів висуває до легуючого елемента Me^* такі основні вимоги:

а) необхідність більшої спорідненості до кисню, ніж у основного металу;

б) необхідність розчинності його оксиду в оксиді основного металу;

в) при легуванні металів, які утворюють оксиди з надлишком металу, валентність іонів легуючого елемента n^* має задовольняти умові

$$n^* > n, \quad (5.1)$$

де n — валентність іонів основного металу;

г) при легуванні металів, які утворюють оксиди з браком металу, має виконуватись нерівність

$$n^* < n, \quad (5.2)$$

а при $n^* = n$ бажано виконання нерівності

$$r_i^* < r_i. \quad (5.3)$$

Ця теорія дає можливість передбачити вплив легування різними елементами на жаростійкість основного металу. Однак якщо швидкість окислення металів визначається не дифузією йонів, а іншими процесами, або при легуванні в оксидній плівці утворюється нова фаза, то викладені вище принципи жаростійкого легування не можна застосовувати.

За другою теорією (А. А. Смирнов, Н. Д. Томашов та ін.), на поверхні сплаву утворюється захисний оксид легуючого елемента, який ускладнює дифузію та окислення основного металу. За цією теорією легуючий компонент Me^* має задовольняти, щонайменше, таким основним вимогам:

1. Оксид легуючого компонента має утворювати захисну плівку (задовольняти умові суцільності), тобто об'єм оксиду має бути більшим за об'єм металу, з якого він утворений

$$V_{ок} / V_{Me^*} > 1. \quad (5.4)$$

2. Оскільки легуючий компонент захищає сплав своїм оксидом, він повинен мати більшу спорідненість із киснем, ніж основний метал.

3. Розмір іонів легуючого компонента повинен бути меншим за розмір іонів основного металу, тобто

$$r_i^* < r_i. \quad (5.5)$$

Ця умова є наслідком таких двох вимог:

– менший радіус іона легуючого компонента порівняно з іоном основного металу дає можливість припускати у легуючого компонента більший коефіцієнт дифузії в сплаві, що може забезпечити переважний вихід іонів компонента на поверхню сплаву і, отже, переважне утворення оксиду легуючого компонента;

– менший радіус іона легуючого компонента призводить до утворення оксиду з відповідними меншими параметрами, який чинить більший опір дифузії крізь нього і, отже, створює більше ускладнень для окислення основного металу.

В таблиці 16 наведено величини йонних радіусів (за Полінгом²⁰ [11]).

Таблиця 16

Величини йонних радіусів

Йон металу	Fe ⁺⁺	Cr ⁶⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁴⁺
Йонний радіус, Å	0,75	0,52	0,50	0,41

З таблиці видно, що йонний радіус легуючих компонентів жаростійких сплавів виявляється помітно меншим за йонний радіус заліза. Йонний радіус берилію, який сильно впливає на зменшення окислювальності розплавленого магнію, також є значно меншим порівняно з йонним радіусом магнію: Mg – 0,65 Å і Be – 0,31 Å.

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

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

В таблиці 17 наведено теплоти утворення оксидів.

²⁰ Лайнус Карл **Полінг** (в деяких публікаціях – Поулінг, Паулінг, англ. – Linus Carl **Pauling**, 1901–1997) – видатний американський вчений, один з найвизначніших фахівців в галузі квантової механіки і будови молекул, кристалографії, теорії хімічного зв'язку, імунохімії, структури білків і молекулярної генетики, *одноосібний лауреат двох Нобелівських премій*: з хімії (1954) і премії миру (1962), а також Міжнародної Ленінської премії «За зміцнення миру між народами» (1970). Один з ініціаторів та активістів руху за заборону ядерних випробувань та Пагуоського руху вчених за мир.

Таблиця 17

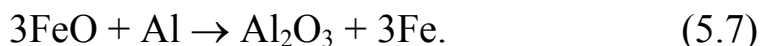
Теплоти утворення оксидів

Оксид	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	FeO	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2
Теплота утворення, кДж/моль	804,3	1121,0	270,1	1126,0	1680,0	8148,0

Якщо цю умову не дотримано, то оксид легуючого компонента відновлюється основним компонентом. Наприклад, оксид міді є нестійким на залізному сплаві, оскільки є можливою реакція:



або при окисленні легованого алюмінієм заліза в плівці оксиду є можливим такий процес:



6. Оксид легуючого компонента повинен мати високі температури плавлення та сублімації, а також не утворювати низькоплавких евтектик у суміші з іншими оксидами. Перехід твердого оксиду до рідкої фази суттєво полегшує перебіг дифузійних процесів, а часткова сублімація оксиду робить його поруватим і погіршує захисні властивості.

7. Легуючий і основний компоненти мають утворювати твердий розчин при даному відсотку легування, що є необхідним для рівномірного розподілу легуючого елемента в металі та утворення суцільної та рівномірної плівки оксиду легуючого компонента на всій поверхні сплаву.

Ця теорія жаростійкого легування добре узгоджується з експериментальними результатами, коли при окисленні сплавів спостерігають утворення захисного оксиду легуючого елемента: Al_2O_3 на Fe, легованому 8÷10 % Al; ZnO на Cu, який містить 20 % і більше Zn; Al_2O_3 на Cu при вмісті понад 3 % Al; BeO на Cu, який містить понад 1 % Be тощо.

За третьою теорією (П. Д. Данков, В. І. Архаров, І. І. Корнилов, Е. А. Гульбрансен та інші), яку найповніше сформулював В. І. Архаров для сплавів на залізній основі, легуючий компонент може утворювати з основним металом подвійні (змішані) оксиди типу шпінелі, наприклад, $\text{Me}'\text{Me}''_2\text{O}_4$, які мають кращі захисні властивості порівняно з оксидами компонентів сплаву.

Шпінелі – це група мінералів із загальною формулою $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ та подібною кристалографічною ґраткою кубічної системи. Двовалентним металом (Me^{++}) може бути Mg, Fe, Zn, Mn; тривалентним (Me^{+++}) – Al, Fe, Cr. Типовим представником цієї групи мінералів є благородна шпінель – MgAl_2O_4 ($\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$), малиново-червоний мінерал, подібний до рубіна.

За цією теорією оптимальними є такі легуючі компоненти, які зменшують можливість утворення вюститної фази, яка є найбільш

проникною при дифузії йонів заліза. Структура вюститу (FeO) чинить меншу захисну дію при газовій корозії, ніж структури інших оксидів заліза (магнетиту Fe_3O_4 , гематиту Fe_2O_3).

Якщо легуючий компонент, входячи у вигляді твердого розчину до ґратки, зменшує стійкість вюститу (посуває нижню межу виникнення вюститу до вищих температур), то таке легування має підвищувати температуру початку швидкого окислення сплаву, тобто підвищувати його жаростійкість.

Припущення про менш захисні властивості вюститу, мабуть, можна достатньо добре обґрунтувати тим, що в структурі FeO легше здійснюється дифузія йонів металу по порожніх місцях і електронів унаслідок наявності катіонних вузлів змінної валентності.

Захисними є оксиди, які мають шпінельну структуру типу Fe_3O_4 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Як правило, підвищена швидкість окислення дійсно пов'язана з переважанням у структурі окалини FeO (вюститу); навпаки, понижена швидкість окислення у жаростійких сплавів пов'язана зазвичай із переважанням у структурі шпінельних оксидів типу Fe_3O_4 . Оксиди зі структурою шпінелі Fe_3O_4 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ мають щільну упаковку (менший параметр ґратки порівняно з FeO , відсутність порожніх іонних вузлів), тому, попри їхню високу електронну провідність, сильно перешкоджають дифузії йонів. Установлено, що залізо в пасивному стані або леговані сталі, які є стійкими за високих температур, мають на поверхні оксидні шари з ґраткою саме шпінельного типу (Fe_3O_4 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Ще більш високі захисні властивості мають складні шпінелі типу $\text{FeO Me}_2\text{O}_3$ або $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO}$, особливо якщо легуючий компонент (Me) має менший іонний радіус порівняно з залізом. Необхідність цієї умови в даному випадку пояснюється тим, що входження до структури шпінелі нових катіонів з меншим іонним радіусом зменшує параметри ґратки, а відповідно, зменшує дифузійні можливості для кисню та металевих іонів (особливо по відношенню до більших за розміром іонів основного металу). Очевидно, що легування компонентом із більшим іонним радіусом зменшує захисні властивості шпінельних оксидів.

Підбиваючи підсумки цієї теорії жаростійкого легування сталей, можна вважати, що оптимальними є такі легуючі компоненти, які зменшують імовірність утворення вюститної фази в сталі, з одного боку, і сприяють утворенню окислів шпінельної структури з можливо меншим параметром ґратки – з іншого. Ця теорія дає можливість передбачити вплив легування різними елементами на жаростійкість сталі.

Розглянуті три теорії жаростійкого легування доповнюють одна одну та дають можливість не лише теоретично обґрунтувати існуючі жаростійкі сплави, але й більш раціонально підійти до розробки технологій отримання нових жаростійких сплавів.

5.2. Захисні покриття

Одним з найперспективніших напрямків боротьби з корозією є створення шаруватих композиційних структур [12], що містять на поверхні матеріалів спеціальні функціональні покриття, які протидіють руйнівній дії навколишнього середовища і не погіршують важливих експлуатаційних властивостей [13, 14]. Формування на поверхні матеріалів захисних функціональних покриттів може забезпечити тривалу та надійну експлуатацію технологічних виробів, пристроїв та конструкцій.

Створення покриттів на тих чи інших основах, підкладниках, матеріалах, деталях не є простим покращенням експлуатаційних характеристик виробів, а призводить до формування принципово нового композиційного матеріалу, що не просто підсумовує та поєднує характеристики основи і покриття, а має якісно інші властивості, що підтверджено багатьма дослідженнями корозійних, механічних та інших фізико-хімічних характеристик матеріалів з функціональними захисними покриттями.

Перелік методів і способів формування та модифікування функціональних покриттів на різних матеріалах постійно зростає, що пояснюється неухильним розширенням сфери використання як традиційних матеріалів, так і новітніх розробок в цій сфері, а також генеруванням нових оригінальних наукових ідей і створенням технічних рішень, реалізованих на основі цих ідей [15, 16]. Спроби врахувати максимально можливу кількість істотних факторів, що визначають експлуатаційні властивості матеріалів з покриттями, також сприяють розширенню класів і типів покриттів і методів їх формування [16, 17].

Існує багато різних варіантів класифікації функціональних покриттів, зокрема покриття класифікують:

- за методами і способами нанесення (механічні, хімічні, гальванічні, дифузійні, плазмові, детонаційні та ін.);
- за складом покриття (металеві, неметалеві, силіцидні, боридні, цементовані, боросиліцидні, одноелементні, багатоелементні і т.д.);
- за структурою (однофазні, багатофазні, одношарові, багатошарові, комбіновані, комплексні);
- за спрямуванням технологічної задачі (зносостійкі, жаростійкі, термостійкі, високотемпературні, корозійностійкі, декоративні, в певних середовищах і т.д.).

Наприклад, технологічні ознаки при класифікації методів отримання покриттів розпорошенням використані в роботі [18], де запропоновано так поділяти покриття за призначенням:

- захисні для підвищення довговічності і надійності в агресивних середовищах;
- контактні для підвищення працездатності пар тертя і герметизації;

- спеціальні для забезпечення особливих фізичних властивостей поверхні (наприклад, оптичних або електричних);
- декоративні.

Основою класифікації, запропонованої автором робіт [19, 20], є фізико-хімічна характеристика активної фази або середовища, що містить дифундуючий елемент. Класифікація є зручною для термодинамічної оцінки процесу отримання покриття та для оцінки впливу насичуючого середовища на параметри покриття, а також дає можливість вивчати механізм формування покриття з урахуванням виносу насичуючих компонентів матеріалу в середовище, тобто є найприйнятнішою при аналізі теоретичних питань формування покриттів дифузійним насиченням.

Порівняно повна класифікація методів і способів нанесення покриттів наведена в роботі [21], в якій основою систематизації є характеристика фізико-хімічних процесів і явищ, що відбуваються при формуванні покриттів з урахуванням виду середовища, зовнішнього механічного або електричного впливу. Запропоновано такі основні методи:

1. Хіміко-термічний метод – полягає в формуванні покриттів з різних насичуючих середовищ шляхом дифузійного насичення (дифузійні покриття).

2. Механічний метод – об'єднує способи, де визначальною є адгезійна взаємодія при контакті матеріалу покриття з основою-підкладкою (плакування, розпорошення та конденсація).

3. Хімічний метод – реалізується шляхом забезпечення умов для протікання певних хімічних реакцій в спеціальних середовищах, що містять хімічні сполуки елементів покриття і різних добавок, найчастіше інертних.

4. Електрохімічний метод – полягає в формуванні покриття в результаті процесів електрохімічного виділення компонентів покриття (йонів) з електролітів (гальванічні розчини, розплави солей) або газової фази при пропусканні електричного струму від зовнішнього джерела.

Перелічені методи постійно вдосконалюються, нове апаратне оформлення часто призводить до створення і розвитку оригінальних технічних варіантів того чи іншого способу. Зокрема низку удосконалень спрямовано на розширення сфери дифузійних покриттів та інтенсифікації процесів їхнього формування, різні методики детально викладені в літературі і передбачають подальшу модифікацію [22].

При оцінці ефективності різних методів нанесення покриттів необхідно враховувати низку принципів, але різних за своєю сутністю критеріїв, що характеризуються індивідуальним набором параметрів. Слід виділити:

- можливість оптимізації параметрів покриття (склад, структура, товщина, характер розподілу компонентів та ін.);

- можливість управляти зазначеними параметрами варіюванням технологічних факторів (температура, середовище, час, характеристика нагріву, відпалу і охолодження);
- забезпечення якісних показників покриттів (поруватість, рівномірність товщини, зчеплення з підкладкою, тріщиностійкість);
- технологічні показники (повторюваність і відтворюваність технології, температура і тривалість процесу, габарити і форма виробів, додаткові операції, серійність виробництва, техніка безпеки, дотримання екологічних вимог);
- економічні і вартісні показники (капітальні витрати, амортизація, вартість сировини і матеріалів, технологічні та виробничі втрати, заробітна плата, енерго- і водозатрати та ін.).

5.2.1. Металеві покриття

Металеві покриття застосовують для захисту від корозії виробів і деталей машин, приладів, устаткування, різних металоконструкцій і споруд, які експлуатують у різних агресивних середовищах. Суть захисту від корозії металевими покриттями полягає в ізоляції нестійкої в конкретному середовищі металевої поверхні шаром більш стійкого в даному середовищі металу. Такі покриття повинні бути суцільними, непроникними, мати високу адгезію (міцність зчеплення) до основного металу, рівномірно розподілятися по всій поверхні, що захищається.

Так, для захисту від хімічної корозії на низьколеговані сталі та чавуни наносять металеві покриття з більш жаростійких металів (Al, Cr, Si) або сплавів. Деталі з нелегованої сталі з захисним жаростійким покриттям часто мають дещо коротший термін роботи порівняно з деталями, які виготовлено повністю з жаростійких сплавів. Однак деталі, які захищено покриттям, є набагато дешевшими від тих, які виготовлено повністю з високолегованого сплаву. Крім того, застосовуючи покриття, вдається поєднати для деталей високу стійкість до корозії за рахунок підвищеного вмісту легуючого компонента в покритті з гарними механічними властивостями всієї деталі. Часто механічні та технологічні властивості металевого матеріалу погіршуються внаслідок жаростійкого легування. Таким чином, жаростійкі покриття дають можливість поєднувати високу жароміцність основного матеріалу з високою жаростійкістю поверхневого шару, тоді як високолеговані жаростійкі сплави часто мають недостатню жароміцність.

За обсягами використання та поширеності в промисловості з металевими покриттями можуть конкурувати лише лакофарбові покриття. Поряд із захистом від корозії вони виконують і інші функції (наприклад, служать для декоративного оздоблення виробів, підвищення їхньої зносостійкості, надання їм антифрикційних і відбивних властивостей,

жаростійкості). В багатьох випадках металеве покриття є єдиноможливим і найекономічнішим засобом захисту виробів і деталей від корозії.

Металеві покриття наносять на вироби шляхом занурення в розплавлений метал (гарячий метод), термомеханічним методом (плакування), розпиленням (один з видів металізації²¹), дифузійним і гальванічним методами. Чіткого розподілу конкретних технологічних процесів між зазначеними методами немає, в різних джерелах можливе віднесення однієї технології до різних груп.

Способи металізації найпростіше класифікувати за технологічними прийомами нанесення покриття, а точніше – за принципами, на яких базуються ці прийоми. За таким підходом серед відомих способів металізації можна виділити три основні класи:

- 1) механічні способи металізації (спочатку окремо формується покриття, яке потім кріпиться до поверхні, що покривається);
- 2) фізичні (метал покриття спочатку переводять у газову чи рідку фазу, ця фаза контактує з поверхнею основного металу, де знову перетворюється в компактний твердий метал, утворюючи покриття);
- 3) хімічні (метал покриття вивільнюється в ході хімічної реакції та осаджується на поверхню, яка покривається).

Розглянемо детальніше найрозповсюдженіші технології нанесення металевих покриттів.

5.2.1.1. Металізація (металування) наварюванням чи порошковими технологіями

Нанесення на поверхню виробу металевого шару (тобто металізацію, металування) можна здійснити різними способами. Однак звичайні методи отримання тонких металевих шарів на поверхні виробу, як, наприклад, гальваностегія²², в багатьох випадках є неефективними, оскільки здебільшого для захисту металу від корозії потрібен товстий шар жаростійкого металу без пор і до того ж такого, який дуже добре зчіплюється з основним металом. Тому для захисту від корозії найчастіше за все застосовують наплавлення (наварювання) жаростійкого сплаву на менш стійкий метал виробу. Наприклад, наплавлення стеліту²³ на лопатки

²¹ В широкому розумінні **металізація** (аналогічний термін – **металування**) — це метод модифікації властивостей виробів шляхом нанесення на поверхню *будь-яким способом* одного або декількох шарів металу завтовшки від часток мікрметра до сотень мікрметрів і більше. Часто «металізацією» називають напилення металу плазовими чи газотермічними методами.

²² **Гальваностегія** – електрохімічний процес покриття одного металу іншим, більш стійким в механічному і хімічному відношенні. Є одним з різновидів гальванотехніки, інший різновид – гальванопластика [23].

²³ **Стеліт** (англ. «Stellite» – фірмова назва, від лат. *stella* – зірка) – узагальнена назва високовуглецевих ливарних надтвердих (370...475 HV) сплавів на основі кобальту і хрому з добавками нікелю, вольфраму, молібдену, заліза, кремнію для напилення і наплавлення

газових турбін чи на поверхні клапанів авіаційних двигунів тощо. Подібні покриття більшої товщини є ефективним захистом, але внаслідок високої вартості їх застосовують лише для захисту порівняно невеликих і найбільш відповідальних деталей, які працюють за особливо жорстких умов газової корозії.

У промисловості успішно застосовують спосіб нанесення покриттів (металування), який засновано на припіканні до поверхні виробу порошкового шару.

Для металування використовують метали, сплави, інтерметаліди, карбіди, нітриди, бори́ди, силіциди та пластмаси в порошкоподібному стані. Для захисту від корозії та для відновлення зношених виробів застосовують порошки: залізні, мідні, титанові, нікелеві, алюмінієві, сталеві, латунні, нікель-хромові тощо. Більшість порошкоподібних матеріалів стандартизовано та виготовляють промислово.

Технологія металування являє собою сполучення операцій нанесення на підготовлену поверхню деталі порошкового шару (рис. 66, а, б) або оболонки (рис. 66, в), а також операцій термічної (рис. 66, з) або термомеханічної (рис. 66, д) обробки. Покриття формують у процесі термообробки, при якій нанесений шар (порошок) спікають та відбувається його припікання до поверхні виробу.

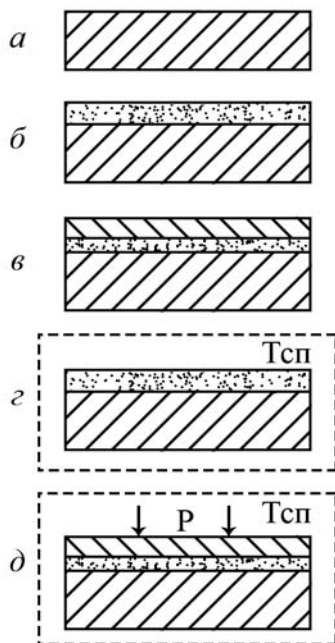


Рис. 66. Послідовність операцій процесу металування

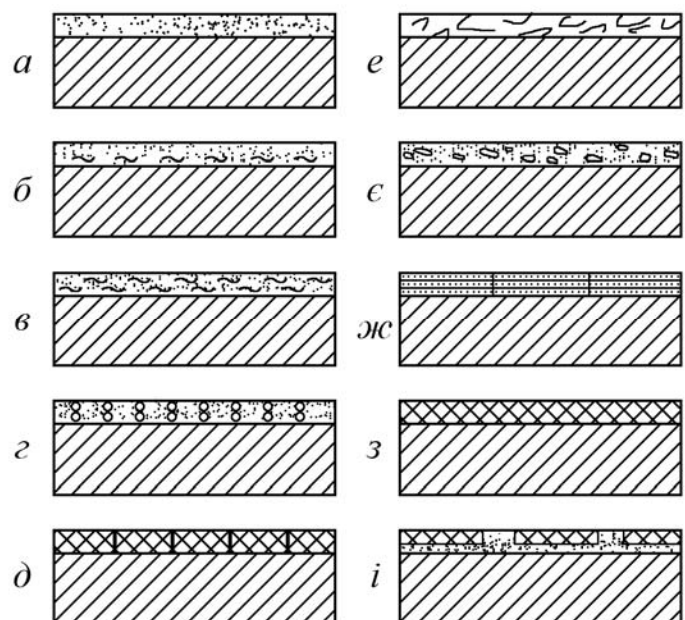


Рис. 67. Принципові конструкції металованих покриттів

деталей машин, верстатів і інструменту з метою підвищення зносостійкості та корозійної стійкості до температур 950 °С. Сплав було створено Елвудом Гейнсом (англ. *Elwood Haynes*) у 1907 році.

Металуванням можна отримати різноманітні покриття. Деякі з них показано на рис. 67, де *а* – порошкове покриття; *б* – порошкове покриття з підшаром, який підвищує міцність зчеплення; *в* – порошкове покриття, яке армовано волокнами або тонким дротом; *г* – порошкове покриття з щільно укладеним дротом; *д* – пластинчасте покриття; *е* – порошкове напилене покриття; *є* – порошкове покриття з гранулами; *ж* – порошкове покриття з об'ємною дрітвяною сіткою; *з* – пластинчасте покриття за формою та розмірами поверхні, яку покривають; *і* – пластинчасто-порошкове покриття.

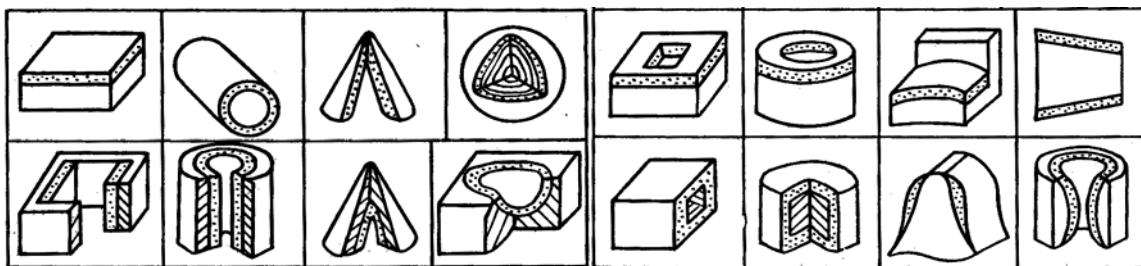


Рис. 68. Приклади форм виробів (поверхонь), які піддають металізації

Шляхом вибору матеріалів для покриття, зміни технології та режимів їх нанесення можна отримувати покриття з різними заданими властивостями.

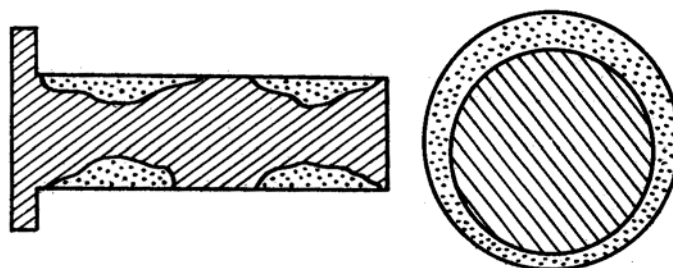


Рис. 69. Металізація для захисту та відновлення зношених ділянок поверхонь деталей

Металування активно використовують для протидії корозії та відновлення зношених ділянок поверхні складних виробів. Цьому сприяє наявність у промисловості різноманітних за фізико-хімічними, механічними та іншими властивостями матеріалів, які можна нанести методом металування. Для ілюстрації можливостей процесу металування на рис. 68 показано різні форми поверхонь, які вкривають, а на рис. 69 – приклад відновлення зношених деталей.

5.2.1.2. Гарячий метод

Метод занурення до розплавленого металу є найстарішим і найпростішим технологічним методом, який застосовують для нанесення легкоплавких металів (цинку, олова, свинцю тощо).

Основою технології нанесення на виріб металевого покриття є властивість металів мати в розплавленому стані високу хімічну активність. Висока реакційна здатність розплавленого металу в більшості випадків спричиняє утворення сплаву з основним металом виробу. Цей сплав є гарною основою зчеплення для металу, який покривають. Деякі метали, наприклад, цинк і алюміній, утворюють тверді та крихкі сплави (або інтерметаліди) з залізом (Fe_2Zn_7 , Fe_2Zn_3 , AlFe , Al_2Fe , Al_3Fe). При такому підшарі покриття при механічній обробці легко відділяється від основного металу. Для запобігання утворенню таких небажаних шарів до металу покриття вводять інший метал, наприклад, при покритті сталевих виробів цинком до розплаву вводять алюміній або олово.

Для нанесення металевого покриття гарячим методом основний метал занурюють на кілька секунд до ванни з розплавленим металом покриття, який змочує поверхню заготовки (рис. 70).

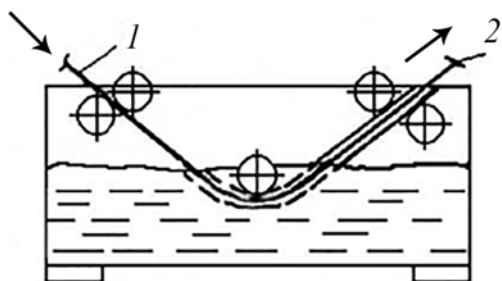


Рис. 70. Схема реалізації гарячого методу металізації:

1 – вихідний метал; 2 – метал з покриттям

У ванні міститься метал із нижчою температурою топлення, ніж у того, який покривають, наприклад, цинк, свинець, олово, алюміній. Розплав металу захищають, використовуючи флюс, наприклад, такий, що складається з 55,4 % NH_4Cl , 6 % гліцерину, 38,4 % ZnCl_2 . Такий флюс захищає розплав від окислення, а також розчиняє оксидні та інші плівки, наявні на поверхні металу, який покривають. Видалення плівок з виробу покращує адгезію основного металу з металом покриття. Товщина сформованого покриття може бути від кількох мікрон до міліметра і залежить від природи металів покриття та основи, температури рідкого металу та тривалості витримки виробу в ньому, умов наступного використання металу з покриттям.

Гарячий спосіб нанесення покриттів використовують для захисту від корозії напівфабрикатів, фасонних виробів зі сталі та чавуну. Свинцем покривають деталі з чорних металів, які потім використовують у хімічній промисловості (мішалки, крани, арматуру тощо). Свинцеве покриття не має пор, тому воно є стійким до багатьох електролітів і, що важливо, до дії розбавлених розчинів сірчаної кислоти та її солей, сірчаних газів. Оскільки розплавлений свинець не сплавляється з залізом і не змочує його поверхню, то його наносять на підшар із олова чи сурми або до розплаву вводять метали, які здатні розчинятися як у залізі, так і в свинці.

Цинк застосовують для захисту сталевих та чавунних виробів від атмосферної корозії, води та низки нейтральних розчинів солей. Понад 80 % цинку, який використовують на покриття, витрачають на гаряче цинкування. Цинк наносять на деталі, занурюючи їх на 6÷20 с до розплавленого цинку або цинку з домішкою алюмінію (до 0,2 %) або олова (1÷3 %) за температури 440÷460 °С. Цинком покривають листи, дроти, різноманітні ємності, труби. Сучасні технологічні лінії гарячого цинкування забезпечують нанесення покриття на сталеву стрічку зі швидкістю 2 м/с.

Олово застосовують для захисту мідних дротів від дії сірки, отримання білої жерсті та для місцевого захисту поверхні металу при азотуванні. З білої жерсті виготовляють молочний посуд, котли для варки страв, тару для зберігання та транспортування харчових продуктів. Процес лудіння є аналогічним гарячому цинкуванню.

Алюміній наносять на вироби з заліза, сталі та чавуну з метою підвищення їхньої стійкості до атмосферної та газової корозії. Покриття наносять, занурюючи деталі спочатку до ванни з флюсом, а потім до розтопленого (нагрітого до 800 °С) алюмінію. Високі захисні властивості алюмінієвого покриття пов'язані з наявністю на поверхні рівномірної щільної плівки оксиду алюмінію, яка утворюється внаслідок окислення алюмінію під дією кисню повітря. Алюміній наносять на випускні та напускні клапани автомобільних двигунів та інші вироби.

При застосуванні гарячого методу нанесення покриття не вдається отримати рівномірні за товщиною покриття та вберегти від корозії вироби з отворами малого діаметру та різьбою. До недоліків методу відносять також порівняно великі витрати кольорових металів: окрім надмірної товщини захисного шару, частину металу безповоротно втрачають унаслідок вигару (окислення киснем повітря).

Крім того, цей метод дає можливість наносити металеві покриття винятково на вироби, які мають невеликі розміри.

5.2.1.3. Плакування

Плакування – це механотермічний метод захисту від корозії поверхні основного металу іншим металом, який є стійкішим до агресивного середовища.

Поєднати два метали (метал-основа та метал-захисник) між собою можна *литтям, прокаткою і недеформованим плакуванням* (наприклад, *вибухом*).

Вибір способу залежить від низки факторів: вимог, які висувають до виробу, матеріалу виробу та плакувального шару, трудомісткості способу, його доступності тощо. Для кожного конкретного випадку обирають оптимальний спосіб плакування.

Найширше застосовують спосіб *спільної прокатки листів двох металів* (чи багатошарових пакетів з них), із яких один (хімічно стійкий) відіграє роль захисного шару. Найчастіше основним металом є недорога вуглецева або низьколегована сталь, а зовнішній (плакувальний) шар виготовляють із корозійно стійкої високолегрованої сталі або кольорових металів. Товщина плакувального шару становить від 3 до 60 % товщини основного металу. Зчеплення шарів є дуже гарним, оскільки воно забезпечується дифузією при одночасній дії температури та тиску. Трапляються випадки, коли високолеговані сталі доцільно плакувати вуглецевою сталлю. Так, якщо металом конструкції є високоміцна сталь, корозійному руйнуванню якої важко запобігти відомими методами, то на неї наносять плакувальний шар із будь-якого іншого металу, який легко захистити від корозії.

У багатьох випадках для плакування застосовують метали або сплави, які добре зварюються. До таких належать вуглецеві та кислототривкі сталі, дюралюміній, сплави міді. Плакувальними матеріалами можуть бути неіржавіючі сталі, алюміній, нікель, титан, тантал тощо.

Плакування *литтям* (комбінованим з двох рідин чи комбінацією твердого металу з рідким) передбачає використання виливниць, у яких розташовують спеціальні роздільні листи, що визначають місце майбутньої поверхні з'єднання двох металів, чи тверді листи металу, який необхідно вкрити іншим. Після цього заливають рідкий метал у виливницю та її охолоджують. Необхідне зчеплення металів реалізують наступною прокаткою біметалевого зливка.

Для з'єднання основи з покриттям використовують і *силу вибуху*, особливо у випадках, коли метали неможливо поєднати в інший спосіб або для виготовлення виробів спеціального призначення. Вибухом можна з'єднати метали, що не розчиняються один в одному, утворюють при підвищених температурах інтерметалеві сполуки чи суттєво різняться величиною опору деформації.

Отримувані двошарові матеріали можна піддавати всім видам обробки. Плакують фасонні вироби, листи, автоклави, дріт, посудини різного призначення тощо. Найширше застосовують плакування дюралюмінію алюмінієм, вуглецевих сталей неіржавіючою сталлю. Плаковані вироби широко застосовують у машинобудуванні.

Виробництво жаростійких біметалів дає можливість економити близько 60÷70 % високолегрованої сталі та велику кількість дорогих легуючих елементів.

Метод плакування металів лежить у основі отримання матеріалу, який називають *металопластом*. Його отримують прокаткою або склеюванням металевго листа з одним або двома листами полімеру. Металопласт

виготовляють із сталі, алюмінієвих і магнієвих сплавів, а в якості захисного шару від корозії використовують термопластичні полімери: поліхлорвініл, поліізобутилен, поліетилен, поліпропілен тощо. Металопласти є дешевшими та тривкішими за неіржавіючу сталь, а за хімічною стійкістю до агресивних середовищ переважають її. Металопласт використовують для виготовлення різних деталей, які застосовують у хімічній промисловості, судо-, автомобіле- та приладобудуванні.

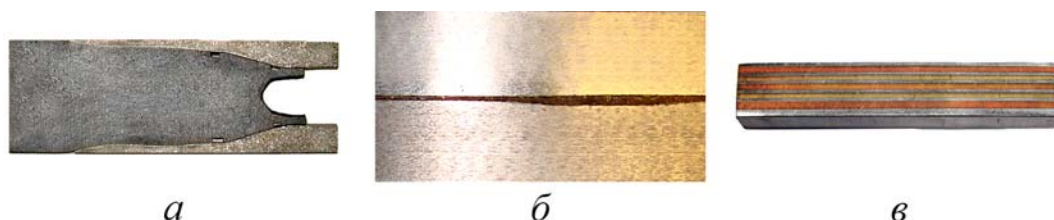


Рис. 71. Багатошарові металеві композиції, виготовлені методом вакуумної термомеханічної обробки²⁴:

a – низьковуглецева сталь – легована сталь,
б – нержавіюча сталь (X18H10T) – Cu (M06) – Nb (НВЧ 99,99 %),
в – багатошаровий композит з шарів чорних та кольорових металів

Слід зазначити, що термомеханічну обробку (тобто принципи плакування), зокрема вакуумну прокатку при підвищених температурах, використовують не лише для формування захисних шарів, але і для міцного з'єднання елементів складних конструкцій та деталей, виготовлених з різних металів (рис. 71).

5.2.1.4. Металізація розпиленням (газотермічне напилення)

Процес нанесення захисних покриттів на поверхню виробів розпиленням розтопленого металу або іншого тугоплавкого матеріалу стисненим повітрям або інертним газом називають *металізацією розпиленням* або *газотермічним напиленням*.

Покриття наноситься без суттєвого підвищення температури підкладки, що виключає деформацію напилених деталей.

Розрізняють газотермічне напилення *газополумєнєве* та *газоелектричне*, яке в свою чергу поділяється на:

- електродугове (плазмово-дугове);
- високочастотне;
- плазмове.

Перелічені технології належать до так званого методу фізичного осадження з газової (парової) фази – Physical vapor deposition (PVD). PVD

²⁴ Зразки виготовлено в Інституті фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут».

є процесом, в якому матеріал перетворюють з конденсованої фази до парової фази, а потім назад до плівки згущеної фази. Найпоширеніші процеси PVD – розпилення та випаровування.

На відміну від методу хімічного осадження – Chemical vapor deposition (CVD) – при фізичному осадженні відбувається лише перехід від одного агрегатного стану речовини до іншого без хімічних реакцій розкладання складних речовин на поверхні оброблюваного матеріалу.

Для нанесення покриттів використовують спеціальне обладнання – апарати-металізатори, які підрозділяють, відповідно, на газові та електричні (плазмові).

Газові металізатори працюють на ацетилені чи пропан-бутановій суміші, які при спаленні у кисні виділяють велику кількість теплоти, що спричиняє розтоплення металевого присадного (наплавочного) дроту (дроту з металу, що осаджується). Розтоплений метал під дією струменя стиснутого повітря або інертного газу розпилюється на найдрібніші частинки ($0,02 \div 0,4$ мм), переноситься до поверхні виробу та осаджується на ній. Швидкість потоку частинок металу при осадженні становить $100 \div 200$ м/с. При переміщенні частинки металу встигають охолонути і при зіткненні з деталлю утворюють на її поверхні міцне покриття (рис. 72).

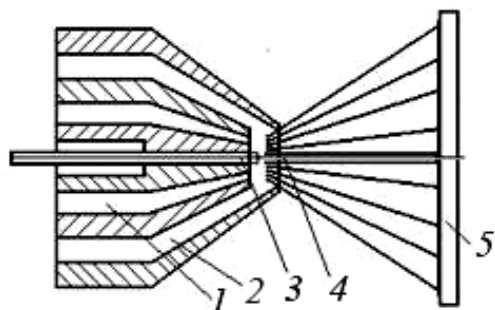


Рис. 72. Схема газополуменевої металізації:

- 1 – канал для горючої суміші;
- 2 – канал для стисненого повітря;
- 3 – присадний наплавочний дріт;
- 4 – полум'я; 5 – деталь

Плазмове напилення являє собою подальший етап розвитку техніки металізації розпиленням.

При *плазмово-дуговому* нанесенні покриттів плавлення вихідного матеріалу здійснюється в плазмовому струмені, температура якого становить тисячі – десятки тисяч градусів. Дуговий плазмовий струмінь отримують вдуванням плазмотворного газу в електричну дугу, що утворюється між двома електродами.

Плазмовий струмінь являє собою потік речовин, що складаються з електронів, іонів і нейтральних атомів плазмотворного газу. Таким газом може бути аргон, азот, водень, аміак, водяна пара, а також їхні суміші. Частки вихідного матеріалу, потрапляючи в плазмовий струмінь, розплавляються і переносяться на поверхню оброблюваної деталі. Мате-

ріал покриття може бути у вигляді дроту, стрижня або порошку. В перших двох випадках на поверхню наносять покриття у вигляді дрібних розтоплених частинок.

Будову електрометалізаторів і схеми розпилення наведено на рис. 73.

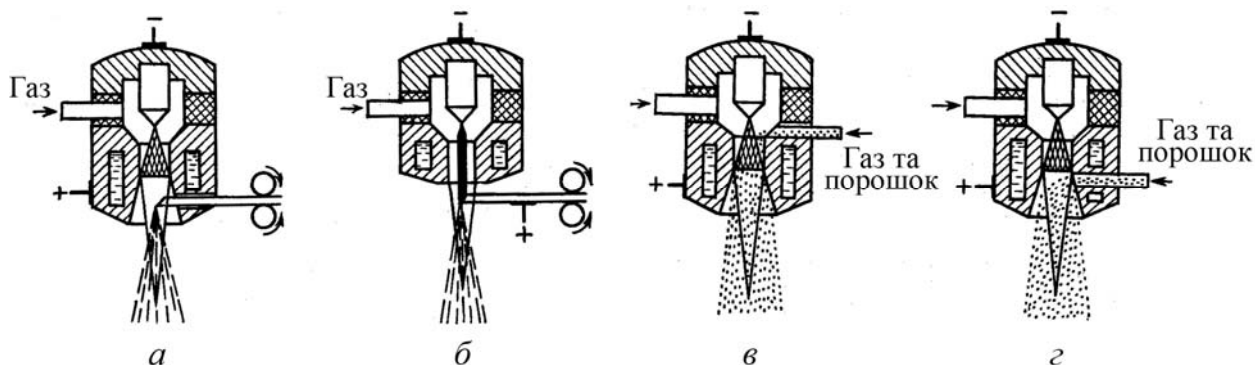


Рис. 73. Схеми розпилення: *а* – дугова плазма з нейтральним дротом;
б – дугова плазма зі струмопровідним дротом (анод);
в – введення порошку, який наносять, до стовпа плазмової дуги;
г – введення порошку, який наносять, до плазмового струменя

Залежно від властивостей метал покриття може бути розтоплений як у стовпі плазмового струменя (рис. 73, *а*), так і в електричній дузі завдяки його використанню в якості аноду (рис. 73, *б*).

При застосуванні порошкових матеріалів не вдається досягти їх рівномірного та повного топлення, особливо якщо використовують неметалеві неорганічні порошки. Однак температура плазмового струменя (рис. 73, *в*) та електричної дуги (рис. 73, *г*) є настільки високою, що вони прогріваються до температури, яка є достатньою для отримання покриття необхідної якості.

Для отримання плазмового струменя використовують різні за конструктивним виконанням плазмотрони, які складаються з вольфрамового катоду, мідного аноду, який охолоджують водою (якщо анодом не служить метал покриття), та ізолятора, який розташовано між ними.

Плазмовий спосіб нанесення покриттів має низку переваг порівняно з іншими методами, а саме:

- універсальність способу, який дає можливість наносити різні матеріали (метали, сплави, окиси, карбіди, нітриди, бори́ди, пластмаси тощо) на поверхню виробів із різноманітних металів і неметалів;
- легкість керування процесом і можливість нанесення покриття на великі та малі поверхні виробів складної форми при збереженні їхніх вихідних властивостей;
- формування покриттів високої густини та з гарним зчепленням із основою;

- відносно висока продуктивність процесу (від 3 до 14 кг напилюваного металу за 1 годину).

Недоліками процесу є значне вигорання легуючих елементів у основному металі та підвищене його окислення.

Високочастотна металізація є прогресивнішим методом розпилення. Ця методика заснована на розплавленні присадочного дроту в індукторі (рис. 74), який живиться струмом високої частоти (200 ... 300 кГц) від генератора.

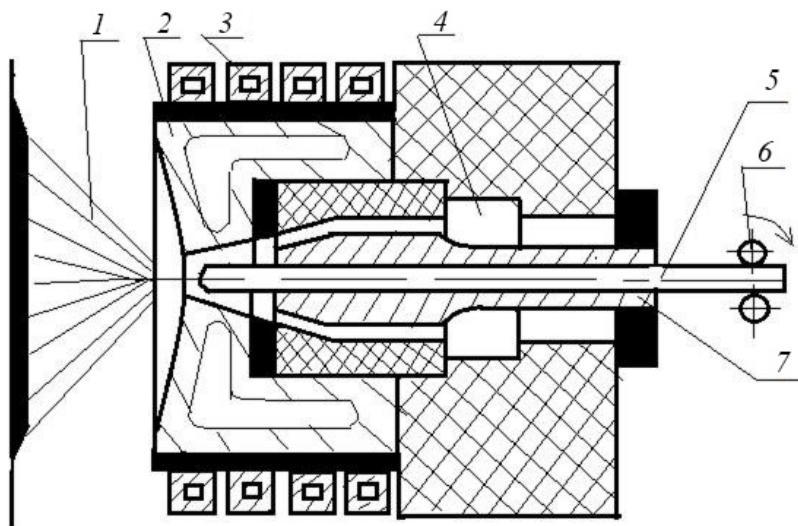


Рис. 74. Схема високочастотного металізатора:

- 1 – газ-металевий струмінь; 2 – концентратор струму;
3 – індуктор; 4 – канал подачі стисненого повітря; 5 – дріт;
6 – ролики; 7 – напрямна втулка

Для швидкого плавлення металу в розпилювачі металізатора (рис. 74) змонтовано концентратор вихрових струмів (2), який дає максимальну густину електромагнітного поля біля виходу дроту з сопла.

При високочастотній металізації в порівнянні з дуговою суттєво зменшується вигорання легуючих елементів дроту та пористість покриття, збільшується продуктивність процесу (внаслідок використання товстішого дроту – до 6 мм), зменшується приблизно в 2 рази питома витрата електроенергії. Недоліком є застосування більш складного обладнання.

Найпоширенішими методами плазмової металізації є методи йонно-плазмового розпорошення та вакуумно-дугового випаровування²⁵.

Як в першому, так і в другому випадку подальші етапи процесу нанесення передбачають часткову або повну іонізацію розпорошених (або випарених) атомів, плазмохімічні реакції за участі реакційного газу, осадження (конденсацію) покриття на підкладинку.

²⁵ Докладніше про плазмову металізацію, наприклад, у монографіях [24, 25].

Зараз найширше впроваджені установки, що використовують два різновиди джерел плазми:

1. *Дугові джерела* – генерують в вакуумній камері плазму прямою потужнострумового низьковольтного розряду, що розвивається виключно в парах матеріалу катода; це забезпечує ступінь іонізації плазми до $80 \div 95 \%$.
2. *Магнетронно-йонні джерела* – генерують плазму в вакуумній камері завдяки розпорошенню речовини при бомбардуванні катода-мішені високоенергетичними йонами інертного або реактивного газу, при цьому ступінь іонізації потоку зазвичай не перевищує 20% .

Основою, що об'єднує *вакуумно-дугові* системи (рис. 75), є використання низькотемпературної плазми низького тиску як джерела заряджених частинок. В цьому плазмовому середовищі процеси відбуваються в зовнішніх електронних оболонках атомів або молекул (збудження, йонізація, дисоціація і зворотні їм процеси), але при цьому не зачіпаються глибокі електронні оболонки і не мають місця ядерні процеси.

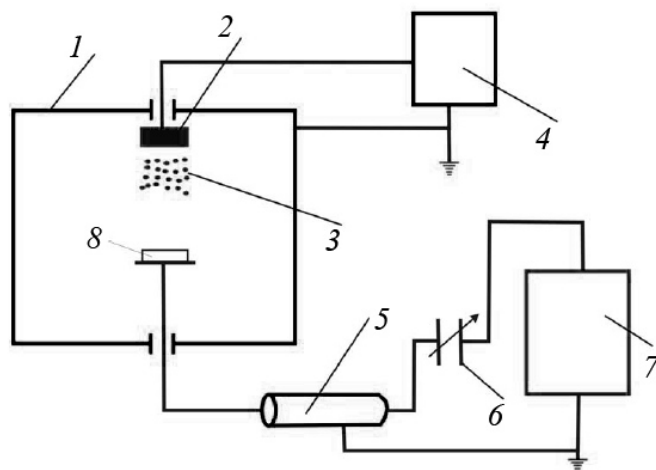


Рис. 75. Схема пристрою вакуумно-дугового формування покриттів:

1 – вакуумна камера, 2 – катод, 3 – плазма, 4 – джерело живлення електродугового випарника, 5 – коаксіальний кабель, 6 – конденсатор, 7 – ВЧ генератор, 8 – деталь, що оброблюється

У електродуговому випарнику метал випаровується з поверхні катода завдяки високій концентрації енергії в катодній плямі електричної дуги. Для нормальної роботи випарника необхідно обмежити область переміщення катодної плями поверхнею катода. Принциповим рішенням в конструкції випарника стало застосування магнітного поля для утримання катодної плями в зоні робочої поверхні катода.

Вакуумно-дуговий розряд в парах матеріалу, з якого виготовлений катод, генерує потоки високоіонізованої плазми з енергією йонів в десятки електронвольт. Плазму емітує катодна пляма мікронних розмірів, в цій

плямі розвивається температура, достатня для випаровування і звернення в плазму будь-яких металів, в тому числі і тугоплавких.

Особливістю вакуумно-дугових джерел плазми є не тільки можливість отримання потоку частинок безпосередньо самого матеріалу катоду, але і здійснення плазмохімічного синтезу сполук, в тому числі оксидів, нітридів і карбідів. Для здійснення синтезу сполук в генерований плазмовий потік вводиться реакційно здатний газ.

Шкідливою особливістю вакуумно-дугового розряду, що відрізняє його від іонно-плазмових методів з низькою іонізацією потоку (наприклад, магнетронних), є наявність в плазмовому потоці крапель речовини, що випаровується, що порушує однорідність отриманих конденсатів (покриттів). Це, як правило, погіршує експлуатаційні можливості покриттів.

В основу систем *іонно-плазмового* нанесення покриттів покладено метод катодного розпорошення. За цим методом спеціально виготовлену мішень розпорошують бомбардуванням йонами газорозрядної плазми, а потім осаджують розпорошені частинки на поверхні виробів. Мішень виготовляють з матеріалу, який необхідно нанести на поверхню виробу.

Йонні розпилювальні системи класифікують за кількістю електродів (діодні, тріодні, тетродні), за використанням додаткового магнітного поля (магнетронні), виду використаної напруги (постійна, змінна, високо-частотна), способу збудження плазми (з самозбудженням, з додатковим розрядом, з автономними йонними джерелами), наявністю або відсутністю потенціалу на підкладинці (з потенціалом зсуву чи без).

Серед низки існуючих схем *йонного розпорошення* найпоширенішим у дослідженнях та промисловості є порівняно простий у реалізації та досить ефективний за результатами метод *магнетронного розпорошення*. Основними елементами магнетронного пристрою для розпорошення є катод-мішень, анод і магнітна система (рис. 76). Силкові лінії магнітного поля замкнені між полюсами магнітної системи.

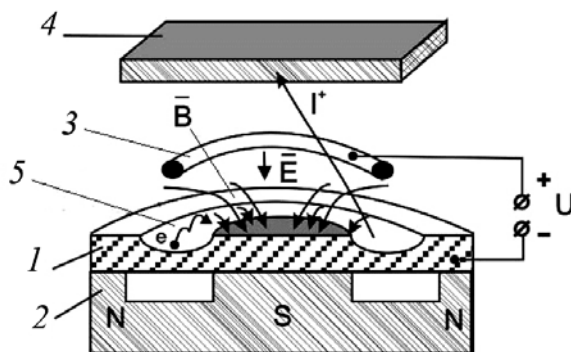


Рис. 76. Схема магнетронної системи йонного розпорошення з плоским катодом: 1 – катод-мішень; 2 – магнітна система; 3 – анод; 4 – підкладинка; 5 – зона розпорошення

Перевагами магнетронних розпорошувальних систем перед аналогічними за призначенням системами без магнітного поля є:

- висока швидкість осадження плівок (до декількох мікрметрів за хвилину) і можливість її регулювання в широких межах;
- висока чистота плівок;
- менший радіаційний та тепловий вплив на підкладинку та створене покриття;
- можливість вибором геометрії мішені забезпечити умови нанесення рівномірних за товщиною плівок на нерухомі підкладинки.

Зараз плазмовий спосіб металізації (і не тільки) напиленням застосовують для формування покриттів на вироби зі сталей, бронзи, алюмінію, титану та інших матеріалів. Матеріалом покриття можуть бути чисті метали (Zn, Al, Cu, Ti, Zr, Nb, Ni, Cr, Mo, V, W тощо), окисли (Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , NiO, BeO, SiO_2 тощо), карбіди (B_4C , Cr_2C_3 , TiC, ZrC, WC, SiC, NbC), бори́ди (TiB_2 , ZrB_2 , TaB_2), силіциди (MoSi_2), нітриди (TiN, ZrN, AlN, HfN).

Для плазмового напилення металеві матеріали покриття виготовляють у вигляді дроту та прутків діаметром від 0,5 до 3 мм, а також порошки з частинками сферичної форми розміром від 20 до 100 мкм. Керамічні матеріали застосовують у порошковому стані або отримують без посередньо в технологічному процесі внаслідок плазмохімічних реакцій.

Для захисту від корозії, розмірного відновлення зношених деталей машин використовують практично всі метали чи металокераміку, які можна наносити не лише на метал, але й на дерево, бетон, скло, кераміку, папір.

Узагальнюючи матеріал цього підрозділу, зазначимо, що при металізації міцність зчеплення (адгезія) покриття з основою залежить від розміру частинок, швидкості їхнього руху та ступеня деформації при зіткненні з поверхнею. Покриття в багатьох випадках має лускату структуру та високу поруватість, яку зменшують збільшенням товщини покриття, шліфуванням, поліруванням і нанесенням додаткових неметалевих покриттів. Наприклад, поруватість цинкового покриття зменшується в десять разів при збільшенні його товщини від 0,2 до 0,4 мм.

Металізацію розпорошенням застосовують для захисту від корозії різних деталей та виробів, в тому числі ємностей і апаратури крупних габаритів: вулканізаційних котлів, залізничних мостів, газгольдерів, паль, корабельних і морських труб, металоконструкцій шлюзів, гребель, зібраних виробів тощо. Для захисту від атмосферної та підземної корозії застосовують цинк і алюміній, які наносять на сталь і чавун завтовшки від 0,05 до 4 мм. Апаратуру сірчано-кислотного виробництва покривають свинцем, а від дії водяної пари, сірчаного газу, морської атмосфери (за підвищених температур) – алюмінієм завтовшки до 0,3 мм.

5.2.1.5. Термодифузійне насичення

Термодифузійне насичення є найпоширенішим варіантом хіміко-термічної обробки (ХТО)²⁶ і дає можливість створити захисний шар матеріалу внаслідок дифузійного збагачення приповерхневої зони основного металу певними елементами, які називають компонентами насичення або елементами, що насичують поверхню. Зрозуміло, оскільки рушійною силою насичення є реакційна дифузія²⁷, процес реалізують при високих (принаймні підвищених) температурах.

В багатьох випадках хіміко-термічна обробка призводить до утворення глибокого, органічного зв'язку між основою і покриттям. Саме тому таку обробку слід вважати методом створення *нових типів композиційних матеріалів* з притаманними їм характерними специфічними особливостями, які необхідно враховувати при розробці, конструюванні, експлуатації та оцінці надійності різних виробів, механізмів та конструкцій.

Термодифузійний метод було розроблено 1938 р. Н. А. Ізгаришевим і Е. С. Саркісовим. Завдяки наступним роботам Н. С. Горбунова, І. Д. Юдіна, а також Н. А. Мінкевича, О. І. Вера, Н. В. Агєєва, А. Н. Мінкевича та цілої низки інших дослідників цей метод було практично застосовано у різних галузях науки та промислового виробництва.

Існуючі методи хіміко-термічної обробки можна поділити на групи, що визначаються агрегатним станом елемента, яким насичують поверхню:

- насичення з твердої фази (в основному з порошкових засипок);
- насичення з рідкої фази;
- насичення з газової (або парової) фази;
- насичення в іонізованих газах (ХТО в плазмі тліючого розряду).

Насичення з паст (обмазок, шлікерів) посідає особливе місце. В залежності від складу, консистенції обмазки чи шлікеру і температурно-часових умов хіміко-термічної обробки цей варіант може бути віднесений до одного із зазначених вище методів насичення.

Зазначимо, що в останні роки активно вивчають та розробляють способи ХТО, що реалізуються при впливі на поверхню концентрованими потоками енергії.

Важливою необхідною, але недостатньою умовою утворення дифузійного шару є наявність взаємної розчинності основного металу та елемента,

²⁶ Термін **ХТО** об'єднує сукупність технологічних процесів, що забезпечують дифузійне насичення поверхні матеріалу необхідними елементами і призводять до зміни хімічного складу, структури і властивостей поверхні без зміни фазового стану і властивостей внутрішніх зон матеріалу, при цьому дифундуючий елемент може перебувати в газовій, рідкій, твердій або паровій фазах. У спрощеному варіанті ХТО – це нагрівання та певна високотемпературна витримка матеріалів у хімічно активних середовищах [26].

²⁷ **Реакційна дифузія** — дифузія, супроводжувана фазовими перетвореннями, що відбуваються внаслідок взаємодії елементів, які дифундують.

яким ми його насичуємо, при температурі хіміко-термічної обробки. Також можливе утворення дифузійних шарів елементами, розчинність яких при температурі процесу є малою, але ці елементи можуть утворювати з основним металом хімічні сполуки.

Іншими важливими умовами утворення термодифузійного покриття є такі:

- атомний радіус металу покриття не повинен перевищувати атомний радіус основного металу;
- метали основи і покриття повинні мати близькі типи кристалічних ґраток.

Якщо обмежитись металевими покриттями (а саме цьому присвячений цей підрозділ), то зазначимо, що за наявними в літературі експериментальними даними, наприклад, на залізі та сталі можуть утворюватися термодифузійні шари з таких металів: Cu, Au, Be, Zn, Al, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn.

Навпаки, низка металів не утворює термодифузійних шарів на залізі, це Li, Na, K, Rb, Sr, Cs, Ag, Mg, Ca, Ba, Cd, Hg, Pb, Bi²⁸.

Для підвищення, зокрема, жаростійкості сплавів заліза застосуванням дифузійних покриттів зазвичай поверхню виробів насичують алюмінієм (термоалітування, інший термін – термоалюмініування), цинком (термоцинкування), хромом (термохромування) або кремнієм (термосиліціювання).

Як було зазначено вище, елемент насичення може перебувати у різному агрегатному стані – твердому, рідкому, газовому (паровому).

Найпростіший і найпоширеніший спосіб – це *нанесення термодифузійних металевих покриттів у порошкоподібних сумішах*. Основою суміші є речовина з елементом насичення, до якої за необхідності додають інертні добавки (наприклад, для запобігання спікання суміші) та так звані активатори (здебільшого – галогенні сполуки).

Поверхню деталей, які належить покрити, піддають спеціальній обробці для очищення від окалини, іржі та бруду (наприклад, піскоструминній обробці або травлінню в розчинах кислот), після чого вироби вміщують у контейнер (реторту або ящик) з реакційною сумішшю, а контейнер певний час витримують в печі при необхідній температурі. Товщину утвореного покриття регулюють варіюванням температури, режиму нагрівання та тривалості витримки, складу реакційної суміші.

Більш детально особливості термодифузійного насичення буде розглянуто у підрозділі про формування неметалевих покриттів.

²⁸ Зазначимо, що досить розповсюдженим є також насичення сталей та інших металів неметалами та металоїдами B, C, Si, N, As, а цьому металоїди Tl, Sb не дифундують в залізні сплави.

Алітування (алюмінівання) сталей виробів (рис. 77) здійснюють у зібраному вигляді, оскільки захисний шар, який утворюється при цьому, є крихким і не передбачає механічної обробки (за виключенням зварювання).

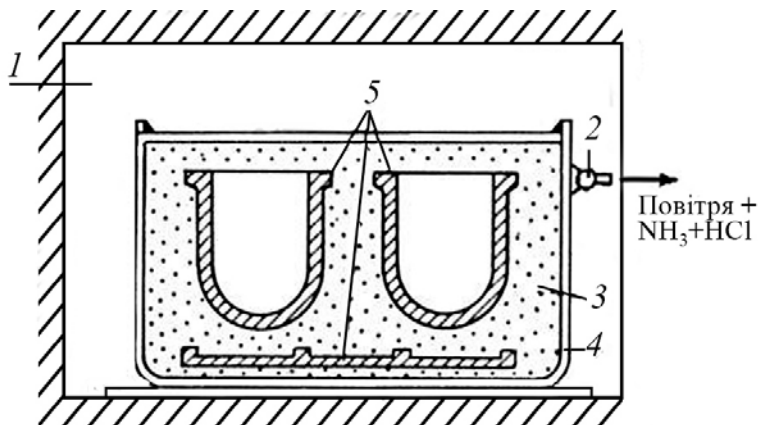


Рис. 77. Схема алітування: 1 – піч; 2 – клапан;
3 – реакційна суміш $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$; 4 – контейнер; 5 – вироби

Температурно-часові параметри обробки (рис. 78) обирають, виходячи з майбутніх умов експлуатації. При алітуванні сталі у поверхневому шарі утворюються оксиди Al_2O_3 та FeAl_2O_4 , які мають підвищені захисні властивості та зумовлюють значну жаростійкість. Алітоване залізо є стійким у парах сірки та сірчаного газу, його застосовують для захисту від окислення котельної апаратури, деталей газогенераторів, муфелів тощо.

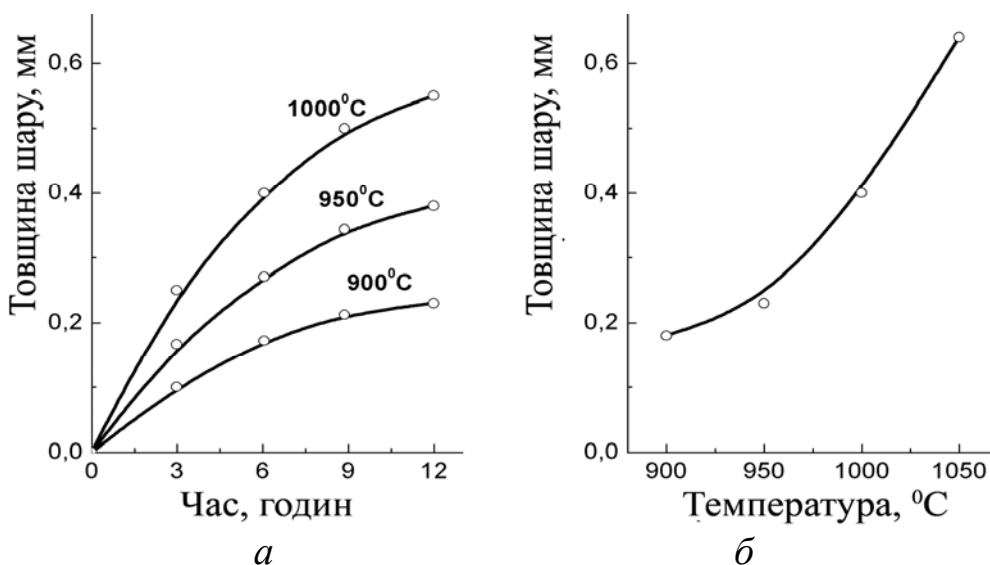


Рис. 78. Температурно-часові показники алітування сталі марки 10 (суміш 99,5 % сплаву $\text{Al}-\text{Fe}$ та 0,5 % NH_4Cl):

а – лінійно-параболічний закон росту покриття з часом;

б – експоненціальна часова залежність товщини покриття (за 6 годин)

Дифузійне насичення сталі алюмінієм – один із найнадійніших способів захисту сталевих апаратур від окислювальної дії кисню повітря за підвищених температур (рис. 79).

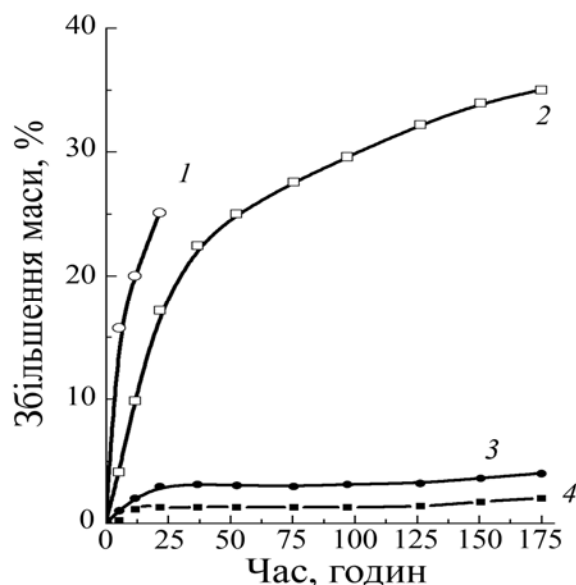


Рис. 79. Вплив алітування на корозію сталі:
1, 2 – сталь без покриття, 3, 4 – сталь із покриттям;
1, 3 – 1000 °C, 2, 4 – 800 °C

Термохромовання проводять за температури 1000÷1150 °C у суміші порошкоподібного хрому, каоліну²⁹ (для перешкоджання спіканню) і нашатирю³⁰ (для створення неокислювальної атмосфери). Поверхневий шар, який утворюється внаслідок дифузії хрому до сталі, є твердим розчином Fe-Cr. Він має високу жаростійкість і твердість. Термохромовання можна проводити і в газовій фазі – в парах хлористих солей хрому.

Дифузійне силіціювання сталі здійснюють за подібною до хромування технологією за температури 1000 ÷ 1200 °C. Силіціювання також добре захищає вуглецеву сталь від газової корозії.

За необхідності формують комбіновані термодифузійні покриття, наприклад, хромосиліцидні, хромоалюмінідні, боросиліцидні та інші.

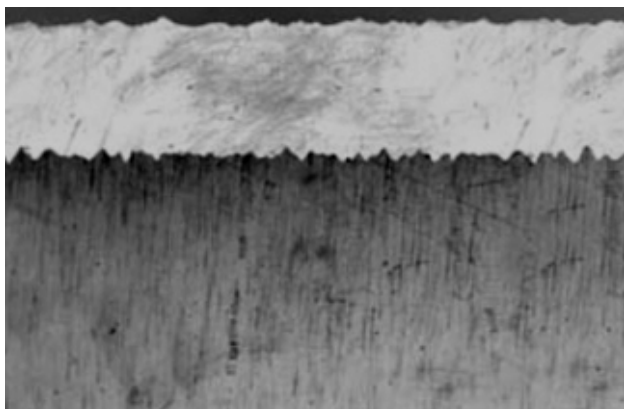
Сьогодні технології термодифузійної обробки широко застосовані у сучасному промисловому виробництві (рис. 80), оскільки в багатьох випадках дифузійні покриття за своїми експлуатаційними властивостями перевищують покриття, сформовані іншими методами, наприклад, плакуванням чи гарячим методом (рис. 81).

²⁹ **Каолін** – гірська порода, що складається переважно з каолініту (білого кольору) – головної частини звичайної глини. Хімічна формула – $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, відповідна мінералогічна формула – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

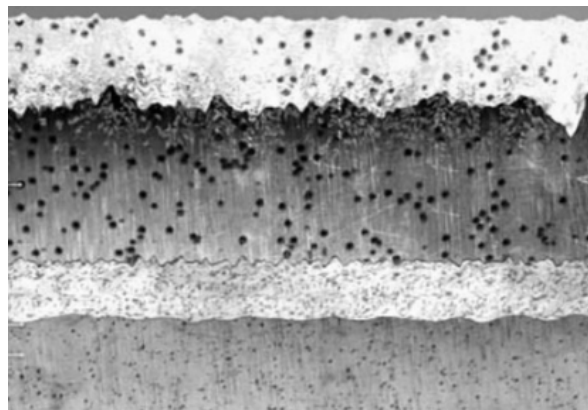
³⁰ **Нашатир** (нашатирний спирт, аміачна вода) – водний розчин аміаку (гідроксиду амонію NH_3), зазвичай 10 %, легколетуча рідина.



Рис. 80. Індукційна піч для термодифузії в електромагнітному полі (метод ТДСІ для формування захисних шарів на основі Zn, Cu, Al, Cr, Ni)



a



б

Рис. 81. Структура покриття на сталі після цинкування:

a – термодифузійним методом у магнітному полі (ТДСІ), *б* – гарячим методом

5.2.2. Неметалеві покриття

Розвиток науки та техніки супроводжується використанням все більш високих температур. Сучасна техніка потребує, наприклад, апаратури, що є працездатною в хлорі та хлористому водні за температури $400\div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, в парах чи продуктах згорання та переробки нафти – за температури $500\div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, парах сірки – до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, йоду і йодидів – до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, у повітрі та інших газових та рідких середовищах з киснем – за температур до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ та вище. З цієї причини все жорсткішими стають вимоги до захисту різноманітних металів і сплавів від газової корозії, особливо від окислення, що, в свою чергу, ініціює створення нових та удосконалення відомих технологій формування жаростійких покриттів, зокрема неметалевих – емалевих та керамічних.

5.2.2.1. Емалеві покриття

Емаль – це склоподібна³¹ (або переважно склоподібна) речовина, в основному складена з оксидів та виготовлена плавленням або фриттуванням³² (неповним плавленням), яку одним або декількома шарами наносять на металеві вироби.

Традиційний технологічний процес емалювання складається з етапів попереднього приготування шихти³³, сплавлення фритти (емалевої маси), наступного нанесення подрібненої ультрадисперсної фритти на підготовану поверхню вихідного матеріалу, сушки і кінцевого випалу. Фритту на поверхню виробів наносять у вигляді шлікеру³⁴, суспензії³⁵, інколи – сухою пудрою.

Поряд із традиційним застосуванням в якості декоративного покриття на виробках побутового та технічного призначення, емалеві покриття все активніше застосовують для антикорозійного захисту металів.

Розрізняють два види емалей:

- ґрунтові, які наносять безпосередньо на метал здебільшого шлікером;
- покривні, які наносять на ґрунт як шлікером, так і пудрою.

Найважливішою проблемою технології емалі є узгодження фізико-механічних характеристик металеві та оксидної систем для забезпечення їх міцного зчеплення і допустимого рівня напружень в обох складових. У зв'язку з цим різні метали емалюють різними за складом емаллями, при цьому для забезпечення формування бездефектного покриття та надійного зчеплення з основою бажано емалювання здійснювати при в'язкості емалі близько 100 Па·с та поверхневого натягу близько 300 мДж/м².

³¹ **Склоподібною речовиною** (речовиною в *склоподібному стані*) треба називати тверду некристалічну (аморфну) речовину, що утворилася в результаті охолодження рідини зі швидкістю, яка була достатньою для запобігання кристалізації під час охолодження [27]. **Склом** називають всі аморфні тіла, які одержані шляхом переохолодження розплаву незалежно від хімічного складу і температурної області твердіння та мають в результаті поступового збільшення в'язкості механічні властивості твердих тіл, причому процес переходу з рідкого стану в склоподібний повинен бути оборотним (*формулювання комісії з термінології АН СРСР, 1932 р.*).

³² **Фритта** – склоподібна речовина, яку отримують при неповному плавленні оксидної суміші (скломаси) та її швидкому охолодженні. **Фриттування** – процес виготовлення фритти.

³³ **Шихта** (від німецького Schicht) – суміш вихідних матеріалів певного хімічного та гранулометричного складу для наступної переробки в металургійних, хімічних та інших технологічних процесах.

³⁴ **Шлікер** – рідка суміш або суспензія на основі глини або інших порошкових керамічних матеріалів, широко застосовуються при виробництві кераміки і керамічних (емаль, глазур) покриттів. Вміст рідини (вода, спирт, гліцерин та ін.) у шлікері зазвичай не перевищує 40 %.

³⁵ **Суспензія** (від лат. Suspensio – підвішування) – це гетерогенне рідке (інколи – газоподібне) середовище, утворене рідиною, в якій рівномірно розосереджені ультрадрібні тверді частинки. Ці частинки осідають, якщо суспензія залишається у спокої. Типові рідкі суспензії – шлікери для формування кераміки та керамічних покриттів, цементні розчини, емалеві фарби, бурові промивні рідини. Типова газова суспензія – пил у повітрі.

Хімічний склад емалі визначається призначенням емалевого покриття, а також характеристиками та умовами експлуатації металу, що потребує захисту від корозії. Основними складоутворюючими компонентами шихти є:

- пісок (основний компонент – діоксид кремнію SiO_2);
- крейда (основний компонент – карбонат кальцію CaCO_3);
- глина (водні алюмосилікати, основні компоненти SiO_2 30÷70 %, Al_2O_3 10÷40 %, H_2O 5÷10 %, може містити домішки інших оксидів);
- польовий шпат (алюмосилікати лужних та лужно-земельних металів, в основному твердих розчинів потрійної системи $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$).

Для покращення текучості та зниження температури плавлення до шихти додають так звані плавні, якими можуть бути:

- бура (тетраборат натрію, натрієва сіль борної кислоти $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);
- сода (гідрокарбонат натрію NaHCO_3);
- поташ (карбонат калію K_2CO_3);
- фтористі солі (наприклад, флюорит або плавиковий шпат CaF_2).

Крім складоутворюючих речовин та плавнів до шихти вводять окисли перехідних металів хрому, титану, кальцію, цинку, кобальту, нікелю, марганцю, міді та інших, які підвищують жаростійкість, покращують зчеплення з металом підкладинки та надають емалі потрібне забарвлення. При необхідності для забезпечення непрозорості емалі до складу додають так звані глушники (оксиди TiO_2 , ZnO_2 , SnO_2 , флориди та ін.).

Початковими стадіями процесу, що забезпечує зчеплення твердої емалі з металом, є змочування та хімічна взаємодія металу з емаллю або склоподібною складовою неорганічного емалевого покриття.

При виборі металу і відповідної емалі разом з температурою плавлення металу і температурою, що забезпечує досить низьку в'язкість емалі при формуванні покриття, слід враховувати і максимальні температури працездатності металевої основи і емалі.

Повзучість і рекристалізація металу та релаксаційні процеси в емалі можуть призводити до зміни напруженого стану системи, наслідком чого може бути руйнування зв'язку метал-емалеве покриття. Іншими важливими факторами руйнування можуть бути дифузійні процеси на межі метал-емаль та корозія.

Величинами, що визначають напружений стан системи емаль-метал за заданої температури, є різниця температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР), співвідношення модулів пружності та зсуву, а також товщини шарів металу та емалі. Зазначені властивості матеріалів суттєво змінюються з температурою. Наприклад, для більшості емалей ці зміни є

особливо значними поблизу температури склування³⁶, де ТКЛР, наприклад, може зростати в $2\div 3$ рази.

Емалеве покриття являє собою в основному тришарову композицію металу, перехідного шару і шару емалі. Напружений стан такої системи в діапазоні пружного стану можна досить точно розрахувати, причому, як правило, напруження в металі є невеликими і не мають визначального впливу на міцність композиції в цілому. При емалюванні поряд із реалізацією заданого напруженого стану та адгезії необхідно забезпечити бездефектність покриттів. Важливе значення при цьому мають фізико-хімічні процеси змочування і розтікання. Істотна роль належить стану поверхні металу і складу газового середовища, в якому формують емалеве покриття. Так, при випалюванні емалі в інертній атмосфері зчеплення емалі з деякими металами забезпечується утворенням перехідного шару, що містить нові сполуки, наприклад, інтерметаліди.

Практично у більшості випадків емаль не досягає рівноважної структури і є схильною до структурних перетворень у процесі нанесення. Разом із тим слід зазначити, що для досягнення максимальної хімічної стійкості обов'язковою умовою є забезпечення однорідності мікро- і макроструктури емалевого покриття. Це досягається як оптимізацією складу емалі, так і відповідною технологією нанесення.

Для прикладу розглянемо технологію отримання покриття з жаростійкої емалі ЕЖ-1000, яку розробив УкрНДІХІММАШ (м. Харків).

Складові шихти: 16,0 кг кварцового піску, 4,5 кг H_3BO_3 , 22,6 кг BaCO_3 , 2,8 кг CaCO_3 , 1,2 кг TiO_2 , 2,0 кг ZnO , – сплавляють у газовій печі за температури 1400°C протягом двох годин із наступним розмелюванням застиглої скляної маси на кульовому млині з додаванням на сімдесят частин цієї маси тридцять частин Cr_2O_3 , п'ять частин глини, п'ятдесят частин води. Отриману водяну суспензію (шлікер) наносять на попередньо очищені від забруднень сталеві вироби зануренням у рідину або пульверизацією. Нанесений на метал емалевий шлікер сушать, а потім обпалюють протягом кількох хвилин за температури $1020\div 1040^\circ\text{C}$. Цю емаль призначено для захисту сталевих деталей від окислення в газових середовищах за температур до 1000°C .

Емалеві покриття в основному наносять на сталь (рис. 82), однак деякі з них придатні також і для чавуну, міді, латуні та алюмінію.

Склоемалі, на додаток до покращення зовнішнього вигляду, ефективно захищають метал від корозії в багатьох середовищах. Високі

³⁶ **Температура склування** – температура, при якій некристалічна речовина переходить до склоподібного стану, стаючи твердою. Конкретне значення температури склування залежить від швидкості охолодження і способу її визначення. Зазвичай вона визначається як температура, при якій в'язкість твердого тіла стає порядку $100\text{--}1000\text{ ГПа}\cdot\text{с}$, а модуль пружності перевищує 1 ГПа .

захисні властивості емалей обумовлено тим, що вони є практично непроникні для води та повітря навіть при досить тривалому контакті та стійкі за звичайних та високих температур.

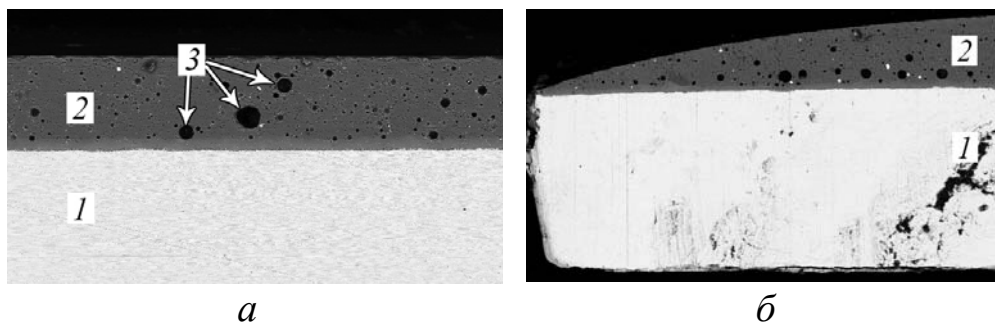


Рис. 82. Емалеві покриття на сталі: *а* – товщина емалі 170 мкм; *б* – крайове змочування емаллю тонколистової (0,65 мм) сталі; 1 – сталеві підкладинки, 2 – емалеві покриття, 3 – пори в емалі

Найбільш жаростійкі емалі (так звані керамічні емалі) витримують температуру 1100 °С, а в окремих випадках до 1400 °С.

Емалеві покриття є стійкими до мінеральних і органічних кислот, солей, газових середовищ, проте руйнуються гарячими розчинами концентрованих луг, плавикової кислоти та низкою фтористих сполук.

Основними недоліками емалевих покриттів є чутливість до механічних впливів та розтріскування при термічних ударах.

5.2.2.2. Покриття з тугоплавких сполук

Більшість металів окислюються (пасивуються³⁷) киснем повітря з утворенням поверхневих оксидних плівок. Однак ці плівки через незначну товщину не забезпечують надійного захисту від корозії. При підвищенні температури корозійні явища значно посилюються.

Низка металів зовсім не пасивуються. Зокрема це перехідні метали з високими ступенями окиснення, насамперед – тугоплавкі Мо, W, Та, Nb, Re. При підвищених та високих температурах ці метали окислюються катастрофічно швидко з утворенням легколетучих оксидів.

Застосування певної хімічної та електрохімічної обробки надає можливість створювати на поверхні металів штучні неметалеві плівкові чи шаруваті покриття зі значно вищою корозійною стійкістю, ніж основний метал. Такі покриття, що забезпечують надійний захист металів від газової корозії, в тому числі – високотемпературної, здебільшого створюють на основі хімічних сполук основного металу з неметалами. Основні класи таких сполук – карбіди, нітриди, борида, силіциди, різні їхні комбінації.

³⁷ **Пасивація** – утворення на поверхні металу захисного шару при дії окислювачів з метою оберігання від корозії. Утворення оксидної плівки може відбуватись у результаті хімічного чи електрохімічного окиснення.

Покриття із зазначених тугоплавких сполук зберігають захисну дію до дуже високих температур (силіциди, наприклад, до 2000 °С та навіть вищих температур). Стисло основні методи отримання таких неметалевих покриттів описані вище (див. початок підрозділу 5.2).

Особливості формування покриттів з тугоплавких сполук докладніше розглянемо на прикладі формування силіцидних покриттів на тугоплавких металах, зокрема молібдені та вольфрамі.

Функціональні покриття на основі або з використанням силіцидів є найважливішим класом матеріалів для захисту тугоплавких металів від високотемпературної газової корозії [13, 17]. Висока вогнетривкість, жаростійкість і термостійкість силіцидів спричиняють їхнє використання при створенні шаруватих композиційних матеріалів, що експлуатуються в різних високотемпературних пристроях і технологічних процесах в окислювальних атмосферах аж до температур 1600 – 2000 °С [28, 29]. Жаростійкість силіцидних покриттів в окислювальних середовищах пояснюється їхньою здатністю до пасивації шляхом формування поверхневої окисної плівки SiO_2 . Якість цієї плівки – її суцільність, густина, малий коефіцієнт дифузії кисню і здатність до само заліковування – визначають захисні властивості силіцидних покриттів [13, 14, 17, 30]. Суттєве значення має також спосіб нанесення покриття.

Як зазначалось вище (див. підрозділ 5.2.1.6), одним із найпоширеніших методів формування захисних покриттів є термодифузійний.

В результаті дифузійного насичення неметалами поверхневих шарів різних конструкційних, в тому числі тугоплавких, металів і сплавів формуються покриття, що складаються або з хімічних сполук, утворених металом підкладинки та елементом насичення, або з твердих розчинів елемента насичення у матриці основного металу. Завдяки цьому метод надає можливість отримувати різні за складом, а отже, і за фізико-хімічними властивостями, покриття, що забезпечують досягнення високих експлуатаційних характеристик в агресивних середовищах в широкому діапазоні температур при різних зовнішніх механічних навантаженнях.

ХТО можна не тільки формувати різні за складом покриття, але і управляти розподілом компонентів в них по товщині, управляти структурою дифузійних шарів. Ускладнення для більш широкого застосування методів дифузійного насичення в основному виникають через слабку матеріальну базу і технологічну дисципліну на промислових підприємствах, оскільки основне обладнання – високотемпературні печі, як повітряні або з інертною атмосферою, так і вакуумні – вже давно не є особливо дефіцитним і технологічно унікальним обладнанням.

При будь-якому процесі ХТО в реакційній системі відбуваються певні процеси і реакції. Умовно весь процес масоперенесення (насичення) при

ХТО може бути представлений у вигляді п'яти послідовних стадій, перелічених у таблиці 18.

Таблиця 18

Стадії процесу масоперенесення при хіміко-термічній обробці

№	Вид та місце процесу	Що відбувається у процесі
1	Реакції в реакційному середовищі	Утворення одного чи декількох тимчасових компонентів (сполук), що здійснюють масоперенесення елемента, що дифундує
2	Дифузія в реакційному середовищі	Транспортування елемента насичення до поверхні металу, де формуємо покриття
3	Процеси і реакції на межі розподілу фаз (на поверхні, яку насичують)	За необхідності – видалення продуктів реакцій, що відбуваються на межі розподілу фаз, в реакційне середовище
4	Дифузія в металі, який насичуємо	Транспортування елемента насичення в середину металу
5	Реакції в металі, який насичуємо	Утворення фаз дифузійного шару: твердих розчинів, хімічних сполук і т.д.

При розгляді реакційної дифузії в основному вважають, що саме об'ємна дифузія визначає швидкість процесу, а хімічні реакції, в результаті яких утворюються нові фази, здійснюються досить швидко і суттєво не впливають на кінетику росту дифузійного шару.

Але навіть ця, досить загальна схема процесу дифузійного насичення не описує в повній мірі всієї складності явищ, що мають місце при ХТО.

Серед факторів, які необхідно враховувати при описі реакційної дифузії, можна виділити:

- твердофазні і газофазні хімічні реакції;
- адсорбцію активного елемента парогазового середовища на поверхні насичення;
- дифузію компонентів крізь шари утворених сполук;
- пружний механізм елементарних актів дифузії;
- вплив структури на фазоутворення;
- рух фазових меж;
- кінетичні особливості та інше.

Як вже зазначалось (див. підрозділ 5.2.1.6), при порошковому насиченні вироби занурюють у реакційну порошкову суміш та відпалюють за певною схемою. Хоча у вихідному стані реакційної суміші речовина, що містить елемент насичення, перебуває у твердому стані, безпосередньо при насиченні (при високих температурах) елемент насичення перебуває у паровій (газовій) фазі, а роль контактів твердих фаз (частинок порошку з поверхнею металу) є несуттєвою.

У більшості випадків при нанесенні дифузійних покриттів порошковими методами швидкість їх формування визначає фазовий склад. За фазовими діаграмами³⁸ кремнію з тугоплавкими металами в кожній з цих систем можливе утворення низки силіцидних сполук (наприклад для вольфраму – це два силіциди WSi_2 та W_5Si_3 , для молібдену – три силіциди MoSi_2 , Mo_5Si_3 , Mo_3Si). Традиційно з технічних і економічних міркувань прагнуть досягти максимальної швидкості насичення і отримати структуру з максимальною концентрацією легуючого компонента. Саме тому зараз найбільш поширеними силіцидними покриттями для захисту тугоплавких металів від високотемпературної газової корозії є покриття, практично повністю утворені вищими силіцидними фазами – дисиліцидами. Такі покриття формуються тоді, коли насичуюча суміш містить елементарний кремній (тобто кремній в незв'язаному в хімічні сполуки стані). Для молібдену і вольфраму – це покриття з дисиліцидних фаз MoSi_2 і WSi_2 відповідно.

При силіціюванні молібдену і вольфраму реалізується змішаний механізм формування покриття, що полягає у зустрічній дифузії кремнію і металу підкладинки, але, оскільки швидкість дифузії кремнію (зовнішньої компоненти) набагато (на порядок) перевищує швидкість дифузії металу підкладинки, на практиці розглядають тільки дифузію кремнію.

Порошковий метод найчастіше реалізують в двох основних варіантах: без хімічної активації [31, 32] і з використанням активаторів [33 – 35] (речовин, що утворюють летучі сполуки кремнію). До реакційної суміші кремній додають безпосередньо у вигляді порошку, а також у вигляді сплавів та хімічних речовин, що містять кремній, наприклад феросиліцію³⁹, карбїду кремнію⁴⁰ та інших сполук. Інертними добавками, що запобігають спіканню насичуючої суміші, можуть бути оксид алюмінію, шамот⁴¹, діоксид кремнію та інші.

Силіціювання в порошку кремнію без активаторів найдоцільніше здійснювати в вакуумі $10^{-3} - 10^{-4}$ Па. Насичення відбувається через парову

³⁸ **Фазова діаграма (діаграма стану)** — графічне зображення ліній співіснування фаз у залежності від термодинамічних параметрів, найчастіше від температури і компонентного складу.

³⁹ **Феросиліцій** – сплав кремнію з залізом, містить 18 – 95 мас.% Si, інші складові – Fe та домішки. Використовується здебільшого у металургії та інколи – у керамічному виробництві.

⁴⁰ **Карбїд кремнію** – SiC , бінарна сполука кремнію з вуглецем, існує більше ніж у 200 (!) кристалічних формах. У природі Землі майже не зустрічається (інколи – у метеоритах та сліди – у кімберлітових породах). Розповсюджений у космосі (в пилових хмарах навколо багатих вуглецем зірок). Дуже тугоплавка ($T_{\text{пл}} = 2830^\circ\text{C}$) та тверда (твердіші за нього лише алмаз та кубічний нітрид бору BN) речовина. Технічна назва синтезованого SiC – **карборунд**, використовується як абразив, при виготовленні електронагрівачів, світлодіодів (аж з 1907 р.), ювелірних виробів.

⁴¹ **Шамот** (французькою *chamotte*) – вогнетривка глина або каолін, випалені для втрати пластичності, видалення хімічно зв'язаної води та часткового (але не повного) спікання.

фазу при температурах 1250 – 1320 °С. Зниження температури відпалу різко уповільнює процес, а при більш високих температурах відбувається спікання шихти. Для запобігання такому спіканню можна використовувати речовину з кремнієм у вигляді крупнодисперсного порошку з розміром частинок у декілька міліметрів. В області високих температур процес обмежений температурою евтектики⁴² між кремнієм і дисиліцидом молібдену (1400 °С). Насичуючу суміш необхідно попередньо відпалювати в вакуумі для видалення адсорбованих газів, наявність яких може позначитися на кінетиці процесу. Недоліком методу вакуумного силіціювання є відносно низька швидкість формування покриття (таблиця 19, рядок 1).

При силіціюванні з активаторами до насичуючої суміші крім речовин, що містять кремній, додаються спеціально підібрані інгредієнти, що утворюють при температурах насичення легколетучі сполуки з кремнієм. Такий прийом призводить до прискореної доставки кремнію в реакційну зону, що, у підсумку, прискорює процес формування покриття (таблиця 19, рядок 2). Крім того, при активованому способі полегшується введення різних легуючих елементів до складу покриття, і інтенсифікація процесу дає можливість трохи знизити в порівнянні з вакуумним силіціюванням температуру насичення. Кількість активатора в суміші зазвичай не перевищує 5 – 7 %, а в багатокомпонентних сумішах може сягати 30 %.

Добрими активаторами є галогени, які за ефективністю активаційної дії розташовуються в ланцюг $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$. Дуже добрим активатором є кремнефтористий калій K_2SiF_6 [36], ця сіль є досить ефективною навіть в малих концентраціях. При нагріванні ця сіль розкладається:



Утворений в ході реакції летючий чотирифтористий кремній SiF_4 легко проникає до поверхні молібдену, де, в свою чергу, внаслідок реакцій диспропорціонування⁴³ атоми кремнію вивільнюються для подальшої реакційної дифузії в молібден і утворення силіцидів.

Прикладом іншого активатора є хлористий амоній NH_4Cl . При нагріванні в печі хлористий амоній розкладається на аміак і хлористий водень:



⁴² **Евтектика** – тип кристалізації розплаву, який складається з певних компонентів у співвідношенні, що відповідає найнижчій температурі їх одночасної кристалізації, у даному випадку це 98,5 ат.% Si та 1,5 ат.% Mo. Температура плавлення сплаву евтектичного складу є найнижчою серед інших сплавів з даних компонентів.

⁴³ **Реакція диспропорціонування** – перерозподіл атомів або їх угруповань між молекулами однієї і тієї ж речовини, в результаті чого речовина перетворюється на дві або більше інших, у тому числі одні містять менше, а інші – більше цих атомів або угруповань, ніж вихідне. У нашому випадку – утворення зі сполуки SiF_4 сполук SiF_3 , SiF_2 , SiF .

При контакті з частинками кремнію утворюється летючий хлорид:



Подальший процес є подібним до описаного вище.

Активований спосіб може бути реалізований як відпалом у вакуумних умовах, так і відпалом в повітряній атмосфері [37, 38]. За останнім варіантом виробу і насичуючу суміш вміщують у герметизований контейнер. Зазвичай контейнер герметизують плавким затвором або ущільненням пробки жаростійкою оксидно-силікатною замазкою з додатковим клапаном для регулювання тиску газової атмосфери у контейнері при відпалі. Зазначимо, що гази, які утворюються в контейнері при відпалі, витісняють з нього залишки повітря, запобігаючи окисленню поверхні деталей, які покривають, і елемента, який наносять.

Також розповсюдженими активаторами є трифтористий алюміній AlF_3 та флюорит CaF_2 . Практика свідчить, що досить задовільні активційні властивості (особливо з урахуванням простоти застосування та вартості) має звичайна кухонна сіль – хлорид натрію NaCl .

Таблиця 19

Кінетика дифузійного силіціювання молібдену в сумішах на основі елементарного кремнію, тривалість відпалу 6 годин

№	Спосіб ↓	Температура відпалу, °C →	Товщина силіцидного шару, мкм			
			900	1000	1150	1250
1	Вакуумний парофазний – ВП		40	45	90	105
2	Активований – АС		120	175	280	-
3	Високоактивне середовище – ВАС [238]		210	360	-	-

Зазначимо, що для ще більшої інтенсифікації насичення до реакційної суміші можна додавати інші інгредієнти, зокрема порошки металів чи деяких їхніх сполук, наприклад, міді. Середовища з такими добавками називають високоактивними (таблиця 19, рядок 3). Застосування таких методик в багатьох випадках зменшує температуру та тривалість відпалу, однак додаткове легування металу основи металевими елементами суміші призводить до погіршення жаростійкості та корозійної стійкості, а також до зниження максимально допустимих робочих температур виробів з покриттями.

Якщо оцінювати якість покриттів, сформованих різними способами порошкового насичення, то найкращі показники суцільності, дефектності, однорідності структури мають покриття, нанесені вакуумним парофазним способом (рис. 83). Зрозуміло, що хоча за цією технологією процес насичення є найповільнішим з розглянутих, але максимальна набли-

женість системи (а саме – матеріалів у реакційному просторі) до квазістаціонарності сприяє згладжуванню флуктуацій та турбулентностей, що не може позитивно не позначитись на однорідності структурно-фазового стану покриттів. Мікроструктура покриттів ілюструє значно більшу дефектність (наявність наскрізних тріщин) покриттів, сформованих активованим способом (рис. 83, в).

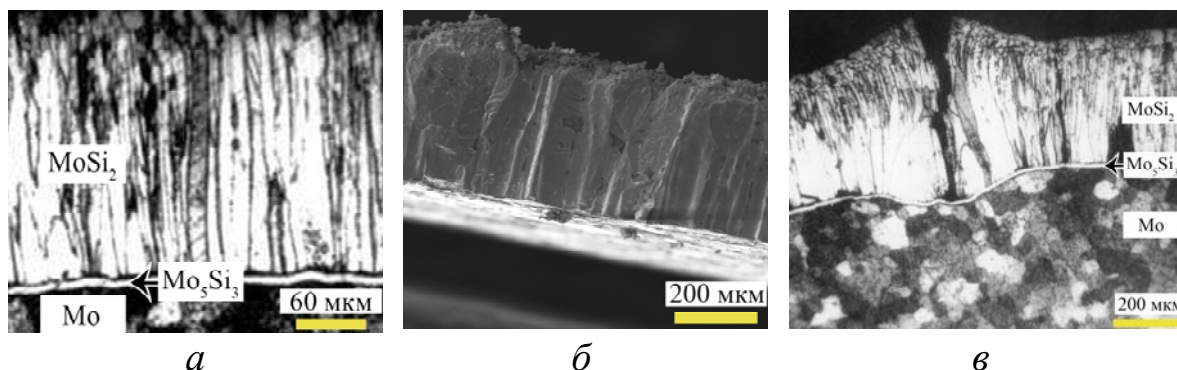


Рис. 83. Мікроструктура силіцидних покриттів на Мо, сформованих:
а, б – вакуумним парofазним способом, в – активованим способом,
а, в – оптичний мікроскоп МИМ-8, б – електронний мікроскоп Quanta 200

Істотним недоліком активованого силіціювання, що часто нівелює його переваги, є відсутність гарантованої відтворюваності якості захисного покриття. Як правило, це пов'язано з виникаючими в процесі силіціювання нерівноважних ефектів. До таких, по-перше, належать температурні градієнти в реакційній зоні. Неізотермічність виникає внаслідок теплових ефектів хімічних реакцій, що відбуваються в реакційному об'ємі. Другим фактором є неконтрольоване тепловідведення від реакційної зони. Зазначені ефекти призводять до прояву так званого *аномально швидкого силіціювання*, тобто різкої нерівномірності (більше ніж в 10 - 20 разів) товщини захисного шару на окремих ділянках виробів⁴⁴ (рис. 84).

Отримання нерівномірних за товщиною силіцидних шарів на великих за кількістю виробів партіях ставить під сумнів застосування даного способу в промислових масштабах. У той же час не можна не відзначити потенційних можливостей цієї технології з огляду на велику швидкість формування покриттів. Досить імовірно, що в разі позитивного розв'язання завдання використання теплових ефектів реакцій для інтенсифікації процесу силіціювання дана технологія знайде широке застосування.

⁴⁴ Не плутати з терміном «**аномальна дифузія**» – дифузійним процесом, у якому порушується класичне співвідношення Ейнштейна, тобто середньоквадратичне відхилення положення блукаючої частинки не є лінійною функцією часу. В таких процесах не виконуються основні співвідношення класичної дифузії – закони Фіка.

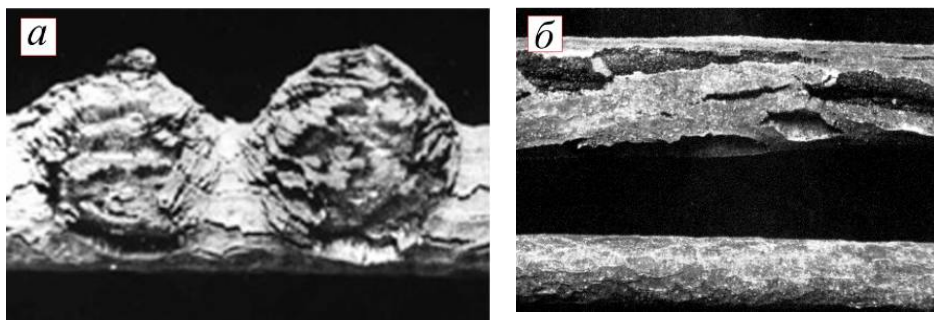


Рис. 84. Структурні дефекти силіцидного покриття на молібдені внаслідок надшвидкого насичення при активованому силіціюванні: *а* – точкові, *б* (згори) – протяжне руйнування; *б* (внизу) – зразок з «нормальним» силіцидним покриттям; вихідний діаметр стрижневих зразків 6 мм

Аналіз відомих даних і результатів численних експериментів свідчить, що випадки аномального процесу насичення можливі лише за умов, коли:

- результатом ХТО є покриття, яке практично повністю складається з дисиліцидної фази, а нижчі силіцидні фази відсутні;
- стан високотемпературної зони під час відпалу є незалежним від зовнішнього впливу (тобто реалізуються статичні умови відпалу).

Перша умова досить часто виконується, оскільки даний випадок відповідає найпоширенішим швидкоплинним процесам формування покриттів, а отже, найекономічнішим. Прагнення максимально швидко забезпечити найбільшу концентрацію легуючого елемента обумовлює великі швидкості дифузії. Крім різкого підвищення ймовірності виникнення аномального процесу, це супроводжується додатковою концентрацією напружень в покритті, що призводить до надмірної дефектності.

Про справедливість другої умови свідчить той факт, що аномальні процеси не виникають, якщо при проведенні відпалу здійснювати механічну активацію шляхом перемішування реакційної суміші. Досягти цього можливо, наприклад, при проведенні хіміко-термічної обробки виробів у контейнері, що обертається (рис. 85). Такий технологічний прийом покращує гомогенізацію суміші, запобігає локалізації неконтрольованого тепла, що виділяється при реакційній дифузії, і вирівнює перебіг теплообмінних процесів в реакційному об'ємі.

Як зазначено вище, основними складовими процесу формування покриття при дифузійному насиченні є хемосорбція частинок елемента насичення, утворення хімічної сполуки (силіциду), дифузія елемента насичення через утворений шар покриття. Основною особливістю етапу хемосорбції і початку зростання захисних шарів є відсутність рівноваги на фазових межах, тобто в цих процесах концентрації реагуючих речовин є змінними.

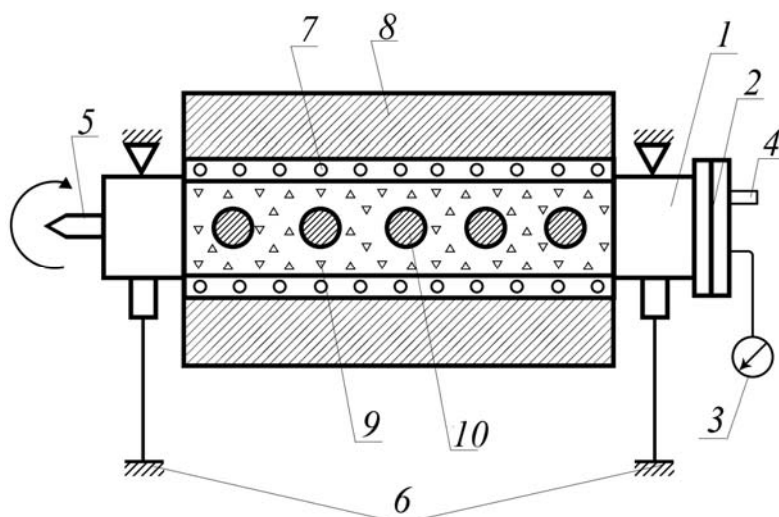


Рис. 85. Схема силіціювання у контейнері, що обертається при відпалі:

- 1 – циліндричний контейнер, 2 – герметичний фланець, 3 – манометр,
4 – клапан регулювання тиску, 5 – вісь для кріплення приводу обертання,
6 – опори вузлів обертання, 7 – нагрівальні елементи прохідної печі,
8 – футерівка печі, 9 – реакційна суміш, 10 – вироби

При формуванні досить товстих шарів у нерівноважних умовах їхня товщина з часом збільшується за лінійним законом. Це можливо тоді, коли лімітуючим швидкість насичення процесом є хімічна реакція утворення силіциду на межах фаз. Найчастіше лінійне зростання товщини шару спостерігається на початковій стадії силіціювання, тривалість цього етапу визначається багатьма факторами, в першу чергу температурою відпалу і активністю елемента насичення в реакційному об'ємі.

З часом внаслідок збільшення товщини силіцидного шару визначальним процесом на фазових межах стає дифузія атомів кремнію через вже утворений шар, і прямолінійна залежність зростання товщини покриття від тривалості відпалу змінюється параболічною залежністю. Строго кажучи, параболічний закон починає виконуватися з того моменту, коли на фазових межах реалізується стала концентрація зв'язаного в хімічну сполуку (силіцид) кремнію.

Як відомо, ідеальним покриттям з точки зору рівномірного розподілу напружень, міцності зчеплення і, отже, високої жаро- та термостійкості є дифузійний шар, що утворений безперервною низкою твердих розчинів. Такий шар, наприклад, утворюється в місці контакту молібдену і вольфраму при високотемпературному (близько 2000 °С) відпалі у вакуумі. Це ж спостерігається при хромуванні молібдену, вольфраму та інших металів. Однак випадків реалізації однофазних шарів з безперервною зміною концентрації легуючого елемента від максимальної величини (на верхній межі) до нуля (на нижній межі) існує порівняно небагато.

В основному жаростійкі покриття є багатофазними системами, що складаються з послідовно розташованих шарів хімічних сполук і обмежених твердих розчинів. У цих випадках процес нанесення захисного покриття слід вести таким чином, щоб загальну структуру покриття хоча б приблизно наблизити до структури покриття, що складається з безперервної низки твердих розчинів [39]. Таке наближення стає можливим, якщо виконані наступні вимоги:

1. Найбільша концентрація кремнію повинна бути на поверхні покриття (для швидшого формування оксидної плівки SiO_2).
2. Концентрація кремнію з боку молібденової підкладинки повинна бути найменшою, що максимально сповільнить подальше дифузійне розчинення силіцидів в ній при високих температурах.
3. Для забезпечення і збереження надійної адгезійної взаємодії покриття з підкладинкою необхідно максимально згладжувати механічні напруження в системі, для чого зміни питомих об'ємів речовин на фазових межах і різниця лінійних коефіцієнтів термічного розширення речовин окремих шарів, що межують, повинні бути найменшими.

Виконання сформульованих вимог для системи «молібден – кремній» означає, що силіцидне покриття доцільно робити багатофазним, а його формування треба здійснювати послідовно з нижчих силіцидних фаз. Співвідношення товщини всіх фаз покриття повинно бути вибрано таким, щоб структура покриття максимально наближалася до структури шару з безперервною низкою твердих розчинів.

З погляду на мікроструктурні характеристики оптимізованого покриття слід зазначити, що бажано створювати кристалітну композицію, де забезпечено зменшення зернограничного потоку кремнію, уповільнення дифузійного розчинення фаз і подовження часового інтервалу роботи покриття без суттєвих фазових перетворень в ньому. У цьому сенсі кращою є дрібнозерниста структура силіцидів зі сфероїдними зернами. Кращою, на наш погляд, була б мікроструктура з зернами, витягнутими вздовж фазових меж, а не перпендикулярно до них.

С урахуванням об'ємних змін при формуванні силіцидів, їхніх фізико-механічних властивостей модель оптимальної фазової конфігурації силіцидного покриття на молібдені є такою:



Тут x – товщина прошарку дисиліцидної фази.

Необхідно враховувати, що для експлуатації у безперервному режимі кращими є покриття з більшою, а в циклічному режимі – з меншою часткою дисиліциду у загальній товщині покриття.

5.2.2.3. Металокерамічні покриття

Практика свідчить, що прийнятним, а найчастіше – оптимальним варіантом захисту від багатофакторного руйнівного впливу є використання багатофазних і багатоелементних покриттів, які в багатьох випадках можна вважати самостійною композиційною одиницею [40, 41]. Варіювання складу покриття дає можливість коригувати його властивості без істотної зміни загальної функціональності матеріалу. Такий підхід відповідає сучасним вимогам критичного ставлення до універсальності функціональних матеріалів і посилення ролі спеціалізованих технічних рішень, спрямованих на досягнення найкращого результату в конкретних експлуатаційних умовах.

При експлуатації виробів в умовах термічного (високо температурного) впливу та абразивного зношення зі змінними навантаженнями в багатьох випадках адгезія керамічних покриттів до металевих підкладок є недостатньою для забезпечення надійного антикорозійного захисту. Бажаних властивостей матеріалів вдається досягти при використанні *металокерамічних покриттів* – покриттів, які створені з *металокерамічних матеріалів*, що належать до класу *композиційних матеріалів*, чи інакше – *композитів*.

Композиційний матеріал – гетерофазний суцільний матеріал, що складається з двох або більше компонентів та фаз. Окремі фази в цьому матеріалі виконують специфічні функції, забезпечуючи йому властивості, яких не має жодний з компонентів окремо. У будові класичного композиту розрізняють армуючі елементи (фази), так звані наповнювачі чи зміцнювачі, що забезпечують необхідні функціональні характеристики матеріалу (наприклад, корозійну стійкість, механічну міцність та твердість) та матричну фазу, яка є пластичною зв'язувальною речовиною та забезпечує спільну роботу армуючих елементів. У певних композитних структурах різні фази (метал та кераміка) можуть утворювати окремі рівноправні каркаси чи статистичну суміш частинок різної природи. При цьому не завжди легко розмежувати металеві та металокерамічні композиції, оскільки вміст керамічної складової у вихідній суміші може бути незначним. Ці сполуки можуть бути зовсім відсутні у вихідній суміші, але потім утворюватись у процесі випалу.

Властивості композитів визначаються співвідношенням властивостей армуючих елементів та матриці, а також адгезією (міцністю зв'язку) між ними. Ефективність і працездатність матеріалу залежать від правильного вибору вихідних компонентів і технології їхнього суміщення для забезпечення необхідного зв'язку між компонентами при збереженні експлуатаційних характеристик.

З урахуванням зазначеного металокерамічні матеріали (металокераміка) – це гетерогенна композиція однієї чи декількох керамічних фаз

з металами чи сплавами з відносно малою взаємною розчинністю фаз. В науковій літературі при згадуванні та описі таких матеріалів використовують декілька еквівалентних термінів: «металокераміка», «кермет», «кераміко-металічний матеріал». У англомовних джерелах крім термінів «metal ceramic composite materials» та «metal-ceramic» часто вживають термін «cemented carbides» (цементовані карбіди), тобто карбіди, що з'єднані (зцементовані) металевою матрицею, хоча цей термін не охоплює всі види металокерамік (зокрема типу «оксид – метал» та інших).

Металева (матрична) фаза металокерамічних матеріалів може містити Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr та їхні сплави (наприклад, Cr–Ni). Керамічними складовими (армуюча фаза) можуть бути подвійні сполуки – оксиди (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO, SiO_2 , ZrO_2), карбіди (SiC , Cr_3C_2 , TiC), бори́ди (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2), силіциди (MoSi_2 , WSi_2 , Mo_5Si_3), нітриди (TiN , Si_3N_4) – або їхні композиції чи багатоеlementні сполуки. Можлива реалізація технологій, де до вихідних сумішей додають порошки неметалевих елементів (вуглецю, кремнію, бору), а керамічні сполуки на їхній основі утворюються, як зазначено вище, безпосередньо в композиті при обробці. Частина керамічної складової в металокераміці в залежності від її типу змінюється в широких межах від 15 до 85 % (за об'ємом).

Мікроструктура металокерамік може являти собою:

- керамічну матрицю, всередині якої розташовані металеві включення;
- металеву матрицю з ізольованими між собою керамічними частинками;
- два рівноправні каркаси з металу і кераміки;
- статистичну суміш керамічних і металевих частинок.

Вибір тієї чи іншої структури диктується призначенням матеріалу і технологією його отримання.

Формувати металокерамічні покриття можливо різними методами, зокрема газополуменевим чи газоплазмовим способами, твердо- чи рідкофазним спіканням, гарячим пресуванням, шлікерним способом з наступним випалом та іншими.

Металокерамічні покриття широко застосовують у різних галузях промислового виробництва для забезпечення антифрикційних, конструкційних, вогнетривких, зносостійких, протиерозійних, антикорозійних властивостей матеріалів. Особливу увагу приділяють подальшому пошуку оптимальних складу і технологій формування покриттів на поверхні. Використання металокерамічних покриттів, особливо з керованою зміною складу по глибині шару, дає можливість гнучко регулювати антикорозійні та механічні властивості композитів.

Металокерамічні покриття є перспективними матеріалами для виготовлення деталей турбін, авіаційних двигунів, фрикційних елементів,

інструментів і інших деталей, що зазнають підвищені навантаження при роботі в агресивних середовищах і при високих температурах.

Найпоширенішими матеріалами на основі карбиду вольфраму є сплави системи WC-Co. Просоченням спресованого карбиду вольфраму міддю, мідно-нікелевим сплавом Cu – 10 % Ni отримують кермети з високою стійкістю до корозії в кислотах та лугах (зокрема для захисту торцевих ущільнень насосів, що перекачують ці хімічні речовини).

Широко використовуються матеріали на основі карбиду титану. Карбід титану має високу окалинотійкість, малу густину, добре змочується перехідними металами, є менш дефіцитним у порівнянні з карбідом вольфраму.

Тонкоплівкову металокераміку виготовляють методом термічного випаровування металу або сплаву у вакуумі та конденсації його парів на поверхні пластинки (підкладинки). Прикладом може бути мікрокомполит Cr – SiO₂, який використовують при виготовленні тонкоплівкових резисторів.

Прикладом високої ефективності оксидних металокерамічних покриттів є композиція W – HfO₂ з домішками оксиду іттрію Y₂O₃ та цирконату стронцію SrZrO₃ для стабілізації високотемпературних структур (тетрагональної та кубічної фаз). Покриття на основі такої металокераміки використовують для захисту сопел ракет, що працюють на рідкому паливі.

За своїми властивостями металокерамічні покриття можуть перевищувати показники емалевих чи керамічних, оскільки наявність металевої фази може забезпечити таким жаростійким матеріалам додаткову пластичність та опір термічним та механічним впливам.

Важливим класом тугоплавких матеріалів для формування зносо-, корозійно- і термостійких функціональних покриттів є сплави евтектичного типу, що здатні забезпечувати температурну стабільність систем метал – покриття практично до 0,9 температури плавлення евтектики [42, 43]. Покращення структури і властивостей покриттів досягається створенням в них гетерогенної дисперсно-впорядкованої або досить однорідної аморфно-кристалічної структури. Зазначимо, що використання сумішей, складові яких утворюють порівняно легкоплавкі евтектики, дає можливість подолати деякі недоліки ХТО, зокрема тривалість обробки та її можливий негативний вплив на структуру підкладинок внаслідок рекристалізаційних процесів.

Інтенсифікація процесу формування покриття досягається за рахунок збільшення швидкості дифузії елементів насичення в рідкому евтектичному прошарку, який утворюється в зоні контакту компонентів насичуючої суміші з поверхнею матеріалу, що захищається.

До числа ефективних композицій евтектичного типу належать металокерамічні покриття на основі бориду хрому та нікелю, а також багатокомпонентні склади Ni-Cr-Si-B, іноді з твердими добавками (зокрема дисиліциду молібдену, дисиліциду титану, карбіду вольфраму).

За багатьма характеристиками найпростішою технологією формування багатоеlementних евтектичних покриттів є шлікерна технологія з подальшим оплавленням. До складу шлікера, як правило, входять речовини, що містять дифундуючі елементи, а також спеціальні добавки, температура плавлення яких є значно вищою за температуру утворення евтектики.

Іншим варіантом нанесення евтектичного покриття є процес, що передбачає попереднє приготування порошку евтектичного сплаву та його подальше нанесення на поверхню виробу плазмовим методом. Слід враховувати, що при реалізації такого способу отримане покриття за фазовим складом і структурою буде помітно різнитися від аналогічного евтектичного шару, отриманого при розплавленні порошкової суміші або шлікерної обмазки безпосередньо на металевому виробі. Ця різниця зумовлена, по-перше, властивостями компонентів, по-друге, процесами взаємодії в системі «евтектичний порошковий сплав – металева підкладинка» і, по-третє, дифузійними процесами, що призводять до формування евтектичного покриття з високим рівнем адгезії до металевої основи. Крім того, операції попереднього приготування евтектичного порошкового сплаву ускладнюють процес, роблять його більш тривалим і дорогим.

Крім зазначених, досить поширеними методами створення евтектичних шарів є інші відомі і вже згадані вище методи формування покриттів – плазмове або газополуменеве напилення з подальшим оплавленням, електродугове наплавлення, лазерне або електронно-променеве оплавлення, оплавлення струмами високої частоти, оплавлення у вакуумних печах.

Всі відомі методи нанесення і оплавлення покриттів не можна вважати універсальними, кожен з них має як переваги, так і недоліки, які повинні враховуватися при виборі оптимального технологічного процесу створення покриття з необхідним комплексом властивостей.

Таким чином, наявність прошарку з евтектичною складовою в структурі покриття, особливо такого, що одночасно зміцнює поверхню і є корозійностійким при підвищених температурах, створює передумови для розробки різних функціональних шарів з підвищеними характеристиками. Незважаючи на очевидну перевагу використання евтектичних покриттів для підвищення функціональних можливостей деталей і механізмів в умовах корозії або абразивного зношення (рис. 86),

в літературі явно недостатньо відомостей про конкретні розроблені технології нанесення і оплавлення таких покриттів.

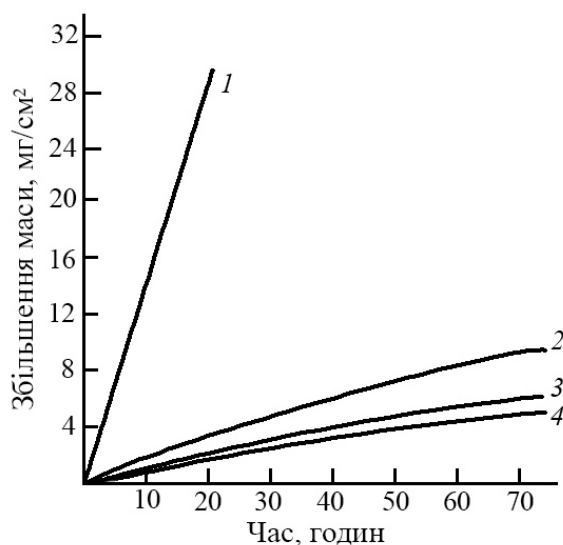


Рис. 86. Криві окислення чавуну на повітрі за температури 900 °C:
1 – незахищений зразок; 2 – зразок із покриттям Cr–Ni–B–Si; 3 – зразок із покриттям Cr–Ni–B–Si–Fe; 4 – зразок із покриттям типу Cr–B–Si

Металокерамічні евтектичні покриття аналогічних складів можна формувати також на підкладках зі сталі або тугоплавких металів, зокрема шлікерним методом з наступним оплавленням суміші в вакуумі з нагріванням прямим пропусканням електричного струму або короткочасним імпульсом струму у повітрі [44]⁴⁵. Зазначимо, що при реалізації другої методики зразок розташовували на стенді електроіскрового контактного зварювання. При оплавленні рідка фаза у покритті існує протягом лише декількох десятих часток секунди, а розмір зони плавлення обмежений розміром контактної поверхні електродів (не перевищує 10 мм у діаметрі).

Примусове переривання процесу до завершення плавлення шлікера та тривіальний макроаналіз структури зразка дає можливість краще зрозуміти механізм утворення покриття.

При нагріванні зразка молібдену, на поверхні якого сформований шар шлікера складу Ni-5B-5Si (мас. %), до температури 800 °C активується екзотермічна реакція утворення силіцидів і боридів нікелю, перебіг якої добре фіксується візуально. Механічні напруження, що виникають в системі «покриття – підкладка», призводять до розтріскування шлікерного шару. Наслідком екзотермічної реакції є додаткове локальне підвищення температури, достатнє для утворення рідкої евтектичної фази

⁴⁵ Зразки виготовлено на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

спочатку в найбільш гарячих ділянках поблизу границі підкладинки зі шлікером (рис. 87). Рідина легко просочується дефектами шлікерного шару на його поверхню, де при охолодженні кристалізується.

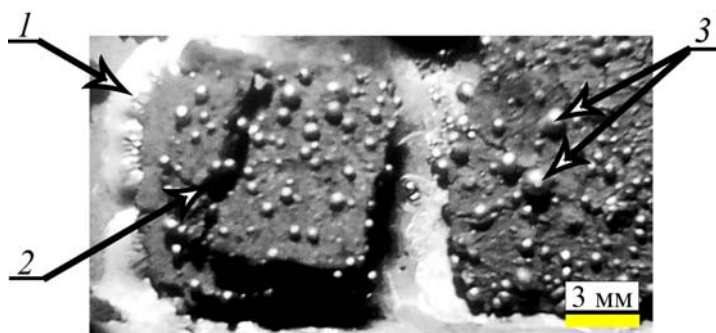


Рис. 87. Неповне оплавлення покриття складу Ni-5B-5Si (мас. %):
1 – шар стверділого розплаву на границі Мо і шлікера; 2 – тріщини в шлікерному шарі; 3 – сфероїдні краплі закристалізованої евтектики

Основою покриття є евтектика між нікелем і його нижчим боридом Ni_3B . Оскільки бор виступає активним відновником оксидів, які можуть бути присутніми в покритті як технологічні домішки, бажаним є деякий його надлишок у вихідній порошковій суміші по відношенню до точного стехіометричного складу⁴⁶ евтектики. Евтектика Ni-Ni₃B забезпечує гарне розтікання розплаву і змочування поверхні підкладинки (рис. 87, 1), що зумовлює високу адгезію покриття. Поверхня нерозплавленого шлікера, навпаки, змочується значно гірше (крайовий кут змочування перевищує 110°), і при кристалізації після неповного плавлення евтектична суміш збирається на поверхні у вигляді окремих сфероїдних крапель підкладинки (рис. 87, 3).

При температурах 1020 – 1040 °C відбувається швидке розплавлення шлікерного покриття, при кристалізації якого формується традиційна дендритна структура (рис. 88, а). Елементи дендритів формуються пошарово з товщиною прошарків зростання від 50 до 300 нм (рис. 88, б).

Структура покриття мало залежить від матеріалу підкладінок (сталі чи молібдену) і визначається складом шлікера та параметрами термічного впливу для оплавлення (рис. 87). Певні відмінності спостерігалися в приграничних зонах контакту підкладинки з покриттям. Ці відмінності більшою мірою обумовлені різними електрофізичними та тепловими властивостями підкладінок – електроопором, теплопровідністю, теплом-

⁴⁶ **Стехіометричний склад суміші** – в даному випадку це склад, що точно відповідає кількісному співвідношенню речовин в евтектиці при найменшій температурі її існування. У загальному сенсі **стехіометричне співвідношення** – це співвідношення кількостей елементів та сполук, які беруть участь у хімічній реакції (співвідношення між кількостями речовин, що реагують між собою в окремій хімічній реакції, та кількостями продуктів, які утворюються), в основі якого лежать закон збереження маси та закон сталості складу.

ністю, змочуванням і меншою – утворенням хімічних сполук в приграничному шарі. Покриття є досить компактним, поруватість не перевищує 2 %.

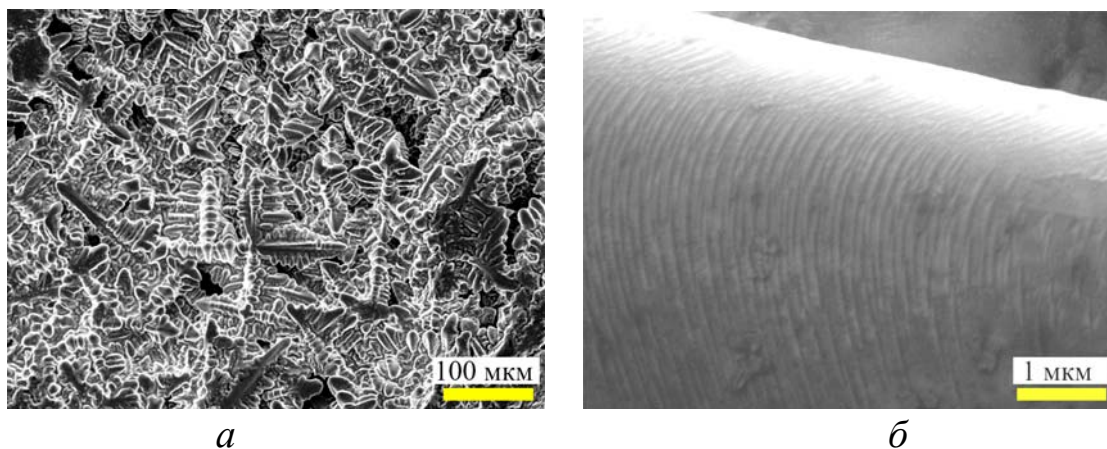
*a**б*

Рис. 88. Мікроструктура покриття Ni-Si-B, що оплавлене при 1020 – 1040 °С:
a – дендритна⁴⁷ структура, *б* – нанорозмірні прошарки дендритних кристалів

На текучість покриття суттєво впливає форма кривої ліквідусу евтектики нікель-бор. У доевтектичних складів лінія ліквідусу при зменшенні вмісту бору в складі досить круто піднімається вгору, температура плавлення складу підвищується (приблизно на 100 °С на втрату кожного масового відсотка бору), тому досить невеликі коливання температури при плавленні шлікерного покриття відносно слабо змінюють співвідношення твердої та рідкої фаз, що практично не позначається на рухливості покриття. У заевтектичних складів, де на діаграмі стану лінія ліквідусу є пологою (збільшення температури близько 25 °С при збільшенні кількості бору на 1%), навіть незначний перегрів супроводжується різким зростанням обсягу рідкої фази і, відповідно, рухливості розплаву.

Добавки кремнію в систему нікель-бор призводять до деякого зменшення температури евтектики, яка утворена складною сумішшю силіко-боридів нікелю і подвійних фаз [45].

Швидке охолодження оплавленого металокерамічного покриття призводить до суттєвої концентрації внутрішніх напружень у покритті, релаксація яких ініціює розтріскування великих кристалітів пластинчастих боридів навіть при навантаженнях, що є помітно меншими за межу текучості матриці. Зазвичай це притаманно лише литим матеріалам.

⁴⁷ **Дендрит** (у металургії) – кристаліт деревоподібної (гіллястої) форми, що утворюється внаслідок зміни умов кристалізації при інтенсивному виділенні прихованої теплоти кристалізації на границі кристала і сильно переохолодженого розплаву та виникненні на цій границі від’ємного градієнта температури.

5.3. Захисні атмосфери

Одним із основних факторів, які визначають швидкість і характер корозії металів і сплавів, є склад корозійного середовища, саме тому зменшення агресивності середовища шляхом його відповідної обробки є ефективним методом боротьби з корозією. Обробка середовища, яке спричиняє газову корозію, полягає в зміні його складу та створенні атмосфери, яка виключає термодинамічну можливість протікання хімічної реакції взаємодії металів із компонентами газового середовища.

Захисні атмосфери є ефективним засобом боротьби проти газової корозії в низці технологічних процесів металургійної промисловості, наприклад, при куванні, гарячій прокатці, протяжці тощо, а також у поширених процесах термообробки металів.

Основними вимогами, які висувають до захисних атмосфер, є забезпечення надійного захисту металу від хімічної взаємодії з газами, можливість контролю складу атмосфери, збереження технологічної безпеки (наприклад, вибухобезпеки газової суміші), економічність (відсутність у складі коштовних та дефіцитних газів).

За характером взаємодії металів і сплавів з газовими середовищами всі гази можна поділити на групи. Зокрема, можна виділити такі групи:

- 1) атмосфери, що окислюють метал (кисень, водяна пара, діоксид вуглецю);
- 2) атмосфери, що відновлюють метал із сполук (водень, монооксид вуглецю, граничні і ненасичені вуглеводні);
- 3) атмосфери, що насичують метал вуглецем (монооксид вуглецю, вуглеводні);
- 4) атмосфери, що насичують метал азотом (аміак, азот);
- 5) нейтральні атмосфери (інертні гази аргон, гелій та ін.).

Ця загальна класифікація є досить умовною і вимагає уточнення стосовно конкретних груп сплавів, оскільки певні гази (наприклад, азот) реагують з одними металами (сталі) і є інертними по відношенню до інших (зокрема азот є нейтральним середовищем для алюмінію, міді, магнію та сплавів на їх основі).

Для більшості металургійних операцій застосування захисних атмосфер є цілком виправданим, оскільки якщо навіть при цьому не досягають повного запобігання окислення металу, то принаймні відбувається значне зменшення інтенсивності газової корозії. Повністю інертними по відношенню до металів є лише благородні гази. Дійсно, атмосфера очищеного газоподібного аргону є ідеальним середовищем для тривалого високотемпературного нагрівання металу, після якого на поверхні металу зовсім не утворюється оксидна плівка. Однак подібні атмосфери є надто дорогими, тому їх застосовують виключно в особливих випадках або

в лабораторних дослідженнях. Окрім благородних газів, для створення захисних газоподібних середовищ використовують азот, водень, оксид вуглецю та вуглеводні – метан, етан.

В таблиці 20 наведено дані відповідних розрахунків можливості взаємодії кисню, окислів вуглецю та парів води з металами за температур 500 і 1000 °С.

Таблиця 20

**Можливість взаємодії між металами та різними газами
за температур 500 і 1000°С та тиску 101 кПа**

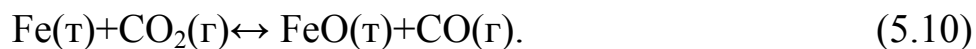
Метали ↓ T, °C →	O ₂		CO ₂		CO		H ₂ O	
	500	1000	500	1000	500	1000	500	1000
Лужноземельні	+	+	+	+	+	+	+	+
Al	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti, Zr	+	+	+	+	+	+	+	+
V, Nb, Ta	+	+	+	+	+	+	+	+
Cr	+	+	+	+	+	+	+	+
Mo	+	+	+	–	+	–	+	–
W	+	+	+	(+)	+	–	+	–
Mn	+	+	+	+	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+	–	+	+
Co	+	+	–	–	(+)	–	–	–
Ni	+	+	–	–	–	–	–	–
Cu	+	+	–	–	–	–	–	–
Ag	–	–	–	–	–	–	–	–
Zn	+	Г	+	Г	+	Г	+	Г
Cd	+	Г	–	Г	–	Г	–	Г
Sn	+	+	+	–	+	–	+	–
Pb	+	+	–	–	–	–	–	–

Позначення: + реакція можлива; – реакція неможлива; Г – за цієї температури метал перебуває в газоподібному стані

5.3.1. Захисні атмосфери для сталей

Застосування захисних атмосфер при нагріванні сталей дає можливість уникнути трудомістких і шкідливих для працівників операцій очищення деталей від окалини, дає більшу економію металу, знижує собівартість і підвищує якість продукції (наприклад, міцність і довговічність деталей зростає на 15÷30 %). Для сталевих деталей захисною атмосферою є така, яка не спричиняє насичення поверхні виробу киснем, вуглецем чи воднем. Склад такої атмосфери можна розрахувати за константами або кривими рівноваги газових атмосфер зі сталлю.

При взаємодії заліза з оксидом вуглецю встановлюється рівновага



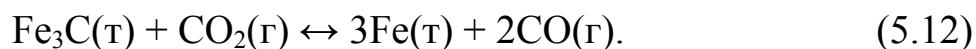
Константа рівноваги⁴⁸ цієї реакції за температури 900 °С дорівнює

$$K = P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} = 2,2. \quad (5.11)$$

Зазначимо, що зазвичай константи рівноваги визначають із залежностей констант рівноваги відповідних реакцій від температури. В нашому випадку константи записано як частку парціального тиску газової фази, що утворюється, до парціального тиску газової фази, яка зникає внаслідок протікання реакції окислення⁴⁹.

З виразу (5.11) виходить, що при співвідношенні вихідних концентрацій газів (CO і CO_2) $P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} > 2,2$ рівновага в системі зсувається ліворуч, і відбувається відновлення оксиду заліза, а не окислення заліза. При співвідношенні вихідних концентрацій $P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} < 2,2$ рівновага реакції зсувається праворуч – відбувається окислення заліза.

При взаємодії заліза з оксидом вуглецю відбувається також взаємодія карбіду заліза Fe_3C з CO_2 :



Константа рівноваги цієї реакції за температури 900 °С дорівнює

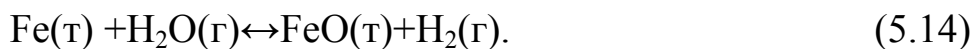
$$K = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} = 9,2. \quad (5.13)$$

Звідси випливає, що при співвідношенні вихідних концентрацій $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} > 9,2$ рівновага в системі зсувається ліворуч, і відбувається знеуглецювання сталі, а при співвідношенні $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} < 9,2$ рівновага реакції зсувається праворуч – в бік утворення Fe_3C (відбувається насичення сталі вуглецем).

⁴⁸ **Константа рівноваги** – це величина, що визначає для даної хімічної реакції співвідношення між термодинамічними активностями вихідних речовин і продуктів у стані хімічної рівноваги (відповідно до закону діючих мас). З величини константи рівноваги реакції можна розрахувати рівноважний склад суміші, в якій відбувається реакція, та граничний вихід продуктів, а також визначити напрямок протікання реакції. В залежності від умов протікання реакції активність може бути замінена на парціальні тиски, концентрації або фугітивності (летучості) – для газів. Для реакції в суміші газів (точно – для ідеальних газів) константа рівноваги K_p може бути виражена через рівноважні парціальні тиски p_i компонентів за формулою $K_p = \prod p_i^{x_i}$, де x_i – стехіометричний коефіцієнт, який для вихідних речовин реакції вважається негативним, для продуктів реакції – позитивним. K_p не залежить від загального тиску, від вихідних кількостей речовин або від того, які учасники реакції були взяті в якості вихідних, але залежить від температури.

⁴⁹ Якщо конденсовані фази (тверді або рідкі) є практично чистими речовинами, їхні активності є сталими, і правомірно умовно вважати, що вони дорівнюють одиниці. У такому разі ці величини можна виключити з виразу константи рівноваги, що і зроблено у виразі (5.11).

При взаємодії заліза з водою встановлюється рівновага



Константа рівноваги цієї реакції за температури 850 °С дорівнює

$$K = P_{\text{H}} / P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0. \quad (5.15)$$

Тому за даної температури при співвідношенні вихідних концентрацій $P_{\text{H}} / P_{\text{H}_2\text{O}} > 2,0$ рівновага в системі зсувається ліворуч, і окислення заліза не відбувається, а при співвідношенні $P_{\text{H}} / P_{\text{H}_2\text{O}} < 2,0$ рівновага реакції зсувається праворуч – залізо окислюється.

В атмосфері водню між сталлю та газовим середовищем установлюється рівновага



За температури 800 °С константа рівноваги цієї реакції дорівнює

$$K = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 = 20,0, \quad (5.17)$$

звідки випливає, що при співвідношенні вихідних концентрацій $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 > 20,0$ рівновага в системі зсувається ліворуч, і відбувається насичення сталі вуглецем, а при співвідношенні $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 < 20,0$ рівновага реакції зсувається праворуч – відбувається зневуглецювання сталі.

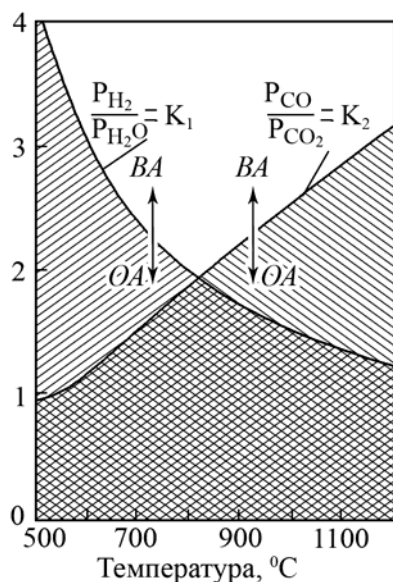
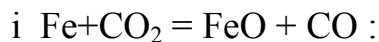
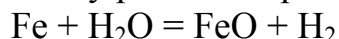


Рис. 89. Вплив температури на константу рівноваги реакцій



OA – окислювальна атмосфера;

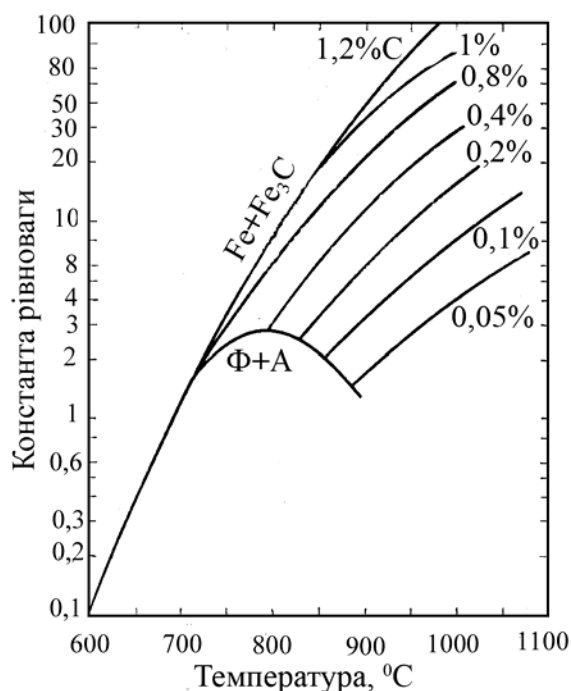
BA – відновлювальна атмосфера

На рис. 89 наведено криві зміни констант рівноваги для реакцій окислення заліза в атмосфері водяної пари та оксиду вуглецю залежно від температури. Область BA відповідає відновлювальним атмосферам. Якщо для взятих співвідношень парціальних тисків газоподібних відновлювача та окислювача за даної температури точка потрапляє в цю область, то

залізо не окислюватиметься. В області OA на залізі відбудуватиметься окислювальний процес. Таким чином, ця діаграма дає можливість визначати характер взаємодії з залізом і оксидом заліза газової суміші, яка містить CO , CO_2 або H_2 і H_2O . Якщо, наприклад, у газовій суміші міститься 45 % CO і 15 % CO_2 (решта – азот), то константа рівноваги $K_2 = P_{CO} / P_{CO_2} = 0,45 / 0,15 = 3,0$, і, згідно з залежністю K_2 від температури, газова суміш такого складу за температури $1130^\circ C$ перебуватиме в рівновазі з залізом і оксидом заліза. За нижчих температур вона не окислюватиме залізо, а за вищих – утворюватиме оксид заліза.

На рис. 90 наведено криві залежності константи рівноваги $K_3 = P_{CO}^2 / P_{CO_2}$ для реакції (5.12) від температури для сталей з різним вмістом вуглецю, з яких випливає, що для захисної атмосфери, яка містить 45 % CO і 15 % CO_2 , тобто коли $K_3 = (0,45)^2 / (0,15) = 1,35$, за температури $800^\circ C$ сталь з будь-яким вмістом вуглецю позбавлятиметься вуглецю. При складі атмосфери, якому відповідає $K_3 = 6$, за температури $800^\circ C$ суміш газів $CO + CO_2$ буде вилучати вуглець зі сталі, що містить його понад 0,8 %, та насичувати вуглецем сталь із меншим вмістом вуглецю.

Рис. 90.
Вплив температури на константу
рівноваги реакції (5.12)



На рис. 91 наведено криві рівноваги атмосфери $CO+CO_2$ зі сталлю для реакції окислення Fe (штрихові лінії) та зневуглецювання сталі (суцільні лінії). З кривих рівноваги випливає, що для безокислювального нагрівання сталі в печі за температури $900^\circ C$ прийнятними є атмосфери, починаючи зі складу 68 % $CO + 32\%$ CO_2 , в той час як зневуглецювання сталі

з 0,8% С може протікати в цій атмосфері до вмісту вуглецю $C < 0,05 \%$, а для усунення зневуглецювання цієї сталі вміст CO в атмосфері слід підняти до 95 %.

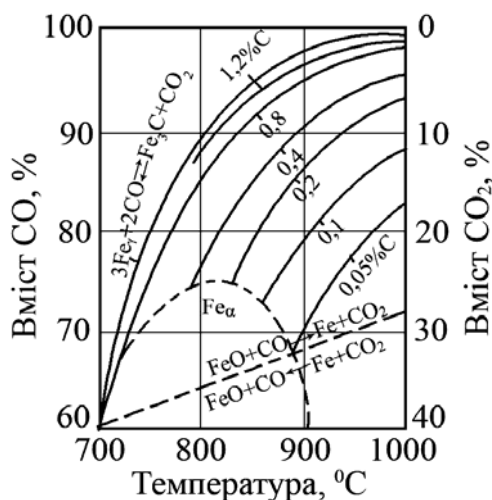


Рис. 91.
Криві рівноваги атмосфери
CO+CO₂ зі сталлю

На теперішній час для створення захисних атмосфер застосовують суміші таких типів:

- 1) водень – водяна пара – азот ($H_2 + H_2O + N_2$);
- 2) водень – водяна пара – монооксид вуглецю ($H_2 + H_2O + CO$);
- 3) монооксид вуглецю – діоксид вуглецю – азот ($CO + CO_2 + N_2$);
- 4) монооксид вуглецю – діоксид вуглецю – водень – водяна пара – азот ($CO + CO_2 + H_2 + H_2O + N_2$);
- 4) монооксид вуглецю – діоксид вуглецю – водень – метан – азот ($CO + CO_2 + H_2 + CH_4 + N_2$);
- 5) азот – монооксид вуглецю – водень ($N_2 + CO + H_2$).

Ці захисні атмосфери готують такими методами:

- а) крекуванням (дисоціацією) газів;
- б) очищенням технічного азоту від кисню;
- в) генераторним процесом;
- г) частковим спалюванням газів.

Дисоціацією аміаку отримують атмосферу $H_2 + N_2 + H_2O$. Для цього NH_3 випаровують при нагріванні, а потім дисоціюють за температури $700 \div 800 \text{ } ^\circ\text{C}$ в присутності каталізаторів – залізних стружок або окислів заліза Fe_2O_3 і Fe_3O_4 :



Крекуванню піддають також вуглеводні в суміші з повітрям або водяною парою, отримуючи при цьому атмосферу $CO + CO_2 + H_2 + CH_4 + N_2$, яку потім очищують від смол, сажі тощо і сушать.

Очищенням технічного азоту від кисню отримують захисну атмосферу складу $90 \div 96 \%$ N_2 та $10 \div 4 \%$ H_2 . Для цього змішують

дисоційований аміак із технічним азотом; в присутності нікельхромового каталізатора за температури $400 \div 450$ °С кисень зв'язується з воднем. Потім охолоджують атмосферу до $80 \div 90$ °С і завершують її очищення від кисню в присутності паладієвого каталізатора з наступним охолодженням і сушкою.

Генераторним процесом отримують з деревного вугілля атмосферу $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$; цей процес здійснюють із зовнішнім підігрівом або без нього з наступним очищенням атмосфери від твердих частинок у сухому фільтрі.

Частковому спалюванню піддають дисоційований аміак у суміші з повітрям для зниження вмісту в ньому водню (до $6 \div 10$ %) з метою зменшення вибухонебезпеки, а також різні вуглеводневі гази (природний, генераторний, світильний, коксовий тощо) з отриманням атмосфери $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.

5.3.2. Захисні атмосфери для кольорових металів

Для більшості кольорових металів (зокрема для тугоплавких та рідких: титану, цирконію, ніобію, танталу, вольфраму, молібдену та інших) найбільш придатним захисним середовищем є нейтральні гази, наприклад, аргон і гелій, які зовсім не взаємодіють з металами.

Так, гелій найширше використовують у США, оскільки там наявні родовища природного газу з великим його вмістом (до $7 \div 8$ %).

У металургії країн Європи найбільше застосовують аргон – дешевший і менш дефіцитний газ. У промислових масштабах аргон отримують спалюванням повітря з подальшим скрапленням продуктів згоряння та відокремленням аргону. Для промислового використання технічного аргону його очищують від домішок (кисню, водяної пари, двоокису вуглецю), пропускаючи крізь нагріту до 950 °С титанову або цирконієву стружку (або губку), а потім додатково сушать.

Для вольфраму, молібдену і сплавів на їхній основі досить поширеними є захисні атмосфери на основі водню, але головний недолік цієї атмосфери – її вибухонебезпечність. Для деяких сплавів захисним середовищем може бути азот, інколи застосовують змішану азотно-водневу атмосферу ($75\% \text{H}_2 + 25\% \text{N}_2$), яка є безпечнішою порівняно з чисто водневою.

Технологію застосування захисних атмосфер у кожному окремому випадку слід коригувати для конкретного сплаву або групи сплавів, враховуючи специфічні особливості виробництва.

При нагріванні кольорових металів у захисному газі велику увагу приділяють очищенню газу від сірчаних сполук.

Захисні атмосфери, які застосовують для кольорових металів і сплавів, наведено в таблиці 21.

Таблиця 21

Захисні атмосфери для кольорових металів і сплавів

Метал або сплав	Захисні атмосфери
Мідь	Продукти згоряння палива, які не містять вільний O_2 і сірчані сполуки, з невеликим ($0,5 \div 2$ %) вмістом CO
Латуні	При малому вмісті Zn і за низької температури – продукти згоряння газу без сірки; при великому вмісті Zn і за високих температур – дисоційований аміак або продукти згоряння палива, очищені від CO_2 і H_2O
Кремнієві бронзи	Продукти згоряння газу, очищені від CO_2 і H_2O , або дисоційований аміак
Олов'яністі бронзи	Продукти згоряння газу з невеликою нестачею повітря
Алюмінієві та берилієві бронзи	Осушений ендогаз ⁵⁰ або дисоційований аміак
Міднонікелеві сплави	Без Zn – продукти неповного згоряння газу; за наявності в сплаві Zn – дисоційований аміак або продукти згоряння газу, очищені від CO_2 і H_2O
Магній та магній-алюмінієві сплави	Продукти згоряння газу з невеликою нестачею повітря
Титан і цирконій	За високих температур – гелій і аргон або вакуум
Нікель і його сплави	Продукти згоряння газу, які не містять O_2 і сполук сірки
Ніхроми	Чистий сухий водень або дисоційований аміак
Fe-Ni сплави	Дисоційований аміак або чистий сухий водень
Молібден	Чистий сухий водень
Срібло, золото, платина	Продукти згоряння палива; за наявності Zn – осушені продукти згоряння газу або дисоційований аміак

5.4. Методи зменшення окислення металів

У багатьох випадках достатньо ефективним і більш економічним є не повне припинення, а сильне зменшення окислення металів. Його можна досягти різними методами.^{2,1}

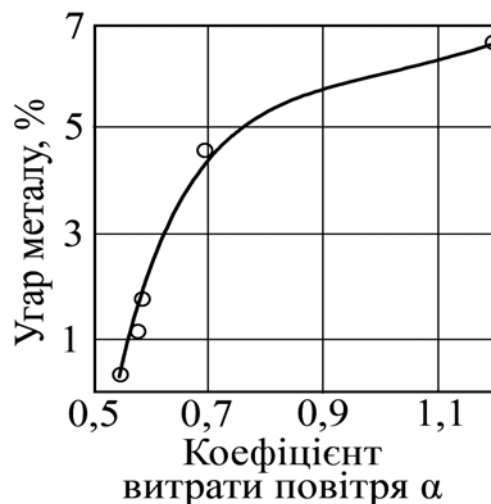
⁵⁰ **Ендогаз** – газова суміш, що утворюється при неповному згорянні газоподібного вуглеводню в повітрі при ендотермічній реакції (реакції з поглинанням тепла).

5.4.1. Спалювання палива з нестачею повітря

Для нагрівання металу перед куванням і прокаткою до $1150\div 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ зазвичай застосовують полуменеві печі з відкритим полум'ям, у яких продукти горіння газу омивають поверхню металу, що нагрівається. Зменшення окислення металу досягається в спеціальних печах, у яких реалізовано принцип спалювання газу з великою нестачею повітря з коефіцієнтом його витрати $\alpha \approx 0,5$, що значно знижує окислювальну здатність продуктів горіння та зменшує вигар металу (рис. 92).

Рис. 92.

Залежність вигару сталі 45 у печі від коефіцієнта витрати повітря за температури $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

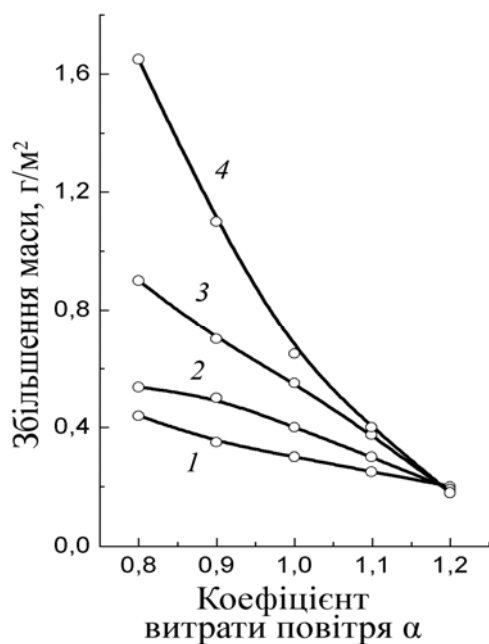


Цей метод застосовують при нагріванні та термообробці вуглецевих і низьколегованих сталей, а також хромомарганцевонікелевої сталі 2Х13Н4Г9.

5.4.2. Полегшення утворення на металі захисних плівок

При нагріванні низки металів і сплавів удається різко знизити швидкість їх окислення шляхом створення умов для утворення на них плівок з високими захисними властивостями.

Виробничий досвід і лабораторні дослідження показали перевагу проведення термообробки та нагрівання неіржавіючих хромонікелевих сталей при спалюванні палива з надлишком повітря (з коефіцієнтом його витрати $\alpha > 1$), що знижує вигар металу, покращує якість поверхні готового листа та скорочує витрати палива. Швидкість окислення хромонікелевих сталей типу Х18Н9, ОХ23Н18 і ніхрому ХН78Т визначається не лише окислювальною здатністю газового середовища, але й захисними властивостями окисних плівок, що утворюються. Останні зростають із підвищенням вмісту в сплавах хрому та із збільшенням окислювальної здатності газового середовища завдяки утворенню більш захисних структур окисних плівок, що спричиняє зменшення швидкості окислення попри зростання агресивності газового середовища із збільшенням α (рис. 93).

**Рис. 93.**

Залежність збільшення маси зразків за дві хвилини нагрівання в газі за температури 1000 °С від коефіцієнта витрати повітря:

1 – ХН78Т; 2 – 0Х23Н18;
3 – Х18Н9; 4 – 2Х18Н9

У низки жароміцних сплавів на нікелевій основі, які містять алюміній (ХН60Ю, ХН70Ю, ХН75МБТЮ, ХН60ВЮТ), також зростає жаростійкість із збільшенням окислювальної здатності атмосфери: міцність і захисні властивості окисних плівок цих сплавів зростають із підвищенням коефіцієнта α цього газового середовища аж до складу атмосфери повітря.

5.4.3. Створення захисної газової завіси

У полумневих печах, які опалюють газом, можна в 2÷3 рази зменшити вигар металу, вводячи захисний газовий шар, який омиває зливки або заготовки, які нагрівають передачею тепла крізь газову завісу. Цей метод є ефективним за достатньо високого тиску газу, який подають. Високий тиск забезпечує необхідну довжину захисного газового шару. Методика є ефективною також при спалюванні газу дифузійним способом у пальниках, які складені з низки трубок для подачі газу, між якими до камери печі надходить повітря. При такій будові пальника потік полум'я є спокійнішим, ніж у турбулентних пальниках.

5.4.4. Нагрівання в печах із герметичними муфелями

При термічній обробці деякого сортаменту металів і сплавів, що за технологією припускає невелике поверхнєве окислення (наприклад, сталевого дроту, холоднокатаної стрічки та інших видів), прийнятним варіантом є застосування електричних чи газових паливних печей із герметизованими муфелями. При застосуванні такого обладнання окислення металу обмежено кількістю повітря, яке міститься в муфелі.

5.4.5. Нагрівання в рідких середовищах

Нагрівання сталі в розтопленому свинці (наприклад, при термообробці канатного дроту), в розтоплених солях (нітридах, хлоридах) чи лугах або розтопленому склі захищає метал від окислення, хоча в розтоплених солях може відбуватись електрохімічна корозія та знеуглецювання сталі.

5.4.6. Індукційне нагрівання

Велика швидкість зростання температури при індукційному нагріванні забезпечує значне зниження вигару металу (до 1 %), що дає можливість розглядати цей вид нагрівання як дуже прогресивний з точки зору боротьби за зниження корозійних втрат металів при високо температурній обробці.

5.4.7. Прискорення нагрівання та охолодження

Скорочення тривалості перебування металу за високих температур зменшує його вигар. Цього можна досягти:

а) прискоренням нагрівання металу до високих температур за рахунок підвищення теплової потужності печей або їхньої температури, яка при цьому значно перевищує температуру нагрівання металу (печі швидкісного нагрівання металу);

б) прискоренням охолодження металу в області високих температур.

За своїми технічними показниками швидкісне нагрівання наближається до індукційного електричного нагрівання, але є дешевшим від нього за вартістю та в декілька разів дешевшим за капіталовкладеннями. Швидкість нагрівання металів у газовому середовищі можна збільшити в декілька разів унаслідок застосування *шару, що кипить*, який утворюється при продуванні продуктів спалювання палива знизу вгору крізь шар твердих частинок (кремнезему або глинозему) з такою швидкістю, що частинки перебувають у завислому стані та відіграють роль додаткового теплоносія.

Прийнятним варіантом реалізації швидкісного нагрівання в електричних печах є застосування електронагрівачів на металевій основі (фехралей X23Ю5Т, X27Ю5Т, молібдену з силіцидним покриттям). Ці матеріали порівняно з поширеними керамічними нагрівачами на основі SiC, MoSi₂, LaCrO₃, ZrO₂ розігріваються значно швидше (за хвилини від кімнатної температури до максимально можливої). Ефективність застосування таких нагрівачів є тим вищою, чим більшою є різниця між температурою обробки металу та максимальною робочою температурою нагрівача.

Прискорення охолодження металу в інтервалі високих температур можна реалізувати продуванням робочої камери печі холодним інертним газом (аргоном, азотом) після завершення високотемпературної стадії обробки.

5.4.8. Застосування тимчасових захисних покриттів і обмазок

У деяких випадках захист деталей, пристроїв та конструкцій від газової корозії при їхньому нагріванні можна здійснити застосуванням спеціальних покриттів, що призначені забезпечити певний рівень захисту від корозії протягом обмеженого (в багатьох випадках – достатньо точно визначеного) інтервалу часу.

Чи не найпростішим варіантом таких тимчасових покриттів є шар термостійкої фарби, яка не розтріскується в процесі термообробки (наприклад, такої, що складається з 50 % вогнетривкої глини, 20 % магнезиту MgCO_3 , 5÷20 % бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 2÷10 % оксиду кальцію CaO , 1÷2 % хлористого амонію NH_4Cl). Можливе також застосування спеціальних обмазок пастами чи шлікерами (наприклад, зі складом 44 % глини + 42 % піску + 10 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 2 % NaNO_3 + 2 % PbO , до порошкової суміші додають рідину – воду, гліцерин, спирт та ін. у кількості, що забезпечує потрібну в'язкість та текучість обмазки). Після обмазування шар пасту (шлікера) просушують за температури 50 ÷ 80 °C протягом декількох годин.

Недолік цих методів – велика трудомісткість операцій нанесення покриттів або обмазок і їх видалення після термообробки.

Іншим класом тимчасових покриттів є так звані абляційні⁵¹ (жертвні) покриття. Теплоізолюючі абляційні покриття призначені для роботи при великих теплових навантаженнях і значних швидкостях набігаючого газового потоку. Тепло, що вивільнюється та підводиться ззовні, витрачається на плавлення, випаровування та винесення зовнішнього шару абляційного покриття. В результаті цих процесів температура захищеної поверхні залишається майже постійною протягом усього часу абляції. Матеріали покриття повинні мати велику теплоємність і малу теплопровідність, належну температуру початку абляції та високу теплоту (ентальпію) абляції. Остання вимірюється кількістю теплоти, що витрачається на винесення одного кілограма матеріалу. Абляційні або, за

⁵¹ **Абляція** (від лат. Ablatio – відняття) – багатозначний фізичний термін, що означає видалення речовини з поверхні твердого тіла під впливом випромінювання чи потоку гарячого газу. Абляція – це складний процес ерозії та дезінтеграції матеріалів, що відбувається під впливом тепла та може включати плавлення, випаровування, сублімацію. Абляційний захист – метод і засіб теплового захисту, що ґрунтується на заздалегідь передбаченому процесі руйнування матеріалу покриття, який поглинає при цьому теплову енергію.

іншою термінологією, жертвні покриття мають значну товщину і створюються на основі теплоізоляційних матеріалів (оксиди, скловолокно, волокнисті силікати і т. п.) з в'язкими речовинами (смоли, силікон чи інші органічні сполуки, що містять кремній).

Ці покриття забезпечують захист за одним з двох механізмів:

1) покриття витрачається, поглинаючи тепло при розплавленні або при розкладанні внаслідок сублімації і випаровування;

2) покриття при нагріванні розширюється, утворюючи піноподібну плівку, яка безперервно збільшує вміст вуглецю, розкладається і роздувається зсередини, поки все покриття не витратилося, піна забезпечує додаткову термоізоляцію.

Розширення досліджень зі створення абляційних матеріалів та покриттів пов'язано з розвитком надзвукової авіації, космічної та іншої ракетної техніки, в тому числі розробки конструкцій космічних апаратів, які передбачають повертання на землю, а також сопел та інших елементів ракет військового призначення.

Найбільше застосування при створенні абляційних покриттів отримали композиційні матеріали на основі поліамідних волокон і фенолоформальдегідних в'язких. Іншими прийнятними матеріалами є вуглець-вуглецеві композити.

5.4.9. Обробка корозійного середовища

Зниження корозійної активності середовища, що негативно діє на метали і сплави, може здійснюватися двома шляхами:

- видаленням з агресивного середовища певних складових, які викликають корозію металів (наприклад, видалення O_2 і CO_2 з води парових котлів, видалення кисню з атмосфер, у яких здійснюється термообробка);
- введення до агресивного середовища невеликої кількості спеціальних речовин, які сприяють зниженню швидкості корозії або навіть повному припиненню руйнування металу (уповільнювачі корозії – інгібітори).

Прикладом першого варіанта є знекиснення або деаерація води та водних розчинів солей, у яких процеси протікають з кисневою деполаризацією, що реалізують нагріванням, десорбційним продуванням води інертним газом, пропускання води крізь фільтри з металеві (сталеві) стружки та ін. Таку обробку застосовують переважно для захисту від корозії теплосилового обладнання.

Інгібіторний спосіб застосовують у системах, де використовують певний постійний (або рідко поновлювальний) об'єм розчину (різні резервуари, баки, цистерни та ін.). Ефект досягають унаслідок гальму-

вання анодного (анодні сповільнювачі) або катодного (катодні сповільнювачі) процесів, інколи – обох процесів (змішані сповільнювачі, зазвичай – органічні речовини).

Залежно від характеру дії інгібітори корозії поділяють на два типи:

- такі, що створюють на поверхні металу тонку, іноді мономолекулярну, захисну плівку;
- такі, що зменшують агресивність середовища.

Анодні сповільнювачі сприяють утворенню на анодній поверхні виробу дуже тонких (~ 10 нм) оксидних (найчастіше) плівок, які гальмують перехід іонів металу до розчину, скорочують анодну поверхню металу та тим самим знижують швидкість корозії. Анодними сповільнювачами є хромати, біхромати, нітрити, фосфати та інші сполуки.

Катодні сповільнювачі гальмують окремі стадії катодного процесу знекиснення розчину електроліту, зокрема при корозії з кисневою деполаризацією (наприклад, сульфід натрію Na_2SO_3), або підвищують перенапругу водню на катоді (процеси корозії з водневою деполаризацією, приклади речовин – оксид арсену As_2O_3 , сульфат вісмуту $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$). Крім цього, катодні сповільнювачі корозії скорочують поверхню катодних ділянок. Так, при введенні до лужного середовища хлористого або сірчаноокислого цинку швидкість корозії різко знижується через утворення нерозчинного гідроксиду цинку, який, осаджуючись на стінках апарату, перешкоджає дотиканню розчину з металом.

Катодні та анодні інгібітори є неорганічними сполуками, тому вони ефективно діють тільки в нейтральних і лужних середовищах і не спричиняють захисної дії в кислому середовищі.

Органічні сповільнювачі використовують для захисту металів, що контактують з кислим середовищем. Такими інгібіторами можуть бути органічні колоїди (агар-агар, желатин, декстрин, тваринний клей та ін.), органічні речовини з полярними групами в молекулі (аміни та їх солі), альдегіди, гетероциклічні сполуки.

Сповільнювачі корозії застосовують у різних технологічних процесах: від кислотного травлення сталей та буріння нафтових свердловин (захист обладнання від соляної кислоти) до очищення парових котлів від накипу.

5.5. Електрохімічний захист металів

Електрохімічний захист металів від корозії полягає в катодній або анодній поляризації конструкції, захист якої треба забезпечити. Таку поляризацію здійснюють приєднанням до конструкції ззовні стороннього сильного анода чи катода-протектора або джерела постійного струму.

Електрохімічний захист поділяють на анодний, катодний і протекторний.

Катодний захист, що є найпоширенішим видом електрохімічного захисту, можна здійснювати приєднанням металічної конструкції, яка захищається, до від'ємного (негативного) полюса джерела постійного струму (катода), при цьому додатний (позитивний) полюс джерела струму (анод) повинен бути заземленим. Іншим варіантом катодного захисту виробу є забезпечення його контакту з металом, який має більший негативний електродний потенціал у конкретному середовищі. Цей варіант захисту має окрему назву – протекторний захист.

Поляризацію від зовнішнього джерела електричного струму використовують досить часто для забезпечення захисту тих конструкцій та споруд, які знаходяться у воді або в ґрунті. Особливо ефективним цей вид захисту від корозії є для виробів з олова, цинку, алюмінію, міді, титану, свинцю і сталі (високохромистої, вуглецевої, легованої).

Протекторний захист найчастіше використовують у тих випадках, коли між протектором та навколишнім середовищем є невеликий перехідний опір. При протекторному захисті відбувається руйнування не самої конструкції, а протектора, тому протектор має певний термін працездатності, після чого його треба замінювати. Цей захист застосовують у випадках, коли важко чи неможливо реалізувати катодний захист (тобто підвести до конструкції струм), зокрема для захисту апаратури зі сталі, що працює в морській воді, розчинах солей і т.д., наприклад, при захисті холодильного обладнання, суден, котлів, апаратів хімічної промисловості, сховищ нафти і т.д.

Для виготовлення протекторів використовують цинк, алюміній, магній, залізо, сплави магнію МЛ-4, МЛ-5 (основна домішка – алюміній), сплави Al-Zn (цинкові силуміни). Що стосується чистих металів, то вони не здатні повною мірою виконати покладені на них захисні функції і тому вимагають при виготовленні протекторів додаткового легування.

Кількісними характеристиками катодного захисту є:

- захисний ефект (інакше – захисна дія)

$$Z = (k_0 - k_1) / k_0, \quad (5.19)$$

де k_0 і k_1 – масові показники корозії металу за відсутності та при використанні захисту відповідно (г/м^2 або $\text{г/}(\text{м}^2 \times \text{година})$);

- коефіцієнт захисної дії $k_{\text{зах}}$, що характеризує зменшення корозійних втрат на одиницю значення захисного струму:

$$k_{\text{зах}} = (\Delta m_0 - \Delta m_1) / j_k, \quad (5.20)$$

де Δm_0 і Δm_1 – втрата маси металу (грами або г/м^2) без захисту і з його застосуванням відповідно; j_k – густина катодного струму (А/м^2).

Анодний захист на відміну від катодного застосовують тільки в тих випадках, коли метал або сплав виробу легко переходить у пасивний стан (пасивується) та зберігає цей стан в окисних середовищах.

Електрохімічний захист шляхом анодної поляризації здійснюють приєднанням до конструкції додатного (позитивного) полюса джерела постійного струму (анода) з розміщенням катодів біля поверхні виробу або забезпеченням контакту з металом, який має більший позитивний потенціал. При анодному захисті різко знижується швидкість корозії при мінімальній витраті енергії (внаслідок дуже малої сили струму). Анодний захист застосовують тільки для захисту конструкцій, що виготовлені з металів, які легко пасивуються (титан, цирконій, леговані сталі, наприклад 10X18H9T, вуглецеві сталі), та знаходяться під впливом головним чином окислювальних середовищ за відсутності депасиваторів. Анодний захист також часто використовують з метою зниження забруднень агресивного середовища продуктами корозії.

Електрохімічний захист, незалежно від способу його здійснення, можна застосовувати тільки для захисту металів від дії корозійних середовищ, які мають досить велику електропровідність.

5.6. Діагностика корозії

5.6.1. Задачі діагностики

Діагностика корозії металоконструкцій включає такі основні напрямки:

а) діагностика поточного (миттєвого) корозійного стану конструкції. Така діагностика дає можливість в будь-який момент часу після початку експлуатації конструкції визначити рівень корозійного зносу;

б) моделювання корозійних відмов (розробка математичних моделей, які встановлюють зв'язок між математичними методами розрахунку розвитку корозії та дійсною фізичною природою корозійної кінетики);

в) прогнозування корозійного стану конструкцій, тобто імовірнісне визначення корозійної стійкості металевої конструкції в майбутньому.

Діагностика корозії є необхідною в зв'язку з тим, що надійність машин і устаткування значною мірою визначається корозійною стійкістю конструкційних матеріалів. Під надійністю устаткування в цьому випадку розуміють комплекс властивостей устаткування, які визначаються або частинними властивостями, такими як безвідмовність у роботі, придатність до ремонту і довговічність, або сукупністю цих властивостей.

Виділяють кілька видів надійності устаткування, в тому числі конструкційну та експлуатаційну. Кожен із них прямо пов'язаний із корозій-

ною стійкістю конструкційних матеріалів. Так, конструкційна надійність виробу або апарату визначається якістю конструкційних матеріалів.

Експлуатаційна надійність залежить від якості монтажу, умов експлуатації та ремонту устаткування, від умов зберігання резервних елементів.

Розрізняють три періоди інтенсивності корозійних пошкоджень металевих об'єктів:

I – період пуску та ліквідації технічних дефектів. У цей період можливі серйозні корозійні пошкодження устаткування через хибну організацію захисту від корозії, порушень технологічного режиму, неякісного монтажу тощо;

II – період усталеного режиму роботи устаткування. В цей період внаслідок корозії спостерігають сталу інтенсивність відмов, однак ці відмови носять характер випадкових подій і проявляють себе внаслідок неясних причин;

III – період зносу (старіння) устаткування. Частота корозійних пошкоджень зростає через катастрофічне фізичне руйнування та корозійний знос конструкційних матеріалів. Оцінюючи корозійну стійкість конструкційних матеріалів різних машин і апаратів, слід пам'ятати про те, що проектні припущення та тези, дані діагностичних спостережень, які взято за основу при плануванні заходів із захисту від корозії устаткування та реалізовано на даному виробництві, не завжди гарантують успіх при їх перенесенні на інше споріднене виробництво. Частіше за все є необхідними безпосередні випробування корозійної стійкості конструкційних матеріалів.

5.6.2. Оцінка корозійної стійкості металів

Корозійні випробування дають можливість визначити вплив різних факторів (фізико-хімічних, технологічних, експлуатаційних) на швидкість корозії металу, тобто визначити його корозійну стійкість. Корозійну стійкість металів можна оцінити за такими показниками:

а) за зміною маси металу при корозії, віднесеної до одиниці поверхні та одиниці часу. Цю величину називають масовим показником корозії:

$$K_{\text{мас}} = (m_k - m_n) / (S t), \quad (5.21)$$

де m_k і m_n – відповідно початкова та кінцева маса зразка металу; S – площа поверхні зразка; t – тривалість корозії;

б) за об'ємом газу (H_2 , O_2), який виділяється або поглинається при корозії, віднесеним до одиниці поверхні металу та одиниці часу:

$$K_{об} = V/(S t), \quad (5.22)$$

де $K_{об}$ – об’ємний показник корозії; V – об’єм газу, см^3 , що виділяється (поглинається);

в) за зменшенням товщини зразка металу, вираженої в лінійних одиницях і віднесеної до одиниці часу. Це показник корозії, який характеризує середню глибину руйнування металу за одиницю часу (мм/рік):

$$\Pi = (K_{мас} 8700)/(1000 \rho), \quad (5.23)$$

де ρ – густина металу, г/см^3 ; 8760 – число годин на рік.

Такий показник є зручним для технічних розрахунків при визначенні товщини стінки апарату або трубопроводу;

г) за густиною корозійного струму:

$$i_{кор} = K_{мас} (n/A) 26,8 \cdot 10^{-4}, \quad (5.24)$$

де n – валентність металу, який переходить у розчин; A – атомна маса металу; 26,8 – стала Фарадея, $\text{А} \cdot \text{ч}$.

Для кількісної та якісної оцінок корозійної стійкості металів стандартом ГОСТ (ДСТУ) 13819-68 встановлено десятибальну шкалу корозійної стійкості (табл. 22).

Таблиця 22

Десятибальна шкала для оцінки загальної корозійної стійкості металів

Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал	Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал
Абсолютно стійкі	<0,001	1	Знижено-стійкі	0,1÷0,5	6
Дуже стійкі	0,001÷0,005	2		0,5÷1,0	7
	0,005÷0,01	3	Малостійкі	1,0÷5,0	8
Стійкі	0,01÷0,05	4		5,0÷10,0	9
	0,05÷0,1	5	Нестійкі	10,0	10

Для кількісної оцінки корозійної стійкості металів можна використати будь-яку властивість або характеристики металу, які суттєво та закономірно змінюються при корозії. Так, міжкристалітну корозію можна оцінити за відносною зміною механічних (міцнісних) або фізичних (електрична провідність) властивостей.

5.6.3. Математичне моделювання корозії

При експлуатації машин необхідно оцінювати фактичний корозійний стан металоконструкцій і прогнозувати його зміну, аби своєчасно вжити заходи з відвернення відмов машин у роботі та визначення запасу технічного ресурсу.

Комп'ютерну діагностику корозійного стану машин можна реалізувати та впровадити в практику лише за наявності вірогідних математичних моделей багатостадійного процесу. Для цього використовують методи фізичного та математичного моделювання. Моделювання – метод дослідження процесів на моделі для передбачення їхньої поведінки за заданих умов. Модель – спеціально створений об'єкт, простіший за досліджуваний.

Фізичне моделювання корозії зводиться до відтворення процесу, який відбувається в конструкції за умов експлуатації, на дослідницьких зразках. Недолік такого методу моделювання – відсутність надійних методик перенесення результатів з фізичної моделі на реальну конструкцію.

При проведенні теоретичних досліджень на теперішній час застосовують математичне моделювання. Суть моделювання полягає у виборі прийнятної моделі, яка описує даний фізичний процес, і в числовому розрахунку необхідних функціональних характеристик. Можливості математичного моделювання є значно ширші, ніж у фізичного. Особливо це стосується корозії, процесу, який є багатостадійним, і стадії можуть протікати як послідовно, так і паралельно при різних варіаціях внутрішніх і зовнішніх факторів.

Математична модель може виконувати свої функції (передбачати перебіг процесу), якщо вона достатньо точно відображає дійсну картину явища. Для цього необхідно створити математичний опис досліджуваного процесу.

Математична модель має:

- 1) описувати властивості або показники процесу, які нас цікавлять;
- 2) враховувати явища та складові процесу, які є суттєвими для досліджуваних властивостей або показників;
- 3) бути доступною для досліджень і для роботи.

У свою чергу, ці вимоги до моделі можна виконати, якщо встановлений механізм процесу, що відбувається, тобто виявлено закономірності фізико-хімічних, аерогідродинамічних, тепло- і масообмінних явищ та взаємодій між ними. На основі виявленого механізму процесу можна побудувати математичний опис.

Математична модель корозії являє собою сукупність співвідношень, які пов'язують характеристики корозійного процесу з різними факторами, які впливають на розвиток процесу. До таких факторів відносять хімічний

і фазовий склади металу і сплаву, стан поверхні металу, режим експлуатації машин або металоконструкцій, характеристики агресивного середовища, зовнішні впливи.

В якості параметра, який характеризує стан матеріалу під дією корозії, беруть такі величини: глибину корозійного ушкодження l ; втрату маси металу на одиницю поверхні Δm , зміну діаметра (площі) поперечного перерізу $\Delta D(\Delta F)$ та міцнісної характеристики $\Delta \sigma$ тощо. Прикладом найпростішої математичної моделі корозії слугує залежність втрати маси металу при електрохімічному розчиненні від сили струму I та часу t (закон Фарадея)

$$\Delta m = k I t. \quad (5.25)$$

Схема організації досліджень корозії для розробки математичної моделі кінетики корозії складається з трьох етапів:

I – вивчення експериментальних відомостей про корозію металу (накопичення та вивчення первісної інформації про розвиток корозії в різних агресивних середовищах);

II – установлення загальних залежностей між факторами, які впливають на корозію;

III – уточнення та оптимізація моделей, які характеризують процес корозії.

Відомо, що в загальному випадку корозійний процес має властивість загасати, і при $t \rightarrow \infty$ досягає деякого усталеного значення $y \rightarrow y_k$. Значення y відповідає поточним (миттєвим) корозійним втратам, наприклад, глибині корозійних пошкоджень. Припустимо, що швидкість зміни глибини корозійного пошкодження $V = dy/dt$ є пропорційною поточному значенню глибини пошкодження,

$$V = dy/dt = k y, \quad (5.26)$$

де k – коефіцієнт пропорційності. Таку залежність часто використовують при дослідженні кінетики багатьох процесів. Після поділу змінних та інтегрування з рівняння (5.24) здобуваємо

$$\lg [y] = kt + \ln C, \Rightarrow y = Ce^{kt}, \quad (5.27)$$

де e — основа натуральних логарифмів.

Припустимо, що нам відомі початкові умови розвитку корозії металу в даному агресивному середовищі, а саме $y_0 = y(t_0)$, тобто:

$$y_0 = Ce^{kt_0}, \quad (5.28)$$

звідки

$$C = y_0 e^{-kt_0}. \quad (5.29)$$

Остаточно кінетичне рівняння корозії (можлива математична модель процесу) виглядає так:

$$y = y_0 e^{k(t-t_0)}. \quad (5.30)$$

Для процесів корозії запропоновано багато різноманітних математичних моделей. Так, для ґрунтової корозії сталей використовують модель процесу у вигляді дробово-лінійної функції:

$$y = y_d t / (\tau + t), \quad (5.31)$$

де y – поточна глибина корозії; y_d – розрахункова глибина корозії (при $t \rightarrow \infty$); τ – константа, яка характеризує властивості металу та середовища, виражається в одиницях вимірювання часу. Визначити y_k і τ можна з аналізу експериментальної залежності $y = f(t)$. Часто при побудові моделей корозії виходять із положення, що всі складові параметри моделі є макроскопічними та мають реальний фізичний зміст. Такий феноменологічний підхід до опису корозії дає можливість розраховувати швидкість корозії, хоча не дає можливості вивчати механізм процесу.

Оскільки корозія в агресивних середовищах визначається температурою, напружено-деформованим станом металу, характером середовища та тривалістю експлуатації конструкції за даних умов, то пропонують таке кінетичне рівняння для опису міри (підсумку) корозійного процесу y :

$$dy = \Phi_1 dt = \Phi_2 d\sigma + \Phi_3 d\varepsilon + \Phi_4 dT + \Phi_5 dc, \quad (5.32)$$

де t – час; σ – напруження; ε – деформація; T – температура; c – концентрація агресивного середовища; $\Phi_{1, \dots, 5}$ – деякі функції параметрів σ , t , ε , T , c . Конкретний вигляд функції Φ визначають в емпіричний спосіб.

5.6.4. Прогнозування корозії з застосуванням ЕОМ

З необхідністю прогнозування корозії, тобто з оцінкою корозійної стійкості металу в той чи інший період експлуатації в майбутньому, конструктор стикається уже в період виконання розрахунків. У цих випадках здійснюють примітивний прогноз корозії – втрати по товщині металу (стілки апарата) враховують відповідною поправкою C . Ця поправка визначається амортизаційним терміном служби апарата t_a і значенням глибинного показника корозії даного металу за умов експлуатації, P : $C = P t_a$ (мм), де P вимірюють у мм/рік і t_a – в роках.

Математичну модель, яку застосовують для оцінки корозійного стану об'єкта в майбутньому, називають прогностичною корозійною моделлю.

Моделі такого типу дають можливість визначати як термодинамічну ймовірність розвитку корозії, так і кінетику («поточний» підсумок) процесу. Класичний приклад прогнозу термодинамічної ймовірності корозії – це діаграми Пурбе⁵², які характеризують залежність електродного потенціалу від рН середовища. Розроблено програми для ЕОМ, які дають можливість отримувати діаграми Пурбе для будь-якої корозійної системи за відомими термодинамічними властивостями речовин, що її складають.

Як зазначалося раніше, прогнозування кінетики процесу корозії з застосуванням ЕОМ зводиться до побудови моделі корозійної стійкості введеного до експлуатації матеріалу в довільний момент часу t . Розроблена модель має видавати необхідну інформацію про корозію та допускати можливість перевірки її відповідності (адекватності) реальному процесу. Необхідність використання ЕОМ при вирішенні питань захисту конструкцій і машин від корозії диктується двома міркуваннями. По-перше, ЕОМ позбавляє спеціаліста від пошуків різних довідкових даних і від громіздких обчислень. По-друге, використовуючи ЕОМ, можна швидко розв'язувати задачі, які виникають в екстремальних і аварійних ситуаціях. Слід зазначити, що застосування ЕОМ є можливим лише після створення якомога повнішого банку даних про результати корозії для досліджуваного об'єкта.

Можливі стадії збирання, обробки та аналізу інформації при прогнозуванні корозії за допомогою ЕОМ наведено на рис. 94.

Інформаційною базою для прогнозу слугують вихідні дані поведінки корелюючого об'єкта:

$$Y(t) = \sum y_j(t), \quad (5.33)$$

де $Y(t)$ – вихідна інформація про корозійні втрати металу; y_j – інформація про окремі параметри металу (підсумки корозії).

⁵² **Діаграма Пурбе** (діаграма переважаючих форм) – це побудована в координатах E (ордината) – pH (абсциса) діаграма, що наочно відображає форми, які є термодинамічно стійкими при даному значенні pH і окислювально-відновного потенціалу середовища. Діаграму Пурбе будують для кожного елемента на підставі рівняння Нернста і стандартних окисно-відновних потенціалів, це найпотужніший засіб передбачення напряду хімічних реакцій сполук даного елемента. З діаграм Пурбе можна визначити умови більшості кислотно-основних і окисно-відновних реакцій сполук даного елемента без урахування взаємодії зі сторонніми іонами, а також прогнозувати корозію за різних умов. Зазначимо, що діаграма Пурбе відображає тільки термодинамічно стійкі форми. Кінетично стійкі (по-іншому – метастабільні) форми на ній не відображаються, тому вона є непридатною для передбачення утворення метастабільних форм. Крім того, далеко не всі процеси, які передбачі за діаграмою Пурбе, мають достатню швидкість для того, щоб бути поміченими.

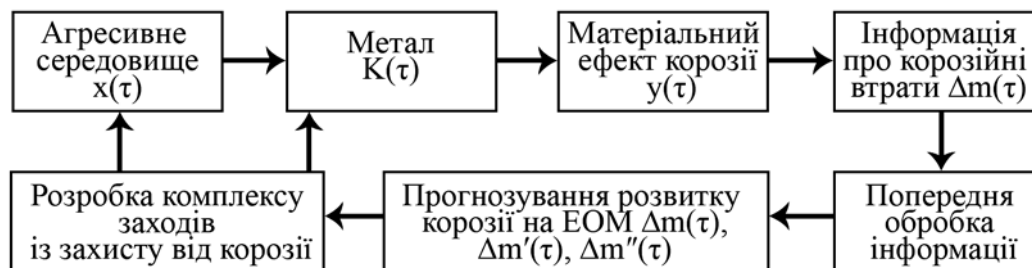


Рис. 94. Спрощена схема створення моделі корозійного прогнозу:

Δm – поточні корозійні втрати (г/м^2) за час t (години); Δm_k (г/м^2) і T (години) – кінетичні константи, розраховані за експериментальними даними

Основою такої методики прогнозування слугує функціональна залежність матеріальних корозійних втрат від властивостей агресивного середовища та часу. Такий прогноз різко знижує вартість виконання розрахунків на ЕОМ. Такий принцип прогнозування успішно застосовано для оцінки корозійної стійкості металевих матеріалів у різних типах середовищ. У таблиці 22 наведено дані про корозію та прогноз корозії, які здобуто за розрахунками на ЕОМ.

Таблиця 22

Прогноз корозії висококремнієвих чавунів за умов конденсації парів H_2SO_4

Експериментальні дані		Розрахункові дані			Похибка розрахунку %	Дані прогнозу	
T	Δm	t	Δm_k	Δm		t	Δm
6	1,03	23,75	5,25	1,06	0,68	300	4,86
16	2,11			2,12	0,15	450	4,95
24	2,37			2,64	11,20	500	5,01
48	3,68			3,51	4,80	750	5,09
93	4,08			4,18	2,60	1000	5,13
150	4,27			4,53	6,10		

За прогнозову математичну модель процесу корозії було обрано рівняння дробово-лінійної залежності корозії від часу:

$$\Delta m = \Delta m_k t / (T+t). \quad (5.31)$$

Контрольні питання до розділу 5

1. Які наукові принципи є базою для дій з захисту металів від корозії?
2. Які методи застосовують для захисту від корозії?
3. Охарактеризуйте різні теорії жаростійкого легування.

4. Які властивості повинен мати легуючий елемент за теорією Вагнера–Хауффе?
5. Які властивості повинен мати легуючий елемент за теорією Смирнова–Томашова?
6. Яку роль відіграють легуючі елементи за теорією Архарова?
7. Назвіть прийнятні принципи класифікації захисних покриттів.
8. Які методи формування захисних покриттів можна вважати базовими? Наведіть приклади, доведіть їхню справедливість.
9. Що таке металізація? Наведіть приклади різних способів металізації.
10. Де найширше використовують матеріали з покриттями, що сформовані гарячим методом?
11. Опишіть різні варіанти плакування.
12. Охарактеризуйте основні методи формування покриттів з використанням плазми. Визначте спільні ознаки та відмінності.
13. Що таке термічна та хіміко-термічна обробка? Для чого застосовують ці технології?
14. Наведіть приклади покриттів, у процесі формування яких відбувається реакційна дифузія.
15. Що таке скло, фритта, емаль?
16. Які бувають емалі? З яких компонентів складається сировина та кінцева речовина?
17. Викладіть послідовну схему масоперенесення при ХТО.
18. Які характеристики впливають на реакційну дифузію?
19. Стисло опишіть процес порошкового насичення на конкретному прикладі.
20. Як можна досягти інтенсифікації порошкового насичення?
21. Що таке активатори насичення? Яку роль вони відіграють?
22. Опишіть типову структуру силіцидного покриття на молібдені.
23. Що таке «аномальна дифузія»? Що таке «аномально швидке дифузійне насичення»?
24. Яку структуру повинно мати покриття для найбільш рівномірного розподілу внутрішніх напружень?
25. Які параметри багатофазних (багатоелементних) та багатошарових покриттів треба оптимізувати для зменшення в ньому внутрішніх напружень?
26. Що таке композиційний матеріал?
27. Наведіть приклади евтектичних композитів та евтектичних композиційних покриттів.
28. За яким механізмом можуть зростати евтектичні структури?
29. В чому полягає фізико-хімічна дія захисних атмосфер?
30. Що таке константа рівноваги? Як її визначають?

31. Які технологічні фактори впливають на константу рівноваги і яким чином?
32. Якими атмосферами можна захистити від окислення чорні метали, а якими – кольорові?
33. Назвіть поширені чи вживані методи реалізації зменшення окислення металів.
34. Наведіть приклади застосування абляційних та жертвних покриттів.
35. Чи є можливості зменшувати корозійну активність різних середовищ?
36. Назвіть варіанти електрохімічного захисту металів від корозії.
37. Для чого здійснюють діагностику корозії?
38. За якими параметрами оцінюють корозійну стійкість матеріалів?
39. Яким вимогам повинна відповідати математична модель корозії?
40. Наведіть приклади існуючих варіантів прогнозування вірогідності реалізації корозійних процесів.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

адгезія	деформація
адсорбат	діагностика
адсорбція	діаграми Пурбе
азот	діаграми стану системи
активатори	дислокації
активність	дифузія
алюміній	домішки
аміак	
аномальна дифузія	Еванс
аномальне насичення	електроліти
атмосферна корозія	електролітична дисоціація
атом	електропровідність
атомний зв'язок	електрохімічна корозія
атомні радіуси	електрохімічний захист
аустеніт	емаль
	енергія
біологічне руйнування	ентальпія
благородні метали	ентропія
	ерозія
вакансії	
вільна енергія	жароміцність
властивості	жаростійкість
вологість	жаростійкі сплави
вода	
водень	залізо
вольфрам	закон Фіка
вюстит	закони зростання плівок
	захист від корозії
газотермічне напilenня	захисні атмосфери
газова стала	захисна плівка
гарячий метод	захисні покриття
гідратація	зносостійкість
границя розділу фаз	
граничні напруження	ізобарний потенціал
графіт	ізобарно-ізотермічний
	потенціал
деполяризація	ізотерма
дефекти кристалічної структури	

- інгібітори
індукційне нагрівання
- йонний зв'язок
йонні радіуси
йонно-електронний механізм
йонно-електронна теорія
- карбід заліза
карбід хрому
катодний захист
кераміка вогнетривка
керамічні матеріали
кінетика корозійних процесів
киснева деполяризація
кобальт
коефіцієнт захисної дії
композиційні матеріали
конструкційні матеріали
константа рівноваги
корозія
корозійно-механічне руйнування
корозійне розтріскування
корозійна втома
корозійні втрати
кремній
кремнію оксид
крива окислення
кристалізація металу
кристалічна структура
крихкість
- латунь
легування
лінійний закон
локальна корозія (види)
логарифмічний закон
- магній
марганець
металеві покриття
металевий зв'язок
- металізація
металокерамічні покриття
металування
механізм хімічної корозії
механічне руйнування
міграція
міцність
молібден
морська корозія
магнетит
мідь
міжкристалітна корозія
метал
металізація напиленням
моделювання
молекулярний зв'язок
муфель
- наварювання
напівблагородні метали
неметалеві покриття
нікель
нікелеві сплави
нікелювання
ніобій
ніхром
ножова корозія
- окислення
окислювач
олово
- пара
параболічний закон
пасивація
перліт
пітінг (точкова корозія)
плакування
пластична деформація
пластичність
плівки
покриття

полімерні матеріали
порошкові технології
прогнозування
протекторний захист
пружна деформація

рідина
робота
розпилення
розчинення
руйнування
руйнівний вплив

скло
стійкість
свинець
сегрегація
селективність
склад
стал
структура
струм
суцільність плівки

тантал
температура
теорія жаростійкого легування
теплопровідність
терміни
термодинаміка
термодифузійне насичення
тимчасові покриття
тиск

тугоплавкі метали
тугоплавкі сполуки

цементит
цинк
цинкування
цирконій

чавун
числа переносу
число Фарадея

фазова діаграма
фактори корозії
ферит
фехраль
фізико-хімічні процеси
Фік (закон)
функціональні матеріали

хемосорбція
хімічний потенціал
хлор
хром
хромування

швидкість газового потоку
шпінель
швидкість газової корозії
щілинна корозія

явища на межі поділу фаз

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдеев Н. В. Металлирование / Н. В. Авдеев. – М. : Машиностроение, 1978. – 184 с.
2. Авдеенко А. П. Коррозия и защита металлов : справочное пособие / А. П. Авдеенко, А. Е. Поляков, А. Л. Юсина, С. А. Гончарова. – Краматорск : ДГМА, 2004. – 112 с.
3. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей / Ф. Ф. Ажогин. – М. : Metallurgiya, 1974. – 256 с.
4. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г. В. Акимов ; АН СССР, Отд-ние хим. наук. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1945. – 414 с.
5. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов : учеб. пособие для вузов / Г. В. Акимов. – М. : Metallurgizdat, 1946. – 463 с.
6. Альтовский Р. М. Коррозия и совместимость бериллия / Р. М. Альтовский, А. С. Панов. – М. : Атомиздат, 1975. – 128 с.
7. Аппен А. А. Температурустойчивые неорганические покрытия : 2-е изд., переработанное и дополненное / А. А. Аппен. – Л. : Химия, 1976. – 296 с.
8. Бабаков А. А. Коррозионностойкие стали и сплавы / А. А. Бабаков, М. В. Приданцев. – М. : Metallurgiya, 1971. – 319 с.
9. Бару Р. Л. Борьба с коррозией – важная народнохозяйственная задача / Р. Л. Бару. – М. : Знание, 1978. – 40 с.
10. Батраков В. П. Теоретические основы коррозии и защиты металлов / В. П. Батраков // Коррозия и защита металлов. – М. : Оборонгиз, 1962. – С. 5-81.
11. Белый В. А. Полимерные покрытия / В. А. Белый, В. А. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Минск, 1976. – 416 с.
12. Бондарь В. И. Коррозия и защита материалов : учеб. пособие для студентов металлургических специальностей / В. И. Бондарь. – Мариуполь : ПГТУ, 2009. – 126 с.
13. Борисенко А. И. Защита изделий из ниобиевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии / А. И. Борисенко, С. В. Хашковский. – Л. : Наука, 1986. – 40 с.
14. Герасимов В. В. Коррозия алюминия и его сплавов / В. В. Герасимов. – М. : Metallurgiya, 1967. – 114 с.
15. Грилихес С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов / С. Я. Грилихес ; под ред. П. М. Вячеславова. – Л. : Машиностроение, 1978. – 96 с.

16. Гуляев А. П. Коррозионностойкие сплавы тугоплавких металлов / А. П. Гуляев. – М. : Наука, 1982. – 120 с.
17. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Металлургия, 1976. – 472 с.
18. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. Расчеты / Н. П. Жук. – М. : Машгиз, 1957. – 332 с.
19. Зверев А. И. Детонационное напыление покрытий / А. И. Зверев, С. Ю. Шаривкер, Е. А. Астахов. – Л. : Судостроение, 1979. – 232 с.
20. Зусман Л. Л. Кругооборот металла в народном хозяйстве СССР / Л. Л. Зусман. – М. : Металлургия, 1962. – 365 с.
21. Карпенко Г. В. Коррозионное растрескивание сталей / Г. В. Карпенко, И. И. Василенко. – Киев : Техніка, 1971. – 192 с.
22. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. – М. : Металлургия, 1984. – 400 с.
23. Коррозия : справочное издание / Под ред. Л. Л. Шрайера; пер. с англ. – М. : Металлургия, 1981. – 632 с.
24. Кофанова Н. К. Коррозия и защита металлов / Н. К. Кофанова. – Алчевск : Донбасс. горно-металлург. институт, 2003. – 181 с.
25. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс ; пер. с англ. В. Алексеева. Изд. 2-е. – М. : Металлургия, 1965. – 428 с.
26. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов / В. И. Лайнер. – М. : Металлургия, 1974. – 559 с.
27. Новые материалы и защита от коррозии : сб. науч. тр. / Химическое машиностроение. – М. : НИИХИММАШ, 1982. – 208 с.
28. Малахов А. И. Основы металловедения и теории коррозии : учебник для машиностроительных техникумов / А. И. Малахов, А. П. Жуков. — М. : Высшая школа, 1978. – 192 с.
29. Малахов А. И. Коррозия и основы гальваностегии / А. И. Малахов, К. М. Тютина. – М. : Химия, 1977. – 216 с.
30. Мелехов Р. К. Коррозионное растрескивание титановых и алюминиевых сплавов / Р. К. Мелехов. – Киев : Техника, 1979. – 128 с.
31. Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий / В. А. Молотова. – М. : Химия, 1978. – 173 с.
32. Парфенов В. Г. Коррозия циркония и его сплавов / В. Г. Парфенов, В. В. Герасимов, Г. И. Венедиктова. – М. : Атомиздат, 1967. – 257 с.
33. Постников Н. С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н. С. Постников. – М. : Металлургия, 1976. – 158 с.

34. Похмурский В. И. Коррозионная усталость металлов / В. И. Похмурский. – М. : Металлургия, 1985. – 205 с.
35. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы) / И. Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
36. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
37. Синявский В. С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд. / В. С. Синявский, В. Д. Вальков, Г. М. Будов. – М. : Металлургия, 1986. – 368 с.
38. Скалли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов / Дж. Скалли. – М. : Мир, 1978. – 223 с.
39. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов / В. В. Скорчеллетти. – Л. : Химия, 1973. – 264 с.
40. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии: коррозия металлов в промышленности : пер. с нем. / Ф. Тодт ; пер. Л. И. Акинфиева, А. Е. Егорова, Н. О. Оберштетера, Е. Г. Цвентарного; под ред. Н. Н. Милютина. – М.-Л. : Химия, 1967. – 709 с.
41. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии: коррозия металлов и сплавов, методы защиты от коррозии : пер. с нем. / Фриц Тодт ; пер. Л. И. Акинфиева ; под ред. П.Н. Соколова. – Москва-Ленинград : Химия, 1966. – 847 с.
42. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М. : Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
43. Томашов Н. Д. Коррозия и защита титана / Н. Д. Томашов, Р. М. Альтовский. – М. : Машгиз, 1963. – 168 с.
44. Томашов Н. Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М. : Металлургия, 1973. – 232 с.
45. Томашов Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы : учебное пособие для вузов / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – Москва : Металлургия, 1993. – 416 с.
46. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов : справочник / Д. Г. Туфанов. – 5-е изд., перераб. И доп. – М. : Металлургия, 1990. – 320 с.
47. Улиг Г. Г. Коррозия металлов / Г. Г. Улиг. – М. : Наука, 1966. – 306 с.
48. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику : пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревы ; под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1989. — Пер. изд., США, 1985. — 456 с.
49. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов / Ю. Р. Эванс. – М. : Машгиз, 1962. – 886 с.

50. McCafferty E. Introduction to Corrosion Science / E. McCafferty. – Springer, 2010. – 583 p.
51. Talbot D. Corrosion science and technology; Second ed. / D. Talbot, J. Talbot. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 552 p.

Тематичне спрямування рекомендованої літератури (за нумерацією переліку рекомендованої літератури)

Загальні видання	До розділів				
	1	2	3	4	5
2, 4, 5, 12, 17, 18, 22, 24, 36, 38, 39, 42, 47, 48, 49, 50, 51	9, 10, 12, 21, 23, 24, 26, 35, 40	3, 8, 18, 28, 30, 33, 35, 37, 40, 41, 44, 46	5, 8, 21, 22, 28, 29, 45	6, 14, 16, 21, 23, 32, 34, 43	1, 7, 11, 13, 15, 19, 26, 27, 31, 41

Перелік посилань

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. : т. 1. : А – Дарзана. – М. : Сов. энцикл., 1988. – С. 537.
2. Химическая энциклопедия : в 5 т. : т. 2. : Даффа – Меди. – М. : Сов. энцикл., 1990. – С. 221.
3. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. 3-е изд., перераб. и доп. / Г. Б. Бокий. – М. : Наука, 1971. – 400 с.
4. Шлугер М. А. Коррозия и защита металлов / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, Е. А. Ефимов. – М. : Metallurgy, 1981. – 216 с.
5. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов / В. В. Скорчеллетти. – Л. : Химия, 1973. – 264 с.
6. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Metallurgy, 1976. – 472 с.
7. Химическая энциклопедия : в 5 т. : т. 5. : Три – Ятр. – М. : Большая Российская энцикл., 1998. – С. 899.
8. Химическая энциклопедия : в 5 т. : т. 4. : Полимерные – Трипсин. – М. : Сов. энцикл., 1995. – С. 572.
9. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М. : Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
10. Иванов А. Ю. Оценка влияния шероховатости поверхности на коррозионную стойкость изделий машиностроения / А. Ю. Иванов, Д. Б. Леонов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. – № 6 (88). – С. 143-147.

11. Паулинг Л. Природа химической связи / Л. Паулинг ; пер. с англ. М. Е. Дяткиной; под ред. Я. К. Сыркина. – М. ; Л. : Госхимиздат, 1947. — 440 с.
12. Kelly A. Concise encyclopedia of composite materials / A. Kelly. – Pergamon Press, 1994. – 349 p.
13. Нечипоренко Е. П. Защита металлов от коррозии / Е. П. Нечипоренко, А. П. Петриченко, Ю. Б. Павленко. – Х. : Вища школа, 1985. – 112 с.
14. Бялобжеский А. В. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов / А. В. Бялобжеский, М. С. Цирлин, Б. И. Красилов. – М. : Атомиздат, 1977. – 224 с.
15. Криер К. Защитные покрытия / К. Криер // Осаждение из газовой фазы. – М. : Атомиздат, 1970. – С. 380-404.
16. Самсонов Г. В. Тугоплавкие покрытия / Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. – М. : Metallurgia, 1973. – 400 с.
17. Дзядыкевич Ю. В. Жаростойкие покрытия для молибдена и сплавов на его основе (обзор) / Ю. В. Дзядыкевич // Порошковая металлургия. – 1988. – № 2. – С. 43 – 48.
18. Максимович Г. Г. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями / Г. Г. Максимович, В. Ф. Шатинский, В. И. Капылов. – Киев : Наук. думка, 1983. – 248 с.
19. Дубинин Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г. Н. Дубинин. – М. : Машиностроение, 1964. – 340 с.
20. Дубинин Г. Н. Классификация методов диффузионного насыщения поверхности сплавов металлами / Г. Н. Дубинин // Диффузионные покрытия на металлах. – Киев : Наук. думка, 1965. – С. 3-12.
21. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справ. ; под ред. Л. С. Ляховича. – М. : Metallurgia, 1981. – 420 с.
22. Литовченко С. В. Высокотемпературные силициды: свойства и применение / С. В. Литовченко // East Eur. J. Phys. – 2016. – Vol. 3. – No.3. – P. 4-24.
23. Кунтий О. І. Гальванотехніка / О. І. Кунтий. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2004. – 236 с.
24. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий : монография / Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. – С. 343.
25. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности : монография / Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, С. В. Литовченко. – Сумы : Сумской государственный университет, 2012. – 683 с.

26. Лахтин Ю. М. Химико-термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М. : Металлургия, 1985. – 424 с.
27. Шульц М. М. Стекло: структура, свойства, применение / М. М. Шульц // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 3. – С. 49 – 55.
28. Пат. 2178958 Российская Федерация, МПК7 H05B3/10, C04B35/56. Жаростойкий материал / Гнесин Б. А.; Гуржиянц П. А.; заявитель и патентообладатель Институт физики твердого тела РАН. – № 2000103649/09; заявл. 17.02.00; опубл. 27.01.02, Бюл. № 3.
29. О проблеме нагревателей для электропечей / Е. П. Нечипоренко, С. В. Литовченко, В. А. Чишкала и др. // Сб. научных трудов НИИОгнеупоров. – Харьков : Каравелла, 2000. – № 100. – С. 49-55.
30. Силицидные покрытия на молибдене: получение, структура, свойства / С. В. Литовченко, В. М. Береснев, А. А. Дробышевская, П. В. Турбин // Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10. – №2. – С. 110 - 137.
31. Иванов В. Е. О вакуумном силицировании молибдена с регулируемой скоростью доставки кремния / В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, А. Д. Осипов, Н. Н. Матюшенко // Жаростойкие покрытия. – Л.-М. : Наука, 1965. – С. 83-86.
32. Литовченко С. В. Исследование структуры силицидных покрытий на молибдене / С. В. Литовченко // Вісник Харківського ун-ту. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля». – 1998. – № 421. – С. 222 - 224.
33. Змий В. И. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика / В. И. Змий, С. Г. Руденький // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20. – № 10. – С. 69 – 75.
34. Formation of $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ composite coating by reactive diffusion of Si on Mo substrate pretreated by ammonia nitridation / Jin-Kook Yoon, Gyeong-Ho Kim, Ji-Young Byun et al. // Scripta Materialia. – 2002. – V. 47. – Is. 4. – P. 249-253.
35. Бурнышев И. Н. Силицирование ниобия и молибдена в высокоактивных насыщающих средах / И. Н. Бурнышев, О. М. Валиахметова, В. Ф. Лыс // Химическая физика и мезоскопия. – 2010. – Т. 12. – № 1. – С. 78-83.
36. Прокошкин Д. А. Силицирование металлов в тлеющем разряде / Д. А. Прокошкин, Б. Н. Арзамасов, Е. В. Рябченко // Диффузионные покрытия на металлах. – Киев : Наук. думка, 1965. – С. 38.
37. Сосновский Л. А. Применение активаторов в процессах диффузионного контактного насыщения металлов в порошках / Л. А. Сосновский, А. Н. Эпик, В. Д. Деркач // Защитные высокотемпературные покрытия. – Л. : Наука, 1972. – С. 22-33.
38. Активированная вакуумная химико-термическая обработка как способ получения многоцелевых защитных покрытий на металлических

- и углеродных материалах / В. И. Змий, С. Г. Руденький, Н. В. Ковтун, Н. Ф. Карцев // Порошковая металлургия. – 2003. – № 5-6. – С. 120-126.
39. Повышение стабильности многофазных силицидных покрытий на молибдене / С. В. Литовченко, В. А. Чишкала, Т. С. Маслова и др. // Вестник национального технич. университета «ХПИ», тем. выпуск «Химия, химическая технология и экология». – 2005. – № 52. – С. 94-98.
40. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications / A. Brent Strong. – Dearborn, Michigan : Society of manufacturing engineers, 2008. – 620 p.
41. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Д. А. Колесников. – М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. – 368 с.
42. Микроструктурные особенности деформации и разрушения in situ композитов / В. Е. Семененко, С. В. Литовченко, Г. П. Ковтун, Д. Ю. Солодовников // Тр. 3-го Междунар. симпозиума «Вакуумные технол. и оборуд.» – Харьков, 1999. – Т. 2. – С. 328-331.
43. Сомов А. И. Эвтектические композиции / А. И. Сомов, М. А. Тихоновский. – М. : Металлургия, 1975. – 300 с.
44. Формирование эвтектических композиционных покрытий высокоскоростным плавлением / С. В. Литовченко, В. И. Береснев, В. А. Чишкала, И. А. Манучарян // Физическая инженерия поверхности. – 2014. – Т. 12. – № 1. – С. 129-139.
45. Electron Microscopy Characterization of Ni-Cr-B-Si-C Laser Deposited Coatings / I. Hemmatia, J. C. Raoa, V. Ocelíka, et al. // Microscopy and Microanalysis. – 2013. – V. 19. – Iss. 01. – P. 120-131.

Навчальне видання

Стоєв Петро Ілліч
Литовченко Сергій Володимирович
Гірка Ігор Олександрович
Грицина Василь Тимофійович

ХІМІЧНА КОРОЗІЯ ТА ЗАХИСТ МЕТАЛІВ

Навчальний посібник

Коректор *О. В. Анцибора*
Комп'ютерна верстка *С. В. Литовченко*
Макет обкладинки *І. М. Дончик, Б. О. Мазілін*

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 13,50. Наклад 200 прим. Зам. № 181/12.

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна
Тел.: 705-24-32