

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

**Конспект лекцій**  
**з дисципліни**  
**«НАУКОВІ ЗАСАДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ**  
**СТІЙКОСТІ МАТЕРІАЛІВ»**

**Частина 1**

(для здобувачів вищої освіти спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія  
усіх форм навчання)  
(Електронне видання)

**ЗАТВЕРДЖЕНО**  
на засіданні кафедри  
будівництва, урбаністики  
та просторового планування  
Протокол № 11 від 28.04.2021 р.

Сєверодонецьк, 2021 р

Конспект лекцій з дисципліни «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» Ч. 1 (для здобувачів вищої освіти спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія усіх форм навчання (Електронне видання)) / Уклад.: Г.О. Татарченко, М.В. Білошицький, Н.І. Білошицька. – Сєверодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2021. – 95 с.

У методичних вказівках конспекту лекцій викладені основні проблеми забезпечення корозійної стійкості будівельних матеріалів, виробів та конструкцій в сучасному будівництві. Наведено загальні поняття про довговічність матеріалів, агресивні середовища, термодинаміку і кінетику корозії. Розглянуто теорію, внутрішні і зовнішні фактори газової корозії. Особливу увагу приділено питанням хімічної і електрохімічної корозії.

Наприкінці методичних вказівок наведено, список необхідної літератури і нормативних документів.

Укладачі:

Г.О. Татарченко,  
М.В. Білошицький,  
Н.І. Білошицька,

Рецензент:

П.Є. Уваров, канд. техн. наук, доц.

## **ЗМІСТ**

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Вступ</b> .....                                                           | 5  |
| <b>Тема 1. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПРО КОРОЗІЮ І ДОВГОВІЧНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ</b> ..... | 8  |
| 1.1. Загальні поняття про довговічність матеріалів.....                      | 8  |
| 1.2. Агресивні середовища, що діють на матеріали, вироби і конструкції.....  | 12 |
| 1.3. Термодинаміка і кінетика корозії.....                                   | 16 |
| 1.4. Класифікація корозії.....                                               | 18 |
| 1.5. Основні властивості, що визначають довговічність матеріалів.            |    |
| Морозостійкість. Тріщиностійкість. Стиранність.....                          | 19 |
| <b>Тема 2. ТЕОРІЯ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ</b> .....                                  | 34 |
| 2.1. Хімічний механізм корозії і окислення металів.....                      | 34 |
| 2.2. Термодинаміка високотемпературної корозії металів.....                  | 35 |
| 2.3. Плівки на металах.....                                                  | 36 |
| 2.4. Кінетика газової корозії.....                                           | 38 |
| 2.5. Механізм високотемпературного окислення.....                            | 42 |
| 2.6. Теорія жаростійкого легування.....                                      | 43 |
| <b>Тема 3. ВНУТРІШНІ І ЗОВНІШНІ ФАКТОРИ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ</b> .....            | 46 |
| 3.1. Внутрішні чинники газової корозії.....                                  | 46 |
| 3.2. Зовнішні фактори газової корозії.....                                   | 47 |
| 3.3. Методи захисту металів і сплавів від газової корозії.....               | 52 |
| <b>Тема 4. ХІМІЧНА КОРОЗІЯ В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ</b> .....                    | 57 |
| 4.1. Корозія в рідких неелектролітах.....                                    | 57 |
| 4.2. Корозія в рідких металевих середовищах.....                             | 60 |
| <b>Тема 5. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ</b> .....                          | 63 |
| 5.1. Уявлення про електрохімічний механізм корозії.....                      | 63 |
| 5.2. Термодинаміка електрохімічної корозії.....                              | 66 |
| 5.3. Необоротні потенціали металів.....                                      | 69 |
| 5.4. Кінетика анодної реакції.....                                           | 71 |
| 5.5. Пасивність.....                                                         | 76 |

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.6. Біметалічні корозійні системи.....                                                                  | 78        |
| 5.7. Структурна корозія і багатоелектродні системи.....                                                  | 79        |
| <b>Тема 6. ВНУТРІШНІ І ЗОВНІШНІ ФАКТОРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ<br/>КОРОЗІЇ.....</b>                             | <b>82</b> |
| 6.1. Термодинамічна стійкість і положення металу в періодичній системі<br>елементів Д.І. Менделєєва..... | 82        |
| 6.2. Вплив рН розчину.....                                                                               | 85        |
| 6.3. Атмосферна корозія.....                                                                             | 87        |
| <b>Література.....</b>                                                                                   | <b>93</b> |
| <b>Нормативні документи.....</b>                                                                         | <b>93</b> |

## Вступ

Забезпечення конструкційної надійності, довговічності й корозійної стійкості будівельних матеріалів закладається ще на стадії їх виготовлення. В процесі експлуатації корозія руйнує матеріали, забруднює навколишнє середовище продуктами корозії, знижує надійність конструкцій, призводить до порушення функцій різних виробничих та технологічних систем, що відбивається на життєзабезпеченні суспільства. Оцінка витрат, пов'язаних з корозією складається з витрат на захист матеріалів та конструкцій, на заміну пошкоджених частин, збитків від аварій та зупинки виробничих процесів, а іноді і нещасних випадків. Враховуючи соціальне значення корозії, важливо, щоб кожний фахівець будівельних спеціальностей був обізнаний у питаннях, які виникають через корозію, міг швидко і кваліфіковано дати оцінку пошкодженню і за допомогою нормативної документації дати рекомендації щодо захисту і забезпечення конструктивної надійності матеріалів або конструкцій в даному агресивному середовищі. Дисципліна «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» розглядає види та механізми корозії будівельних матеріалів і конструкцій; особливості впливу агресивних корозійних середовищ на стійкість і довговічність будівельних виробів. Наводяться прийоми і приклади проведення антикорозійних робіт. Відзначаються перспективні сучасні напрямки захисту будівельних конструкцій в агресивних середовищах.

Дисципліна «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» є необхідною складовою фахової підготовки для кваліфікованого виконання професійних обов'язків фахівців зазначеної спеціальності.

Вивчення дисципліни передбачено протягом одного семестру після ознайомлення з гуманітарними, культурно-освітніми та природничо-науковими дисциплінами кваліфікаційного рівня підготовки «бакалавр», на яких вона ґрунтується. У свою чергу, дана дисципліна є основою професійної підготовки і необхідна для засвоєння професійно-орієнтованих дисциплін для підготовки кваліфікаційного рівня «магістр».

Засвоєння теоретичних знань на лекціях та придбання навичок і умінь на практичних заняттях доповнюється самостійною роботою студентів, для чого передбачений окремий час, що збільшений згідно з вимогами Болонського процесу до якого Україна приєдналася у 2005 році.

Отже, дисципліна «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» є необхідною при підготовці фахівців до самостійного вирішення професійних задач в галузі проектування, будівництва та експлуатації об'єктів.

При підготовці спеціалістів, які повинні вміти самостійно переробляти інформацію, постійно оновлювати свої знання, приймати самостійне рішення як при проектуванні будівель та споруд і на будівничих майданчиках, так і у сфері цивільної інженерії вивчаються напрямки:

- загальні поняття про корозію і довговічність матеріалів;
- теорія газової корозії;
- внутрішні і зовнішні фактори газової корозії;
- хімічна корозія в рідких середовищах;
- теорія електрохімічної корозії;
- внутрішні і зовнішні фактори електрохімічної корозії;
- корозія основних конструкційних металів і сплавів, металевих конструкцій;
- корозія бетону і залізобетону;
- корозія неметалевих матеріалів;
- корозія бітумів;
- корозія деревини;
- біологічна корозія будівельних матеріалів.

Предметом дисципліни «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» є: процеси, що мають місце у структурі будівельних матеріалів під впливом агресивних факторів довкілля і їх взаємозв'язок з довговічністю та надійністю будівельних матеріалів і конструкцій.

Завдання курсу – набуття знань та навичок, що мають бути вирішені в процесі викладання дисципліни, є теоретична та практична підготовка майбутніх фахівців з питань:

- систематизації сучасних уявлень про причини виникнення різних видів корозії будівельних матеріалів і механізм їх протікання;
- оцінювання ступеня агресивності експлуатаційних середовищ з метою грамотного вибору способів захисту конструкцій, будівель та споруд від корозії;
- застосування нормативних документів, що регламентують оцінку агресивності середовищ у відношенні до конструкційних матеріалів для вибору матеріалів для конкретних умов експлуатації і грамотного піклування про конструкції протягом всього періоду їх експлуатації.

Знання і навички, отримані при вивченні дисципліни, спрямовані на використання майбутніми фахівцями у професійній діяльності технологій, методів доведення і освоєння технологічних процесів будівельного виробництва, експлуатації, обслуговування будівель, споруд, інженерних систем, виробництва будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, машин і устаткування.

# ТЕМА 1

## ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПРО КОРОЗІЮ І ДОВГОВІЧНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ

### **План:**

- 1.1. Загальні поняття про довговічність матеріалів.
- 1.2. Агресивні середовища, що діють на матеріали, вироби і конструкції.
- 1.3. Термодинаміка і кінетика корозії.
- 1.4. Класифікація корозії.
- 1.5. Основні властивості, що визначають довговічність матеріалів.

Морозостійкість Тріщиностійкість Стиранність.

### **1.1. Загальні поняття про довговічність матеріалів**

Штучні будівельні матеріали, що застосовуються в конструкціях будівель і споруд, виготовляють в порівняно короткі технологічні терміни. Ці терміни досить малі в порівнянні з багаторічним використанням будівель і споруд. До моменту передачі конструкцій в експлуатацію важливо забезпечити стан штучних будівельних матеріалів на рівні, що відповідає вимогам вищої якості готової продукції.

Перед експлуатаційний період є найважливішим, безпосередньо впливає на довговічність будівель і споруд або їх елементів. Якісні показники готової продукції, придбані в результаті технологічної переробки сировини, служать вихідними характеристиками, що перетерплюють наступні зміни в експлуатаційний період до критичного розміру. І чим прогресивніша технологія при переробці сировини, тим вище, як правило, і вихідні якісні показники до часу передачі об'єкта в експлуатацію. З цього моменту починається відлік періоду, іменованого довговічністю.

Довговічність відносять до комплексної характеристики якості будівельних матеріалів, виробів та конструкцій і виражається в їх здатності пручатися складному впливу зовнішніх і внутрішніх факторів, що проявляються в експлуатаційний період роботи конструкції. Про довговічність судять за



тривалістю зміни до критичних розмірів міцності або деформаційної стійкості як ключових властивостей по відношенню до цієї конструкції будівлі або споруди.

**Довговічність** – здатність матеріалу протягом певного часу зберігати на допустимому рівні структурні параметри, що склалися в технологічний період.

**Довговічність будівель і споруд** – *граничний термін служби будівель і споруд*, протягом якого вони зберігають необхідні експлуатаційні якості.

Розрізняють довговічність моральну і фізичну.

**Моральна довговічність** (термін морального зносу) характеризується терміном служби будівель і споруд до того моменту, коли вони перестають відповідати мінливих умов експлуатації або режимам технологічних процесів.

**Фізична довговічність** визначається тривалістю зносу основних несучих конструкцій і елементів (наприклад, каркаса, стін, фундаментів тощо) Під впливом навантажень і фізико-хімічних факторів.

Деякі конструктивні елементи і частини будівель і споруд (легкі стінові огорожі, покрівля, перекриття, підлога, двері та інше) можуть мати меншу довговічність і замінюватися при капітальному ремонті.

Поступовий **фізичний знос конструкцій** відбувається нерівномірно протягом загального терміну служби будівлі; в перший період після збудування – швидше (що пов'язано з деформаціями конструкцій, нерівномірним осіданням ґрунту та ін.), а в наступний, переважаючий по тривалості, – повільніше (нормальний знос).

Після закінчення першого періоду експлуатації будівлі окремі його конструкції можуть потребувати спеціального післясадочного ремонту.

Довговічність скорочується при неправильній експлуатації будівель і споруд, перевантаженнях конструкцій, а також при різко виражених руйнуючих впливах навколишнього середовища (дія вологи, вітру, морозу тощо).

Велике значення для забезпечення довговічності має правильний вибір конструктивних рішень з урахуванням особливостей клімату і умов експлуатації.

Підвищення довговічності досягається застосуванням будівельних і ізоляційних матеріалів, що володіють високою стійкістю при заморожуванні і

відтаванні, вологостійкістю, біостійкістю, і захистом конструкцій від проникнення в них руйнівних агентів і перш за все рідкої вологи.

Час «життя» будівлі або споруди визначається довговічністю чотирьох його основних складових: фундаменту, стін, віконних конструкцій та покрівлі. Термін їх служби, в свою чергу, багато в чому залежить від технологій і якості будівельних матеріалів, асортимент яких сьогодні досить широкий. Головне тут – не помилитися і зробити грамотний вибір.

Таким чином, час «життя» будівлі або споруди *залежить від терміну служби матеріалів*, з яких вони виготовлені. Для визначення цього періоду проводяться спеціальні лабораторні дослідження та експертизи, за результатами яких судять про можливість того чи іншого виробу. Наприклад, це можуть бути випробування на морозостійкість, водостійкість або на перевірку міцності.

Найбільш жорсткі вимоги щодо довговічності пред'являються до конструкційних матеріалів, які працюють в екстремальних умовах: агресивне середовище, різка зміна температур тощо. Для матеріалів несучих і огорожувальних конструкцій довговічність повинна бути не менше терміну служби будівлі чи споруди. Довговічність оздоблювальних матеріалів може бути трохи нижче, оскільки вона пов'язана з термінами морального старіння оздоблення.

Відповідно до вищевикладеного довговічність виробів конструкції повинна закладатися на стадії проектування, виготовлення і забезпечуватися відповідним комплексом властивостей в даних умовах експлуатації.

Більш широкою і ємною властивістю матеріалів, виробів і якістю конструкцій з них, ніж довговічність, є *надійність*.

**Надійність** – одна з основних комплексних властивостей матеріалів, що визначають їх здатність виконувати свої функції протягом заданого часу і за даних умов експлуатації, зберігаючи при цьому в певних межах встановлені характеристики. Збереження такої надійності може бути забезпечено шляхом виключення «відмов», тобто раптового погіршення властивостей матеріалу нижче рівня бракувального показника, яким забезпечена його працездатність.

Надійність є загальною властивістю, що характеризує прояв всіх інших властивостей виробу в процесі експлуатації.

Надійність складається з довговічності, безвідмовності, ремонтпридатності і збереженості. Ці властивості пов'язані між собою.

**Довговічність** – властивість виробу або конструкції зберігати працездатність до граничного стану з необхідними перервами на ремонт. Граничний стан визначається ступенем руйнування виробу, вимог безпеки або економічними міркуваннями. Довговічність будівельних виробів вимірюють зазвичай терміном служби без втрати експлуатаційних якостей в конкретних кліматичних умовах і в режимі експлуатації.

*Довговічність визначається сукупністю фізичних, механічних і хімічних властивостей матеріалу.* Її потрібно оцінювати стосовно до конкретних умов експлуатації.

Показники довговічності і надійності будівельних матеріалів і виробів безпосередньо пов'язані з витратами на експлуатацію – ремонт будівель і споруд.

З одного боку, довговічність залежить від складу, структури і якості матеріалу, тобто сукупних властивостей самого матеріалу, з іншого – від інтенсивності зовнішніх впливів: навантажень, температури, вологості і агресивності середовища. Тому для кожного конкретного матеріалу його довговічність буде визначатися областю застосування, інтенсивністю експлуатаційних навантажень, якістю догляду протягом терміну служби.

Довговічність оцінюється найважливішою експлуатаційною умовою з урахуванням експериментальних і розрахункових даних і кількісно вимірюється часом (в роках) від початку експлуатації в заданому режимі до моменту досягнення граничного стану. У нормативних документах з будівництва, що діють в нашій країні, встановлені наступні ступені довговічності будівельних конструкцій: I ступінь з терміном служби не менше 100 років; II – 50 років; III – 20 років.

**Безвідмовністю** називають властивість виробів зберігати працездатність в певних режимах і умовах експлуатації протягом деякого часу без вимушених

перерв на ремонт. До показників безвідмовності відносять ймовірність безвідмовної роботи. *Відмовою* називають події, при яких система, елемент або виріб повністю, або частково втрачають працездатність. Втрата працездатності викликається такою несправністю, при якій хоча б один з основних параметрів виходить за межі встановлених допусків.

**Ремонтопридатність** – властивість виробу, що характеризує його пристосованість до відновлення справного стану і збереження заданої технічної характеристики в результаті попередження, виявлення та усунення відмов. Показником ремонтпридатності є середній час ремонту на одну відмову даного виду, а також трудомісткість і вартість усунення відмов.

**Збереженість** – властивість виробу зберігати обумовлені експлуатаційні показники протягом і після терміну зберігання і транспортування, встановленого технічною документацією. Збереженість кількісно оцінюється часом зберігання і транспортування до виникнення несправності.

## **1.2. Агресивні середовища, що діють на матеріали, вироби і конструкції**

Будівельні конструкції і елементи будівель і споруд в процесі експлуатації піддаються впливу:

- газоподібного середовища у вигляді забрудненої атмосфери навколишнього повітря, суміші повітря, водяної пари, газів, парів летких речовин;
- твердого середовища у вигляді пилу, що забруднює атмосферу повітря (зважені речовини) які осідають на зовнішніх поверхнях конструкцій, сипучих і кускових технічних продуктів ґрунту і асфальтових покриттів, протиожеледних солей, ґрунтів, що містять агресивні компоненти;
- рідкого середовища у вигляді атмосферних опадів, особливо кислотних дощів, технологічних розчинів і у вигляді агресивних природних або забруднених поверхневих і мінералізованих ґрунтових вод. Забруднення поверхневих і ґрунтових вод, як правило, обумовлено побутовими та технічними відходами, нафтопродуктами, витоками каналізаційних вод і технологічних рідин.

Можуть бути і різні комбінації зазначених середовищ, а також їх поєднання з електричним струмом, світловим і радіаційним випромінюванням. При цьому в кожному окремому випадку середовище може містити один або кілька агентів [1].

Згідно ДСТУ Б В.2.6-193: 2013 «Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування» всі середовища за ступенем впливу на будівельні конструкції підрозділяються:

- на неагресивні (Н);
- слабо агресивні (Сл);
- середньо агресивні (Ср);
- сильно агресивні (Си).

В основу класифікації покладено відносне зниження міцності матеріалу в зоні корозії і зовнішньої прояви ознак корозії в результаті експлуатації виробів протягом одного року (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Ступінь впливу агресивного середовища

| Показники корозії    | Ступінь агресивності середи |                                                  |                                           |                                                        |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                      | Н                           | Сл                                               | Ср                                        | Си                                                     |
| Зниження міцності, % | Нема                        | Менш 5                                           | 5...20                                    | Більш 20                                               |
| Зовнішні признаки    | Нема                        | Слабке поверхневе руйнування матеріалу (лущення) | Пошкодження кутів, поява волосяних тріщин | Яскраво виражене руйнування матеріалу (розтріскування) |

**Ступінь агресивності** визначається:

- для газоподібних середовищ – видом і концентрацією газів в поєднанні з температурою і вологістю навколишнього повітря;
- твердих середовищ – видом, розчинністю у воді і гігроскопічністю окремих компонентів, що містяться в пилу, в поєднанні з температурою і вологістю навколишнього повітря, хімічним складом і кількістю розчинних солей в ґрунті;

– рідких середовищ – наявністю і концентрацією агресивних компонентів, температурою, величиною напору або швидкістю руху рідини у поверхні конструкцій.

Найбільш поширеними є рідкі та газоподібні агресивні середовища.

Рідкі середовища являють собою водні розчини, що відрізняються ступенем мінералізації, жорсткістю, кислотністю і лужністю. Ступінь агресивного впливу рідких середовищ залежить від концентрації водневих іонів (рН). Концентрація іонів водню характеризує хімічну активність рідких агресивних середовищ.

У кислому середовищі концентрація іонів водню велика, в лужному – мала. Введено поняття водневого показника рН – негативного десяткового логарифма концентрації водневих іонів:  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ .

Залежно від рН розчини ділять на нейтральні, кислі і лужні. При  $\text{pH} \approx 7$  розчин нейтральний, при  $\text{pH} < 7$  – кислий, при  $\text{pH} > 7$  – лужний.

При дисоціації води виділяються іони водню  $\text{H}^+$  та гідроксиду  $\text{OH}^-$ :



Розглянемо воду і її розчини:

- а) вода річок і озер має слабо лужну реакцію;
- б) води ґрунтові і підземні містять мінеральні солі та інші домішки;
- в) морська вода містить до 3500 мг/л солей (з них хлориду натрію 78%, хлориду магнію 11%, сульфати магнію, кальцію і калію відповідно 4,7; 3,6; 2,5%);
- г) промислові стоки можуть містити різні домішки, в тому числі кислоти, луги, солі, нафтопродукти тощо;
- д) чиста немінералізована вода (м'яка) агресивна по відношенню до пористих цементних бетонів, викликає вилуговування вапна та інших розчинних солей, а також корозію деяких металів (наприклад, свинцю).

**Кислоти** агресивні по відношенню до металів, звичайним бетонів на лужній основі (високоалітовий цемент), силікатної цегли, осадових гірських порід (вапняк, мармур, доломіту та ін.).

Керамічні вироби, цегла кислототривка добре протистоять кислотам. Бетон на рідкому склі добре протистоїть тільки концентрованим кислотам, крім  $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Агресивність кислот визначається їх природою, концентрацією, температурою. *Мінеральні кислоти* – соляна, сірчана, фосфорна і азотна – мають більшу корозійну активність, ніж органічні. З *органічних кислот* найбільш агресивні молочна, оцтова, масляна.

**Луги** (концентровані і їх розчини) при нагріванні особливо руйнівні діють на деякі метали, камінь, бетони, кераміку. Особливо агресивними є концентровані розчини їдких лугів – їдкого натрію і їдкого калію.

При концентрації розчинів лугів до 5% значних руйнувань цементного каменю не спостерігається.

Залежно від значення рН всі рідкі середовища діляться на п'ять груп:

- 1) кислі –  $\text{pH} = 1 \dots 3$ ;
- 2) слабо кислі –  $\text{pH} = 4 \dots 6$ ;
- 3) нейтральні –  $\text{pH} \approx 7$ ;
- 4) слабо лужні –  $\text{pH} = 8 \dots 10$ ;
- 5) лужні –  $\text{pH} = 11 \dots 14$ .

**Розчини солей** викликають корозію матеріалів певних складів, наприклад, цементних бетонів (сульфатна корозія).

**Газоподібне середовище** – атмосфера. Забруднення повітряного басейну міста обумовлено головним чином викидами автомобільного транспорту та об'єктами теплоенергетики. Автомобільний транспорт є джерелом виділень діоксиду вуглецю, оксидів азоту, летких органічних сполучень, а об'єкти енергетики – джерелами сірчистих газів, сірководню та пилу складного хімічного складу. В атмосферному повітрі міст присутні домішки бензопірену, зважених речовин, аміаку, формальдегіду, сірководню, діоксиду азоту.

Рівень та інтенсивність забруднення атмосфери мають динаміку в часі і просторі і пов'язані з сезонністю, близькістю розташування великих міських автомагістралей, а також з режимом навантажень в системах опалення та гарячого водопостачання.

Повітря є носієм таких агресивних компонентів, як вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ), водяні пари, оксиди азоту, хлору, хлористого водню, фтористого водню, сірчистого газу, сірководню.

Дія газу на пористі матеріали (бетон, цеглу, штукатурку, деревину) відзначається не тільки на поверхні, але і в більш глибоких шарах. Так, проникнення газу в бетон невисокої щільності за тривалий період може досягати 10 см, в щільний – 1...2 см.

Щільні матеріали (метали, вивержені кам'яні матеріали) взаємодіють з газом на поверхні.

Пористі (вапняки, бетони, цегла) схильні до дії і зовні, і зсередини матеріалу.

### 1.3. Термодинаміка і кінетика корозії

*Причина корозії* – термодинамічна нестійкість металів, внаслідок чого в природі вони завжди знаходяться в окисленому стані. Завдання металургії – витрачаючи певну енергію, відновити метали з різних природних сполук. *Корозія* – процес, прямо протилежний металургійним процесам, що не потребує яких-небудь енергетичних витратах. Зазвичай для його протікання не потрібно створення спеціальних умов. Навпаки, потрібно створювати спеціальні умови (наносити мастила і покриття, застосовувати інгібітори та ін.) для того, щоб корозія не протікала.

Визначити можливість протікання корозії, як і будь-якого хімічного або електрохімічного процесу, можна по зміні ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса). Якщо  $G_1$  є енергія Гіббса вихідних речовин, а  $G_2$  – енергія Гіббса продуктів реакції, то зміна енергії системи складе:

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

Мимовільно протікають лише ті процеси, в результаті яких відбувається зменшення енергії Гіббса, тобто  $G_1 > G_2$  або  $\Delta G < 0$ .

Якщо розглянути типову реакцію окислення для металів





то  $\Delta G^\circ$  (для стандартних умов) для реакцій перетворення в гідроксиди магнію, міді і золота відповідно складе на 1 моль: -598, -120 і +66 кДж. З цих даних випливає, що магній більш схильний до окислення, ніж мідь; окислення ж золота неможливе.

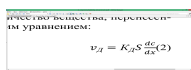
Термодинамічний розрахунок, як було зазначено, дозволяє лише визначити можливість або неможливість протікання корозії. Однак він не дає реальних уявлень про швидкість корозії, що має першорядне практичне значення.

Отже, для оцінки небезпеки корозії найважливіше значення має динаміка цього процесу. Корозія – гетерогенний процес, тобто процес, що протікає на границі розділу метал - газ або метал - рідина.

Реальна швидкість корозії визначається багатьма факторами – станом поверхні металу і особливостями його структури, температурою, складом і швидкістю руху корозійного середовища, механічними напруженнями та ін. Тому немає абсолютних показників корозійної стійкості металів. Існують лише порівняльні дані, що відповідають строго конкретним умовам корозії.

Так як корозійний процес має гетерогенний характер, його швидкість визначається протіканням наступних основних стадій:

1) доставкою до поверхні металу корозійноактивних частинок (іонів, молекул), що здійснюється дифузією або конвекцією. Відповідно до закону Фіка швидкість дифузії (кількість речовини, перенесене в одиницю часу) визначається наступним рівнянням:


$$V_d = K_d S \frac{dc}{dx}(2)$$

де  $K_d$  – коефіцієнт дифузії (площа / час);

$S$  – площа перерізу, через яке протікає дифузія;

$dc/dx$  – градієнт концентрації. Коефіцієнт дифузії зростає зі збільшенням температури;

2) взаємодією частки з металом (реакція), що протікає в багатьох випадках багатостадійно. Швидкість реакції (кількість речовини, що реагує в одиницю часу) визначають відповідно до рівняння:

у випадку багатостадійної. Швидкість цієї реакції визначається  

$$v_p = k_p \exp \left[ -\frac{W}{RT} \right].$$

де  $k_p$  – константа швидкості реакції;

$C$  – концентрація частинок;

$W$  – енергія активації, що представляє собою той надлишок енергії, в порівнянні з середньою, володіння яким робить частку реакційноактивною;

$R$  – універсальна газова постійна;

$T$  – абсолютна температура;

$\exp[-W/RT]$  – член рівняння, що характеризує частку частинок, що володіють необхідною енергією активації, тобто частку активних частинок.

З рівняння випливає, що швидкість реакції вище при низькій енергії активації і що вона зростає зі збільшенням концентрації і температури;

3) відводом продуктів корозії від поверхні металу, здійснюваним відповідно до закону дифузії. Слід зазначити, що продукти корозії у багатьох випадках відіграють вирішальну роль в гальмуванні корозійного процесу, зокрема при утворенні на поверхні металів відповідних плівок, які гальмують проникнення корозійноактивних частинок.

#### 1.4. Класифікація корозії

*За механізмом протікання* розрізняють хімічну і електрохімічну корозію.

*За умовами протікання* існують такі основні види корозії:

- газова корозія, зазвичай протікає при високих температурах;
- корозія в неелектролітах (наприклад, в бензині, гасі або в інших рідких органічних середовищах);
- корозія в електролітах (сольова, кислотна, лужна та ін.) при повному, частковому або періодичному зануренні, в рухомому або в середовищі яке покоїться;
- корозія в природних умовах (атмосферна, морська, підземна);
- корозія зовнішнім струмом (електрокорозія);
- корозія під напругою (статичною, мінливою за величиною і знаком);

- радіохімічна корозія (під впливом різного виду радіоактивного випромінювання);
- біокорозія (під впливом продуктів, що виділяються мікроорганізмами);
- фретінг-корозія або корозійна ерозія (при одночасному впливі корозійного середовища і сил тертя);
- корозія при кавітації (при ударній дії корозійного середовища);
- контактна корозія (при контакті металів, що мають різні потенціали);
- щілинна корозія, що протікає в вузьких щілинах і зазорах між окремими деталями.

*За характером корозійних уражень* розрізняють суцільну або загальну корозію і місцеву корозію.

Суцільна корозія буває рівномірна і нерівномірна. Місцева корозія буває плямами, виразками, точкова (пітінг), виборча (наприклад, знецинкування латуні), міжкристалітна, транскристалітна. До місцевої корозії відноситься також і корозійне розтріскування.

Неможливо дати спільну відповідь на питання про те, який вид корозійного руйнування найбільш небезпечний. Така відповідь може бути конкретна лише для строго визначених умов експлуатації виробів. Наприклад, в разі силового елемента конструкції найбільш небезпечні міжкристалітна корозія або корозійне розтріскування. Для резервуара, трубопроводу або реактора найбільш небезпечна точкова або виразкова корозія, так як в цьому випадку герметичність порушується при появі хоча б одного наскрізного отвору. Для поверхонь тертя небезпечна суцільна корозія. Цей же вид корозії небезпечний для електричних контактів і високочастотних хвильоводів.

## **1.5. Основні властивості, що визначають довговічність матеріалів**

### **1.5.1. Морозостійкість**

Негативна температура навколишнього середовища позначається не тільки на процесі твердіння бетону (бетон тверднути при цій температурі просто не може), але і на зміну властивостей бетону в період його служби. Причиною руйнування

бетону є багаторазова зміна заморожування і відтавання в насиченому водою стані. Систематична спільна дія води і низьких температур може викликати швидке руйнування бетону, якщо не буде вжито відповідних заходів щодо забезпечення його довговічності. Руйнування бетону при поперемінному заморожуванні і відтаванні викликається розклинюючою дією води, що знаходиться в його порах. Вода, переходячи з рідкого стану в тверде (лід), збільшується за об'ємом на 9,2%; це викликає при певних умовах напруження в бетоні. Відповідно до цієї гіпотези руйнування викликає не лід, що безпосередньо утворився, а тиск вичавлюваної їм води в тих капілярах, де воно перевищує критичне, відповідне значення міцності бетону на розтяг.

Величина цього тиску пов'язана з довжиною капілярів і з проникністю бетону. Гранична довжина капілярів не повинна перевищувати 200 мкм. Її зменшення забезпечує отримання бетону з особливо високою непроникністю, що дорівнює 10...16 см<sup>2</sup>. Отже, головне завдання, яке необхідно вирішити, – це створення системи з великого числа дрібних пір, в яких може віджиматися частина води при заморожуванні бетону. Якщо відстань між порами в цементному камені не перевищує граничного, то напруження в матеріалі залишається нижче руйнівного і бетон характеризується як морозостійкий.

Наявність деструктивних процесів при коливаннях негативних температур пояснюється різницею коефіцієнтів температурного розширення складових бетону і льоду (осмотична гіпотеза). В її основі лежить вивчення кінетики розвитку лінійних деформацій цементного каменю при мінусовій температурі. Встановлено, що в цементному камені з залученим повітрям при заморожуванні в насиченому водою стані відбувається усадка, а не розширення. Пояснення цьому слід шукати в тому, що вода в тонких капілярах замерзає при більш низькій температурі, ніж в великих, оскільки тиск пари в них тим нижче, чим менше їх радіус. Якщо вода переохолоджена, тобто не замерзає при температурі нижче нормальної температури її замерзання, то її вільна енергія інша, ніж у льоду при тій же температурі, так як ентропія води більше ентропії льоду. Отже, оскільки льодоутворення починається в великих порах, то в результаті різної ентропії і

вільної енергії системи виникає тиск рідини, який називають «осмотичним» або іноді «тиском зростаючих кристалів льоду». Воно обумовлює напруження, що розтягують, які можуть викликати руйнування матеріалу. Механізм дифузії гелевої води багато в чому близький своєму макроскопічному аналогу – зростання крижаних лінз в ґрунтах, що викликають руйнування дорожніх покриттів.

Основні фактори, від яких залежить морозостійкість: кількість і характер пір, ступінь водонасичення, температура замерзання, швидкість заморожування і відтавання.

Тиск, що виникає в порах цементного каменю при льодоутворенні, може бути дуже великим в разі переповнення останніх водою.

Види руйнувань бетонних конструкцій при заморожуванні дуже різні. Г.І. Горчаков [2, 3] дав таку класифікацію видів руйнування бетону з поясненням причин цих явищ.

1. Поверхневі руйнування, що починаються у вигляді лущення, що переходять в відшаровування. Вони пов'язані з міграцією вологи в бетоні, спрямованої до охолоджуваної поверхні.

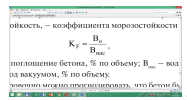
2. Поступове розпушення бетону, що супроводжується збільшенням його об'єму, підвищенням водопоглинання, зниженням міцності і модуля пружності. У початковій стадії не завжди з'являються зовнішні ознаки такого руйнування. Це характерно для бетонів на портландцементі з підвищеним вмістом трикальцієвого алюмінату (10...14%), а також пуцоланових портландцементів і шлакопортландцементів, що містять добавку кислого гранульованого шлаку. Причиною такого розпушення є велика капілярна пористість бетону.

3. Раптове «вибухове» розпушення бетону, який спочатку добре протистоїть змінному замерзанню, відтаванню. Це може статися через 100...120 циклів заморожування: зниження міцності і модуля пружності, що вказує на погіршення структури бетону. Такий характер руйнування пов'язаний з підвищеною усадкою тонкомолотих швидкотверднучих цементів.

4. Місцеве (осередкове) руйнування бетону, викликане розшаруванням, неоднорідністю бетонної суміші, наявністю неморозостійкого заповнювача і грудок глини.

5. Розтріскування бетону, що супроводжується його розпадом на окремі шматки. Це характерно для пропареного бетону, поміщеного в зону змінного рівня морської води.

У разі часткового заповнення пір бетону водою гідравлічний тиск від її переходу в лід знижується за рахунок стиснення повітря пір. При заповненні об'єму пір водою до 85% гідравлічний тиск не виникає. Саме на цьому ґрунтується розрахунок відомої структурної характеристики бетону, що дозволяє прогнозувати його морозостійкість, – коефіцієнта морозостійкості ( $K_F$ ):



Коефіцієнт морозостійкості  
Коефіцієнт морозостійкості  
$$K_F = \frac{V_0}{V_{\text{нас}}}$$
  
поглинання бетону, % по об'єму;  $V_0$  – вода  
на вакуумі, % по об'єму  
Значення  $K_F$  можна прогнозувати, якщо бетон б...

де  $V_0$  – водопоглинання бетону, % за об'ємом;

$V_{\text{нас}}$  – водонасичення бетону під вакуумом, % за об'ємом.

Орієнтовно можна прогнозувати, що бетон буде морозостійким, якщо  $K_F \leq 0,85$ .

Руйнування бетону зазвичай протікає в дві стадії:

1) утворення мікротріщин в цементному камені і бетоні внаслідок наявності самих різних деструктивних процесів;

2) проникнення в мікротріщини води, яка замерзає, створюючи великі напруження, що викликають їх швидкий розвиток і в результаті – руйнування матеріалу.

Використання наповнювачів, що мають температурний коефіцієнт лінійного розширення, який сильно відрізняється від такого у цементному камені, викликає при коливаннях негативних температур напруження, що досягають межі міцності бетону.

*Для підвищення морозостійкості бетонів необхідно:*

– враховувати мінералогічний склад портландцементу, а саме застосовувати портландцемент з вмістом  $C_3S$  не менше 45...55%, з  $C_3A$  в межах 3...9%, питомою

поверхнею 3000...4500 см<sup>2</sup>/г, низьким вмістом вільних оксидів кальцію, магнію і лугів;

- зменшувати водовміщення бетонної суміші, що сприяє зменшенню загальної пористості, тобто готувати суміші з В/Ц <0,5, при цьому цементи та наповнювачі повинні мати низьку водопотребу;

- застосовувати заповнювачі з щільних, міцних, морозостійких порід;

- вводити пластифікуючі, гідрофобізуючі і повітрязалучуючі добавки.

На формування системи повітряних пір впливають хімічна природа і молекулярна маса повітрязалучуючих добавок. Зазвичай кожен відсоток залученого повітря знижує міцність приблизно на 5%. Це зниження може бути компенсоване зменшенням водоцементного відношення внаслідок пластифікуючої дії повітряних бульбашок. Для тощів бетонів або для бетонів з невисокою міцністю компенсація може бути майже повною, а для високоміцних бетонів подібного результату вдається досягти лише за рахунок додаткового введення цементу.

Повітрязалучення змінює склад бетонної суміші: зміна водоцементного відношення істотно знижує проникність бетону, причому цей фактор стає визначальним. У цьому ж напрямку змінюється капілярний підсос. Крім того, в результаті поліпшення легкоукладальності бетонної суміші підвищується гомогенність і знижуються можливі дефекти структури. Як наслідок, повітрязалучення в кінцевому рахунку призводить до зниження проникності бетону.

З метою отримання бетонів підвищеної морозостійкості необхідно дотримуватися наступних правил:

- відмовитися від «жорстких» режимів тепловологої обробки;

- перед тепловологою обробкою витримувати бетон до досягнення нею міцності не менше 0,3 МПа (2...3 год для бетонів без добавки і 4...5 год для бетонів з добавкою);

- не допускати висушування бетону;

- створювати сприятливі умови для подальшого після термообробки твердіння бетону (дозрівання);
- не допускати заморожування бетону в ранньому віці.

ДСТУ Б В.2.7-47-96 «Бетони. Методи визначення морозостійкості.» встановлює наступні методи визначення морозостійкості бетону в проектному віці:

- 1) базові – перший (для всіх видів бетонів, крім бетонів дорожніх і аеродромних покриттів) і другий (для бетонів дорожніх і аеродромних покриттів);
- 2) прискорені при багаторазовому заморожуванні та відтаванні – другий і третій;
- 3) прискорені при одноразовому заморожуванні – четвертий (дилатометричні) і п'ятий (структурно-механічний).

Порядок визначення морозостійкості бетонів проводиться відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-48-96 «Бетоны. Базовый (первый) метод определения морозостойкости. Общие требования», ДСТУ Б В.2.7-49-96. «Бетоны. Ускоренные методы определения морозостойкости при многократном замораживании и оттаивании (44193)».

Контроль морозостійкості цегли і каменів керамічних встановлюється ДСТУ Б В.2.7-42-97 «Строительные материалы. Методы определения водопоглощения, плотности и морозостойкости строительных материалов и изделий». Цегла і камінь повинні бути морозостійкими і залежно від марки за морозостійкістю в насиченому водою стані повинні витримувати без будь-яких видимих ознак руйнування або руйнувань (розтріскування, лущення, викришування, відколи) не менше 25; 35; 50; 75 і 100 циклів змінного заморожування і відтавання (ДСТУ Б В.2.7-61:2008). Марка по морозостійкості лицьових виробів повинна бути не нижче F50. Марка за морозостійкістю виробів, які використовуються для зведення димарів, цоколів і стін підвалів, повинна бути не нижче F50.

### **1.5.2. Тріщиностійкість**

Існує кілька шляхів утворення і розвитку тріщини в бетоні:



1) тріщини, що утворюються в процесі структуроутворення бетону (їх розміри малі, можна порівняти з порами);

2) при статичному навантаженні (при цьому відбувається розвиток тріщин; мікротріщин, що утворилися в процесі структуроутворення, що зливаються в макротріщини);

3) при динамічних навантаженнях;

4) під впливом атмосфери;

5) під впливом змінного заморожування і відтавання.

Необхідність підвищення тріщиностійкості бетонів обумовлена тим, що тріщини мають прямий вплив на характеристики міцності бетону, його довговічність і надійність.

### ***Тріщини, які утворюються в процесі структуроутворення бетону***

Утворення тріщин в бетоні відбувається в цементному камені і практично неможливо їх утворення в заповнювачі, так як міцність його вище. Одна з головних причин утворення тріщин – усадка бетону. Розрізняють такі види усадки:

- контракційна;
- вологісна до тужавіння (пластична або первинна);
- вологісна після тужавіння;
- карбонізуюча;
- термічна.

Найбільш істотна вологісна усадка після тужавіння, пов'язана з видаленням води в процесі твердіння в повітряно-сухих умовах. При цій усадці утворюються внутрішні напруження, що ведуть до утворення тріщин.

Введення в цемент тонкомолотих добавок, що утримують воду, перешкоджає усадці. Такий же ефект дає введення в бетонну суміш пластифікуючих і повітрозалучуючих добавок.

Одним із способів зменшення усадки є максимальне наповнення об'єму бетону заповнювачем.

На основі досліджень було встановлено, що цементний камінь можна уявити, як псевдотверде тіло з великою кількістю пір і капілярів різних розмірів. Одна з теорій ґрунтується на тому, що в бетоні після затвердіння відбувається відтік рідини з пір і капілярів, і в них відбувається поверхневий натяг менісків рідини. У капілярах, радіус яких  $r \leq 10^{-7}$  м, сила цього натягу виявляється настільки велика, що відбувається обтиснення бетону по всьому об'єму, але ці зусилля розподілені нерівномірно. До цього часу бетон набирає достатню міцність, щоб в ньому діяли сили пружності, які протидіють силі тиску з боку капілярів. У певний момент сила тиску перевищує сили пружності і утворюється тріщина. Розміри такої тріщини кілька мікрон, але вона може з часом розвинутися в макротріщини, що негативним чином позначиться на бетоні. Нерівномірність розподілу зусиль за об'ємом бетону обумовлює наявність екстремальних областей в цементному камені, де питома вага тріщин більше. Це пояснює нерівномірність розподілу міцності в бетоні і, як наслідок, більш низьку фактичну міцність в порівнянні з теоретичною.

Як відомо, сила натягу меніска рідини зворотно пропорційна радіусу капіляра. Відповідно до цієї теорії, капіляри з  $r \geq 10^{-6}$  м не впливають на утворення тріщин.

Усунення такого утворення тріщин може бути досягнуто шляхом зменшення питомої ваги в цементному камені капілярів з  $r \leq 10^{-7}$  м з перетворенням їх у макрокапіляри з  $r \geq 10^{-6}$  м і більш рівномірного їх розподілу за об'ємом цементного каменю. Таке перетворення бетону здійснюється через введення пластифікуючих і повітрозалучуючих добавок.

Істотний вплив на тріщиностійкість надають тонкість помелу цементу і його витрата. Чим більше тонкість помелу цементу, тим нижче тріщиностійкість бетону. При збільшенні витрати цементу також знижується тріщиностійкість. Пов'язано це з тим, що зростає кількість цементного каменю в одиниці об'єму бетону, що збільшує кількість пір з  $r < 10^{-7}$  м. Це підвищує нерівномірну капілярну усадку, а значить, напружений стан і, як наслідок, зменшення тріщиностійкості.

Невелика добавка гіпсу в цемент може підвищити тріщиностійкість бетону. Однак при утриманні гіпсу в цементі 3,3% в перерахунку на  $\text{SO}_3$  тріщиностійкість

стає мінімальною. Подальше збільшення гіпсу веде до підвищення тріщиностійкості, і одночасно до зниження міцності бетону.

Позитивний ефект надає на тріщиностійкість тепловологісна обробка бетону. Це відбувається за рахунок зниження пір з  $r < 10^{-7}$  м.

Встановлено, що водо-цементне відношення впливає на  $K_{тр}$  бетону. Збільшення В/Ц з 0,37 до 0,55 підвищує тріщиностійкість дрібнозернистого бетону, і тим інтенсивніше, чим менше тонкість помелу цементу.

Противоморозні добавки хлориди ( $CaCl_2$ ,  $NaCl$ ), сульфати ( $Na_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_2$ ), солі натрію і калію ( $NaNO_3$ ,  $K_2CO_3$ ), вводяться в бетони, знижують тріщиностійкість. І навпаки, добавки поверхнево-активних речовин в умовах змінної вологості підвищують тріщиностійкість бетону.

### ***Тріщини, які утворюються при статичному навантаженні***

Тріщини присутні в цементному камені поряд з порами. Їх розміри дуже малі – частки мікрона. Розподілені тріщини в бетоні вкрай нерівномірно, що обумовлює зниження фактичної його міцності.

В процесі статичного навантаження відбувається розвиток мікротріщин і їх злиття в макротріщину, набагато більшу за розмірами і здатну пройти через весь об'єм бетону (мікротріщини, як правило, замкнуті і не перетинаються в вільному стані, тобто без навантаження).

У міру розвитку тріщина може відчувати релаксації при зустрічі з зернами великого заповнювача. Найбільш слабе місце на шляху тріщини – це контактна зона між цементним каменем і крупним заповнювачем. У момент, коли тріщина доходить до контактного шару, її зусилля розподіляються в ньому по периметру заповнювача. В результаті просування тріщини зупиняється.

Іншим фактором, що негативно впливає на утворення тріщин, є повзучість бетону. Відповідно до теорії повзучості, під дією статичних зусиль бетон відчуває пластичні деформації повзучості, що призводить до більш рівномірного розподілу напружень в бетоні від зовнішнього тиску, таким чином, створюються менш сприятливі умови для розвитку тріщин.

Нерівноважні випробування на стадії локального деформування зразка характеризуються забезпеченням адекватності зміни зовнішніх сил внутрішнім зусиллям опірності матеріалу з відповідним статичним розвитком магістральної тріщини.

Нерівноважні випробування характеризуються втратою стійкості процесу деформування зразка в момент локалізації деформації після досягнення максимального навантаження з відповідним динамічним розвитком магістральної тріщини.

### ***Вплив динамічних навантажень на утворення тріщин***

Бетон в процесі експлуатації може відчувати динамічні навантаження, наприклад, залізобетонні шпали, забивні палі та ін. При динамічному навантаженні бетону процеси, що протікають в ньому, мають свої особливості.

***Цементний камінь*** – це псевдотверде тіло з великою кількістю пір, в яких знаходиться рідина (вода). При динамічних навантаженнях, що протікають з великою швидкістю, зовнішній тиск на бетон мав би його зруйнувати, але цього не відбувається, так як виникають потужні сили пружності з боку бетону. Це пов'язано з тим, що вода в порах не встигає знайти собі виходу і виконує роль пружної пружини при динамічному навантаженні.

### ***Вплив атмосфери на утворення тріщин***

При експлуатації відкритих бетонних конструкцій на повітрі бетон піддається позмінному зволоженню і висиханню. Механізм розвитку тріщин відбувається наступним чином: в процесі зволоження пори заповнюються водою, а в процесі сушіння відбувається відтік води з пор до поверхні матеріалу, що супроводжується натягом менісків рідини і виникненням сил, що стискають бетон по всьому об'єму. У момент, коли ці сили перевищують сили пружності бетону, відбувається подальший розвиток тріщини.

### ***Вплив циклічного заморожування і відтавання***

При зволоженні в тріщину або пору потрапляє вода. Під впливом негативних температур вона перетворюється на лід, який з плином часу розширюється. В

результаті цього тиску стінки тріщини розходяться і вона збільшується в розмірах. При наступному циклі заморожування вода займе в тріщині, що збільшилася більший об'єм, а тиск льоду збільшить об'єм тріщини. Так відбувається з кожним циклом.

Один із шляхів підвищення морозостійкості бетонів – це введення до їх складу речовин, що збільшують вміст адсорбційної зв'язаної води, температура кристалізації якої нижче, ніж у вільній.

Дослідження показують, що утворення тріщин відбувається в три етапи:

- 1) розкриття тріщини, на яке потрібна найбільша кількість енергії;
- 2) подальший розвиток тріщини, просування її по цементному каменю;
- 3) прохід тріщини через весь об'єм бетону, супроводжуваний його руйнуванням.

Важливою особливістю процесу утворення тріщини є те, що на кожний наступний етап енергії потрібно менше, ніж на попередній.

Дослідницькі зусилля по збільшенню тріщиностійкості повинні бути зосереджені на зменшенні числа тріщин в об'ємі цементного каменю, заходи, що перешкоджають їх утворенню. Цього можна домогтися, впливаючи на структуроутворення бетону введенням добавок, що перешкоджають розвитку внутрішніх напружень в ньому і сприяють усередненню його структури. До таких добавок відносяться повітрязалучуючі і пластифікуючі.

### **1.5.3. Стиранність**

До матеріалів, що сприймають зусилля стирання, відносяться керамічні плитки для підлоги, клінкерна цегла, бетони дорожніх і аеродромних покриттів, бетони для підлог і сходів, асфальтові бетони і розчини, нарешті, матеріали на основі органічних в'язучих – лінолеум ПВХ, гумові і фенолітові плитки. *Стиранність* – один з основних технічних показників цих матеріалів. Під стиранністю розуміють здатність матеріалів чинити опір впливу різних зусиль стирання. Наприклад, асфальтобетон чинить опір дії сил тертя, що викликаються проковзуванням коліс автомобіля по поверхні покриття, і вакуумних сил, що

виникають під рухом автомобіля. Стиранність асфальтобетонного покриття при інтенсивному автомобільному русі становить 0,3...10 мм на рік.

Матеріали підлог і сходових маршів чинять опір дії сил тертя, що викликаються підошвою при ходьбі людини. Ступінь стирання для бетонів, кераміки зазвичай характеризується втратою маси матеріалу до одиниці площі поверхні, що стирається. Стиранність лінолеуму і плиткових матеріалів характеризується зменшенням їх товщини (мкм).

### ***Методи випробувань будівельних матеріалів на стиранність***

Стиранність будівельних матеріалів визначають спеціальними приладами, конструкція яких залежить від виду матеріалу. Полімерні матеріали для підлог (лінолеум, плитки) випробують на машині МІВОВ-2 за допомогою шліфувальної шкурки. Стиранність рулонних і плиткових матеріалів для підлог оцінюється по зменшенню товщини при стиранні зразка Ø16 мм цього матеріалу за стандартною методикою (ДСТУ Б В.2.7-146: 2008).

Для випробування готують п'ять зразків Ø16 мм, набивки матеріалів товщиною менше 2 мм, а товщиною 2 мм і більше – квадратні 50×50 мм.

У багатошарових матеріалів спочатку видаляють лезом підоснову, а потім з лицьового шару пробійником вирубують круглі зразки Ø16 мм. Підготовлені зразки витримують 2 години при температурі  $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  і вологості  $(65 \pm 5)\%$ , зважують з похибкою не більше 0,001 г, знімають виміри мікрометрів з похибкою не більше 0,01 мм і обчислюють щільність матеріалу ( $\text{г/см}^3$ ).

Перед випробуванням підготовлений зразок приклеюють до основи тримача з перхлорвініловим, полівінілацетатним або іншим аналогічним клеєм. Приклеєний зразок витримують під навантаженням 5...10 Н протягом 0,5...2 год в залежності від виду клею. Потім зразок з тримачем зважують з похибкою не більше 0,001 г.

Тримач зі зразком закріплюють в патроні машини, опускають його на поверхню барабана і включають електродвигун. Стирання кожного зразка проводять по свіжій поверхні шліфувальною шкуркою, яку треба змінювати після однократного використання. Шлях стирання зразка становить 2 м. Після

закінчення випробування тримач зі зразком виймають з патрона, очищають від продуктів зносу м'яким пензлем і зважують.

Стиранність зразка характеризується зменшенням його товщини  $\Delta h$  (мкм) при стиранні протягом одного циклу випробувань, що обчислюється за формулою


$$K = \frac{\Delta h}{F \cdot t} \cdot 10^4$$

where  $\Delta h$  is the thickness reduction in micrometers,  $F$  is the area in cm², and  $t$  is the time in minutes.

де  $m$  – маса зразка з власником до випробування, г;

$m_1$  – маса зразка з тримачем після випробування, г;

$\rho$  – щільність матеріалу лицьового шару, г/см<sup>3</sup>;

$F$  – площа зразка, см<sup>2</sup>;

$K$  – коефіцієнт стиранної здатності шліфувальної шкурки, яка визначається за методикою, згідно ДСТУ Б В.2.7-146:2008.

За стиранність матеріалу приймають середнє арифметичне значення результатів випробування трьох зразків.

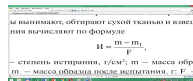
Кам'яні матеріали (бетони, розчини, природний камінь, керамічну плитку) випробують на колах стирання ЛКІ-2 або ЛКІ-3 з використанням спеціального шліф порошку № 16 або нормального Вольського піску. Основний елемент кола стирання – обертовий диск за допомогою вантажів притискає зразок із зусиллям 300 Н (0,6 кг / см<sup>2</sup>). Коло, забезпечено лічильником, автоматично відключається через кожні 28 обертів.

Для випробування готують два зразка-куба з ребром 70 мм. Бічні грані кубів нумерують цифрами 1...4 і при проведенні випробувань в порядку цієї нумерації повертають зразок. Перед випробуванням зразки витримують протягом не менше двох діб в приміщенні лабораторії. Якщо зразки вологі, то їх попередньо висушують. Підготовлені зразки зважують на технічних вагах з похибкою не більше 0,1 г і визначають площу, яка буде піддаватися стирання.

На коло рівномірним шаром насипають 20 г абразивного матеріалу. Зразки поміщають в гнізда кола, перевіряють, чи вільно вони переміщаються у вертикальній площині, і привантажують вантажем. Після цього включають привід кола. Через 30 м шляху стирання зразка (28 оборотів диска) прилад зупиняють, з

поверхні диска видаляють старий абразивний матеріал і продукти стирання і знову насипають 20 г абразивного матеріалу. Вказану операцію повторюють п'ять разів, що становить один цикл випробувань, тобто 150 м шляху стирання.

Після одного циклу випробування зразки виймають з гнізда і повертають на 90° в горизонтальній площині. У цьому положенні цикл випробувань повторюють. Після чотирьох циклів випробування зразки виймають, обтирають сухою тканиною і зважують. Ступінь стирання обчислюють за формулою:


$$I = \frac{m - m_1}{F_1}$$

де  $I$  – ступінь стирання, г / см<sup>2</sup>;  $m$  – маса зразка до випробування, г;  $m_1$  – маса зразка після випробування, г;  $F_1$  – площа поверхні, що стирається, см<sup>2</sup>.

Норма стирання для керамічних плиток при застосуванні кварцового піску складає 0,18 г/см<sup>2</sup>, при використанні корундового шліф порошку – 0,54 г/см<sup>2</sup>. Стиранність бетону на щебені з щільних гірських порід не повинна перевищувати:

– 0,7 г/см<sup>2</sup> – для конструкцій, що працюють в умовах підвищеної інтенсивності руху (плити тротуарів на магістральних вулицях тощо);

– 0,8 г/см<sup>2</sup> – для конструкцій, що працюють в умовах середньої інтенсивності руху (елементи сходів громадських і виробничих будівель та споруд, плити для підлог в підземних пішохідних переходах та ін.);

– 0,9 г/см<sup>2</sup> – для конструкцій, що працюють в умовах малої інтенсивності руху (елементи сходів житлових будинків і плити для покриттів тротуарів для внутрішньо кварталних проїздів та ін.).

Стиранність для мозаїчного декоративно-конструкційного бетону елементів сходів на щебні з мармуру не повинна перевищувати 1,6 г/см<sup>2</sup>, для мозаїчного декоративно-конструкційного шару бетону на щебні з мармуру для елементів маршів і сходових площадок – 1,8 г/см<sup>2</sup>.

Стиранність бетонів (дорожніх конструкцій, підлог, сходів та ін.) визначається за ДСТУ Б В.2.7-212:2009 «Строительные материалы. Бетоны. Методы определения истираемости.»

### **Питання для самоперевірки.**



1. Поняття надійності і довговічності будівель і споруд.
2. Фізичний знос будівель і споруд.
3. Ступені довговічності будівельних конструкцій.
4. Властивості, що визначають довговічність матеріалів, виробів і конструкцій.
5. Поняття безвідмовності, ремонтпридатності і зберігання виробів.
6. Види агресивних середовищ, що діють на матеріали, вироби і конструкції.
7. Класифікація середовищ за ступенем впливу на будівельні конструкції.
8. Визначення ступеня агресивності середовища.
9. Рідкі агресивні середовища.
10. Вплив на будівельні матеріали кислот, лугів і розчинів солей.
11. Дія на будівельні матеріали газоподібного середовища.
12. Вплив енергії Гіббса на можливість протікання корозії?
13. Якими факторами визначається реальна швидкість корозії?
14. Як визначається швидкість дифузії, швидкість реакції?
15. Класифікація корозії: за механізмом, умовами протікання, за характером корозійних руйнувань.
16. Основні фактори, що визначають морозостійкість будівельних матеріалів.
17. Види руйнувань бетонних конструкцій при заморожуванні.
18. Коефіцієнт морозостійкості, який прогнозує морозостійкість бетонів.
19. Заходи щодо підвищення морозостійкості бетонів.
20. Методи визначення морозостійкості бетонів в проектному віці.
21. Контроль морозостійкості керамічної цегли та каменів.
22. Шляхи утворення і розвитку тріщини в бетоні.
23. Вплив тріщин на характеристики міцності бетону, його довговічність і надійність.
24. Вплив характеристики цементу і його витрати на тріщиностійкість бетону.
25. Тріщини, що виникають в процесі структуроутворення бетону.
26. Тріщини, які утворюються при статичному навантаженні.
27. Вплив атмосфери і циклічного заморожування і відтавання на утворення тріщин.
28. Методи визначення стиранності будівельних матеріалів відповідно до вимог стандартів.

## ТЕМА 2

### ТЕОРІЯ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ

#### План:

- 2.1. Хімічний механізм корозії і окислення металів.
- 2.2. Термодинаміка високотемпературної корозії металів.
- 2.3. Плівки на металах.
- 2.4. Кінетика газової корозії.
- 2.5. Механізм високотемпературного окислення.
- 2.6. Теорія жаростійкого легування.

#### 2.1. Хімічний механізм корозії і окислення металів

Хімічний механізм протікання корозії характерний для руйнування металів при зіткненні їх з сухими газами при високих температурах або з неелектролітами. При цьому окислювально-відновна реакція протікає в одному акті на відміну від електрохімічної корозії, коли окислювальна і відновлювальна реакції відбуваються окремо, іноді навіть просторово окремо.

Зазвичай теорію хімічної корозії викладають на прикладі взаємодії металів з газами і перш за все киснем при високих температурах. Такий процес називають *газовою корозією*. Вона можлива при операціях металургійного виробництва, при термічній обробці металів, при роботі деталей і конструкцій в турбореактивних і ракетних двигунах, в енергетичних установках тощо.

Здатність металів чинити опір корозійному впливу газів при високих температурах називається *жаростійкістю*. Інша важлива характеристика поведінки металів в умовах впливу високих температур – жароміцність; вона визначає здатність матеріалу зберігати в цих умовах високі механічні властивості. Метал може бути жаростійкий, але не жароміцний, і навпаки, – жароміцний, але не жаростійкий. Так, наприклад, алюмінієві сплави жаростійкі, але не жароміцні при температурі 400...450°C. Швидкорізальна вольфрамова сталь при 600...700°C жароміцна, але не жаростійка. Досить ефективно поєднання жаростійкості і жароміцності досягається в сплавах системи нікель-хром.

## 2.2. Термодинаміка високотемпературної корозії металів

Принципова можливість або неможливість самовільного протікання процесу визначається знаком зміни термодинамічного потенціалу. Найбільш важливий і загальний метод розрахунку зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу – визначення його з даних хімічної рівноваги за рівнянням ізотерми хімічної реакції. Для найбільш поширеного процесу газової корозії металів – реакції окислення металу киснем



що протікає при  $P, T = \text{const}$ , маємо:

$$G_T = RT \cdot 2,303 \lg \frac{I}{P_{O_2}^{mn/4}} - RT \cdot 2,303 \lg \left( \frac{1}{(P_{O_2})_{\text{ривн}}} \right)^{mn/4} =$$

$$RT \cdot 2,303 \lg \frac{1}{P_{O_2}^{mn/4}} - RT \cdot 2,303 \lg K_p = RT \cdot 2,303 \lg \frac{1}{P_{O_2}^{mn/4}} + \Delta_R G_T^0$$

26

(2.2.1)

де:  $\Delta_R G_T$  – зміна ізобарно - ізотермічного потенціалу;

$\Delta_R G_T^0$  – зміна ізобарно - ізотермічного потенціалу при стандартних умовах;

$R$  – газова постійна;

$T$  – температура;

$P_{O_2}$  – парціальний тиск кисню, відповідний вихідному стану системи;

$K_p$  – константа хімічної рівноваги;

$(P_{O_2})_{\text{ривн}}$  – парціальний тиск кисню відповідне рівноважного стану системи (тиск дисоціації оксиду);

$m$  – число атомів металу в молекулі оксиду;

$n$  – валентність металу;

$K_p$  – константа рівноваги.

$\Delta_R G_T^0 = -RT \cdot 2,303 \lg K_p$  – стандартні зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу  $\Delta_R G_T^0$  при;  $P_{O_2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$  (1 атм).

З рівняння (2.2.1) випливає, що реакція можлива ( $\Delta G < 0$ ), якщо  $P_{O_2} > (P_{O_2})_{\text{ривн}}$ .

Пружність дисоціації оксиду (або рівноважний тиск кисню) зростає з підвищенням температури. Тому, незважаючи на те що підвищення температури

прискорює хімічну реакцію окислення, термодинамічна ймовірність цього процесу знижується. У зв'язку з цим у звичайній атмосфері, коли парціальний тиск кисню становить величину, рівну приблизно 20 кПа, при температурі понад 400 К срібло стає металом, що не окислюється. Те ж саме відбувається з міддю при температурі вище 2000 К. Якщо ж знизити парціальний тиск кисню або застосувати знекиснену атмосферу, то не будуть окислюватися і такі метали, як залізо, нікель, цинк.

### 2.3. Плівки на металах

Продукт взаємодії кисню з металом – оксид утворює на поверхні металу оксидну плівку, яка знижує його хімічну активність.

Залежно від товщини плівки на металах прийнято поділяти на:

- а) тонкі (невидимі) товщиною від мономолекулярного шару до 40 нм;
- б) середні (видимі як кольори мінливості), що мають товщину 40...500 нм;
- в) товсті (видимі) товщиною більше 500 нм.

Товщина утворених плівок багато в чому визначається умовами окислення. У табл. 2.3.1 наведені дані значень товщини плівок і оксидних шарів на залізі в залежності від умов їх утворення.

Таблиця 2.3.1

Товщина плівок на залізі.

| Метал               | Умови отримання                                                 |              | Товщина плівки, нм         | Класифікація             |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------|--------------------------|
| Залізо<br>(0,04% С) | Витримка кілька днів в сухому повітрі при кімнатній температурі |              | 1,5...2                    | Тонкі плівки             |
| Залізо              | Нагрівання на повітрі при 400°C                                 |              | 46<br>52<br>58<br>68<br>72 | Плівки середньої товщини |
|                     | Час нагріву                                                     | Колір плівки |                            |                          |
|                     | 1,0                                                             | Жовтий       |                            |                          |
|                     | 1,5                                                             | Помаранчевий |                            |                          |
|                     | 2,0                                                             | Червоний     |                            |                          |
|                     | 2,5                                                             | Фіолетовий   |                            |                          |
|                     | 3,0                                                             | Синій        |                            |                          |
|                     | Нагрівання на повітрі протягом 7 діб при 900°C                  |              | ≈600 мкм                   | Товсті плівки            |

При вивченні газової корозії необхідно визначити характер зміни товщини плівки в часі, а також зміна структури плівки, що утворюється. Для визначення товщини, структури і властивостей оксидних плівок використовують різні сучасні методи, в тому числі інтерференційні, електронографії, рентгенографії, електронну мікроскопію та ін.

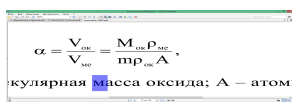
Оксидні плівки можуть бути суцільними або несуцільними. Пілінг і Бедвортс сформулювали умови, при яких утворюються суцільні плівки, здатні перешкоджати подальшому окисленню металу.

Умова суцільності полягає в тому, що молекулярний об'єм оксиду повинен бути більше об'єму металу, витраченого на утворення молекули оксиду, інакше оксиду не вистачить, щоб покрити метал суцільним шаром. Отже, позначивши молекулярний об'єм оксиду  $V_{ок}$ , а об'єм металу, з якого утворилася молекула оксиду,  $V_{ме}$ , можна записати:

при  $V_{ок}/V_{ме}(\alpha) > 1$  утворюється суцільна плівка;

при  $V_{ок}/V_{ме}(\alpha) < 1$  плівка не виходить суцільною.

Співвідношення молекулярних об'ємів оксиду і металу, називають фактором Пілінга - Бедвордса ( $\alpha$ ), який розраховують за формулою:



$$\alpha = \frac{V_{ок} \cdot \rho_{ок}}{V_{ме} \cdot \rho_{ме}}$$

молекулярная масса оксида; A - атомная масса металла

(2.3.1)

де  $M_{ок}$  – молекулярна маса оксиду;

A – атомна маса металу;

$\rho_{ок}$  – щільність оксиду;

$\rho_{ме}$  – щільність металу;

m – число атомів металу в молекулі оксиду.

Значення зазначеного співвідношення ( $\alpha$ ) для деяких оксидів металів представлені в табл. 2.3.2.

Таблица 2.3.2.

Значення  $\alpha$  для деяких оксидів металів

| Оксид    | K <sub>2</sub> O | MgO  | CdO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | PbO  | ZrO <sub>2</sub> | NiO  | Cu <sub>2</sub> O | CuO  |
|----------|------------------|------|------|--------------------------------|------|------------------|------|-------------------|------|
| $\alpha$ | 0,45             | 0,81 | 1,21 | 1,28                           | 1,31 | 1,56             | 1,65 | 1,65              | 1,74 |

| Оксид    | FeO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | WO <sub>3</sub> | MoO <sub>3</sub> |
|----------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| $\alpha$ | 1,77 | 2,07                           | 2,09                           | 2,14                           | 2,61                           | 3,35            | 3,45             |

Фактор Піллінга - Бедвордса дає наближену оцінку захисних властивостей оксидних плівок. У реальних умовах у суцільних плівках (з  $\alpha > 1$ ) може і не бути захисних властивостей, як, наприклад у FeO, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> та інших. Тому орієнтовно вважають, що якщо  $1,0 < \alpha < 2,5$  – плівка суцільна, захисна. Важливою умовою при формуванні захисної і оксидної плівки є її орієнтаційна відповідність металу, тобто максимальна схожість кристалічних решіток металу і оксиду, що утворюється при мінімальному зсуві атомів.

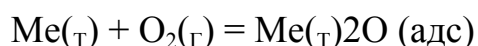
## 2.4. Кінетика газової корозії

Для оцінки реальної поведінки металу в умовах окислення недостатньо термодинамічних даних. Необхідні конкретні дані про швидкість процесу і вплив на неї різних внутрішніх і зовнішніх факторів.

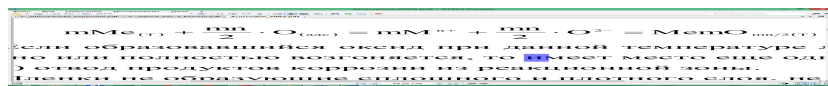
Процес зростання пористої (незахисної) плівки складається з наступних окремих стадій, що протікають послідовно:

а) перенесення окиснювача (наприклад, кисню) до поверхні розділу метал-газ;

б) адсорбції окиснювача на поверхні металу:



в) реакції утворення оксиду:



Якщо оксид, що утворився при даній температурі летючий і частково або повністю випаровується, то має місце ще одна стадія:

г) відведення продуктів корозії з реакційної зони.

Плівки, що не утворюють суцільного і щільного шару, не є захисними, тому газ що окисляє може порівняно вільно проникати через них до поверхні металу, адсорбуватися на ній і вступати з металом в хімічну реакцію, яка є найбільш

загальмованою стадією процесу (рис. 2.4.1, а). Швидкість реакції в цьому випадку не залежить від товщини плівки, що утворюється і може бути виражена таким рівнянням:

$$\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C, \quad (2.4.1)$$

де  $h$  – товщина плівки, що утворюється;

$t$  – час окислення металу;

$K_c$  – константа швидкості хімічної реакції;

$C$  – концентрація окиснювача на поверхні металу, яка не залежить від часу, завдяки дуже великій легкості адсорбції.

$$dh = K_c \cdot C dt, \quad \int dh = K_c \cdot C \int dt$$

$$h = K_c t + \text{const} = K_c t + c_1$$

Знайдемо залежність товщини плівки від часу:

$$h = K_c t + \text{const} = K_c t + c_1$$

У більшості випадків  $c_1 = 0$ , взявши невизначений інтервал отримуємо рівняння прямої:

$$h = K_1 t, \quad (2.4.2)$$

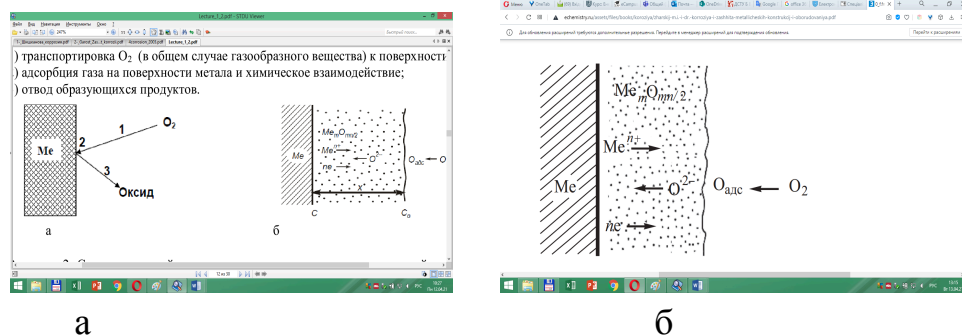


Рис. 2.4.1. Схема процесу утворення оксидної плівки на металі: а – при тонкій або пористій плівці; б – при суцільній плівці

**Лінійний закон зростання оксидної плівки** має місце при окисленні на повітрі і кисні металів, оксиди яких не задовольняють умові суцільності (це лужні або лужноземельні метали) або летючі і частково випаровуються при високих

температурах, що робить їх пористими (наприклад, вольфрам, молібден) (рис . 2.4.2, крива 7).

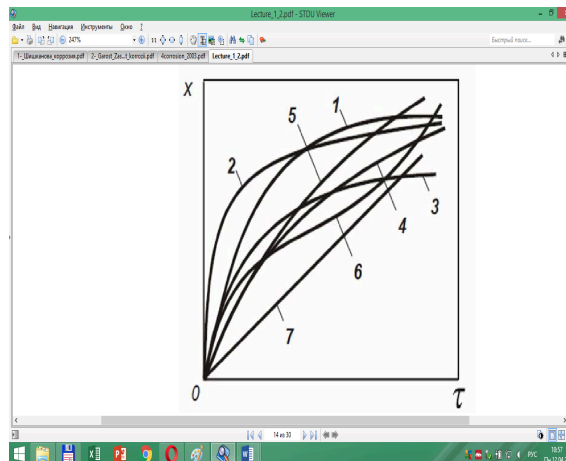


Рис. 2.4.2. Типові криві законів зростання плівок на металах: 1 – логарифмічний; 2 – зворотнелогарифмічний; 3 – кубічний; 4 – параболічний; 5 – складнопараболічний; 6 – параболічний; 7 – лінійний

При утворенні захисної плівки продуктів корозії і дифузійному механізмі перенесення в ній, наприклад, кисню, спостерігається самогальмування процесу в часі:

$$\frac{dh}{dt} = K_d \cdot \frac{C_0 - C}{h},$$

(2.4.3)

де  $K_d$  – коефіцієнт дифузії кисню в плівці;

$C_0$  – концентрація кисню на зовнішній поверхні оксидної плівки;

$C$  – концентрація кисню на внутрішній поверхні оксидної плівки.

При інтегруванні для чистого дифузійного контролю процесу ( $C = 0$ ) маємо **параболічний закон росту плівки**:

$$h_2 = K_2 \cdot t, \quad (2.4.4)$$

(Рис. 2.4.4 крива 4). Для змішаного дифузійнокінетичного контролю процесу, прирівнюючи для сталого режиму праві частини рівнянь:

$$\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C \quad \text{и} \quad \frac{dh}{dt} = K_d \cdot \frac{C_0 - C}{h}$$



$$\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C_0 - K_d \cdot C_0 \cdot h$$

і підставивши це значення в  $\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C_0 - K_d \cdot C_0 \cdot h$ , інтегруємо і розділивши всі члени рівняння на твір  $K_c K_d$  отримуємо **квадратне рівняння**:

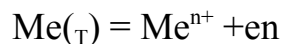
$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{K_c} = C_0 \cdot t + const, \text{ если } const=0, \text{ то}$$

$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{K_c} = C_0 \cdot t, \quad (2.4.5)$$

(Рис. 2.4.4 крива 3). Зростання суцільний плівки супроводжується самогальмуванням процесу, тобто зменшенням швидкості корозії в міру потовщення плівки.

Процес зростання суцільний оксидної плівки складається з наступних окремих стадій, що протікають послідовно і паралельно (рис. 2.4.1 б):

а) переходу металу в формі іонів і електронів з металеві форми в оксид:



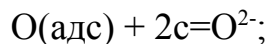
б) переміщення іонів  $Me^{n+}$  і електронів в шарі оксиду  $Me_m O_{mn}/2$ ;

в) перенесення кисню з поверхні розділу оксидна плівка - газ (наприклад, повітря);

г) адсорбції кисню на поверхні оксидної плівки:



д) іонізації адсорбованого кисню:



е) переміщенні іонів  $O^{2-}$  в шарі оксиду  $Me_m O_{mn}/2$ ;

ж) реакції утворення оксиду:



У цьому складному процесі стадії «б» і «е» протікають паралельно. Таким чином, якщо одна з цих стадій протікає значно швидше за іншу, то другою стадією можна знехтувати. Всі інші стадії процесу окислення металу протікають послідовно і взаємозалежні.

Встановлена сумарна швидкість зазвичай визначається швидкістю самої загальмованою стадії або іноді швидкостями двох, найбільш загальмованих стадій.

Різні метали в різних температурних інтервалах окислюються по-різному. Лінійний закон окислення характерний для натрію, кальцію, магнію; параболічний – для міді, заліза, нікелю; логарифмічний – для алюмінію, цинку, хрому. Мідь при температурах до 100°C окислюється за логарифмічним законом, а від 300 до 1000°C – за параболічним. Залізо при температурах до 400°C має логарифмічний закон окислення, а в інтервалі 500...1100°C – параболічний.

## **2.5. Механізм високотемпературного окислення**

Утворення оксиду може відбуватися на поверхні металу, на поверхні або всередині оксидної плівки. Перший випадок має місце, якщо превалює швидкість дифузії кисню (іонів або атомів), другий – якщо превалює швидкість дифузії іонів або атомів металу. У більшості випадків швидкості дифузії порівнянні і зона росту оксидної плівки знаходиться всередині, трохи ближче до її зовнішньої поверхні. Відповідно за іонно-електронної теорією окислення, розробленої Вагнером, в оксидній плівці протікає зустрічна дифузія іонів металу і кисню. При цьому поверхня металу є *анодною* і на ній протікає реакція іонізації атомів металу. Позитивні іони, що утворилися і звільнені електрони, переміщуються в плівці роздільно (рис. 2.5.1). Електрони переміщуються з більшою швидкістю; дифузія ж іонів металу протікає в результаті переміщення або по дефектним місцям кристалічної решітки оксиду, або по її міжвузлям.

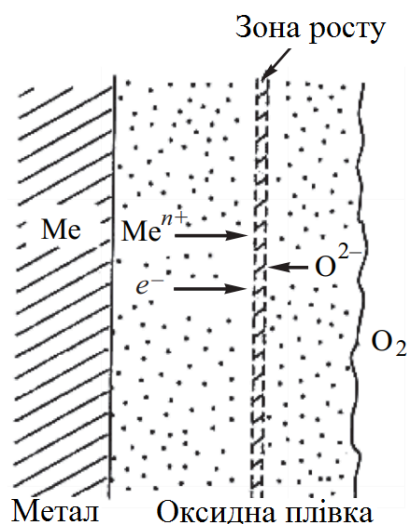


Рис. 2.5.1. Схема процесу окислення металу по Вагнеру

Не менше значення для дифузії частинок мають радіуси іонів і атомів металу і кисню, Å:

|      | Si      | Si(IV) | Al    | Al(III) | Ni      | Ni(II) | Cr    |
|------|---------|--------|-------|---------|---------|--------|-------|
| Атом | 0,118   | —      | 0,143 | —       | 0,125   | —      | 0,125 |
| Іон  | —       | 0,041  | —     | 0,050   | —       | 0,078  | —     |
|      | Cr(III) | Cr(IV) | Fe    | Fe(II)  | Fe(III) | O      | O(II) |
| Атом | —       | —      | 0,126 | —       | —       | 0,060  | —     |
| Іон  | 0,065   | 0,052  | —     | 0,075   | 0,067   | —      | 0,140 |

Адсорбовані з газової фази молекули кисню дисоціюють на зовнішній поверхні оксиду. Атоми кисню, приймаючи електрони, які рухаються від поверхні металу, перетворюються в іони  $O_2$ , які починають дифундувати назустріч іонів металу. Таким чином, зовнішня поверхня плівки, на якій кисень приймає електрони, є *катодною поверхнею*. Отже, зустрічна дифузія іонів металу і кисню протікає в електричному полі і кінетичні рівняння, наведені вище, можуть бути виведені, виходячи з чисто електричних параметрів і закономірностей: величин іонної і електронної провідності, чисел перенесення іонів і електронів, закону Ома.

В силу того, що радіуси іонів металу значно менше радіуса іона кисню (див. вище), швидкість дифузії перших трохи вище. Це і є основною причиною того, що утворення оксиду (зростання плівки) відбувається в зоні, ближчої до зовнішньої поверхні плівки.

## 2.6. Теорія жаростійкого легування

Відомі різні теоретичні положення, що визначають вибір легуючих компонентів при створенні жаростійких сплавів.

Відповідно до теорії, німецьких вчених Вагнера і Хауфе необхідно прагнути до того, щоб в оксидній плівці, утвореної атомами основного металу, була мала концентрація дефектів, бо, як уже було зазначено, дифузія в оксиді протікає по дефектним місцям. Зменшення кількості дефектів можливе, якщо атоми легуючого елемента мають іншу валентність, ніж атоми основного металу. При цьому, якщо утворюються оксиди з надлишком атомів металу (наприклад, ZnO), легування доцільно здійснювати металами, які мають велику валентність; в разі утворення оксидів з недоліком атомів металу (наприклад, NiO) – металами, які мають меншу валентність. Оксид легуючого елемента повинен бути розчинний в оксиді основного металу.

Вчені виходять з необхідності створення на поверхні оксиду легуючого елемента, здатного захистити основний метал від окислення. Теорія захисного оксиду включає наступні основні вимоги до легованих елементів:

1) оксид легуючого елемента повинен бути суцільним, тобто його об'єм повинен бути більше об'єму металу, з якого він утворений;

2) оксид легуючого елемента повинен мати високий електричний опір для того, щоб перешкоджати зустрічній дифузії іонів металу, електронів та іонів кисню. З наведених вище даних випливає, що найбільш високий електроопір мають оксиди алюмінію і кремнію;

3) радіус атома легуючого елемента повинен бути менше радіуса атома основного металу. Це необхідно з двох причин. По-перше, атоми меншого розміру легше дифундують до поверхні металу. По-друге, параметри решітки оксиду легуючого елемента з меншим радіусом такі, що дифузія через цей оксид атомів основного елемента гранично ускладнена;

4) теплота утворення оксиду легуючого елемента повинна бути більше, ніж оксиду основного металу. Теплота утворення оксиду алюмінію складає 1678 кДж/моль, а оксиду заліза (FeO) 272 кДж/моль;

5) оксид легуючого елемента повинен мати високі температури плавлення і сублімації, а також не утворювати низькоплавкої евтектики в суміші з іншими оксидами;

Відповідно до теорії В.І. Архарова підвищення жаростійкості досягається в тому випадку, якщо легуючий елемент утворює з основним металом подвійні оксиди типу шпінелі . Ці оксиди мають значно вищу захисну здатність, ніж оксиди кожного металу окремо. За цією теорією легуючі елементи повинні запобігти утворенню на поверхні сплавів на залізній основі в'юститної фази (FeO), що є найбільш проникною при дифузії іонів заліза. Високими захисними властивостями володіють оксиди  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

### Питання для самоперевірки.

## 2. Сутність хімічної корозії металів.

## 5. Газова корозія.

## 7. Термодинаміка високотемпературної корозії металів

8. Обґрунтування можливості або неможливості самовільного протікання процесу корозії.

## 10. Вплив оксидних плівок на швидкість окислення.

11. Які оксидні плівки вважаються захисними, умови їх утворення?

## 12. Кінетика газової корозії.

### 13. Механізм високотемпературного окислення.

14. Підвищення корозійної стійкості металів їх легуванням.



## ТЕМА 3

### ВНУТРІШНІ І ЗОВНІШНІ ФАКТОРИ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ

#### План:

- 3.1. Внутрішні чинники газової корозії.
- 3.2. Зовнішні фактори газової корозії.
- 3.3. Методи захисту металів і сплавів від газової корозії.

На швидкість газової корозії металів і сплавів впливають *зовнішні чинники* – склад і тиск газового середовища, швидкість руху, температура, режим нагріву, а також *внутрішні чинники* – природа, хімічний і фазовий склад сплаву, механічні напруження і деформація.

#### 3.1. Внутрішні чинники газової корозії

##### *Склад і структура сплаву*

Захисні властивості оксидних плівок в сильному ступені залежать від природи і складу сплавів. Швидкість окислення сталей при високих температурах з підвищенням вмісту вуглецю знижується. Зневуглецювання сталей при цьому також зменшується. Це пов'язано з інтенсифікацією процесу утворення оксиду вуглецю (II). Сірка і фосфор практично не впливають на швидкість окислення сталі.

Вплив легуючих елементів на відносну швидкість окислення сталі наведено на рис. 3.1.1. Хром, алюміній і кремній сильно уповільнюють процес окислення сталі, що пов'язано з утворенням плівок з високими захисними властивостями. При вмісті ~ 30% Cr, до 10% Al, до 5% Si сталі мають високу жаростійкість. Легування сталі титаном, міддю, кобальтом та берилієм викликає набагато менше підвищення жаростійкості. Елементи, що утворюють легкоплавкі або летючі оксиди, наприклад, ванадій, молібден, вольфрам, прискорюють процес окислення сталі. Швидкість окислення міді знижується при її легуванні алюмінієм, берилієм, оловом і цинком. Високою жаростійкістю володіють сплави нікелю з хромом – *ніхроми*. Типові ніхроми містять 80% Ni і 20% Cr або 65%Ni, 20% Cr і 15% Fe.

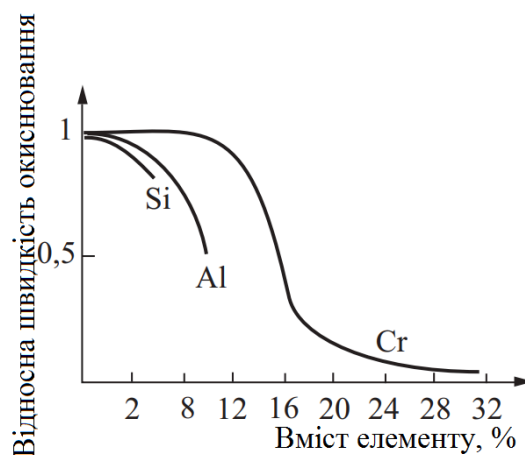


Рис. 3.1.1. Вплив легуючих елементів на відносну швидкість газової корозії

Структура сплаву також може впливати на швидкість окислення. Встановлено, що найбільш жаростійкою є сталь з аустенітною структурою. Хромонікелеві сталі з двофазною аустеніто-феритною структурою менш стійкі до окислення. Зі збільшенням вмісту феритної складової швидкість окислення сталі підвищується. Так, наприклад, хромонікелева аустенітна сталь 12X18H9T (X18H9T) має більш високу жаростійкість, ніж двофазна сталь X21H5T з більш високим вмістом хрому. Це пов'язують з тим, що на двофазних сталях утворюються менш досконалі плівки, ніж на однофазних.

На жаростійкість чавунів великий вплив чинить форма графітових виділень. При кулястій формі графіту жаростійкість чавуну вище.

### ***Деформація***

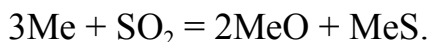
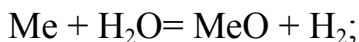
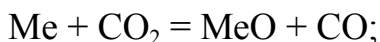
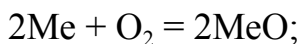
Деформація металів в процесі нагрівання може викликати порушення суцільності плівок і пов'язане з цим збільшення швидкості окислення. Попередня деформація чинить порівняно невеликий вплив на швидкість окислення тільки при температурах нижче температури рекристалізації.

## **3.2. Зовнішні фактори газової корозії**

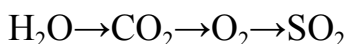
### ***Склад газового середовища***

Метали при високих температурах можуть взаємодіяти з киснем, парами води, оксидом вуглецю (IV), оксидом сірки (IV) за схемами:

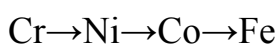




Константа швидкості цих хімічних реакцій і захисні властивості плівок, що утворюються різні, що і зумовлює різні швидкості окислення металів в зазначених середовищах. Проведені дослідження показали, що при 900°C швидкість окислення заліза, кобальту та нікелю зростає в ряду



На відміну від цих металів мідь практично не кородує в атмосфері оксиду сірки (IV). Вольфрам при 900°C найбільшу швидкість газової корозії виявляє в атмосфері кисню, а найменшу – в атмосфері оксиду вуглецю (IV). У парах води, в атмосфері CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> і SO<sub>2</sub> швидкість газової корозії металів збільшується в ряду:

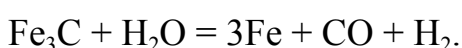
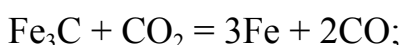
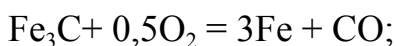


Забруднення повітря оксидом вуглецю (IV), оксидом сірки (IV), парами води викликає підвищення швидкості газової корозії маловуглецевої сталі. Це пов'язують зі збільшенням кількості недосконалостей в плівці.

У присутності оксиду сірки (IV) сталь може виявляти міжкристалітну корозію.

Продукти згоряння палива можуть містити оксиди вуглецю (IV і II), сірки (IV), пари води і в деяких випадках, наприклад, при спалюванні мазуту, оксид ванадію (V). Зі збільшенням витрати кисню повітря в продуктах згоряння палива збільшується вміст води і оксиду вуглецю (IV), в результаті чого швидкість газової корозії сталі підвищується. Надлишок кисню, а також підвищення вмісту оксиду сірки (IV) теж збільшують швидкість газової корозії.

При нагріванні в атмосфері, що містить O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, крім окислення, може відбуватися також зневуглецювання (декарбюрізація):



Окислення вуглецю відбувається на поверхні сталі: з прилеглого шару він дифундує на поверхню сталі і окислюється. Зневуглецювання може відбуватися також при нагріванні в атмосфері, що містить водень, який дифундує в сталь і реагує з вуглецем з утворенням метану.

Проникнення водню в сталь – наводнення – відбувається тільки при наявності на її поверхні адсорбованих атомів водню, які на відміну від молекул водню можуть проникати в глиб сталі – абсорбуються нею. При підвищених температурах в атмосфері молекулярного водню встановлюється рівновага з утворенням на поверхні сталі адсорбованого водню, який потім проникає в глиб її. При кімнатній температурі молекули водню не дисоціюють, тому наводнення сталі не відбувається.

З підвищенням парціального тиску молекулярного водню збільшується концентрація адсорбованого водню, в результаті чого збільшується наводнення сталі, причому

$$C_H = k \sqrt{p}$$

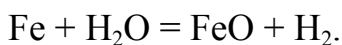
де  $C_H$  – концентрація водню в сталі;

$p$  – парціальний тиск молекулярного водню;

$k$  – коефіцієнт пропорційності.

Водень розчиняється в більшості перехідних металів (d-елементах), а s-елементи з воднем утворюють солеподібні гідриди, які легко розкладаються водою.

Наводнення сталі при підвищених температурах може відбуватися при виплавці, зварюванні, термічній обробці:



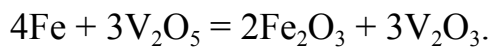
Титан при високих температурах також взаємодіє з водою з утворенням водню, що є джерелом його наводнення.

Наводнення металів різко зменшує пластичність, тривалу міцність.

При утворенні в процесі горіння палива оксиду ванадію (V) зола з  $\text{V}_2\text{O}_5$  потрапляє на поверхню сталевих деталей і сприяє підвищенню швидкості корозії

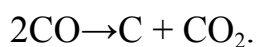
(ванадієва корозія). Причина ванадієвої корозії – здатність  $V_2O_5$  розчиняти оксидні плівки на залізі з утворенням ванадату

$Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4$  і окислять залізо



Утворений при цьому оксид ванадію (III) окислюється киснем повітря до оксиду ванадію (V). Оксид ванадію (V) руйнує також оксиди нікелю і хрому.

При збільшенні вмісту оксиду вуглецю (II) в продуктах згоряння швидкість газової корозії сталі знижується. Слід мати на увазі, що при великому вмісті CO на границі сталь - газ встановлюється рівновага



Утворений при цьому атомарний вуглець дифундує в сталь з утворенням карбиду заліза (цементиту) – відбувається коксування. При нагріванні сталі в атмосфері вуглеводнів, наприклад метані, встановлюється рівновага  $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$  і також може відбуватися коксування.

### ***Температура***

Температура значно впливає на термодинамічну можливість протікання реакції взаємодії металу з компонентами навколишнього середовища і на швидкість газової корозії.

Як відомо, протікання такої реакції можливо лише в тому випадку, якщо зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  менше нуля. Для всіх металів з підвищенням температури реакції окислення  $\Delta G$  збільшується (зміщується в позитивну сторону), що вказує на зниження термодинамічної можливості взаємодії металу з газовим середовищем. У той же час підвищення температури викликає збільшення константи швидкості хімічної реакції, як це впливає з рівняння Арреніуса, а також зростання швидкості дифузії реагентів в плівці продуктів корозії. Це призводить до збільшення швидкості газової корозії металів і сплавів – заліза, міді та ін. Залежність швидкості корозії заліза – температура близька до експоненційної (рис. 3.2.1).

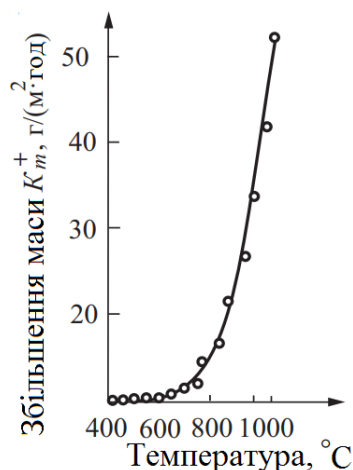


Рис. 3.2.1. Температурна залежність окислення заліза

Температура може впливати також на склад плівок які виникають і закон їх зростання: при окисленні міді при температурах нижче 1025°C утворюються оксид міді (I) і оксид міді (II), а при температурах вище 1025°C – тільки оксид міді (I). Закон зростання плівок на міді при зміні температури також змінюється.

Великий вплив на швидкість окислення металів надає режим нагріву. Коливання температури при нагріванні і особливо позмінне нагрівання та охолодження викликають руйнування плівок внаслідок виникнення великих внутрішніх напружень, в результаті чого швидкість окислення металу збільшується.

### ***Тиск газу***

На швидкість окислення металів великий вплив чинить парціальний тиск кисню. При окисленні ряду металів при постійній досить високій температурі з підвищенням парціального тиску кисню швидкість окислення спочатку збільшується, а потім при досягненні деякого критичного значення  $PO_2$  – різко зменшується (рис. 3.2.2) і в широкому діапазоні тисків залишається досить низькою. Явище зменшення швидкості газової корозії при підвищенні парціального тиску кисню називається *високотемпературної пасивацією*. Пасивний стан металу пов'язують з утворенням на його поверхні досконалої плівки.

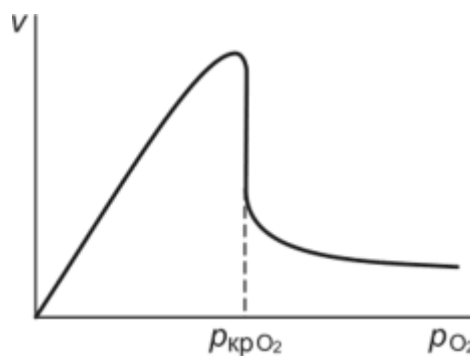


Рис. 3.2.2. Вплив парціального тиску кисню на швидкість газової корозії

Високотемпературну пасивацію виявляють хромисті сталі, мідь, титан, цирконій та ін.

При значному збільшенні парціального тиску кисню вище критичного у цілому ряду нержавіючих сталей, наприклад 08X13 (0X13), 30X13 (3X13), 12X17 (X17), 08X18H10T (0X18H10T) відбувається порушення пасивного стану («перепасивація»), що призводить до збільшення швидкості окислення. Підвищення швидкості руху газового середовища при високих температурах, як і підвищення тиску, може викликати збільшення швидкості окислення.

### 3.3. Методи захисту металів і сплавів від газової корозії

Для захисту від газової корозії використовують різні методи. Основними з них є:

а) жаростійке легування; б) захисні покриття; в) створення захисних атмосфер.

Найбільш ефективним методом захисту від окислення при високих температурах є **жаростійке легування** – введення до складу сплавів компонентів, що підвищують його жаростійкість. До таких компонентів в основному відносяться хром, алюміній, кремній. Ці елементи окислюються на повітрі легше, ніж метал, що легують, і утворюють хорошу захисну плівку. Хром, алюміній і кремній використовують для легування звичайних залізовуглецевих, нікелевих та інших сплавів.

Хром, алюміній і кремній сильно уповільнюють окислення сталі, що пов'язано з утворенням плівок з високими захисними властивостями. При утриманні ~ 30% Cr, до 10% Al, до 5% Si сталі мають високу жаростійкість. Але високохромисті сталі є феритними і важко піддаються термообробці на відміну від мартенситних і напівферитних нізкохромистих сталей, також сталі з високим вмістом алюмінію і кремнію незручні в технічному відношенні – вони крихкі і дуже тверді, що ускладнює їх обробку. Тому ці сплави не мають широкого поширення. Основою жаростійкого легування сталі є хром, а для додаткового підвищення жаростійкості вводять кремній або алюміній, або обидва елементи в кількостях до 4...5%. Наприклад, для зменшення швидкості газової корозії заліза при 900°C в два рази, достатньо його легувати 3,5% Al, а в чотири рази – приблизно 5,5% Al. Легування сталі титаном, міддю, кобальтом та берилієм викликає набагато менше підвищення жаростійкості. Елементи, що утворюють легкоплавкі або летючі оксиди, наприклад, ванадій, молібден, вольфрам, прискорюють процес окислення сталі.

Швидкість окислення міді знижується при її легуванні алюмінієм, берилієм, оловом і цинком.

В якості *захисних покриттів* в практиці знаходять застосування металеві і неметалеві покриття. З металевих покриттів для цих цілей використовують головним чином термодифузійне покриття алюмінієм (термоалітування), хромом (термохромування) і кремнієм (силіціювання).

В якості неметалевих покриттів застосовують жаростійкі емалі. Термодифузійні покриття утворюються в результаті дифузії з твердої фази алюмінію, хрому, кремнію в основний метал, наприклад, сталь. Процес проводять при високій температурі, в вакуумі, в нейтральному або відновлювальному середовищі, в атмосфері газоподібного хлору. Вироби поміщають в порошок елемента, що наноситься або в порошкоподібні з'єднання цього металу, термічно розкладається при температурі нижче температури дифузії, або в розплав.

*Необхідна умова дифузії* – порушення структури металевої решітки основного металу. При високій температурі, що наближається до температури

плавлення, рухливість металевих іонів настільки велика, що відбувається обмін металів. Товщина покриття визначається температурою і часом проведення процесу.

В результаті дифузії в поверхневому шарі сталі утворюються сплави оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  або подвійних сплавів  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , що володіють підвищеними захисними властивостями і що обумовлюють значну жаростійкість термодифузійних покриттів.

**Алітування** сталевих виробів здійснюють в зібраному вигляді, так як захисний шар, що утворюється при цьому крихкий і не допускає механічної обробки (за винятком зварювання). Деталі, очищені від окалини, іржі і бруду завантажують в ящик, що герметично закривається (реактор), ретельно засипають реакційної сумішшю, що складається з алюмінієвого порошку (або фероалюмінію) – 50%, оксиду алюмінію – 45...48% і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 2...5%. Нагрівання ведуть протягом 3...4 годин при температурі 950...1000°C.

Оксиди алюмінію необхідні для запобігання спікання металевого порошку. Нашатир створює в реакторі захисну неокислювальну атмосферу: при нагріванні він розкладається на аміак і хлористий водень, які витісняють з реактора повітря. Алюмінієвий порошок повинен бути дуже тонким, щоб він зміг проникнути до всіх ділянок поверхні оброблюваної сталі.

Алітуванню піддають вироби зі сталі, чавуну, міді. Алітоване залізо стійке в парах сірки і сірчистого газу і застосовується для захисту від окислення котельної апаратури, деталей газогенераторів, муфелей, муфт, прокату, поковок та ін. Дифузійне насичення сталі алюмінієм – один з найнадійніших способів захисту деталей від окислення дією кисню повітря при підвищених температурах.

Термохромкування проводять при температурі 1000...1150°C протягом 20...25 годин в рідкому, газоподібному або твердому (порошок) середовищах. Найбільш часто використовується порошковий метод, при якому застосовують порошки, що складаються з хрому або ферохрому, каоліну (тонкодисперсної глинистої породи, що складається в основному з каолініту  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  – для боротьби зі спіканням) та нашатирю (для створення неокислювальної атмосфери). Утворений

в результаті дифузії хрому в сталь поверхневий шар являє собою твердий розчин Fe-Cr. Він має високу жаростійкість і твердість. Термохромування в газовій фазі проводять в парах хлористих солей хрому.

**Силіціювання** здійснюють в порошкоподібному (суміш подрібненого кремнію або феросиліцію, шамоту і хлориду амонію) і газовому (пари чотирьохлористого кремнію) середовищах при температурі 1000...1200°C протягом 10...24 годин. Залежно від температури і часу силіціювання глибина проникнення кремнію, що виділяється ( $4\text{Fe} + 3\text{SiCl}_4 = 3\text{Si} + 4\text{FeCl}_3$ ) різна і становить від 0,8 мм до 1,0 мм. Поверхня силіційованих виробів тверда, зносостійка і добре захищає вуглецеву сталь, чавун від газової корозії.

**Жаростійкі емалі** є склоподібна маса, одержувана сплавом шихти (пісок, крейда, глина, польовий шпат та ін.) і плавнів (бура, сода, поташ, фтористі солі та ін.). Крім склотвірних речовин, в шихту вводять оксиди хрому, титану, цинку, що підвищують жаростійкість, зчеплюваність з металом і надають емалі потрібне забарвлення.

Найбільш жаростійкі емалі (так звані керамічні) витримують температуру 1100°C, а в окремих випадках – до 1400°C.

Емалеву суспензію наносять на очищену поверхню виробів зануренням в розплав або пульверизацією зі спеціального пістолета, після чого обпалюють до спікання в полум'яній або муфельній печі при температурі 880...1050°C.

До спеціальних термостійких покриттів, крім термодифузійного і жаростійких емалей, використовуваних для захисту від газової корозії, відносяться також металокерамічні покриття або кермети і металооксидні покриття, для отримання яких в якості неметалевих компонентів застосовують тугоплавкі оксиди, наприклад,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , і з'єднання типу нітридів і карбідів. Металевими компонентами служать метали групи заліза, хром, вольфрам і молібден.

**Створення захисних атмосфер** є ефективним методом боротьби з газовою корозією.



Захисна атмосфера виключає термодинамічну можливість протікання хімічної реакції взаємодії металів з компонентами газового середовища.

Для сталевих деталей захисною атмосферою є така, яка не викликає окислення, зневуглецювання, навуглецювання і наводнення.

В даний час для створення захисних атмосфер в промисловості застосовують суміші чотирьох типів:

- а) водень - водяна пара - азот;
- б) водень - водяна пара - оксид вуглецю (II) - азот;
- в) оксид вуглецю (II) - оксид вуглецю (IV) - водень - водяна пара - азот;
- г) азот - оксид вуглецю (II) - водень.

В якості захисної атмосфери при термообробці і зварюванні застосовують інертні гази азот і аргон. Для ряду сплавів, наприклад, жароміцних на нікелевій основі і титанових рекомендується проводити нагрів в вакуумі, або в атмосфері очищеного аргону або гелію.

Склад атмосфери може сприяти полегшенню утворення на металах захисних плівок. На нержавіючих хромонікелевих сталях плівки з високими захисними властивостями отримуються в атмосфері продуктів згорання палива з надлишком повітря (коефіцієнт витрати  $\alpha > 1$ ).

Окислення магнію при температурі  $\sim 550^{\circ}\text{C}$  різко зменшується в присутності оксиду вуглецю (IV) і оксиду сірки (VI), наявність яких призводить до виникнення захисних плівок карбонату і сульфату магнію.

### **Питання для самоперевірки.**

1. Внутрішні чинники газової корозії.
2. Зовнішні фактори газової корозії.
3. Методи захисту металів і сплавів від газової корозії.
4. Які метали складають основу жаростійкого легування?
5. Які порошки металів використовують в якості захисних покриттів для термодифузійних покриттів?
6. Алітування?

## 7. Силіціювання?

## ТЕМА 4

### ХІМІЧНА КОРОЗІЯ В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ

#### План:

4.1. Корозія в рідких неелектролітах.

4.2. Корозія в рідких металевих середовищах.

Хімічна корозія, крім протікання в газах при високих температурах, відбувається також в рідких неелектролітах, розплавах металів, а в деяких випадках і в розчинах електролітів.

#### 4.1. Корозія в рідких неелектролітах

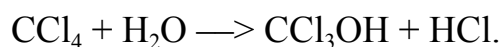
**Рідини-неелектроліти** – це рідкі середовища, які не є провідниками електроенергії. До рідких неелектролітів відносяться розплавлена сірка, рідкий бром, багато рідких органічних речовин, наприклад бензол, чотирихлористий вуглець, хлороформ, рідке паливо (бензин, гас, нафта та ін.), деякі масла. Як правило, корозія металів в зазначених середовищах протікає по хімічному механізму, тобто окислення металу і відновлення окисного компонента корозійної середовища протікають в одному акті.

Процес хімічної корозії металів в неелектролітах складається з наступних стадій:

- 1 Дифузія окисного компонента корозійної середовища до поверхні металу.
- 2 Хемосорбція частинок, що реагують на металі.
- 3 Хімічна реакція окиснювача з металом.
- 4 Десорбція продуктів реакції з поверхні металу.
- 5 Дифузія продуктів реакції від металу в об'єм неелектроліту.

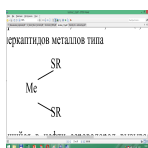
Якщо стадія 3 призводить до утворення плівки продуктів корозії металу, то стадії 4 і 5 можуть бути відсутніми і відбувається самогальмування процесу в часі через труднощі здійснення стадії 1. Залежно від розчинності і захисних властивостей плівки продуктів корозії, що утворюються, може встановлюватися кінетичний, дифузний або змішаний дифузійно-кінетичний контроль.

Корозія металів і сплавів в безводних розчинах неелектролітів протікає з меншою швидкістю, ніж в розчинах електролітів, проте відбувається все ж значне руйнування металевих конструкцій, особливо при нагріванні. Чисті рідкі органічні неелектроліти типу бензолу, хлороформу не викликають корозії металів. Ряд домішок, які можуть міститися в них, наприклад, йод, вода, сприяють, корозії металів. Срібло з йодом, розчинених у хлороформі, взаємодіє при кімнатній температурі з утворенням плівки йодиду срібла. Проведені дослідження показали, що швидкість взаємодії срібла з йодом контролюється швидкістю дифузії йоду через плівку йодиду срібла, що і визначає параболічну залежність товщини плівки від часу корозії. Багато органічних рідин, які не містять води і інших домішок при нормальних умовах, а іноді і при нагріванні, інертні до таких матеріалів, як сталь, але присутність слідів води викликає процес корозії. Так, сталь в тетрахлориді вуглецю в присутності води піддається корозії, оскільки в результаті гідролізу  $\text{CCl}_4$  утворюється агресивне електропровідне середовище, і хімічна корозія переходить в електрохімічну:

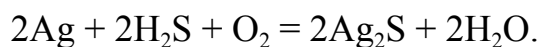


При взаємодії сірки з більшістю металів при підвищених температурах утворюються сульфіді і полісульфіді. Виняток становлять золото і деякі метали платинової групи. Рідкий бром взаємодіє вже при кімнатній температурі з багатьма металами. До них відносяться мідь, срібло, алюміній, олово, свинець, титан, ванадій, ніобій, хром, молібден, вольфрам, залізо, кобальт, нікель.

Найбільше практичне значення має корозія металів в нафті і її похідних. Корозійна активність нафти визначається в основному вмістом в ній меркаптанів – тіоспиртів ( $\text{R-SH}$ ), сірководню та елементарної сірки. Меркаптани викликають корозію кобальту, нікелю, свинцю, олова, міді, срібла, кадмію з утворенням меркаптидів металів типу



Сірководень, що міститься в нафті викликає корозію заліза, свинцю, міді, срібла з утворенням сульфідів. Слід мати на увазі, що взаємодія сірководню з сріблом протікає тільки в присутності кисню:



Елементарна сірка, що міститься в нафті, викликає корозію міді і срібла з утворенням сульфідів. Присутність води збільшує корозійну активність нафти, що містить меркаптан і сірководень.

Такі ж явища спостерігаються при дії на метали фенолів, що містять сірчисті з'єднання. Наприклад, швидкість корозії сталі в чистому фенолі при температурі 350°C однакова зі швидкістю корозії сталі в фенолу, що містить 0,137% сірки при температурі 300°C.

Сталь може кородувати при зіткненні з бензинами, так як вуглеводні бензинів під дією кисню повітря окислюються, утворюючи органічні кислоти.

Розплавлена сірка реагує практично з усіма металами з утворенням сульфідів і полісульфідів. Виняток становлять золото і деякі метали платинової групи. Розплавлена сірка сильно руйнує олово, свинець, мідь, в меншій мірі – вуглецеві сталі, титан і алюміній.

Рідкий бром взаємодіє вже при кімнатній температурі з багатьма металами. До них відносяться: мідь, срібло, вольфрам, залізо, кобальт, нікель, алюміній, олово, свинець, титан, ванадій, ніобій, хром, молібден. Рідкий бром сильно руйнує алюміній, вуглецеві сталі, титан, в меншій мірі – нікель і незначно – залізо, свинець, платину і золото.

Металеві конструкції, що працюють в розчинах неелектролітів, виготовляють з матеріалів, стійких до даного середовища, наприклад, з високохромистих сталей, використовуваних для оформлення каталітичного і термічного крекінгу нафти, або з сталей з нанесеними на їх поверхню захисними покриттями, наприклад, покриття сталі алюмінієм для сірководневих середовищ. Таким чином, основними заходами боротьби проти корозії в неелектролітах є використання корозійностійких матеріалів і захисних покриттів.

## 4.2. Корозія в рідких металевих середовищах

При взаємодії розплавленого металу з іншими металами, які мають більш високу температуру плавлення і знаходяться в твердому стані, також може відбуватися корозія. Взаємодія рідкого металу з твердим визначається їх природою (електронною структурою, електронегативністю тощо) і може протікати з утворенням твердих розчинів і інтерметалідів. Процес розчинення твердого металу в рідкому протікає в результаті атомної і реактивної дифузії, тобто дифузії, пов'язаної з утворенням інтерметалідів. Кінетика розчинення твердих металів в рідких в сильному ступені залежить від температури і характеру інтерметалідів, що утворюються.

Експериментально встановлено, що при корозії твердого заліза в розплавленому цинку відбувається утворення інтерметалідів:  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{FeZn}_{10}$ ,  $\text{FeZn}_{13}$ . При температурах нижче  $495^\circ\text{C}$  на залізі утворюється тонкий шар інтерметалідів  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  ( $\gamma$ -фаза), до якого примикає товстий шар  $\text{FeZn}_{10}$  ( $\delta_1$ -фаза) і потім  $\text{FeZn}_{13}$  ( $\xi$ -фаза). Утворений шар інтерметалідів  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  гальмує дифузію цинку в залізо і заліза в цинк, в результаті чого залежність маса розчиненого заліза - час має параболічний характер.

При температурах вище  $515^\circ\text{C}$  на залізі утворюється шар інтерметалідів  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  і  $\text{FeZn}_{10}$ , що ускладнюють дифузію. Корозія при цьому протікає по параболічному закону.

В інтервалі температур  $495\ldots 515^\circ\text{C}$  на поверхні заліза утворюється шар інтерметалідів, який не містить  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ . Цей шар має, рихлу структуру, в результаті чого дифузія не гальмується і залежність маса розчиненого заліза - час має лінійний характер.

Легування може мати значний вплив на швидкість корозії сталі в розплаві цинку. Показано, що легування сталі нікелем і ванадієм приводить до підвищення її корозійної стійкості, що пов'язують з утворенням шарів інтерметалідів типу  $(\text{Fe}, \text{Me})\text{Zn}_{10}$  і  $(\text{Fe}, \text{Me})_5\text{Zn}_{21}$ , що володіють підвищеними захисними властивостями.

При взаємодії золота, срібла, міді і ряду інших металів з рідкою ртуттю відбувається їх розчинення без утворення інтерметалідів. Такі метали, як титан,

цирконій, ніобій, тантал, молібден, вольфрам, реній і деякі інші, в ртуті практично не розчиняються.

Важливим фактором, впливає на швидкість розчинення твердого металу, є наявність домішок в розплавленому металі. До таких домішок в першу чергу відноситься розчинений в рідкому металі кисень. Так, наприклад, хромонікелева аустенітна нержавіюча сталь в розплавленому натрію в присутності кисню може виявляти міжкристалітну корозію. Наявність розчиненого в рідкому металі кисню може викликати також термічний перенос маси металу. Сутність його полягає в тому, що в місцях з високою температурою відбувається розчинення твердого металу, наприклад сталі, за схемою  $\text{Fe} + 3\text{Na}_2\text{O} = (\text{Na}_2\text{O})_2\text{FeO} + 2\text{Na}$ , а в місцях з низькою температурою – відновлення оксиду заліза до заліза



Контакт твердого металу з розплавленими металами, наприклад оловом, свинцем, кадмієм, ртуттю та ін., викликає крихкість, зниження міцності при короткочасному руйнуванні і тривалої міцності.

При одночасному впливі напружень, що розтягують і металевих розплавів багато металів і сплавів виявляють уповільнене крихке руйнування. Воно спостерігається, наприклад, у сталей при контакті з розплавленим оловом, припоями на основі олова, кадмію та ін.

Зменшення тривалої міцності твердих металів що оплавилася під дією металевих розплавів зазвичай пов'язують з адсорбційним пониженням міцності (ефект Ребіндера). Зниження механічних властивостей відбувається тільки в тому випадку, якщо розплавлений метал змочує поверхню твердого сплаву. Час до руйнування напружених зразків сплавів в контакті з металевими розплавами зі збільшенням напружень, що розтягують зменшується.

Аналогічний вплив на опір уповільненому крихкому руйнуванню сталей надає розплавлений кадмій. Відомі випадки розтріскування сталевих кадмійованих деталей типу болтів при температурах експлуатації, що перевищують температуру плавлення кадмію. Тому кадміювання і лудіння

сталевих деталей, які в процесі експлуатації можуть піддаватися нагріванню до температур, що перевищують їх температуру плавлення, не допускаються.

**Питання для самоперевірки.**

1. Корозія в рідких неелектролітах.
2. Стадії хімічної корозії металів в неелектролітах.
3. Вплив домішок.
4. Корозія в рідких металевих середовищах.
5. Інтерметаліди.



## ТЕМА 5

### ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ

#### **План:**

- 5.1. Уявлення про електрохімічний механізм корозії.
- 5.2. Термодинаміка електрохімічної корозії.
- 5.3. Необоротні потенціали металів.
- 5.4. Кінетика анодної реакції.
- 5.5. Пасивність.
- 5.6. Біметалічні корозійні системи.
- 5.7. Структурна корозія і багатоелектродні системи.

#### **5.1. Уявлення про електрохімічному механізмі корозії**

**Електрохімічна корозія** – це процес мимовільного руйнування металевих матеріалів унаслідок електрохімічних реакцій їх з навколишнім електролітично провідним середовищем, при якій іонізація атомів металу і відновлення окисного компонента корозійної середовища протікають не в одному акті, і їх швидкості залежать від величини електродного потенціалу металу, що кородує.

Електрохімічна корозія є найбільш поширеним типом корозії металів. За електрохімічним механізмом кородують метали в контакті з розчинами електролітів (морська вода, розчини кислот, лугів, солей, розплави солей і лугів). У звичайних атмосферних умовах і в землі метали кородують також по електрохімічному механізму, так як на їх поверхні є плівка вологи з розчиненими компонентами повітря і землі.

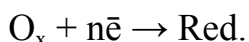
Електрохімічна корозія – гетерогенний і багатостадійний процес.

*Першопричина електрохімічної корозії* – термодинамічна нестійкість металів в даному корозійному середовищі. Всі корозійні процеси протікають зі зменшенням вільної енергії і тому відбуваються мимовільно. Однак в практичному відношенні більш визначальне встановлення не принципової можливості корозійного процесу, а швидкості цього процесу в заданих умовах.

Наука про корозію металів в якості основного завдання ставить саме це питання – про швидкість корозії і факторах, що впливають на неї.

Вперше ідею про електрохімічний механізм корозії висловив швейцарський хімік Де-ля-Рів в 1830 р Він спостерігав руйнування в розчині соляної кислоти цинку і його сплавів, що містять 10% олова, свинцю, міді та заліза, і встановив, що швидкість розчинення цинку зростає зі збільшенням в ньому домішок. Це дало можливість припустити, що поверхня металу диференційована на катодні (домішка) і анодні (цинк) ділянки і являє собою систему мікрогальванічних елементів. Тому сплави розчиняються значно швидше, ніж чисті метали. Ця ідея була зареєстрована в якості відкриття. Стаття Де-ля-Ріва, яку він представив в тому ж році Міжнародному суспільству філософії та природничих наук, послужила основою для створення сучасної на той час теорії корозії металів і в даний час вважається класичною. Ідея Де-ля-Ріва, на жаль, скоро і надовго була забута. Лише на початку минулого століття вона стає загальновизнаною, отримавши надійне експериментальне підтвердження. Теорія мікрогальванічних елементів розвинена в роботах Г.В. Акімова і його співробітників. Їх уявлення про механізм корозійного процесу реальні і не втратили значення і в даний час, хоча, виходячи з теорії мікрогальванічних елементів, не можна, наприклад, пояснити корозію металів високого ступеня чистоти.

З електрохімічної точки зору корозія металів – це не просте окислення металів, так як цей перехід повинен супроводжуватися сполучено, що йде відновлювальним процесом. В результаті іонізації металу звільняються електрони  $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$  і роль другого сполученого відновного процесу полягає в їх асиміляції підходящим окиснювачем  $O_x$  з утворенням стійкого з'єднання Red:



Іонізація металу (анодна реакція) і процес відновлення окисного компонента корозійного середовища (катодна реакція) – це електрохімічні процеси. Отже, трактування процесів корозії металів в електролітично провідному корозійному середовищі можливе лише на базі електрохімічної кінетики.

На відміну від хімічних реакцій електрохімічні процеси контролюються не тільки концентрацією реагуючих речовин, температурними та іншими параметрами, але і головним чином залежать від електродного потенціалу кородуючого металу. Це в рівній мірі відноситься і до анодного, і до катодного процесів.

На рис. 5.1.1 представлена принципова схема електрохімічного руйнування металу. На анодних ділянках (-) атоми металу втрачають  $n\bar{e}$  і в розчин переходять іони, що утворилися  $Me^{n+}$ , а звільнені електрони переміщуються від анодних ділянок до катодних (+). З розчину до катодних ділянок підходять молекули окиснювача (деполяризатора)  $Ox$  і приєднують  $n\bar{e}$ , утворюється відновлена форма окиснювача – Red.

Таким чином, електрохімічна корозія на неоднорідній (гетерогенній) поверхні металу аналогічна роботі короткозамкнутого гальванічного елемента.

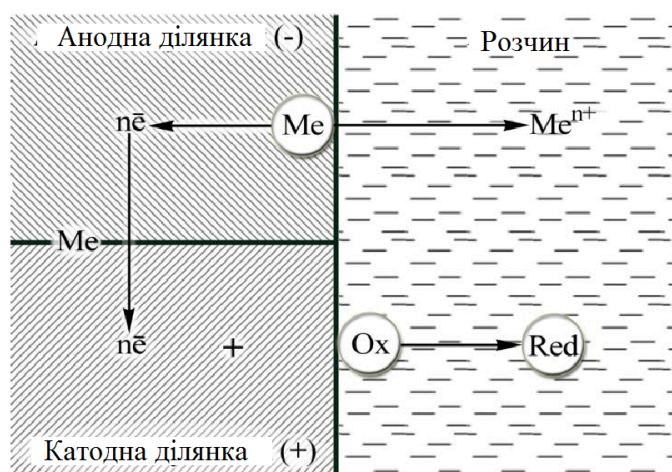


Рис. 5.1.1. Схема електрохімічного корозійного процесу

Підсумовуючи вищевикладене, можна виділити наступні особливості електрохімічного механізму корозії металів:

1) Електрохімічний процес корозії можна уявити як два одночасно протікаючих, але в значній мірі незалежних електродних процеси: анодний (іонізація металу) і катодний (асиміляція надлишкових електронів окиснювачем);

2) Кінетика анодного і катодного процесів, а отже, і швидкість корозії залежить від величини електродного потенціалу металу;

3) Електродні процеси локалізуються на різних ділянках металевої поверхні, де їх протікання полегшено;

4) Встановити матеріальні втрати процесу можливо переважно на анодних ділянках.

## 5.2. Термодинаміка електрохімічної корозії

Процес електрохімічної корозії є сукупністю двох реакцій, що паралельно протікають:

анодної (окислення)  $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$

і катодного (відновлення)  $O_x + n\bar{e} \rightarrow Red$ ,

де  $O_x$  – деполяризатор (окиснювач), приєднує  $n$  електронів, що звільняються в результаті анодної реакції (іонізації металу),

$Red$  – відновлена форма окиснювача.

Термодинамічну можливість протікання електрохімічної корозії можна визначити по зміні вільної енергії Гіббса

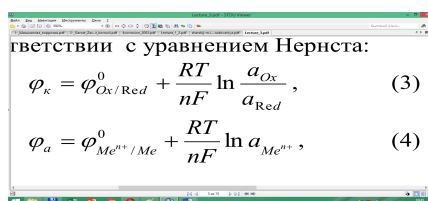
$$\Delta G = -nFE, \quad (1)$$

де  $F$  – число Фарадея;

$E$  – різниця потенціалів, що характеризує катодну і анодну реакції:

$$E = \varphi_k - \varphi_a. \quad (2)$$

Відповідно до рівняння Нернста:



Відповідно до рівняння Нернста:

$$\varphi_k = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (3)$$
$$\varphi_a = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (4)$$

де  $\varphi^0$  – стандартні потенціали;

$R$  – універсальна газова постійна;

$T$  – абсолютна температура;

$a$  – активність відповідних іонів.

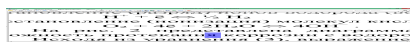
Величини стандартних електродних потенціалів  різних металів дозволяють приблизно судити про термодинамічну нестабільність металів: чим більше електронегативний потенціал металу, тим він активніше. Разом з тим ці величини не є, показниками реальної стійкості металів. Наприклад, потенціал алюмінію більш ніж на 1 В негативніше потенціалу заліза ( $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ ). Проте вироби з алюмінієвих сплавів стійкі в звичайній атмосфері і в нейтральних середовищах, в той час як швидкість корозії заліза в цих умовах значна. Це пояснюється тим, що корозія алюмінію гальмується утворенням на його поверхні оксидної плівки.

Реакція катодної деполяризації протікає при взаємодії електронів, що звільняються з іонами (водню, металу, аніонами кислот), з нейтральними молекулами (киснем, пероксидом водню, галогенами), нерозчинними оксидами і гідроксидами, з органічними сполуками.

У водних розчинах окиснювачами (деполяризаторами), як правило, є іони водню і молекули кисню. Тому **основні катодні реакції** наступні: відновлення (розряд) іонів водню (воднева деполяризація)



і відновлення (іонізація) молекул кисню (киснева деполяризація)



Нижче наведено стандартні електродні потенціали деяких металів:

|                                                    |        |                                                    |        |
|----------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------|--------|
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$ | -2.37  | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$ | -0.136 |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$ | -1.66  | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$ | -0.126 |
| $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}$ | -1.63  | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}$ | -0.037 |
| $\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} \rightarrow \text{Zr}$ | -1.53  | $\text{Sn}^{4+} + 4\text{e} \rightarrow \text{Sn}$ | +0.007 |
| $\text{Ti}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Ti}$ | -1.21  | $\text{Sb}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Sb}$ | +0.24  |
| $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$ | -0.913 | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ | +0.337 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$ | -0.762 | $\text{Cu}^{+} + 1\text{e} \rightarrow \text{Cu}$  | +0.521 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}$ | -0.74  | $\text{Pb}^{4+} + 4\text{e} \rightarrow \text{Pb}$ | +0.784 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$ | -0.44  | $\text{Ag}^{+} + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}$  | +0.799 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$ | -0.402 | $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd}$ | +0.987 |
| $\text{In}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{In}$ | -0.342 | $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt}$ | +1.19  |

|                                                      |       |                                                    |       |
|------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------|-------|
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ | -0.25 | $\text{Au}^{+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ | +1.68 |
|------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------|-------|

На рис. 5.2.1 представлена діаграма потенціал - рН, що дозволяє визначити можливість протікання корозії з водневою і кисневою деполяризацією.

Виходячи з рівняння (3), вираз для розрахунку рівноважного потенціалу реакції водневої деполяризації має вигляд:

$$\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0,0 \text{ В, } n = 1.$$

де  $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0,0 \text{ В, } n = 1.$

Коли  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ , і з урахуванням того, що  $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$ , для температури  $25^\circ\text{C}$  отримаємо:

$$\begin{aligned} \text{в } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм, и с учетом того, что } -\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH,} \\ \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = -0,059 \text{ pH.} \end{aligned} \quad (5)$$

При зміні рН на одиницю потенціал водневого електрода змінюється на 59 мВ. Потенціал кисневого електрода позитивніше водневого на 1,23 В:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH.} \\ \text{изменив pH на единицу потенциал в} \\ \text{на кислородного электрода положится} \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 1,23 - 0,059 \text{ pH.} \end{aligned} \quad (6)$$

У кислому середовищі ( $\text{pH} < 7$ ), якщо  $\text{pH} = 0$ , то

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = 0,0 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 1,23 \text{ В,} \\ \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = -0,413 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 0,815 \text{ В,} \\ \text{т.е. } \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = -0,83 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 0,40 \text{ В.} \end{aligned}$$

У нейтральному середовищі ( $\text{pH} = 7$ )

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = 0,0 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 1,23 \text{ В,} \\ \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = -0,413 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 0,815 \text{ В,} \\ \text{т.е. } \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = -0,83 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 0,40 \text{ В.} \end{aligned}$$

У лужному середовищі ( $\text{pH} > 7$ ), якщо  $\text{pH} = 14$ , то

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = 0,0 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 1,23 \text{ В,} \\ \varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{норм}} = -0,83 \text{ В, } \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{норм}} = 0,40 \text{ В.} \end{aligned}$$

Таким чином, з огляду на конкретні анодні і катодні реакції, користуючись рівняннями (1) і (2), можна в такий спосіб визначити можливість протікання процесу корозії.

Корозія можлива, якщо  $\Delta G < 0$ , тобто якщо  $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$ . Корозія неможлива, якщо  $\varphi_{\text{к}} < \varphi_{\text{а}}$ . На діаграмі (рис. 5.2.1) наведено лінії рівноважного потенціалу водневого (лінія 1) і кисневого (лінія 2) електродів, розраховані за рівняннями (5) і (6), і відзначені значення стандартних потенціалів деяких металів. Метали, потенціали яких розташовані вище лінії 1, можуть кородувати під дією окиснювачів  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )

і розчиненого  $O_2$ , так як тим паче . Якщо потенціал металу знаходиться між лініями 1 і 2, то метал може кородувати тільки з кисневою деполяризацією ( ). Метали, потенціали яких нижче лінії 2, кородувати не повинні. Вони будуть кородувати тільки в тому випадку, якщо в розчині буде знаходитися більш сильний окиснювач, ніж  $H^+$  і  $O_2$ , потенціал відновлення якого буде позитивніше потенціалів цих металів.

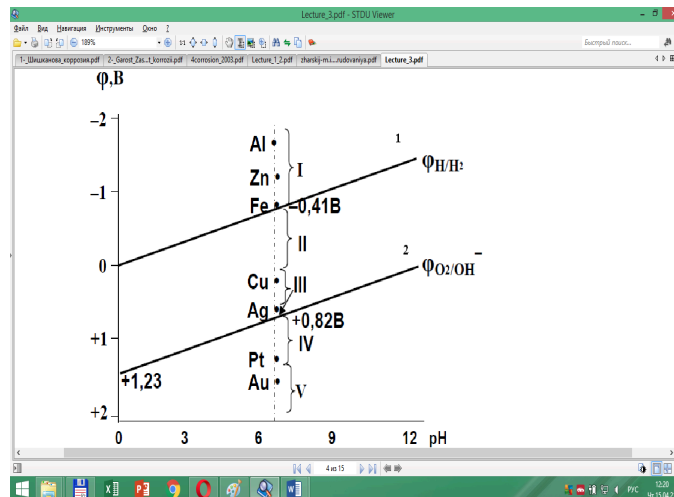


Рис. 5.2.1. Залежність потенціалів водневого і кисневого електродів від pH середовища

Таким чином, зіставляючи рівноважні потенціали металу і передбачуваного окиснювача, можна зробити висновок про ймовірність корозійного процесу.

### 5.3. Необоротні потенціали металів.

Рівняння Нернста (4) дозволяє визначити величину потенціалу металу, зануреного в розчин власних іонів. У цьому випадку (рис. 5.3.1 а) відбувається обмін іонами між металом і розчином ( ), причому швидкості переходу в прямому  $I_a$  і зворотному  $I_k$  напрямках рівні між собою і дорівнюють току обміну  $I_0$ :

$$I_a = I_k = I_0. \quad (7)$$

Віднесений до одиниці поверхні струм обміну являє собою щільність струму обміну  $i_0$  при  $20^\circ C$ :

|  |    |    |    |    |
|--|----|----|----|----|
|  | Fe | Cu | Ni | Ag |
|--|----|----|----|----|

|                                    |                    |                    |                                      |                      |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Раствор                            | FeSO <sub>4</sub>  | CuSO <sub>4</sub>  | NiCl <sub>2</sub>                    | AgNO <sub>3</sub>    |
| i <sub>0</sub> , A/cm <sup>2</sup> | 1·10 <sup>-7</sup> | 1·10 <sup>-4</sup> | 10 <sup>-7</sup> ...10 <sup>-8</sup> | 3,2·10 <sup>-5</sup> |

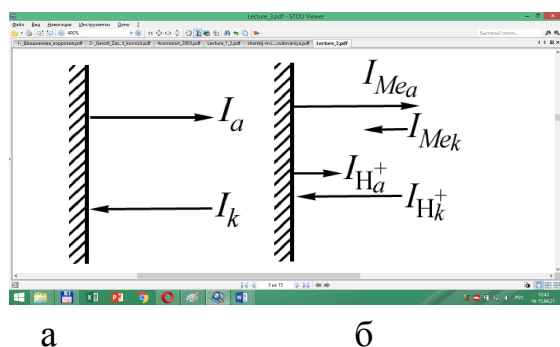


Рис. 5.3.1. Анодний і катодний струми, що виникають при оборотному (а) і незворотнім (б) потенціалах

Якщо метал занурений в розчин власних іонів, встановлюється оборотне (рівноважне) значення потенціалу. Такі умови характеризуються рівнянням (7), коли прямий і зворотний процеси забезпечуються переміщенням через границю метал-розчин тільки одного сорту іонів – іонів металу. В цьому випадку не спостерігається втрат металу ( $\Delta m = 0$ ).

У реальних умовах, коли метал кородує, процес обміну іонами не провадиться тільки одним сортом іонів (рис. 5.3.1 б). При цьому анодний процес забезпечується в основному іонами металу, а катодний – іонами водню. Сталий при цьому не змінний в часі потенціал називається незворотним або стаціонарним. **Незворотний потенціал** – це потенціал металевого електрода, при якому анодний процес здійснюється кількома різними іонами. При такому значенні потенціалу зберігається рівність анодних і катодних струмів:

$$I_{Mea} = I_{Me k} + I_{H^+ k}$$

В цьому випадку  $I_{Mea} > I_{Me k}$ , і, отже, відбувається зменшення маси металу ( $\Delta m > 0$ ).

Необоротні електродні потенціали можна обчислити за рівнянням Нернста (4); їх можна визначити тільки дослідним шляхом. На їх величину впливає дуже багато факторів. Як показано Г.В. Акімовим, найбільший вплив чинить хімічна



природа металу. Для різних металів незворотний потенціал може змінюватися в межах 4 В. Механічна обробка поверхні металу, а також абсорбція розчинених в електроліті газів, змінює незворотний потенціал металів в межах 1 В. Механічні напруження змінюють потенціал на соті і десятки частки вольт. Хімічна природа і концентрація розчину змінюють незворотний потенціал від 0,1 до 1 В, зміна температури на 10°C змінює потенціал на соті вольт.

У таблиці 5.3.1 наведені електродні потенціали деяких металів в 3% розчині NaCl.

Таблиця 5.3.1

Електродні потенціали металів в 3% розчині NaCl (по Г.В. Акімову)

| Метал | Електродний потенціал, В |          | Метал | Електродний потенціал, В |          |
|-------|--------------------------|----------|-------|--------------------------|----------|
|       | початковий               | кінцевий |       | початковий               | кінцевий |
| Zn    | -0,83                    | -0,83    | Pb    | -0,39                    | -0,26    |
| Al    | -0,63                    | -0,63    | Ni    | -0,13                    | -0,02    |
| Cd    | -0,58                    | -0,52    | Cu    | +0,02                    | +0,05    |
| Fe    | -0,34                    | -0,50    | Ag    | +0,24                    | +0,20    |
| Cr    | -0,02                    | +0,23    | Ti    | +0,10                    | +0,10    |

Таким чином, реальний корозійний процес характеризується величиною незворотного (стаціонарного) значення потенціалу, при якому одночасно протікає анодна і катодна реакції.

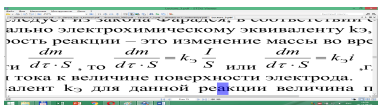
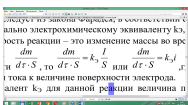
#### 5.4. Кінетика анодної реакції

Термодинамічні дані дозволяють визначити лише можливість протікання корозії, а її реальна небезпека визначається конкретними умовами протікання корозійного процесу. Тому необхідно розглянути кінетику цього процесу, що складається з двох пов'язано протікаючих реакцій – анодної і катодної.

Розглянемо кінетику анодної реакції. Саме вона і призводить до матеріальних втрат. Її результат можна кількісно визначити, наприклад, по убутку маси зразка металу, що кородує.

Швидкість електрохімічної реакції характеризується величиною струму  $I$  або величиною щільності струму  $i$ . Це впливає з закону Фарадея, відповідно до якого

зміна маси  $d_m$  пропорційно електрохімічному еквіваленту  $k_e$ , величиною струму  $I$  і часу  $d_t$ . Так як швидкість реакції – це зміна маси в часі, віднесеної до одиниці

поверхні  або , де  $i$  – щільність струму – відношення сили струму до величини поверхні електрода.

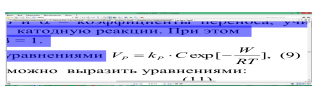
Електрохімічний еквівалент  $k_E$  для даної реакції величина постійна, то очевидно, що щільність струму  $i$  характеризує швидкість електрохімічної реакції.

Для опису кінетики анодного реакції слід врахувати, що енергія активації  $i$ , отже, швидкість електрохімічного процесу залежать від величини електродного потенціалу. Тому енергію активації  $W_a$  прямого ( $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ ) і зворотного ( $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me$ ) переходу іонів металу можна виразити таким чином:

$$W_a = W_a^0 - \beta n F \varphi, \quad (9)$$

$$W_k = W_k^0 + \alpha n F \varphi. \quad (10)$$

У цих рівняннях  $W_a^0$  і  $W_k^0$  – частина енергії активації, яка не залежить від зміни потенціалу;  $\beta$  і  $\alpha$  – коефіцієнти переносу, що враховують частку впливу потенціалу на анодний і катодний реакції. При цьому  $\beta + \alpha = 1$ . Відповідно до

рівняннями , (9) і (10) швидкості прямого  $i_a$  і зворотного  $i_k$  переходів можна виразити рівняннями:

$$i_a = k_a \exp \left[ \frac{\beta n F \varphi}{RT} \right], \quad (11)$$

$$i_k = k_k [Me^{n+}] \exp \left[ -\frac{\alpha n F \varphi}{RT} \right], \quad (12)$$

де  $k_a$  і  $k_k$  – константи швидкості анодного і катодного переходів;

$[Me^{n+}]$  – концентрація іонів металу.

Значення потенціалу  $\varphi$  можна уявити як суму величини рівноважного потенціалу  $\varphi_p$  і величини зсуву потенціалу  $\Delta\varphi$  ( $\varphi = \varphi_p + \Delta\varphi$ ). З огляду на це і ввівши відповідні поправки в константи  $k_a$  і  $k_k$ , можна в рівняннях (11) і (12) замінити значення потенціалу на  $\Delta\varphi$ . Тоді сумарна швидкість процесу складе:

(13)

В умовах рівноваги  $\Delta\varphi = 0$  і швидкості катодної і анодної реакцій рівні між собою і дорівнюють щільності струму обміну  $i_0$ , тобто  $i_0 = I_k = i_a$ , і на підставі рівнянь (11) і (12) можна записати  $i_0 = k_a = k_c [Me^{n+}]$ .

Підставляючи вирази для щільності струму обміну в рівняння (13), отримуємо:

(14)

При значному зсуві потенціалу в позитивну сторону переважно протікає анодна реакція, тому можна знехтувати другим членом в рівняннях (13) і (14):

(15)

або

(16)

З рівнянь (15) і (16) випливає, що швидкість анодної реакції іонізації металу тим вище, чим вище струм обміну і більше величина зсуву потенціалу - перенапруження. У логарифмічній залежності дане рівняння буде мати вигляд:

або в десятковому логарифмування маємо:

де  $k' = \lg k_a$ . Якщо позначити  $b = \frac{\beta n F}{2.3 RT}$  через  $b$ , тоді

де  $a'$  – константа, а  $b$  – похідна від

Залежність перенапруження  $\Delta\varphi$  від  $\lg i_A$  була встановлена Тафелем і отримала назву **рівняння Тафеля**  $\Delta\varphi = a' + b \lg i_A$ .

Величину  $b$  – називають Тафелевим нахилом маючи на увазі нахил лінійних кривих в координатах  $\varphi - lgi$ . Поняття нахил означає, що при збільшенні щільності струму в 10 разів (що відповідає зміні цієї величини в логарифмічному обчисленні на 1), потенціал електрода в мВ змінюється на величину  $b$ .

Графічну залежність потенціалу від струму (щільності струму) або, навпаки, струму (щільності струму) від потенціалу, називають **поляризаційна крива** (ПК).

Рівняння (15), яке є рівнянням анодної поляризаційної кривої, виражено графічно на рис. 5.4.1 а. Якщо в цих координатах графічно виразити рівняння (11) [аналогічно (15) і (16)], то це буде виглядати так, як показано на рис. 5.4.1 б. Точка перетину кривих відповідає рівноважного стану  $\Delta\varphi = 0$ , а  $lgi = lgi_0$ . Нахил анодної кривої –  $RT/\beta nF$ , катодної  $RT/\alpha nF$ .

Якщо графічно підсумувати величини струмів, то треба враховувати, що при великому зсуві потенціалу від рівноважного стану буде протікати тільки один процес – катодний або анодний. Тому при підсумовуванні ліві частини кривих слід враховувати тільки в області малих відхилень від рівноважного потенціалу. Результат підсумовування представлений на рис. 5.4.1 в.

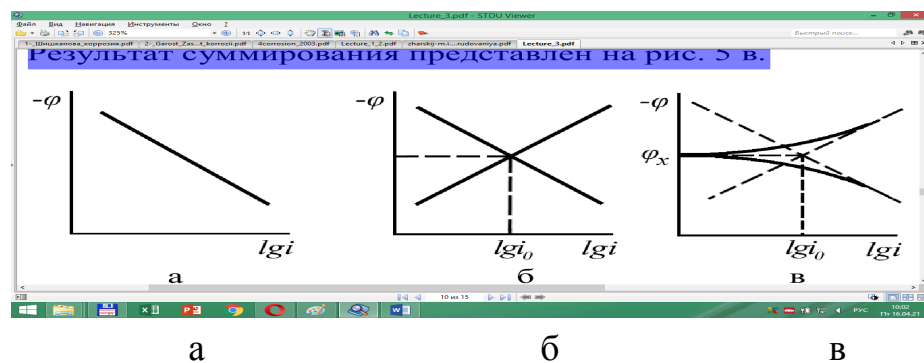


Рис. 5.4.1. – Поляризаційні криві: а) анодная; б) анодная (1) і катодний (2); в) криві, отримані в результаті підсумовування кривих (1) і (2) (див. рис. б)

Отже, руйнування металу протікає в результаті анодної реакції. Кінетика цього процесу описується рівнянням (15) і анодної кривої на графіку рис. 5.4.1 в.

Анодний процес, як правило, протікає не в одну стадію, зазвичай це багатостадійний процес. І вивчення кінетики таких процесів починається з експериментального визначення коефіцієнта  $b$  в рівнянні Тафеля. Далі

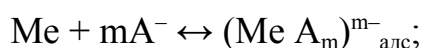
підбирається стадійна схема і встановлюється повільна стадія, яка контролює сумарний процес і дає коефіцієнт  $b$ , близький до експериментально знайденого.

Дослідженням стадійності реакцій іонізації металів займалися багато вчених. Теорія багатостадійних процесів розвинена в роботах К. Феттер і Дж. Бокріса. Найбільш повне експериментальне обґрунтування це питання отримало в роботах В.В. Лосєва з співробітниками (1955... 1965 pp.).

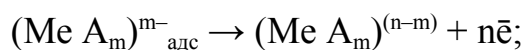
Отже, розглянута динаміка анодної реакції  $Me \leftrightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ , тобто кінетика іонізації металу в розчині власних іонів. У розчинах більш складного складу кінетика анодної реакції в значній мірі визначається типом і концентрацією компонентів розчину (молекулами розчинника, аніонами електроліту).

Відповідно до сучасних уявлень анодне розчинення металів йде через утворення комплексу металу з аніонами (або іншими компонентами розчину) в кілька послідовних стадій:

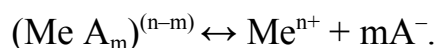
- 1) специфічна адсорбція аніонів на поверхні металу



- 2) електрохімічна стадія, що визначає швидкість всього процесу



- 3) розпад комплексу на прості іони



Чисельні експериментальні дані дають підставу зробити висновок, що метали розчиняються за участю аніонів, а рівняння, що описують кінетику розчинення металів, потребують уточнення. Суть цих уточнень полягає в тому, що константа швидкості процесу іонізації металу, що входить в рівняння (11), в дійсності постійна лише в певних інтервалах концентрацій аніонів в розчині. При цьому важлива роль не тільки аніонів, що містяться в розчині, а й іонів гідроксиду, завжди присутніх у водних розчинах. Крім того, участь аніонів або нейтральних молекул води в процесі переходу іонів металу в розчин призводить до того, що з одностадійного цього процесу перетворюється в послідовність кількох самотійних стадій, в тому числі і таких, які не пов'язані з переносом заряду, тобто чисто хімічних. При цьому, як і завжди, існує стадія, яка контролює швидкість

всього процесу. Якщо такою стадією є хімічна реакція, що протікає необоротно, а всі інші рівнозначні, то це відбивається на формі кінетичного рівняння.

Нерідко анодне розчинення металів ускладнюється вторинними явищами. Так, утворення на поверхні кородуючого металу фазових або адсорбційних сольових, або оксидних шарів призводить до пасивації анодного розчинення, яке проявляється в ослабленні залежності його швидкості від потенціалу, в досягненні певної щільності струму розчинення, а іноді і в зміні типу залежності.

### 5.5. Пасивність

**Пасивність** – це стан щодо високої корозійної стійкості, викликане гальмуванням анодної реакції іонізації металу в певній області потенціалів. Метал, що знаходиться в пасивному стані, практично не кородує, не дивлячись на те що його потенціал значно (на сотні мілівольт) зміщений в позитивну сторону від стаціонарного значення. Таким чином, спостерігається істотне відхилення залежності швидкості анодного процесу від зсуву потенціалу [рівняння (15)]. Замість збільшення швидкості спостерігається гальмування анодного процесу. Наприклад, для хрому швидкість розчинення знижується на п'ять-шість порядків (майже в мільйон разів).

Пасивний стан, як правило, настає при контакті металів з сильними окиснювачами. Такими окиснювачами можуть бути кисень, пероксид водню, іони хромату  $\text{CrO}_4^{2-}$  дихромату  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  перманганату  $\text{MnO}_4^-$  та ін. Проте для деяких металів досить сильним окиснювачем може бути і вода (наприклад, для титану).

Схильні до переходу в пасивний стан залізо, хром, нікель, титан, алюміній і багато інших металів. Вперше спостерігав пасивний стан в 1743 р М.В. Ломоносов, який виявив, що в результаті контакту заліза з концентрованою азотною кислотою («селітряним спиртом») метал втрачає активність і перестає руйнуватися. Через сто років М. Фарадей припустив, що пасивність настає тому, що на поверхні металу утворюється плівка оксиду заліза.

Для хрому, що знаходиться в пасивному стані, в області перепасивації протікає реакція:  $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e$ .

У тих випадках, коли для металу не характерно явище перепасивації, зміщення потенціалу в позитивну сторону може викликати або виділення кисню  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e + \text{O}_2$ , або протікання процесу анодування – утворення товстого шару оксиду, наприклад, при анодній обробці алюмінієвих сплавів. Перший з цих процесів починається при досягненні потенціалу початку виділення кисню  $\varphi_{\text{O}_2}$ , другий – потенціалу анодування  $\varphi_{\text{АН}}$ .

Для практичних цілей бажано, щоб область потенціалів, в якій метал знаходиться в пасивному стані, була якомога ширше, тобто щоб потенціал був якомога більш негативний, а потенціал – як можна більш позитивний. Безумовно також, що величини щільності струмів  $i_n$  і  $i_{n,n}$  повинні бути мінімальні.

Легуючі елементи, що вводяться в сталі, по-різному впливають на характерні точки анодної поляризаційної кривої.

Згідно *адсорбційної теорії* (А.Н. Фрумкин, Я.М. Колотиркін, Б.Н. Кабанов) пасивність настає в результаті адсорбції кисню на поверхні металу. При цьому встановлено, що пасивність може наступати навіть тоді, коли за розрахунками кількість адсорбованого кисню така, що поверхня металу не може бути повністю покрита шаром товщиною в одну молекулу. Більш того, часто досить, щоб дуже мала частка поверхні (наприклад, близько 1%) була закрита адсорбованими молекулами кисню. Цей факт пояснюється тим, що на поверхні металу є обмежене число активних місць і адсорбція саме на цих місцях («уступах») різко знижує швидкість розчинення металу. Адсорбовані молекули кисню як би «замикають» уступи, тим самим блокуючи процес іонізації в цих найбільш активних місцях. Вважають, що молекули кисню, що викликають пасивацію металу, утворюються з молекул води або іонів гідроксиду, первинно адсорбованих на поверхні металу.

Вивчення явища пасивності призвело до важливих практичних наслідків.

По-перше, встановлено можливість анодного захисту металів, схильних до пасивації, об то зовнішньою анодною поляризацією можна загальмувати процес іонізації металу. Однак в цьому випадку небезпечний «перезахист» – можливість зсуву потенціалу позитивніше  $\varphi_{\text{пер}}$ , коли починається процес перепасивації.

По-друге, визначено можливість застосування окиснювачів для захисту від корозії. Наприклад, насичення корозійного середовища киснем, що є, як відомо, катодним деполяризатором і прискорює катодний процес, здатний загальмувати корозію, так як при цьому настає гальмування анодної реакції (пасивація).

По-третє, Н.Д. Томашов відкрив метод катодного легування металів.

Він полягає в тому, що в метал, схильний до пасивації, додають малі кількості легуючих компонентів, що мають значно більш позитивний потенціал. Ці добавки (наприклад, платина, паладій) відрізняються тим, що катодні реакції протікають на них з низьким перенапруженням. Таким чином, катодні включення здатні забезпечити в умовах низької катодної поляризації протікання через систему значного корозійного струму. Це призводить до зрушення потенціалу основного металу (анод) в область, де цей метал пасивний. Таким чином, метал як би автоматично підтримується в пасивному стані. Будь-яке випадкове порушення цього стану знову пускає в хід корозійну систему метал-катод, в результаті чого знову відбувається зсув потенціалу в пасивну область.

## **5.6. Біметалічні корозійні системи**

Зазвичай металевий виріб, деталь в машині, приладі, установці або конструкції контактує, по крайній мірі, ще з однією деталлю. Виникає контакт між двома деталями, які можуть бути виготовлені з різних металів, що істотно змінює умови протікання корозійного процесу. Контакт при цьому може бути анодним і катодним. У першому випадку залізо є катодом і на його поверхні протікає катодний процес. У другому випадку залізо – анод і активно розчиняється, так як на його поверхні протікає анодний процес.

Необхідно на закінчення зазначити, що контакт з металами, які мають більш позитивний потенціал, аналогічний за результатами анодної поляризації, що викликається зовнішнім струмом. Контакт з металом, що має більш негативний потенціал, аналогічний за результатами катодного поляризації, що викликається зовнішнім струмом.



Збільшення швидкості саморозчинення металу при зовнішній поляризації називають *різницевим ефектом*. Зменшення швидкості саморозчинення металу при зовнішній поляризації називають захисним ефектом.

### **5.7. Структурна корозія і багатоелектродні системи**

Корозія гетерогенного сплаву, а також вузлів металевих конструкцій, що поєднують деталі з різних сплавів, ускладнена тим, що в цих випадках функціонує багатоелектродна корозійна система.

Відповідно до сучасних уявлень при аналізі складної корозійної системи слід враховувати відмінність потенціалів структурних складових сплаву і фізично неоднорідних ділянок поверхні (границь, зерен, дислокацій тощо), величини відповідних поверхонь, а також індивідуальні для кожної ділянки анодні і катодні поляризаційні криві.

В кінцевому рахунку характер протікання корозії визначається величиною компромісного потенціалу. Структурні складові, які мають більш негативні вихідні потенціали, працюватимуть в даній системі як аноди, а мають більш позитивні потенціали – як катоди. Графічне рішення багатоелектродної корозійної системи запропоновано Н.Д. Томашовим. Це рішення засноване на двох важливих передумовах:

1. У короткозамкненій багатоелектродній системі в результаті поляризації при практичній відсутності омичного супротиву встановлюється єдине значення електродного потенціалу.

2. У стаціонарному стані сума всіх анодних струмів дорівнює сумі всіх катодних струмів.

На рис. 5.7.1 приведена діаграма п'ятиелектродної корозійної системи.

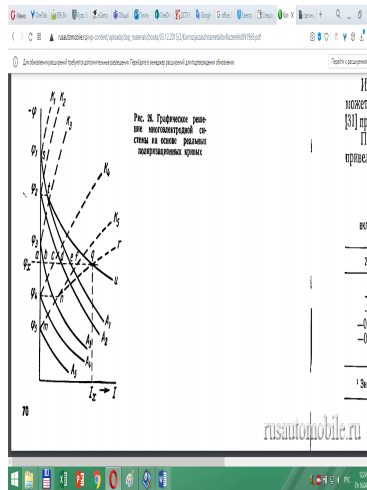


Рис. 5.7.1. Графічне рішення багатоелектродної системи на основі реальних поляризаційних кривих

Побудова цієї діаграми здійснено наступним чином.

На початку будують все катодні ( $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5$ ) і анодні ( $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$ ) поляризаційні криві. Потім підсумовуванням струмів при кожному значенні потенціалу, необхідно побудувати сумарні катодну  $K$  і анодну  $A$  криві. Перетин цих кривих в точці  $g$  відбувається при компромісному потенціалі  $\phi_x$ . Ця побудова показує, що в даній системі перший і другий електроди є анодами, а третій, четвертий і п'ятий – катодами. Величини струмів визначаються відрізками, що відсічені на лінії, паралельній осі абсцис що виходить з ординати  $\phi_x$ , з відповідними поляризаційними кривими:

1) анодні струми:  $a_d$  – першого електрода;  $a_c$  – другого електрода;

2) катодні струми:  $a_b$  – третього електрода;  $a_e$  – четвертого електрода;  $a_f$  – п'ятого електрода.

Згідно з умовою рівності анодних і катодних струмів:

$$ad + ac = ab + ae + af = ag.$$

При побудові діаграми рис. 5.7.1 в підсумовуванні кривих не брали участі: катодна крива першого електрода і анодна крива п'ятого електрода. Це звичайно, тому що в даній системі перший електрод ні за яких умов не може бути катодом, а п'ятий – анодом.

Чим менше поляризованість, тобто чим більш полого дана крива, тим більше значення такого електрода при підсумовуванні. Це, зокрема, може залежати від

площі електрода, тому що чим вона більше, тим менше поляризованість. Збільшення площі «сильного» (найбільш негативного) анода перетворює проміжні аноди в катоди. Це відбувається тому, що компромісний потенціал  $\varphi_x$  зміщується в негативну сторону. Навпаки, збільшення площі «сильного» (найбільш позитивного) катода перетворює проміжні катоди в аноди, так як при цьому  $\varphi_x$  зміщується в позитивну сторону.

### **Питання для самоперевірки.**

1. Поняття електрохімічної корозії.
2. Першопричина електрохімічної корозії.
3. Особливості електрохімічного механізму корозії металів.
4. Визначення термодинамічної можливості протікання електрохімічної корозії зі зміни вільної енергії Гіббса.
5. Основні катодні реакції.
6. Визначення можливості протікання процесу корозії.
7. Поняття незворотного потенціалу.
8. Кінетика анодної реакції.
9. Поняття пасивації.
10. Умови переходу металу в пасивний стан.
11. Метали схильні до переходу в пасивний стан.
12. Практичні наслідки з вивчення явища пасивності.
13. Біметалічні корозійні системи.
14. Структурна корозія і багатоелектродні системи.

## ТЕМА 6

### ВНУТРІШНІ І ЗОВНІШНІ ФАКТОРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ

#### План:

- 6.1. Термодинамічна стійкість і положення металу в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.
- 6.2. Вплив рН розчину.
- 6.3. Атмосферна корозія.

Швидкість і характер процесу електрохімічної корозії металів залежать від багатьох факторів. Всі їх можна розділити на дві групи:

- а) внутрішні;
- б) зовнішні.

#### ***Внутрішні чинники електрохімічної корозії металів***

До внутрішніх факторів електрохімічної корозії відносяться фактори, пов'язані з природою металу, його складом, структурою, станом поверхонь, напруженнями в металі та ін.

#### **6.1. Термодинамічна стійкість і положення металу в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва**

Залежно від величини стандартного електродного потенціалу всі метали Н.Д. Томашов ділить на п'ять груп, розділених між собою потенціалами водневого і кисневого електродів в нейтральному і кислому середовищах. Значення цих потенціалів: -0,415; 0,000; +0,815; + 1,23В.

1. Потенціал більш негативний, ніж -0,415. ***Метали підвищеної термодинамічної нестабільності*** (Na, Mg, Be, Al, Zn та ін.). Вони можуть кородувати навіть в нейтральних водних середовищах, що не містять кисню і окиснювачів.

2. Потенціал більш  $-0,415$ , але менш  $0,000$ . **Метали термодинамічно нестабільні** (Cd, Mn, Ni, Sn, Pb і ін.). Вони стійкі в нейтральних середовищах при відсутності кисню. У кислих середовищах кородують і при відсутності кисню.

3. Потенціал більш  $0,000$ , але менш  $+0,815$ . **Метали проміжної термодинамічної стабільності** (Bi, Re, Cu, Rh, Ag та ін.). За відсутності кисню і окиснювачів вони стійкі в кислих і нейтральних середовищах.

4. Потенціал більш  $+0,815$ , але менш  $+1,23$ . **Метали високої стабільності** (Pd, Ir, Pt). Вони не піддаються корозії в нейтральних середовищах і в присутності кисню.

5. Потенціал більш  $+1,23$ . **Метали повної стабільності** (наприклад, Au). Вони стійкі в кислих середовищах в присутності кисню. Можуть кородувати в розчинах комплексоутворювачів при наявності окиснювачів.

Положення металу в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва не є однозначною характеристикою його корозійної стійкості. Проте можна відзначити деяку закономірність розташування в таблиці більш і менш стійких металів. Найменш стійкі метали розташовуються в першій і другій головних підгрупах. Це лужні і лужноземельні метали.

Метали першої побічної підгрупи відносяться до стійких (Cu, Ag, Au). Метали другої побічної підгрупи менш активні (Zn, Cd), ніж другої головної підгрупи. Найбільш легко пасивуються метали, що розташовуються в четвертій (Ti, Zr) і шостій (Cr, Mo) побічних підгрупах, а також в восьмій групі (Fe, Ni, Pt).

### **Склад і структура сплаву, стан поверхні металу**

Метали майже не застосовують в промисловості в чистому вигляді.

Зазвичай конструкційні матеріали – це сплави. При цьому, як правило, корозійна стійкість сплавів знижується при переході від гомогенних до гетерогенних. Один з несприятливих прикладів гетерогенності – наявність на загальному анодному фоні катодних включень. Для чавуну такими включеннями є карбід, графіт, для дуралюміна – інтерметаліди  $\text{CuAl}_2$ . У цих та в більшості інших

випадках катодні включення прискорюють корозію. Однак є й зворотні приклади. Катодне легування металів, що легко пасивуються, викликає гальмування корозії.

Анодні структурні включення (більш негативні, ніж основний метал) або істотно не змінюють корозійної стійкості (наприклад,  $Mg_2Si$  в системі  $Al-Mg-Si$ ), або призводять до розвитку локальних видів корозії. Наприклад, збіднення хромом зони поблизу границь зерен у сталей типу 12X18H9 призводить до міжкристалітної корозії.

Н.Д. Томашов на підставі електрохімічної теорії корозії металів класифікував найважливіші шляхи створення корозійностійких сплавів.

При гомогенній структурі сплаву підвищення корозійної стійкості при збільшенні концентрації більш позитивного (більш благородного) компонента настає стрибкоподібно. Це явище відкрито Тамманом і відомо, як «правило  $n/8$ ». Це означає, що підвищення корозійної стійкості настає при атомній частці  $n/8$ , де  $n$  – ціле число.

Стійкість твердих розчинів при певній частці легуючого компонента пояснюється тим, що в цих умовах утворюються так звані надструктури, при яких на поверхню виходять захисні площини кристалічної решітки, збагачені або повністю зайняті атомами більш стійкого металу.

Як встановлено, величина зерна сплаву практично не впливає на корозійну стійкість сплаву. Суттєво впливає на неї стан поверхні металу. Зі збільшенням шорсткості корозійна стійкість знижується, так як полегшується змочування металу і на його поверхні є більше активних місць. На більш гладкій поверхні формується більш щільна і однорідна плівка оксидів, що захищають метал в початковий період розвитку корозії.

### ***Зовнішні фактори електрохімічної корозії металів***

До зовнішніх факторів електрохімічної корозії відносяться фактори, пов'язані зі складом корозійного середовища і умовами корозії: температура, тиск, швидкість руху середовища, зовнішня поляризація, випромінювання та ін.

## 6.2. Вплив рН розчину

Великий вплив на швидкість корозії заліза надає рН розчин. У кислих середовищах при підвищенні рН до 4 швидкість корозії закономірно зменшується, а при  $\text{pH} = 4\text{--}7\text{--}9,5$  – залишається незмінною. Це пов'язано з тим, що при цих значеннях рН залізо кородує з кисневою деполяризацією і утворюється гідроксид заліза (II), насичений розчин якого має  $\text{pH} = 9,5$ . Тому в області  $\text{pH} = 4 \dots 9,5$  біля прикордонного з залізом шар розчину рН дорівнює 9,5, що і визначає сталість швидкості корозії заліза. При збільшенні рН розчину вище 9,5 біля прикордонного шару розчину рН також збільшується, в результаті чого залізо пасивується і швидкість корозії зменшується.

При великій концентрації лугу і підвищеній температурі швидкість корозії заліза збільшується. Процес протікає з утворенням аніонів гіпофериту  $\text{FeO}_2^{2-}$  і виділенням водню.

### *Корозія в кислотах*

У неокислювальних кислотах – соляній, розведений сірчаній та ін. – корозія заліза відбувається з водневою деполяризацією.

При підвищенні концентрації сірчаної кислоти швидкість корозії заліза спочатку збільшується, досягаючи максимального значення при концентрації близько 50%, а потім зменшується (рис. 6.2.1). У 70...100% -них розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  залізо пасивується і корозія не відбувається. Швидкість корозії заліза в соляній кислоті при збільшенні її концентрації підвищується. Слід зазначити, що в розчині соляної кислоти швидкість корозії заліза менше, ніж в розчині сірчаної кислоти тієї ж концентрації.

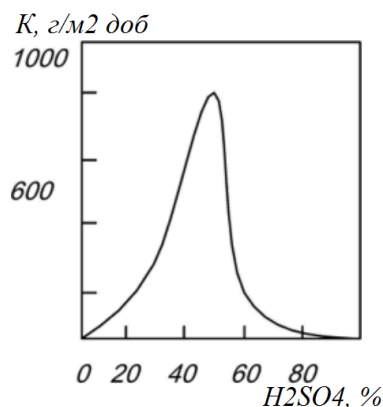


Рис. 6.2.1. Вплив концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на швидкість корозії заліза

При підвищенні концентрації азотної кислоти швидкість корозії заліза спочатку підвищується, а потім зменшується, і при вмісті близько 50%  $\text{HNO}_3$  залізо пасивується (рис 6.2.2). Азотна кислота має окислювальні властивості, і тому катодним деполяризатором при корозії заліза є аніони  $\text{NO}_3^-$  і молекули  $\text{HNO}_3$ .

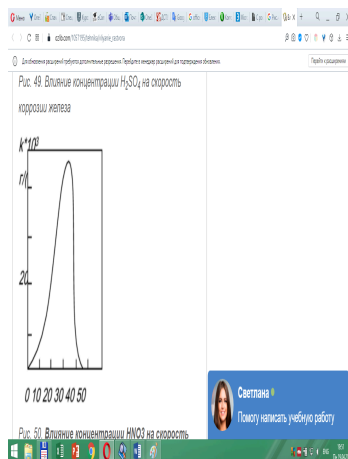
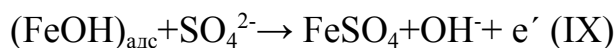


Рис. 6.2.2. Вплив концентрації  $\text{HNO}_3$  на швидкість корозії маловуглецевої сталі

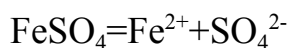
На швидкість корозії заліза в розчинах кислот великий вплив чинить природа аніона. Введення в розчин сірчаної кислоти аніонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  сприяє зменшенню швидкості корозії. Більшість дослідників, вплив цих аніонів пов'язують з їх адсорбцією на поверхні заліза, в результаті чого гальмуються катодний і анодний процеси і швидкість корозії зменшується.

Відповідно до сучасних уявлень, узагальненими і тими що розвиваються Я.М. Колотиркіним, вплив аніонів на анодне розчинення заліза пов'язане з їх адсорбцією і утворенням комплексу з поверхневими атомами. Міцність зв'язку і реакційна здатність таких комплексів визначає швидкість анодного розчинення.

Ним запропонована наступна кінетична схема анодного розчинення заліза в сірчаній кислоті:







Найбільш повільними є стадії (VIII) і (IX). З цієї схеми випливає, що зі збільшенням концентрації аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{HSO}_4^-$  і pH при постійному потенціалі швидкість анодного процесу збільшується.

При введенні аніонів  $\text{Cl}^-$  в розчин сірчаної кислоти вони витісняють аніони  $\text{SO}_4^{2-}$  з поверхні заліза, в результаті чого швидкість анодного процесу зменшується. У міру збільшення концентрації аніонів  $\text{Cl}^-$  збільшується гальмування анодного процесу. При деякій концентрації аніони  $\text{Cl}^-$  чинять визначальний вплив на анодний процес. Подальше збільшення концентрації цих аніонів полегшує анодний процес.

Таким чином, вплив аніонів  $\text{Cl}^-$  на анодне розчинення заліза в розчині сірчаної кислоти при постійному потенціалі і pH визначається конкуруючою адсорбцією аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$ .

На швидкість корозії заліза в розчинах кислот великий вплив мають багато органічних речовин. Дія органічних інгібіторів пов'язана з їх адсорбцією. Найбільш ефективними інгібіторами корозії заліза в розчинах кислот є органічні сполуки, що містять сірку, азот, фосфор, кисень, а також сполуки з ненасиченими зв'язками. В даний час в промисловості знаходять широке застосування такі інгібітори, як ПБ-5, ПКУ, БА-6, катапін, І-1-В, І-2-В, КПП, ГВСП-10 та ін.

### **6.3. Атмосферна корозія**

Атмосферною корозією називають руйнування металів і сплавів у вологому повітрі при звичайній температурі. Це найпоширеніший вид корозії. Приблизно 80% металевих конструкцій експлуатується в атмосферних умовах. Атмосферна корозія металів носить, в основному, електрохімічний характер і протікає в тонких шарах вологи, що сконденсована на поверхні металу.

Основними факторами, що визначають швидкість корозії в атмосфері, є ступінь зволоженості поверхні кородуючих металів, наявність забруднень і температура. Ці фактори змінюються в широких межах, наприклад, у морській

атмосфері дуже багато солей, особливо хлориду натрію, в атмосфері промислових районів багато оксидів сірки, вуглецю, азоту та ін.

За ступенем зволоженості поверхні металу розрізняють наступні типи атмосферної корозії: суха, волога і мокра.

*Суха атмосферна корозія* – це корозія при повній відсутності плівки вологи на поверхні металу і будівельних конструкцій. Механізм сухої корозії металів є чисто хімічний процес взаємодії агресивних газів з окисленою поверхнею. У сухому повітрі на поверхні металу утворюються оксидні плівки, які знижують подальше окислення металу. Якщо в повітрі є інші гази, наприклад сірчисті з'єднання, захисні властивості плівки можуть знизитися і швидкість корозії в зв'язку з цим зросте.

*Волога атмосферна корозія* протікає при наявності на поверхні металу і будівельних конструкцій, найтоншої невидимої плівки вологи, яка утворюється в результаті конденсації при відносній вологості повітря нижче 100%. Конденсація вологи в такій атмосфері може бути різною:

– *Капілярна*. Капіляри, щілини, зазори сприяють конденсації вологи в будівельних конструкціях, так як в них є невелика увігнутість меніска рідини, отже, тиск насичених парів найменший. Зі зменшенням радіусу кривизни увігнутого меніска знижується тиск насиченої водяної пари над ним. Таким чином, наявність капілярів зі стінками, що змочуються призводить до конденсації водяної пари, ненасиченого по відношенню до плоского меніску рідини.

– *Адсорбційна*. Конденсація протікає за рахунок адсорбції вологи на поверхні металу і будівельних конструкцій.

– *Хімічна*. Конденсація вологи відбувається внаслідок хімічної взаємодії продуктів корозії або солі, що знаходяться на поверхні металу і будівельних конструкцій, з водою і супроводжується утворенням гідратованих сполук. Наявність плівки розчину солі сприяє конденсації вологи, так як тиск пари над розчином нижче, ніж над чистим розчинником. Гігроскопічність солі також прискорює конденсацію вологи.

Механізм корозії металів у вологій атмосфері переважно електрохімічний. На роботу корозійного мікрогальванічного елемента чинить істотний вплив опір плівки води на поверхні металу.

*Мокра атмосферна корозія* – корозія металів при наявності на їх поверхні видимої плівки води, що протікає при відносній вологості близько 100%. Така атмосферна корозія спостерігається при крапельній конденсації води на поверхні металу, а також при безпосередньому потраплянні води на метал (дощ, обливання конструкцій водою тощо). Мокра атмосферна корозія близька до електрохімічної корозії при повному зануренні металу в електроліт.

На швидкість атмосферної корозії істотно впливає ступінь зволоженості поверхні, тобто товщина шару води (рис. 6.3.1).

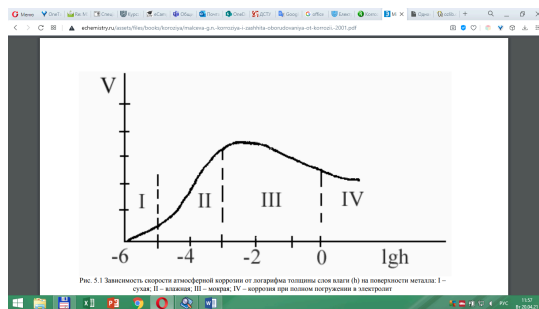


Рис. 6.3.1. Залежність швидкості атмосферної корозії від логарифма товщини шару води ( $h$ ) на поверхні металу: I – суха; II – волога; III – мокра; IV – корозія при повному зануренні в електроліт

Зі збільшенням товщини вологої плівки на поверхні металу швидкість корозії спочатку різко підвищується за рахунок збільшення електропровідності електроліту, а потім незначно знижується внаслідок зменшення швидкості дифузії кисню до поверхні металу.

Вологість повітря є одним з головних факторів, що сприяють утворенню на поверхні металу плівки води. Вологість повітря, при якій з'являється суцільна плівка води на поверхні металу в результаті конденсації води, називають критичною вологістю. Величина критичної вологості повітря значно змінюється в залежності від стану поверхні металу і складу атмосфери. Критична вологість промислової атмосфери становить в середньому 60% (відносна вологість). При

відносній вологості атмосфери вище критичної швидкість атмосферної корозії різко збільшується.

На швидкість атмосферної корозії металів впливає також склад плівки води, температура, контакт з іншими металами.

Домішки в повітрі дуже сильно впливають на швидкість атмосферної корозії. Склад плівки води на поверхні металу і ступінь її агресивності залежать від забрудненості повітря і характеру цих забруднень. Промислові гази ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ), потрапляючи в плівку води на поверхні металу, збільшують її електропровідність, гігроскопічність продуктів корозії, діють як депасиватори (наприклад  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ). Тверді частинки (наприклад частинки вугілля), що потрапляють на поверхню металу, сприяють адсорбції різних газів, конденсації води. Найбільш агресивними є сильно забруднені індустріальні атмосфери, найменш активними – чисті і сухі континентальні атмосфери (табл. 6.3.1).

Таблиця 6.3.1

| Характер атмосфери               | Відносна швидкість корозії, вуглецевої сталі (по Гадсону), бал |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Суха континентальна              | 1 – 9                                                          |
| Морська чиста                    | 38                                                             |
| Морська індустріальна            | 50                                                             |
| Індустріальна                    | 65                                                             |
| Індустріальна, сильно забруднена | 100                                                            |

На швидкість атмосферної корозії металів впливають різкі температурні коливання. Підвищення корозійної агресивності при переході від негативних до позитивних температур пояснюється підвищенням швидкості електрохімічних процесів в зв'язку з переходом плівки води на поверхні металу з твердого агрегатного стану в рідке. При зниженні температури ввечері і вночі відносна вологість повітря різко збільшується, що призводить до випадання роси на поверхні металів і збільшення електрохімічної корозії.

На швидкість атмосферної корозії значно впливає контакт двох металів, що володіють різними значеннями електродних потенціалів. При вирішенні питання

про допустимість контакту між металами або сплавами слід керуватися такими даними. Всі метали і сплави розділені на п'ять основних груп: 1 – магній; 2 – цинк, алюміній, кадмій; 3 – залізо, вуглецева сталь, свинець, олово; 4 – нікель, хром, хромиста сталь, хромонікелеві сталі; 5 – мідно-нікелеві сплави, мідь, срібло. Контакт металів, що входять в одну групу, вважається допустимим, але метали кожної наступної групи підсилюють корозію металів попередньої групи.

*Для захисту металів від атмосферної корозії* широко використовуються наступні методи.

– Легування металів. Для атмосферних умов експлуатації найбільш ефективним можна вважати легування, що приводить до отримання металевих сплавів з більш досконалим захисним шаром продуктів корозії, або сплавів зі зниженою анодної активністю. Наприклад, легування сталі, що легко пасивуються металами (хром, нікель, алюміній, титан) або катодними добавками (мідь), що полегшують пасивацію сталі в умовах атмосферної корозії, знижує швидкість корозії.

– Зниження відносної вологості повітря. Зменшення шару електроліту на поверхні металу шляхом зниження вологості повітря консервацією приладів в герметичні чохла з осушувачем (силікагелем) призводить до уповільнення роботи корозійних елементів.

– Використання інгібіторів.

– Застосування захисних покриттів. Для захисту від атмосферної корозії широко застосовують захисні неметалеві (лакофарбові), металеві, оксидні, фосфатні та інші покриття.

### **Питання для самоперевірки.**

1. Внутрішні і зовнішні чинники електрохімічної корозії.
2. Групи термодинамічної стабільності металів за Н.Д. Томашовим.
3. Вплив гомогенності і гетерогенності на корозійну стійкість сплавів.
4. Вплив величини зерна сплаву і стан поверхні металу на корозійну стійкість.

5. Корозія в лугах і кислотах.
6. Вплив концентрації кислот і домішок органічних речовин на корозійну стійкість сплавів.
7. Визначення атмосферної корозії.
8. Основні фактори, що визначають швидкість корозії в атмосфері.
9. Типи атмосферної корозії за ступенем зволоженості поверхні металу їх вплив на швидкість корозії.
10. Вплив на швидкість атмосферної корозії металів: складу плівки вологи, домішок забруднень, температури, контакту з іншими металами.
11. Методи, що застосовуються для захисту металів від атмосферної корозії.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
2. Горчаков, Г.И. Строительные материалы : учебник / Г.И. Горчаков. – М. : Высш. шк., 1981. – 412 с.
3. Горчаков, Г.И. Строительные материалы : учебник / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1986. – 687 с.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976.
5. Горбунов А.И. Теоретические основы общей химии.– М.:Издательство МГТУ им. Н.Э.Баумана , 2001.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999.
7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1999.
8. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Высшая школа, 1976.
9. Ф.Тодт. Коррозия и защита металлов. – Л.: Химия, 1967.
10. Жуков А.П., Малахов Ф.И. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высшая школа, 1991.

## Нормативні документи

1. ДСТУ Б В.2.6-193:2013. Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування; введ. 01.01.2014. – Київ; Мінрегіон України.
2. ДСТУ Б В.2.7-47-96 «Бетони. Методи визначення морозостійкості.»
3. ДСТУ Б В.2.7-48-96. Бетоны. Базовый (первый) метод определения морозостойкости. Общие требования.
4. ДСТУ Б В.2.7-49-96. Бетоны. Ускоренные методы определения морозостойкости при многократном замораживании и оттаивании (44193).
5. ДСТУ Б В.2.7-42-97. Строительные материалы. Методы определения водопоглощения, плотности и морозостойкости строительных материалов и изделий.

6. ДСТУ Б В.2.7-61:2008. Будівельні матеріали. Цегла та камені керамічні рядові і лицьові. Технічні умови (EN 771-1:2003, NEQ).

7. ДСТУ Б В.2.7-146: 2008. Изделия поливинилхлоридные погонажные. Общие технические условия.

8. ДСТУ Б В.2.7-212:2009 Строительные материалы. Бетоны. Методы определения истираемости.



Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

Конспект лекцій з дисципліни

«НАУКОВІ ЗАСАДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ  
МАТЕРІАЛІВ»

**(Частина 1)**

(для здобувачів вищої освіти спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія  
усіх форм навчання)

Укладачі:

ТАТАРЧЕНКО Галина Олегівна

БІЛОШИЦЬКИЙ Микола Володимирович

БІЛОШИЦЬКА Наталія Іванівна

Техн. редактор

Н.І. Білошицька

Оригінал - макет

М.В. Білошицький

Підписано до друку \_\_\_\_\_

Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ . Папір типограф. Гарнитура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. \_\_\_\_\_. Облік. видавн. арк. \_\_\_\_\_.  
Тираж \_\_\_\_ екз. Вид. № \_\_\_\_\_. Замовл. № \_\_\_\_\_. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету імені Володимира

Даля

Адреса видавництва: м. Сєверодонецьк, пр. Центральний, 59а,

Телефон: +38 (050) 218 04 78, факс (06452) 4-03-42

E-mail: [vidavnictvosnu.ua@gmail.com](mailto:vidavnictvosnu.ua@gmail.com)