

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІГІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Корозія та захист від корозії

Методичні вказівки до виконання практичних занять
для студентів напряму підготовки 6.070106 – Автомобільний транспорт

Чернігів ЧДТУ 2018

Корозія та захист металів від корозії. Методичні вказівки до виконання практичних занять для студентів напряму підготовки 6.070106 – Автомобільний транспорт. – Чернігів: ЧНТУ, 2018. – 53 с.

Укладачі: ЦИБУЛЯ СЕРГІЙ ДМИТРОВИЧ, доктор технічних наук, професор, кафедри харчових технологій;
КОСТЕНКО ІГОР АНДРІЙОВИЧ, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри харчових технологій

Відповідальний за випуск: СИЗА ОЛЬГА ІЛЛІВНА, завідувач кафедри харчових технологій, доктор технічних наук, професор

Рецензент: КОРОЛЬОВ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, кандидат технічних наук, доцент кафедри харчових технологій Чернігівського національного технологічного університету

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	5
1 Практичне заняття №1	
ХІМІЧНА КОРОЗІЯ. ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ.....	6
2 Практичне заняття №2	
ГАЗОВА КОРОЗІЯ. ЗАХИСТ ВІД ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ.....	11
3 Практичне заняття №3	
ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ. ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ.....	16
4 Практичне заняття №4	
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ЗАХИСТ КОНСТРУКЦІЙ.....	20
5 Практичне заняття №5	
ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЛУДІННЯ ТА ЦИНКУВАННЯ СТАЛІ.....	27
6 Практичне заняття №6	
ІНГІБІТОРНИЙ ЗАХИСТ КОНСТРУКЦІЙ ВІД КОРОЗІЇ (ЧАСТИНА 1).....	32
7 Практичне заняття №7	
ІНГІБІТОРНИЙ ЗАХИСТ КОНСТРУКЦІЙ ВІД КОРОЗІЇ (ЧАСТИНА 2).....	40
8 Практичне заняття №8	
ДОСЛІДЖЕННЯ МАЛОЦИКЛОВОЇ КОРОЗІЙНОЇ ТА ВОДНЕВОЇ ВТОМИ СТАЛІ.....	46
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	50
ДОДАТОК А – ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ.....	51

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

АЗ	захисний анодний заземлювач
ВЕ	водневий електрод
ВЛ	високовольтна лінія
ЕП	електрод порівняння
ЕРС	електрорушійна сила
Ін	інгібітор корозії
КС	корозійна стійкість
МА	мікроанод
МК	мікрокатод
МКК	міжкристалітна корозія
МЦВВ	малоциклова воднева втома
МЦКВ	малоциклова корозійна втома
ПАР	поверхнево-активні речовини
ПР	протекторний захист
РЕ	робочий електрод
СР	самостійна робота
УКЗ	установка катодного захисту
ХСЕ	хлорид-срібний електрод

ВСТУП

Спираючись на завдання підвищення рівня підготовки фахівців, які мають справи з металами та їх сплавами, їхньою обробкою і використанням як конструкційних матеріалів, логічно витікає необхідність засвоєння такого найважливішого напрямку, як корозія й захист металів від корозії. Тому ця методична розробка призначена для допомоги студентам під час організації самостійного опрацювання курсу “Корозія та захист від корозії”. Вона сприяє поліпшити орієнтацію в новому матеріалі, надати необхідний напрям роботі студентів над засвоюванням курсу, зменшити непродуктивні витрати часу при підготовці до занять та при пошуках навчальної та методичної літератури.

Корозією зветься самодовільне руйнування металів і металевих виробів внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з оточуючим середовищем. У системі міжнародної стандартизації існує більш широке трактування цього процесу: корозією зветься фізико-хімічна взаємодія між металом та оточуючим середовищем, внаслідок якої змінюються властивості металевого матеріалу і відбувається погіршення функціональних характеристик металу або технічної системи, до складу якої входить метал чи сплав на основі цього металу.

До корозії не відносять бажане руйнування металів внаслідок їх розчинення в кислотах та інших хімічних агентах, механічний знос металів тощо.

Зміна в будь-якій частині корозійної системи, яка викликана корозією, зветься корозійним ефектом. Ефект ушкодження, пов'язаний з втратою механічної міцності металу, визначають поняттям – корозійне руйнування; його глибину за одиницю часу – швидкістю корозійного руйнування.

Здатність металів опиратися корозійній дії оточуючого середовища зветься корозійною стійкістю. Корозійну стійкість відображають якісно і кількісно – швидкістю корозії в даних експлуатаційних умовах або балом (групою) стійкості за прийнятою шкалою.

Оцінювати корозійну стійкість металу в треба обов'язково в конкретних умовах експлуатації, для чого проводять серію експериментів, з допомогою яких кількісно оцінюють як умови оточуючого середовища, так і швидкість корозійного процесу за прямими або непрямими показниками.

Ознайомлення майбутніх інженерів з найпоширенішими методами корозійних досліджень є метою проведення практикуму з цієї дисципліни. Наведені практичні заняття дають уяву про основні механізми корозійних руйнувань, вплив зовнішніх чинників на характер і швидкість корозії, методи дослідження корозійних процесів.

Практичне заняття №1

ХІМІЧНА КОРОЗІЯ. ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ

1.1 Мета заняття: ознайомитись з основними процесами протікання хімічної корозії, надбати практичні навички оцінки швидкості корозії.

1.2 Короткі теоретичні відомості

Хімічна корозія - взаємодія металу і корозійного середовища, при якому окиснення металу і відновлення окисненого компонента корозійного середовища (деполяризатора) протікають в одному акті. Це процес, що протікає за рахунок гетерогенної хімічної реакції.

За умовами протікання розрізняють:

— газова корозія, тобто окиснення металу в газовому середовищі при високій температурі і неможливості конденсації вологи на поверхні металу;

— корозія в неелектролітах, тобто в рідинах, непровідних електричний струм.

Термодинамічна можливість протікання процесу газової корозії може бути визначена шляхом зіставлення пружності дисоціації оксиду металу за даних умов і парціального тиску кисню в газовій фазі.

Хімічна реакція окиснення металу:



знаходитиметься в рівновазі, якщо пружність дисоціації оксиду (P_{MeO}) і парціальний тиск кисню в газовій фазі (P_{O_2}) рівні. Якщо $P_{\text{O}_2} > P_{\text{MeO}}$ то протікатиме реакція окиснення металу, якщо ж $P_{\text{MeO}} > P_{\text{O}_2}$, то реакція протікає у зворотному напрямі, тобто у бік відновлення даного оксиду до чистого металу і кисню.

При газовій корозії відбувається безпосередня взаємодія атомів металу і кисню з утворенням плівки оксиду даного металу. Молекули кисню, що досягли поверхні металу, адсорбуються на ній. Розрізняють два типи адсорбції:

- фізичну, здійснювану за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил;
- хімічну, або хемосорбцію, здійснювану за рахунок сил хімічної взаємодії.

Зазвичай кисень хемосорбується на поверхні металу з високим тепловим ефектом, близьким до теплового ефекту утворення оксиду. Тому адсорбцію кисню можна розглядати як хімічну взаємодію, що призводить до утворення зародків нової фази - оксиду металу. Отже, адсорбція кисню є початковою стадією окиснення металу.

Процес окиснення протікає таким чином. Спочатку на чистій поверхні металу відбувається фізична адсорбція кисню, яка приводить до ослаблення зв'язків між атомами в молекулі кисню. Молекули дисоціюють, і атоми кисню відтягують електрони від атомів металу. Наступає стадія хімічної адсорбції, коли зсуваються електрони до кисню, що рівносильно утворенню зародків оксиду. Таким чином, при взаємодії кисню з металом утворюється оксидна плівка.

Утворення оксиду може відбуватися на поверхні металу, на поверхні або усередині оксидної плівки. Перший випадок має місце, якщо превалює швидкість дифузії кисню, другої, - якщо превалює швидкість дифузії іонів металу. В більшості випадків швидкості дифузії іонів (або атомів) кисню і іонів металу приблизно однакові і зона зростання оксидної плівки знаходиться усередині.

Відповідно до іонно-електронної теорії окислення Вагнера, в оксидній плівці протікає зустрічна дифузія іонів металу і кисню. При цьому поверхня металу є анодом і на ній протікає реакція іонізації атомів металу. Позитивні іони металу і електрони, що звільнилися, переміщуються в плівці роздільно (рисунок 1.1).

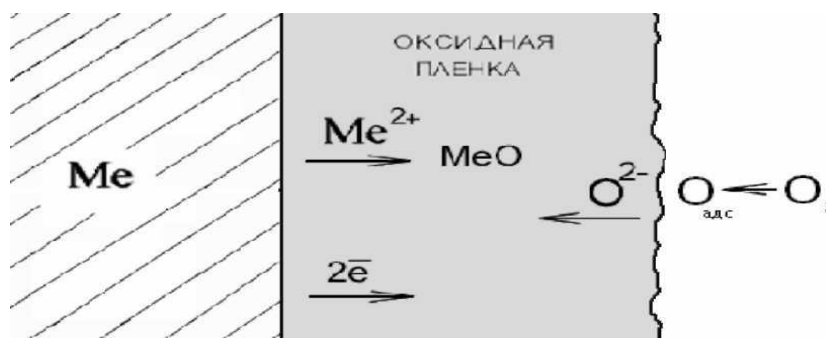


Рисунок 1.1 - Схема процесу хімічного окиснення металу

Електрони переміщуються із значно більшою швидкістю, дифузія іонів металу протікає за дефектними місцями кристалічної решітки або по її міжвузлях. На швидкість переміщення електронів і іонів роблять вплив питома електропровідність оксидної плівки і розміри іонів металу, атомів і іонів кисню. Молекули кисню дисоціюють, що адсорбувалися з газової фази, на зовнішній поверхні оксиду. Атоми кисню дифундують всередину оксидної плівки, де, приймаючи електрони, перетворюються на іони. Іони кисню продовжують дифундувати углиб назустріч іонам металу. Таким чином, зовнішня поверхня плівки, на якій кисень приймає електрони, є катодом. Отже, зустрічна дифузія іонів металу і кисню протікає в електричному полі.

Швидкість газової корозії прийнято виражати через швидкість росту оксидної плівки:

$$U_{ок} = dy/dt \quad (1.2)$$

де $U_{ок}$ - швидкість газової корозії; y - товщина оксидної плівки; t - час окислення металу.

В одних випадках плівки можуть рости до помітної товщини, в інших вони будуть надзвичайно тонкими, порядку декількох молекулярних шарів.

Однією з основних умов, що визначають здатність освіченого первинного шару оксиду гальмувати подальше окислення металу, є суцільність отримуваної плівки.

Якщо об'єм отриманого оксиду $U_{ок}$ менше об'єму металу, то утворюється несучільна пориста плівка, що володіє низькими захисними властивостями.

ми. Навпаки, якщо об'єм плівки більше об'єму металу ($U_{ок}/U_{ме} > 1$), що окислюється, то можна чекати утворення суцільних плівок, що володіють здатністю захищати метал від корозії.

Залежно від характеру плівок, що утворюються, можливі різні закономірності зростання оксидних плівок. За такими законами протікають наступні процеси: лінійний закон зростання плівок, параболічний закон зростання плівок, логарифмічний закон зростання плівок тощо.

Швидкість процесу хімічної корозії металів та сплавів оцінюють за декількома показниками.

Об'ємний: $K_v, \text{см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{год})$

$$K_v = \frac{V_0}{S \cdot \tau}, \quad (1.3)$$

де V_0 - об'єм газу (наприклад, кисню повітря), який поглинено в результаті корозії приведений до нормальних умов, см^3 ;

S - площа зразку металу, см^2 ;

τ - час корозії, год.

Масовий показник корозії: $K_m, \text{г} / (\text{см}^2 \cdot \text{год})$ можна обчислити за форму-

лою:

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \quad (1.4)$$

де m_1 - маса зразка на початку експерименту, г;

m_2 - маса зразка після експерименту з видаленими (без видалення продуктів корозії - прирості маси), г;

S - площа зразку металу, см^2 ;

τ - час корозії, год.

Величина масового показника може приймати як позитивне так і негативне значення.

Глибинний показник: $K_{II}, \text{мм} / \text{рік}$.

$$K_{II} = \frac{8,76 \cdot K_m}{\rho_{Me}} \quad (1.5)$$

де показник 8,76 враховує кількість годин на рік поділену на 1000;

ρ_{Me} - густина металу, $\text{г}/\text{см}^3$ ($\rho_{Fe} = 7,85 \text{ г}/\text{см}^3$).

Механічний показник: $K_{\delta}, \%$.

$$K_{\delta} = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1} \cdot 100 \quad (1.6)$$

де δ_1, δ_2 - межа міцності металу (сплаву) до та після процесу корозії, МПа.

Омічний показник: $K_R, \%$.

$$K_R = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \cdot 100 \quad (1.7)$$

де R_1, R_2 - електричний опір металу (сплаву) до та після процесу коро-

зії, Ом.

Застосування цього показника обмежене через незначну кількісну зміну електричного опору зразка (конструкції) під час корозії. Доречність застосування омічного показника виправдана для тонких зразків (до 3 мм) та дроту. В інших випадках через високу похибку вимірів проблематична.

Для кількісної характеристики корозійної стійкості (КС) конструкцій в США Національна асоціація інженерів-корозіоністів (National Association of Corrosion Engineers (NACE) International) використовує 5 бальну шкалу КС (таблиця 1.1). Також використовують 10 бальну шкалу КС (таблиця 1.2).

Таблиця 1.1 – П'ятибальна шкала КС

Бал	Швидкість корозії, мм/рік	Група стійкості
1	<0,1	Дуже стійкі
2	0,1 – 1,0	Стійкі
3	1,1 – 3,0	Зниженої стійкості
4	3,1 – 10,0	Малостійкі
5	>10.1	Нестійкі

Таблиця 1.2 - Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

Група стійкості	Швидкість корозії, мм/рік	Бали
Повністю стійкі	< 0,001	1
Дуже стійкі	> 0,001 до 0,005	2
	> 0,005 до 0,01	3
Стійкі	> 0,01 до 0,05	4
	> 0,05 до 0,1	5
Зниженої стійкості	> 0,1 до 0,5	6
	> 0,5 до 1,0	7
Малостійкі	> 1,0 до 5,0	8
	> 5,0 до 10,0	9
Нестійкі	> 10,0	10

1.3 Приклади розрахунків

Завдання 1. Визначити об'ємний показник корозії та оцінити корозійну стійкість сплаву на основі міді Л96 (томпак, мідь 96%, цинк 4%) при окисненні в кисні при 600° С. Зразок з поверхнею 10,0 см² після 5 годинного окиснення при 600°С поглинув 10,0 см³ кисню приведених до нормальних умов (температура 20 ° С; тиск 760 мм рт. ст.).

Рішення. За формулою 1.1 об'ємний показник складає: $K_V = 10,0 / (10,0 \cdot 5) = 0,2 \text{ см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{год})$. В перерахунку на глибинний показник: $K_{ГП} = 0,2 \cdot 8760 / (8,93 \cdot 10 \cdot 5) = 3,92 \text{ мм/рік}$. Враховуючі густину сплаву 8,93 г/см³, при нехтуванні вмістом цинку в ньому та кількості роботи конструкції за рік – 8760

год. Що за 5-бальною шкалою КС NACE складає 4 – малостійкі. Тобто необхідно передбачити додаткові методи захисту чи змінити умови експлуатації конструкції на більш “комфортні” з якої взято зразок, або використовувати в конструкції інший конструкційний матеріал.

Завдання2. Оцінити корозійну стійкість конструкції на основі сплаву цинку ЦА-4 (цинк 96%, алюміній близько 4% тощо) на повітрі при температурі робочого середовища 500°C. Площа поверхні зразка дорівнює 20 см². Маса зразка цинку до випробування становить 11,306 г, після 120-годинного окиснення на повітрі при температурі 450°C - 11,356 г.

Рішення. Спочатку за формулою 1.2 визначаємо масовий показник швидкості корозії: $K_m = (11,356 - 11,306)/(20 \cdot 120) = 2,08 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·год). Потім з врахуванням того, що основним продуктом корозії є ZnO ($A_0=81,38$ г/моль, $A_{Zn} = 65,38$ г/моль, $\rho_{zn}=7,133$ г/см³) та нехтуванням інших компонентів сплаву – алюміній, залізо тощо, переводимо K_m у негативний показник швидкості корозії: $K_m^- = 2,08 \cdot 10^{-5} \cdot 65,38/81,38 = 1,67 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·год).

Визначаємо глибинний показник швидкості корозії:

$$K_{\Pi} = 1,67 \cdot 10^{-5} \cdot 8760/7,133 = 0,02 \text{ мм/рік.}$$

За 10 бальною шкалою стійкості відповідає 4 балам – стійкі. Таким чином, в даних умовах цю конструкцію можливо використовувати при експлуатації.

1.4 Індивідуальні завдання до заняття

За вказівкою викладача кожним студентом вибирається варіант для оцінки швидкості газової корозії з врахуванням додаткових умов наведених раніше в прикладах розрахунків з цього практичного заняття (див. табл. 1.3). Результати обчислень для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам проставляються проміжні бали, які входять в кінцеве оцінювання знань студента з цієї дисципліни.

Таблиця 1.3 – Завдання для розрахунків

Варіант	Сплав на основі міді Л96		Сплав на основі цинку ЦА-4			
	S, см ²	V, см ³	m1, г	m2, г	S, см ²	τ, год
1	5,0	9,0	10,3	9,55	10,0	120
2	7,5	9,5	10,25	10,20	15,0	144
3	8,0	10,0	10,20	10,15	20,0	168
4	8,5	10,5	10,20	10,0	30,0	192
5	9,0	11,0	10,0	9,95	40,0	216
6	10,0	11,5	9,95	9,0	50,0	240
7	10,5	12,0	9,0	8,85	60,0	300
8	11,0	10,0	8,8	8,75	75,0	400
9	11,5	10,5	8,75	8,7	90,0	600
10	12,0	11,0	8,7	8,6	100,0	800

1.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. Дайте визначення поняття “хімічна корозія”.
2. В яких середовищах протікає хімічна корозія?
3. Чи можлива хімічна корозія в нафтопродуктах? Відповідь обґрунтуйте.
4. Опишіть процеси за якими відбувається хімічна корозія.
5. Як оцінюється об’ємний показник швидкості корозії?
6. Як визначають масовий показник швидкості корозії?
7. Як розраховують глибинний показник швидкості корозії?
8. Як розраховують механічний показник корозії?
9. Як визначити омічний показник корозії?
10. Які висновки можна зробити за показниками хімічної корозії?

Практичне заняття №2

ГАЗОВА КОРОЗІЯ. ЗАХИСТ ВІД ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ

2.1 Мета заняття: набути практичних навичок до визначення можливості протікання газової корозії у вузлах транспортних засобів, вивчити способи захисту від хімічної корозії

2.2 Короткі теоретичні відомості

Найбільш поширеними видами хімічної корозії в транспортних засобах є газова та корозія в неелектролітах. Основними показниками властивостей сплавів в умовах хімічної корозії в транспорті є їх жаростійкість та жароміцність. **Жаростійкість** це здатність матеріалу чинити механо-хімічний опір дії газової фази при високих температурах. **Жароміцність** - здатність матеріалу зберігати при високих температурах високий рівень характеристик механічних властивостей тривалий час. Але перед тим, як переходити до пропозицій щодо методів захисту сплавів необхідно попередньо з’ясувати можливість (неможливість) протікання хімічної корозії при певних умовах експлуатації агрегатів. Після проведення такої оцінки безпосередньо переходять до пропозицій щодо їх захисту.

Для захисту металів від газової корозії існують такі основні методи:

1. **Жаростійке легування.** Одним з основних методів захисту металів від окиснення при високих температурах є жаростійке легування, тобто отримання сплавів, більш стійких проти газової корозії, ніж звичайні, нелеговані спеціально сплави.

При здійсненні жаростійкого легування легуючі добавки вводять в метал, що захищається на етапі його виплавлення, у результаті чого відбувається більш-менш рівномірний розподіл останніх у об’ємі матеріалу, що захищається.

Відомі різні теоретичні положення, що визначають вибір легуючого елемента при створенні жаростійких сплавів.

Слід вказати три найбільш обґрунтовані теорії, що відрізняються

передбачуваним механізмом дії легуючої добавки:

1) іони легуючого елемента, входячи в решітку оксиду основного металу, зменшують її дефектність і відповідно швидкість масоперенесення в ній;

2) легуючий елемент на поверхні матеріалу, що захищається утворює спеціальний захисний оксид, перешкоджає окисленню основного металу;

3) легуючий елемент з основним металом утворюють подвійний оксид типу шпінелі, що володіє підвищеними захисними властивостями.

2. Захисні покриття

Поверхнєве легування - термодифузійне насичення легуючим елементом поверхні металу, що захищається. Метод дозволяє істотно знизити витрати легуючих елементів, які підвищують жаростійкість металу.

Насичення поверхні металу, що захищається, легуючими елементами, здійснюють з твердої, газоподібної чи рідкої фаз, при їх безпосередньому контакті з останньою в умовах підвищених температур.

При створенні термодифузійних покриттів на поверхні матеріалів, що захищаються, наприклад низьковуглецевої сталі, в процесі корозії утворюються прості оксиди типу Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 або подвійні - $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $FeSiO_4$, що володіють підвищеними захисними властивостями і перешкоджають подальшому окисленню сплаву.

Алітування - процес насичення поверхневого шару матеріалу, що захищається алюмінієм. Мета - підвищення жаростійкості і опору атмосферній корозії. (Деталі, очищені від бруду та іржі, завантажують у герметичний ящик (реактор), засипають реакційною сумішшю (50% Al-порошку, 45-48% Al_2O_3 і 2- 5% NH_4Cl) і встановлюють в нагрівальний пристрій (піч). Час витримки 3-4 години, температура 950-1000°C).

Процес *термохромовання* проводять при температурі 1000-1250 °C в суміші Cr - порошку, каоліну ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) і нашатирю.

Силіціювання - надійний спосіб захисту від газової корозії тугоплавких металів (Nb, W, Mo, Ta та ін.) Стійкість пояснюється утворенням щільних силіцидних покриттів (WSi_2 , $MoSi_2$).

Цинкування надає стійкість в атмосфері, прісній і морській воді, в гарячих (до 500 °C) газах, що містять H_2S . Здійснюється в розплавленому цинку при 440 ... 470 °C протягом 1 ... 10 хв. Товщина шару складає при цьому 10 ... 200 мкм.

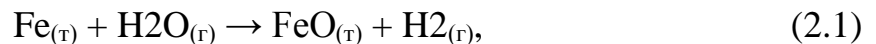
Багатокомпонентне легування - при його здійсненні утворюються високолеговані тверді розчини або фази на основі хімічних сполучень, які іноді більш істотно підвищують властивості, ніж при насиченні одним елементом.

3. *Захисні атмосфери*. Застосування захисних (контрольованих) атмосфер при термічній обробці сталі ліквідує трудомісткі і шкідливі операції очищення деталей від окалини, дає можливість економії металу,

знижує собівартість і підвищує якість продукції. Установки із захисною атмосферою для термічної обробки сталевих напівфабрикатів і деталей являють собою зазвичай електричні або муфельні печі, забезпечені спеціальною апаратурою для отримання захисного газу і для автоматичного контролю складу газової атмосфери.

2.3 Приклади розрахунків

Завдання 1. Визначити термодинамічну вірогідність газової корозії низьколегованої сталі, яка протікає за рівнянням 2.1:



якщо конструкція експлуатується при температурі 750°C та парціальних тисках водяного пару і водню 90 и 10 кПа відповідно.

Рішення. Термодинамічною умовою можливості протікання реакції є зменшення енергії Гібса: $\Delta G < 0$. Енергія Гібса цієї реакції може бути вирахована за рівнянням 2.2.

$$\Delta G = \Delta G^0_{T, \text{кор}} + RT (\ln P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta n \ln 101325), \quad (2.2)$$

де $\Delta G^0_{T, \text{кор}}$ - енергія Гібса реакції при абсолютній температурі T та стандартних парціальних тисках усіх газоподібних компонентів ($P_0 = 101325 \text{ Па}$);

Δn - зміна числа молей газоподібних компонентів в результаті реакції (для даної реакції $\Delta n = 0$);

P_i - теперішні парціальні тиски газоподібних компонентів.

Стандартне значення енергії Гібса при температурі T можна вирахувати за формулою 2.3:

$$\Delta G^0_{T, \text{кор}} = \Delta H^0_{T, \text{кор}} - T \Delta S^0_{T, \text{кор}}. \quad (2.3)$$

Для спрощення розрахунків приймемо, що ентальпія ΔH та ентропія ΔS реакції не залежать від температури, тоді:

$$\Delta G^0_{T, \text{кор}} = \Delta H^0_{298 \text{ кор}} - T \Delta S^0_{T, \text{кор}}. \quad (2.4)$$

Значення стандартної ентальпії та стандартної ентропії реакції можна вирахувати, виходячи з довідкових даних.

$$\Delta H^0_{298, \text{ кор}} = \Delta H^0_{298, \text{FeO}} + \Delta H^0_{298, \text{H}_2} - \Delta H^0_{298, \text{Fe}} - \Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}} = 260,7 + 0 - 0 - (-242,1) = -18,6 \text{ кДж} = -18600 \text{ Дж}.$$

$$\Delta S_{298, \text{кор}}^0 = S_{298, \text{FeO}}^0 + S_{298, \text{H}_2}^0 - S_{298, \text{Fe}}^0 - S_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = 54,0 + 130,6 - 27,2 - 188,9 = -31,5 \text{ Дж/К.}$$

З урахуванням, що $T = t + 273 = 750 + 273 = 1023\text{K}$, отримуємо:

$$\Delta G_{T, \text{кор}}^0 = -18600 - 1023(-31,5) = 13625 \text{ Дж,}$$

$$\Delta G_{298, \text{кор}} = 13625 + 8,314 \cdot 1023 \ln 10000/90000 = -5063 \text{ Дж.}$$

Таким чином, $\Delta G_{T, \text{кор}}^0 < 0$, і корозія низьковуглецевої сталі в даних умовах можлива.

Завдання 2. Визначити товщину одношарової плівки оксиду, що утворюється при газовій корозії на поверхні сталевій конструкції площею 10000 см^2 при робочій температурі 600°C , якщо його маса оцінена через масовий показник швидкості хімічної корозії наближено складає 1 г .

Рішення. Масовий показник газової корозії K_m можливо перерахувати на товщину h оксидного шару, що утворився, якщо відомо хімічний склад плівки, валентність металу n та щільність оксиду $\rho_{\text{окс.}}, \text{г/см}^3$:

– одношарова плівка (оксиди типу Me_2O , MeO , Me_2O_3 , MeO_2 , Me_2O_5 , MeO_3):

$$h = \frac{\Delta m(1 + 4M_{\text{Me}}/n/M_{\text{O}_2})}{S \cdot \rho_{\text{окс}}}, \quad (2.5)$$

де Δm – зростання маси за рахунок продуктів корозії, г .

– багатошарова плівка (наближена формула):

$$h \cdot \sum [h_i / h \cdot \rho_{\text{окс}}(i)] = \frac{\Delta m \cdot \beta}{S}, \quad (2.6)$$

де h_i/h – відносна товщина шару i -го оксиду в багатошаровій плівці; β – коефіцієнт перерахунку від маси кисню до маси оксидів.

Таблиця 2.1 – Типи оксидів, що утворюються в залежності від робочої температури конструкції (агрегату)

Метал (сплав)	$T, ^\circ\text{C}$	Тип оксиду
Fe	< 400	Fe_2O_3
	$400 \dots 575$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 0,90 : 0,10$
	$575 \dots 730$	$\text{FeO} : \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 0,90 : 0,08 : 0,02$
Cu	< 1083	$\text{Cu}_2\text{O} : \text{CuO} \approx 0,70 : 0,30$
ЛІ 70	< 950	ZnO
Ca	< 842	CaO
Mg	< 851	MgO
Zn	< 419	ZnO

Таблиця 2.2 – Щільність речовин

Речовина	Fe	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Cu	Cu_2O	CuO	Zn	ZnO	CaO	Mg	MgO
$\rho, \text{г/см}^3$	7,87	5,87	5,11	5,24	8,93	6,0	6,0	7,13	5,61	3,35	1,74	3,58

Користуючись довідковими даними таблиці 2.1 визначаємо, що при заданій температурі в основному (90%) утворюється оксид FeO. За таблицею 2.2 $\rho_{\text{окс.}} = 5,87 \text{ г/см}^3$. Використовуючи інші довідкові дані: $M_{\text{Fe}} = 55,845 \text{ г/моль}$ та $M_{\text{O}_2} = 2 \cdot 16 = 32$ знаходимо товщину оксидної плівки за формулою 2.5:

$$h = 1 \cdot (1 + 4 \cdot 55,845 / 16 \cdot 2) / (10000 \cdot 5,87) = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 1,36 \text{ мкм.}$$

2.4 Індивідуальні завдання до заняття

За вказівкою викладача кожному студенту вказується варіант для обрахунків з врахуванням додаткових умов наведених раніше в прикладах розрахунків з цього практичного заняття. Результати обрахунків для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам просяться проміжні бали, які входять в кінцеве оцінювання знань студента з цієї дисципліни.

Таблиця 2.3 – Варіанти 1 завдання

Варіант	Завдання 1		
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$, кПа	P_{H_2} , кПа	Температура експлуатації конструкції, °С
1	70	5	700
2	75	6	710
3	80	7	720
4	85	8	730
5	90	9	740
6	95	10	750
7	100	11	760
8	105	12	770
9	110	13	780
10	115	14	790

Таблиця 2.4 – Варіанти 2 завдання

Варіант	Завдання 2		
	Площа конструкції (агрегату), см^2	Температура експлуатації конструкції, °С	Маса оксиду, г
1	1000	400	0,1
2	2000	450	0,2
3	3000	500	0,3
4	4000	550	0,4
5	5000	600	0,5
6	6000	650	0,6
7	7000	700	0,7
8	8000	410	0,15
9	9000	420	0,2
10	10000	430	0,25

2.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. Дайте визначення поняття “жароміцність”.
2. Дайте визначення поняття “жаростійкість”.
3. Вкажіть суть жаростійкого легування металів.
4. Які на сьогодні існують теорії жаростійкого легування?
5. Поверхнєве легування. Вкажіть його особливості.
6. В чому полягає алітування металів?
7. Суть методу силіціювання поверхні.
8. Як проходить процес хромування?
9. Що таке цинкування поверхні металу?
10. Для чого застосовуються захисні атмосфери?

Практичне заняття №3

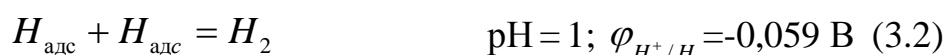
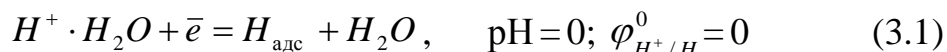
ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ. ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ ШВИДКОСТІ КОРОЗІЇ

3.1 Мета заняття: ознайомитись з основними процесами протікання електрохімічної корозії, надбати практичні навички оцінки швидкості корозії.

3.2 Короткі теоретичні відомості

Корозія металів у кислотах з неокислювальним аніоном (HCl, розведена H₂SO₄) протікає переважно з водневою деполяризацією (H⁺).

Катодний процес (при pH < 7) відбувається здебільшого за схемою:

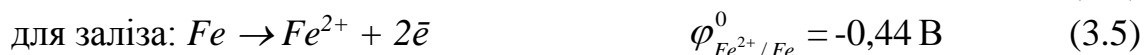


Супутнім процесом є процес водневої оклюзії (наводнювання).

Але можливе і часткове протікання процесу кисневої деполяризації (аерований розчин електроліту pH < 7):



Анодний процес при pH < 7 в загальному виді виглядає так:



В дійсності він багатостадійний, як і катодний процес.

Швидкість процесу електрохімічної корозії металів та сплавів оцінюють за декількома показниками.

Об'ємний: $K_{H_2}, \text{см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{год})$

$$K_{H_2} = \frac{V_0}{S \cdot \tau}, \quad (3.6)$$

де V_0 - об'єм водню, який виділився в результаті корозії приведений до нормальних умов, см^3 ;

S – площа зразка металу, см^2 ;

τ – час корозії, год.

З урахуванням тиску насиченої водяної пари (таблиця 1.1):

$$V_0 = \frac{(P - P_{H_2O}) \cdot V \cdot 273}{760 \cdot T}, \text{см}^3 \quad (3.7)$$

де P – атмосферний тиск при якому проводили дослідження, мм рт. ст.;

P_{H_2O} – тиск насиченої водяної пари при температурі експерименту, мм рт. ст.;

V - об'єм водню, який виділився за час експерименту, см^3 ; T – температура повітря, К.

Масовий показник корозії: $K_m, \frac{\text{г}}{(\text{см}^2 \cdot \text{год})}$ можна обчислити за формулою:

$$K_m = \frac{A \cdot V_0}{11,2 \cdot n \cdot S \cdot \tau}, \quad (3.8)$$

Глибинний показник: $K_{II}, \text{мм} / \text{рік}$.

$$K_{II} = \frac{K_{H_2} \cdot A \cdot 7,8113}{n \cdot \rho_{Me}} \quad (3.9)$$

де A - атомна маса металу, $A = 55,85$ – для вуглецевої сталі;

n – заряд йону, що утворюється: для Fe^{2+} $n = 2$;

ρ_{Me} – густина металу, $\text{г}/\text{см}^3$ ($\rho_{\text{Fe}} = 7,85 \text{ г}/\text{см}^3$).

Таблиця 3.1 – Тиск насиченої водяної пари

T, К	283	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297
P_{H_2O} , мм. рт. ст.	9,21	12,79	13,63	14,53	15,48	16,48	17,53	18,65	19,83	21,09	22,38

Масовий показник швидкості корозії за другим варіантом при гравіметричному методі дослідження розраховують за формулою:

$$Km^{-} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \quad (3.10)$$

де m_1 — маса зразка перед дослідом, m_2 — маса зразка після видалення продуктів корозії після дослідю.

У цьому випадку хімічний склад продуктів корозії не має значення для результату розрахунку. За втратами маси можна оцінювати корозійну стійкість металу в балах, припускаючи, що метал руйнується рівномірно (на практиці переважно процес корозії носить нерівномірний характер). Метод визначення швидкості корозії за втратами маси має ряд недоліків: важко повністю видалити всі продукти корозії, не торкаючись основного металу, неможливо оцінювати нерівномірну корозію і міжкристалітне та транскристалітне корозійне руйнування.

Зразки, призначені для гравіметричних вимірів, можуть мати різноманітну форму, але для одержання швидких і точних результатів необхідно, щоб площа була максимальною при мінімальній масі, що зв'язано із можливостями аналітичних терезів. Втрата маси за величиною повинна бути на один порядок вище можливості терезів, тобто зразки повинні бути як можна більш тонкими. Поверхня зразків повинна мати високий і однаковий клас шорсткості, тому що зразки з нерівною поверхнею, мають реальну площу, що набагато перевищує геометричну. Це приводить до похибок у розрахунках.

Глибинний показник також можна перерахувати з масового за формулою:

$$K_{\Gamma} = 8760 \cdot K_m / \rho, \quad (3.11)$$

де 8,76 — коефіцієнт для переходу від вимірювання масового показника швидкості корозії з розрахунку на 1 год. до глибинного показника з розрахунку на 1 рік (24 год • 365 = 8760 год).

Струмовий показник: $m\dot{i}_c$, А/см²

$$m\dot{i}_c = F \cdot K_m \cdot \frac{n}{A} \approx 0,96 \cdot K_m \quad (\text{для } Fe) \quad (3.12)$$

де F — постійна Фарадея, $F = 26,8$ А·год./г-екв.

При застосуванні інгібіторного захисту (див. наступні практичні заняття) враховуються наступні показники електрохімічної корозії:

Коефіцієнт гальмування швидкості корозії:

$$\gamma = m\dot{i}_c / m\dot{i}'_c \quad (3.13)$$

де $m\dot{i}_c$ - масовий показник швидкості корозії без інгібітора; $m\dot{i}'_c$ - масовий показник з використанням інгібітора корозії.

Ступінь інгібіторного захисту: %.

$$Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100\% \quad (3.14)$$

3.3 Приклади розрахунків

Завдання 1. Оцінити швидкість електрохімічної корозії конструкції з низьколегованої сталі в кислому середовищі. Дослідження волюмометричним методом зразка з неї загальною площею 10 см^2 проводились на протязі 10 годин в розчині 0,1н. НСІ. Об'єм водню, що виділився складає 10 см^3 . Метеоумови дослідження: тиск 765 мм рт. ст., температура повітря 22°C .

Рішення. Об'єм водню, який виділився в результаті електрохімічної корозії приведений до нормальних умов визначаємо за формулою 3.7, враховуючи дані таблиці 3.1: $V_0 = (765 - 19,83) \cdot 10 \cdot 273 / (760 \cdot 295) = 9,07 \text{ см}^3$. Об'ємний показник швидкості корозії визначаємо за формулою 3.6: $K_{\text{H}_2} = 9,07 / (10 \cdot 10) = 0,0907 \text{ см}^3 / (\text{см}^2 / \text{год})$. Глибинний показник корозії знаходимо за формулою 3.9: $K_{\text{П}} = 0,0907 \cdot 55,85 \cdot 7,8113 / (2 \cdot 7,85) = 2,52 \text{ мм/рік}$. За п'ятибальною шкалою корозійної стійкості конструкція – зниженої стійкості, а за десятибальною шкалою КС – малостійка (таблиці 1.1, 1.2). Тобто, обов'язково необхідно передбачити заходи захисту її від корозії.

Завдання 2. Встановлено, що за гравіметричними випробуваннями сталевого зразка масою 10 г та площею 10 см^2 з агрегату на протязі 120 годин його маса у розчині 0,01 н. НСІ стала складати 9,9655 г (при попередньому видаленні продуктів корозії з поверхні). Оцінити КС агрегату та знайти струмовий показник швидкості корозії для подальшої оцінки ефективності інгібіторного захисту.

Рішення. За формулою 3.10 встановлюємо масовий показник швидкості корозії: $K_{\text{м}} = (10,0 - 9,9655) / (10 \cdot 120) = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ г} / (\text{см}^2 \cdot \text{год})$. Встановлюємо за формулою 3.11 глибинний показник: $K_{\text{П}} = 8760 \cdot 2,9 \cdot 10^{-5} / 7,85 = 0,03 \text{ мм/рік}$. За п'ятибальною шкалою корозійної стійкості агрегат – дуже стійкий до корозії, а за десятибальною шкалою КС – стійкий: 4 бали.

Так як сплав на основі заліза то за формулою 3.12 струмовий показник швидкості корозії складає: $i_c = 0,96 \cdot 2,9 \cdot 10^{-5} = 2,8 \text{ А} / \text{см}^2$.

3.4 Індивідуальні завдання до заняття

За вказівкою викладача кожному студенту вказується варіант для обрахунків (при необхідності з врахуванням додаткових умов наведених раніше в прикладах розрахунків з цього практичного заняття). Результати обрахунків для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам проставляються проміжні бали, які входять в кінцеве оціню-

вання знань студента з цієї дисципліни.

Таблиця 3.2 – Варіанти завдання

Варіант	Завдання 1					Завдання 2	
	V, см ³	S, см ²	τ, год	P, мм рт. ст.	t, °C	m ₁ , г	m ₂ , г
1	1	1	10	760	15	10,0	9.9955
2	2	2	20	761	16		
3	3	3	30	762	17		
4	4	4	40	763	18		
5	5	5	50	764	19		
6	6	6	60	765	20	20,0	19,990
7	7	7	70	766	21		
8	8	8	80	767	22		
9	9	9	90	768	23		
10	10	10	100	768	24		

3.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. Як проходить анодний процес корозії в кислому середовищі?
2. Як проходить катодний процес корозії в кислому середовищі?
3. Вкажіть розрахунок об'ємного показника швидкості корозії.
4. Вкажіть розрахунки масового показника швидкості корозії.
5. Як можна обрахувати глибинний показник швидкості корозії?
6. Проведіть оцінку струмового показника швидкості корозії.
7. Проведіть оцінку коефіцієнту гальмування швидкості корозії.
8. Оцініть ступінь інгібіторного захисту.
9. Вкажіть особливості 5-бальної шкали КС.
10. Вкажіть особливості 10-бальної шкали КС.

Практичне заняття №4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ЗАХИСТ КОНСТРУКЦІЙ

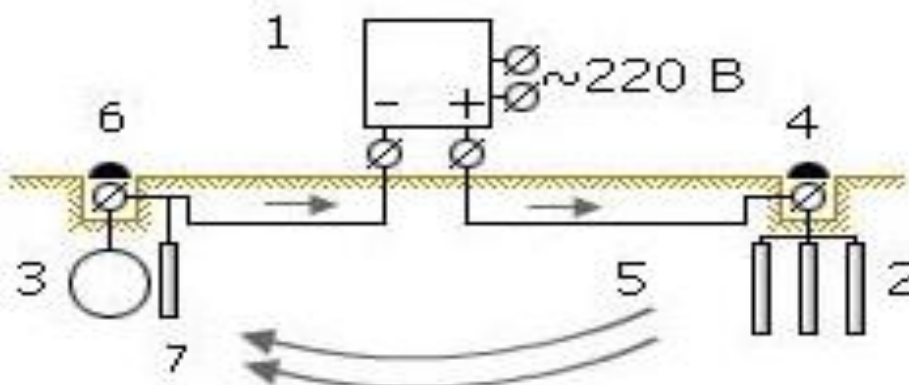
4.1 Мета заняття: ознайомитись з методами електрохімічного захисту, набути практичних навичок при розрахунку катодного захисту.

4.2 Короткі теоретичні відомості

Електрохімічний захист – реалізується шляхом зменшення швидкості електрохімічної корозії металевих конструкцій при їх поляризації. Це зменшення швидкості корозії може бути досягнуто як катодною, так і анодною поляризацією металевої конструкції. При анодній поляризації метал, що захищається, або приєднується до позитивного полюса джерела струму (тобто в якості анода), або контактує з металом, що має більш позитивний потенціал. Зменшення швидкості корозії при анодній поляризації металу конструкції має місце тільки у разі переведення його в пасивний стан. Тому анодний електрохімічний захист може бути ефективним тільки для металів і сплавів, що легко пасивуються

в окислювальних середовищах за відсутності активних депасивуючих іонів. Більш широке практичне застосування знайшов катодний захист металевих конструкцій. При цьому метал, що захищається, або приєднується до негативного полюса джерела постійного струму, або контактує з металом, що має більш негативний потенціал (протекторний захист).

Катодний захист зовнішнім струмом (електрозахист) - захист металу, що здійснюється за допомогою постійного струму від зовнішнього джерела, при якому метал, що захищається, приєднується до негативного полюса (тобто в якості катода), а до позитивного полюса - додатковий електрод (заземлення), який поляризується при цьому анодно. Катодний захист зовнішнім струмом в даний час широко застосовується як додатковий засіб (до ізолюючого покриття) захисту від корозії підземних металевих споруд - трубопроводів і резервуарів. Принципова схема катодного захисту зовнішнім струмом наведена на рисунку 4.1.



- 1- Перетворювач змінного струму в постійний; 2-анодний заземлювач; 3- трубопровід, що захищається; 4- контактний пристрій; 5- кабельна лінія; 6- контрольно-вимірний пункт; 7- електрод порівняння.

Рисунок 4.1 – Схема з'єднань катодної станції.

Від негативного полюса джерела 1 через провідник негативні заряди надходять в місці приєднання дренажу на трубу 3 і течуть по ній, потрапляючи через дефектні місця ізолюючого покриття в ґрунт. З ґрунту струм переходить на анодне заземлення 2, звідки по провіднику повертається до позитивного полюса свого джерела. Таким чином, поверхня металевієї підземної споруди поляризується катодно і захищається від корозійного руйнування. Активному руйнуванню піддається анодне заземлення, яке зазвичай виготовляють з металевого брухту: старих труб, рейок і т. п.

Методика розрахунку катодного захисту починається з визначення площі поверхні трубопроводів, що захищаються - S , м².

$$S = \pi \sum [d_i l_i \cdot 10^{-3}] \quad (4.1)$$

де d_i – діаметр споруди, мм; l_i – довжина споруди, м.

За формулою (4.2) визначають площі поверхні газопроводів S_g , водогонів S_b та S_t теплопроводів, що прокладаються в каналах. Поверхні теплопроводів, які прокладаються без каналів складаються з площею поверхні водогонів.

Сумарна площа усіх трубопроводів, m^2 , дорівнює:

$$S_{\Sigma} = S_g + S_b + S_t, \quad (4.2)$$

За формулами (4.1) та (4.2) визначають питому вагу поверхні кожного з трубопроводів в загальній масі споруд, %,

$$\text{для водопроводів:} \quad b = (S_b / S_{\Sigma}) \cdot 100 \quad (4.3)$$

$$\text{для теплопроводів:} \quad c = (S_t / S_{\Sigma}) \cdot 100 \quad (4.4)$$

$$\text{для газопроводів:} \quad g = (S_g / S_{\Sigma}) \cdot 100 \quad (4.5)$$

Знаючи площу території, га, на якій розміщуються трубопроводи, можливо обрахувати густину поверхні кожного з трубопроводів, що приходиться на одиницю території, $m^2/\text{га}$:

$$\text{для водопроводів:} \quad e = (S_b / S_{\text{тер}}) \cdot 100 \quad (4.6)$$

$$\text{для теплопроводів:} \quad f = (S_t / S_{\text{тер}}) \cdot 100 \quad (4.7)$$

$$\text{для газопроводів:} \quad d = (S_g / S_{\text{тер}}) \cdot 100 \quad (4.8)$$

Середня густина струму, необхідного для захисту трубопроводів, mA/m^2 :

$$j = 30 - (100b + 128c + 34d + 3e + 0,6f + 5\rho) \cdot 10^{-3} \quad (4.9)$$

де ρ – середній питомий електричний опір ґрунту, на площі де проходить трубопровід, $\text{Om} \cdot \text{m}$,

$$\rho = \frac{\sum \rho_i^c \cdot l_i^c + \sum \rho_i^s \cdot l_i^s + \sum \rho_i^t \cdot l_i^t}{\sum l_i^c + \sum l_i^s + \sum l_i^t}, \quad (4.10)$$

де l_i – довжина ділянки даного типу трубопроводу, м.

У випадку, коли в районі, що захищається відсутні теплопроводи, значення коефіцієнтів у формулі (4.9) приймаються рівними нулю. Аналогічно при відсутності водогонів прирівнюються до нуля. Якщо захищається тільки газопровід, а водогін і теплопровід відсутні, тоді середня густина захисного струму, mA/m^2 оцінюється за формулою (4.11):

$$j = 20 + (100g - 34d - 5\rho) \quad (4.11)$$

Якщо середнє значення густини захисного струму, отримане за формулами (4.9) та (4.11), менше 6 А/м^2 , тоді в подальших розрахунках необхідно прийняти, $j = 6 \text{ А/м}^2$.

В такому разі значення сумарного захисного струму, A , з урахуванням коефіцієнту запасу (1,3), який необхідний для забезпечення катодної поляризації підземних споруд, що розташовані в даному районі буде складати:

$$I_{\text{кс}} = 1,3 \cdot j \cdot \sum S \cdot 10^{-3} \quad (4.12)$$

Кількість катодних станцій визначають з умови оптимального розміщення анодних заземлювачів (наявність площі, яка зручна для розміщення анодів), наявності джерел живлення і т.п. При цьому враховується зона (радіус) дії кожної з катодних установок.

Кількість катодних установок, шт, може бути визначена приблизно за формулою 4.13.

$$n = I_{\text{кс}}/25 \quad (4.13)$$

де $I_{\text{кс}}$ – сумарний захисний струм катодної станції, A , визначений за формулою (4.12); 25 – приблизне значення струму однієї катодної станції, A .

Радіус дії кожної з катодних установок установок, m :

$$R = 60 \sqrt{\frac{I_{\text{кс}}}{j \cdot K}}, \quad (4.14)$$

де K – питома густина споруди $m^2/\text{га}$.

$$K = \sum S_{\Sigma}/S_{\text{тер}} \quad (4.15)$$

Якщо площі кол, радіуси яких відповідають радіусам дії катодних установок, а центри знаходяться в точках розміщення анодних заземлювачів, не охоплюють всієї території району, що захищається, необхідно змінювати або місця розташування катодних установок, або значення їх струмів та знову виконати перевірку кількості і радіусу дії катодних установок.

Вибір типу перетворювачів катодного захисту виконують в відповідності до результатів розрахунку сили струму, напруги на виході станції катодного захисту (СКЗ) та її потужності.

Тип перетворювача для катодної установки вибирають з таким розрахунком, щоб допустиме значення напруги було на 30% більше розрахункового з урахуванням перспективного розвитку мережі трубопроводів, старіння захисних покрив та анодних заземлювачів.

Вихідна напруга установки катодної станції (перетворювача) (приймаєть-

ся стандартною 6, 12 або 24В), В та розраховується за формулою 4.16:

$$U_{\text{вих}} = I_{\text{кк}}(R_{\text{аз}} + R_{\text{каб}}) \quad (4.16)$$

де $R_{\text{аз}}$ – опір розтіканню анодного заземлення, Ом, приймається зазвичай в 3 рази більше загального опору кабелю; $R_{\text{каб}}$ – опір дренажного кабелю, Ом, визначається за формулою (4.17):

$$R_{\text{каб}} = \rho_{\text{к}} \cdot l_{\text{каб}} / S_{\text{каб}} \quad (4.17)$$

де $\rho_{\text{к}}$ – питомий електричний опір металу кабелю, Ом·м (для міді $\rho_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, для алюмінію $\rho_{\text{к}} = 2,8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м); $l_{\text{каб}}$ – довжина поєднувального кабелю, м.

Як правило в якості дренажних кабелів використовують кабелі одножильні з перетином жил 4–300 мм² або 2, 3 и 4 жильні з перетином кожної жили 2,5–300 мм².

В свою чергу при необхідності попередньо оцінити приблизну площу перетину дренажного кабелю користуються зворотною формулою 4.18 (тільки при очікуваній довжині та відомому опору кабелю):

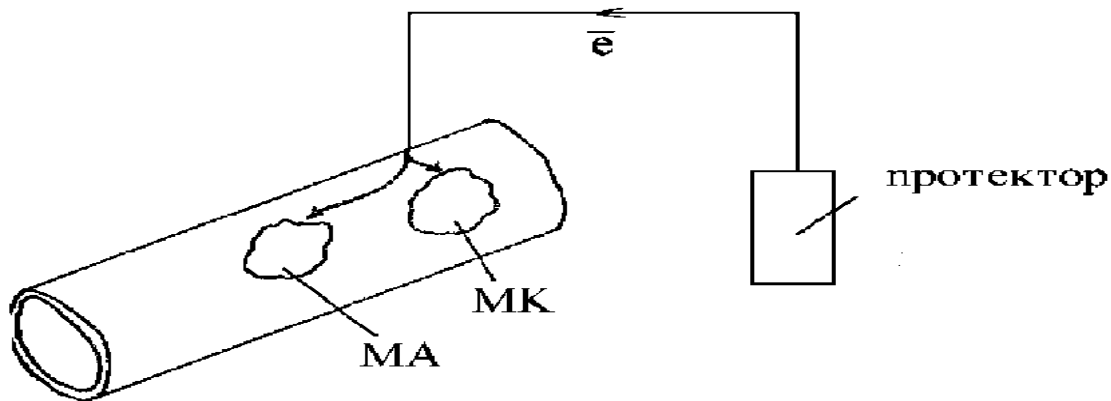
$$S_{\text{каб}} = \rho_{\text{каб}} \cdot l_{\text{каб}} / R_{\text{каб}} \quad (4.18)$$

Загальна електрична потужність, яку споживає УКЗ, Вт/год, розраховується за формулою:

$$W = I_{\text{кк}} \cdot U_{\text{вих}} \quad (4.19)$$

Одним з різновидів катодного захисту споруд є **протекторний захист** – спосіб захисту споруди примусовою катодною поляризацією за допомогою підключення до споруди електродів з металів, які володіють у даному середовищі більш негативним потенціалом, ніж потенціал металу споруди.

Але протекторний захист – не вимагає зовнішнього джерела струму. Необхідний для захисту електродний поляризаційний струм створює електрохімічний елемент, в якому роль катоду грає метал споруди, яка захищається, а роль аноду – більш електронегативний метал (магній, цинк та їх сплави). На рисунку 4.2 наведена схема протекторного захисту. У процесі роботи електрохімічного елемента цинковий анод як більш негативний окиснюватиметься, тобто буде розчинятися, посилаючи надлишок електронів на катод – виріб, який захищається.



МА – мікроанод, МК – мікрокатод

Рисунок 4.2 – Схема протекторного захисту

На виробі, який захищається (катоді), при роботі короткозамкненого корозійного елемента відбувається два процеси:

- за рахунок надлишку електронів на виробі йде придушення роботи мікроанода через катодну поляризацію;
- на мікрокатоді і на всій поверхні йде процес йонізації кисню або відновлення йонів водню, таким чином, корозія металу припиняється.

Катодний протекторний захист широко використовується для захисту від корозії підземних і підводних конструкцій. Протектори для захисту сталевих конструкцій – звичайно сплави на основі Mg, Al, Zn. Повний захист можливий, якщо при приєднанні анодного протектора до металу, потенціал металу досягає його оборотного потенціалу ($\phi_{Me})_{об}$.

4.3 Приклад розрахунків

Завдання. Оцінити основні енергетичні параметри станції катодного захисту ділянки газопроводу довжиною 10 км та діаметром труби 820 мм, що проходить переважно за суглинками при бажаній території, яка підлягає захисту від корозії 100 га.

Рішення. Площа трубопроводу, що захищається складає: $S = 3,14 \cdot 820 \cdot 10000 \cdot 10^{-3} = 25748 \text{ м}^2$. З а формулами 4.5 та 4.8 значення коефіцієнтів буде складати відповідно: $g = 100\%$ та $d = 2,5748 \text{ м}^2/\text{га}$. Середню густину струму, необхідного для захисту трубопроводу вирахуємо за формулою 4.11 (тільки для газопроводів):

$j = 20 + (100 \cdot 100 - 34 \cdot 2,5748 - 5 \cdot 80) \cdot = 9,5 \text{ А/м}^2$. Значення сумарного захисного струму за формулою 4.12 складає приблизно 318 А. Кількість катодних станцій захисту для даної ділянки газопроводу розрахуємо за формулою 4.13, яка буде 12, 71. Приймаємо найближче значення $n = 13$ шт.

Радіус дії кожної з катодних установок за формулою 4.14 з урахуванням формули 4.15 ($K = 0, 025748$) складає: $R = 2195 \text{ м}$. Приймаємо загальну довжину

мідного поєднувального кабелю перетином 10 мм² за 10 м. За формулою 4.16 з урахуванням 4.17 визначаємо $U_{\text{вих}} = 22,9 \text{ В}$, що відповідає вимогам до стандартних напруг (приймаємо найближчу в 24 В).

Загальна електрична потужність, яку буде споживати СКЗ за формулою 4.19 буде складати $W = 7,6 \text{ кВт/год}$.

4.4 Індивідуальні завдання до заняття

За вказівкою викладача кожному студенту вказується варіант для обчислень з врахуванням додаткових умов наведених раніше в прикладі розрахунків з цього практичного заняття та довідкових даних з таблиці 4.2. Результати обчислень для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам проставляються проміжні бали, які входять в кінцеве оцінювання знань студента з цієї дисципліни.

Таблиця 4.1 – Варіанти індивідуального завдання

Варіант	Завдання до розрахунків											
	Водопровід				Теплопровід				Газопровід			
	d, мм	l, км	S _{тер} , га	Тип ґрунту	d, мм	l, км	S _{тер} , га	Тип ґрунту	d, мм	l, км	S _{тер} , га	Тип ґрунту
1	150	1	30	Суглинок	300	1	5	Чорнозем	820	5	10	Пісок
2		2	35			2	10			6	20	
3		3	40			3	15			7	30	
4		4	45			4	20			8	40	
5		5	50			5	25			9	50	
6	200	6	30	Глина	350	6	5	Торф	410	5	10	Супісок
7		7	35			7	10			6	20	
8		8	40			8	15			7	30	
9		9	45			9	20			8	40	
10		10	50			10	25			9	50	

Таблиця 4.2 Питомий опір ґрунтів

Тип ґрунту	Середній питомий опір Ом·м
Пісок	500
Супісок	300
Суглинок	80
Глина	60
Сільськогосподарська земля	40
Чорнозем	50
Торф	25
Пористі ґрунти	180
Інші (для розрахунку)	1000

4.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. Дайте визначення поняття “електрохімічний захист”.
2. Вкажіть види електрохімічного захисту.
3. Вкажіть суть катодного захисту.
4. Де застосовується катодний захист?
5. Опишіть суть протекторного захисту. Вкажіть його особливості.
6. Які переваги катодного захисту?
7. Які недоліки катодного захисту?
8. Для яких споруд застосовується катодний захист?
9. Які матеріали застосовуються в якості аноду при катодному захисті?
10. Які метали (сплави) доречно захищати при застосуванні протекторного захисту?

Практичне заняття №5

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЛУДІННЯ ТА ЦИНКУВАННЯ СТАЛІ

5.1 Мета заняття: ознайомитись з основними принципами електролітичного осадження металів, вміти розраховувати вихід за струмом і товщину покриття, виходячи із законів Фарадея.

5.2 Короткі теоретичні відомості

Нанесення металевого покриття електролітичним (гальванічним) методом здійснюється електролізом з розчину, який містить сіль металу, що осаджується. Анодом є метал покриття, а катодом – виріб.

Гальванічним способом можуть бути отримані покриття практично всіх металів та сплавів на їх основі. Метод має цілий ряд переваг:

- Покриття міцно зціплюються з основним металом;
- можливо дуже просто регулювати товщину покриття;
- можливо отримувати покриття високої чистоти з хорошими захисними та механічними властивостями;
- покриття не утворює сплавів з основним металом, а зціплення обумовлено поверхневими силами та умовами електрокристалізації осадів.

Однак цей метод має і недоліки:

- відносно повільне нарощування шару покриття;
- пористість покриття;
- потрібні хімічно чисті реактиви, в протилежному випадку вихід металу за струмом буде значним.

Електролітичне лудіння проводять в кислих і лужних електролітах. Олово по відношенню до сталі є катодом, і, тому, захищає сталь тільки механічно (ізолює залізо) і не захищає електрохімічно. Тому до суцільності покриття лудженої сталі або жерсті пред'являються особливо високі вимоги. Олово широко застосовують для захисту харчових котлів, молочних бідонів, консервної тари, столових приладів, кухонного посуду та багатьох інших сталевих і мідних виробів, які використовують в харчовій промисловості, оскільки олово в концент-

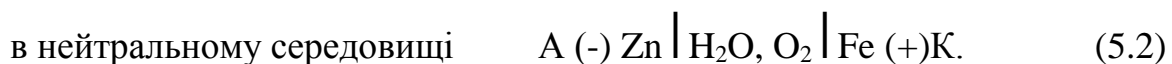
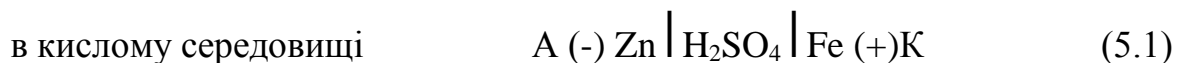
рації до 200 мг на 1 кг харчового продукту є нетоксичним металом. Лудіння застосовують також для захисту стали від дифузії азоту при азотуванні окремих ділянок поверхні деталей, гумуванні мідних кабелів для захисту від руйнівної дії сірки, яка входить до складу гуми.

Процес електрохімічного лудіння зазвичай в промислових умовах проводять у гальванічних ваннах з кислим електролітом (HCl) з вмістом в якості реагенту SnCl₂ в присутності NaF, фенолу та желатину (оптимальна густина струму складає 2÷5 А/дм²).

Процес цинкування в промисловості здійснюється декількома способами:

- методом термічного цинкування (шерардизація або термодифузія);
- шляхом гарячого цинкування;
- металізацією розпорошеним цинком в струмені гарячого газу (шоопірування);
- гальванічне цинкування.

Останній метод є одним з найбільш поширених методів захисту сталевих виробів від корозії. Нині об'єм цинкованої продукції (головним чином кріплення, інструмент, багато зовнішніх деталей і агрегатів) в машинобудуванні і на транспорті з кожним роком зростає. Використання цинку в якості антикорозійного покриття пояснюється високими захисними властивостями цього матеріалу. Його стандартний електродний потенціал $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$. Цинк забезпечує захист заліза навіть в тих випадках, коли суцільність покриття порушується за рахунок подряпин, тріщин, стирання і тому подібне. У цих умовах електрохімічний захист заліза цинковим шаром полягає в тому, що за наявності корозійного середовища ці два метали утворюють корозійний елемент, його електрохімічну схему можна представити так:



Цинк має більше негативний потенціал, ніж залізо, тому є активнішим металом, легше віддає електрони, легше окислюється, чим залізо і є анодом. На поверхні цинку відбувається реакція



При цьому від кожного атома на поверхні цинку залишаються два електрони, які тут же переходять до оголеної поверхні заліза, що має в розчині позитивніший потенціал : $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 V$. За рахунок припливу надлишкових електронів поверхня заліза поляризується, тобто потенціал її становиться більш негативним, на ній починають протікати відновні (катодні) процеси: або відновлення іонів водню (якщо середовище кисле)



або відновлення кисню, розчиненого в нейтральному корозійному середовищі



Поверхня цинку, особливо в нейтральному середовищі, здатна легко пасивуватися за рахунок утворення шару нерозчинного основного карбонату



Це різко зменшує розчинність самого цинку і тим самим набагато подовжує термін служби цинкового покриття. У практиці цинковані деталі іноді піддають хроматному пасивуванню, що збільшує термін служби покриття і надає його поверхні гарного зовнішнього вигляду.

Електрохімічне цинкування на практиці переважно проводять в ваннах ємністю від 10 л до 500 л з оптимальною густиною струму - $1 \div 3 \text{ А/дм}^2$ заповнених кислим електролітом (на основі сульфуркислого цинку (ZnSO_4), алюмокалієвих галунів ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) та сульфуркислого натрію ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)), в лужних ціаністих і неціаністих (цинкатних) електролітах.

Лужні ціаністі електроліти отруйні, тому застосовувати їх потрібно в виняткових випадках, цинкатні – не отруйні.

Цинк в будь-яких електролітах є анодом по відношенню до заліза, тому цинкові покриття захищають сталь не тільки механічно, але і електрохімічно.

Найбільш широко цинкові покриття використовують для виготовлення оцинкованого заліза для покрівель. Оцинковане покриття може стояти в сильно забрудненій промисловій атмосфері до 30 років, а на значній відстані від промислових будівель до 50-100 років.

Цинкові покриття використовують для захисту водогінних труб що живлять резервуари. Захист заліза цинком в м'якій воді гірше, ніж в твердій. Цинкові покриття добре захищають від корозійно-втомних руйнувань у морській воді, при цьому межа витривалості сталі збільшується в 1,5-2,5 рази.

Теоретично можлива кількість гальванічного покриття визначається згідно із законом Фарадея: кількість речовини, окисненої на аноді, відновленої на катоді прямо пропорційно кількості електрики ($I \cdot t$), що пройшла через кордон електрод-електроліт,

$$m_{\text{теор}} = I \cdot t \cdot M_e / F \quad (5.8)$$

де I - сила струму, А; t - час електролізу, год; M_e - молярна маса еквіваленту металу; F - число Фарадея рівне $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$.

$$M_e = A_{\text{Me}} / n \quad (5.9)$$

де A_{Me} - атомна маса металу, г / моль; n - число електронів, що беруть участь в реакції на катоді.

Величина середнього виходу за струмом для металу, %, показує долю корисно витраченого струму на катоді. В загальному вигляді визначається за формулою 5.10:

$$\eta = \frac{m}{I \cdot t \cdot c} \cdot 100\%, \quad (5.10)$$

де m – приріст маси виробу по закінченні процесу нанесення гальванічного покриття, г; c – електрохімічний еквівалент металу, що осаджується: для олова $c = 2,214$ г/А·год; для цинку $c = 1,22$ г/А·год.

На практиці також використовується формула для розрахунку виходу цинку за струмом:

$$\eta = 26,8 \cdot n / (I \cdot t \cdot A_{Me}) \cdot 100\% \quad (5.11)$$

Розрахунок витрати електроенергії на отримання одиниці маси (г) металевого покриття дозволяє вибрати такі умови електролізу, які забезпечили б найменшу напругу на ванні.

Для розрахунку кількості електроенергії, яка витрачається на гальванічні покриття W , Вт/(год·г), використовують формулу 5.12

$$W = I \cdot t \cdot U / m \quad (5.12)$$

де U – напруга на ванні, В.

Товщину h , мкм, шару отриманого захисного покриття вираховують за формулою 5.13

$$h = \frac{i_k \cdot t \cdot c \cdot \eta \cdot 100}{\rho} \quad (5.13)$$

де i_k – катодна густина струму, А/дм²; ρ – щільність металу покриття: для олова $\rho = 7,33$ г/см³, для цинку $\rho = 7,14$ г/см³.

5.3 Приклад розрахунків

Завдання. Оцінити товщину цинкового покриття та енерговитрати на його нанесення на сталевий виріб. Граничні дані для розрахунку: сила струму постійного джерела живлення 5 А, напруга на ванні 12 В при густині катодного струму 1 А/дм² та часі електролізу 1 год.

Рішення. Очікувана кількість виходу гальванічного покриття розраховується за формулою 5.8, з врахуванням 5.9 і складає: $m_{\text{теор}} = 5 \cdot 1 \cdot 32,69 / 26,8 = 6,09$ г. Величину середнього виходу за струмом для цинку розраховуємо за формулою

5.11: $\eta = 26,8 \cdot 2 / (5 \cdot 1 \cdot 65,38) \cdot 100 = 16,4\%$. Для розрахунку кількості електроенергії, яка витрачається на гальванічні покриття користуємо формулу 5.12 $W = 5 \cdot 1 \cdot 12 / 6,09 = 9,8$ Вт/(год·г). За рік на 1 г покриття (8 годинний робочий день) буде витрачатися приблизно 30 кВт. Товщину шару захисного покриття, оцінюємо за формулою 5.13: $h = 1 \cdot 1 \cdot 1,22 \cdot 16,4 \cdot 100 / 7,14 = 0,28$ мм.

5.4 Індивідуальні завдання до заняття

За вказівкою викладача кожному студенту вказується варіант для обчислень з врахуванням додаткових умов наведених раніше в прикладі розрахунків з цього практичного заняття та довідкових даних. Результати обчислень для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам просяться проміжні бали, які входять в кінцеве оцінювання знань студента з цієї дисципліни.

Таблиця 5.1 – Варіанти індивідуального завдання

Варіант	Лудіння					Цинкування				
	A_M е	I, А	i_k , А/дм ²	t, год	U, В	A_{Me}	I, А	i_k , А/дм ²	t, год	U, В
1	118,71	0,1	0,1	1	6	65,38	0,1	0,1	1	6
2		0,2	0,2	2			0,2	0,2	2	
3		0,3	0,3	3			0,3	0,3	3	
4		0,4	0,4	4			0,4	0,4	4	
5		0,5	0,5	5			0,5	0,5	5	
6		0,6	0,6	1	12		0,6	0,6	1	12
7		0,7	0,7	2			0,7	0,7	2	
8		0,8	0,8	3			0,8	0,8	3	
9		0,9	0,9	1	24		0,9	0,9	1	24
10		1,0	1,0	2			1,0	1,0	2	

5.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. В чому переваги гальванічного методу нанесення покриттів?
2. В чому полягають недоліки гальванічного методу нанесення покриттів?
3. Для яких цілей застосовують олов'яні, цинкові покриття?
4. Які чинники впливають на товщину покриття?
5. Які покриття називають анодними?
6. В яких електролітах проводять електролітичне лудіння?
7. Як розраховують силу струму, яка потрібна для нанесення покриття?
8. Що характеризує електрохімічний еквівалент і чому він дорівнює для олова і цинку?
9. Що показує середній вихід металу по струму і як його розрахувати?
10. Для яких цілей застосовують цинкові покриття?

ІНГІБІТОРНИЙ ЗАХИСТ КОНСТРУКЦІЙ ВІД КОРОЗІЇ (ЧАСТИНА 1)

6.1 Мета заняття: набути практичних навичок оцінки за поляризаційними кривими показників загальної швидкості корозії..

6.3 Короткі теоретичні відомості

Інгібітори корозії – це речовини, які, перебуваючи в корозійному середовищі в достатній концентрації, сильно уповільнюють або взагалі припиняють корозійне руйнування металу. Інгібітором корозії може бути як одна сполука, так і суміш декількох.

Класифікація інгібіторів корозії

За типом середовища інгібітори корозії розрізняють:

- інгібітори нейтральних корозійних середовищ;
- атмосферної корозії;
- інгібітори кислих середовищ;
- сірководневої корозії;
- інгібітори нафтових середовищ.

У різних корозійних середовищах один і той же інгібітор може вести себе зовсім по-різному.

За механізмом дії:

- пасивуючі інгібітори та адсорбційні інгібітори.

За характером захисної дії розрізняють інгібітори анодні, катодні, мішані.

За хімічною природою інгібітори поділяються: летючі, органічні, неорганічні.

Адсорбційні інгібітори корозії адсорбуються на поверхні виробу, що захищається, утворюючи плівку, і гальмуючи електрохімічні реакції. Іноді досить утворення тонкої мономолекулярної плівки. Адсорбційними інгібіторами найчастіше є ПАР (поверхнево-активні речовини), а також органічні сполуки. При впливі на виріб вони додатково підсилюють захисні властивості оксидної плівки. Тому можна зробити висновок, що наявність в корозійному середовищі кисню сприяє збільшенню захисного ефекту адсорбційних інгібіторів корозії. Якщо ж оксидна плівка нестійка - ускладнюється адсорбція інгібітора на поверхні металу, кисень додаткового впливу не робить.

Пасивуючі інгібітори корозії грають важливу роль при утворенні на поверхні металу захисної плівки, яка пасивує її. Пасиваторами найчастіше є неорганічні сполуки, які мають окислювальні властивості (нітриди, молібдати, хромати). При обробці поверхні цими речовинами корозійний потенціал вшляхетнюється (зсувається в позитивний бік). Пасивуючі сполуки вважаються більш ефективними, ніж більша частина пасивуючих.

Неорганічні інгібітори корозії використовуються найчастіше. До них відносяться деякі пасиватори, катодні, анодні, плівкоутворювальні інгібітори і т.д. Інгібуючий ефект таких сполук можна пояснити їх складом. Деякі аніони (PO_4^{3-} , NO_2^- , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), а також катіони (Ni^{2+} , Ca^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} ,

Bi^{3+}) сприяють зменшенню швидкості корозійного процесу.

До неорганічних інгібіторів корозії відносяться фосфати, біхромати, хромати, нітрити, поліфосфати, силікати і т.д.

Органічні інгібітори корозії вважаються речовинами змішаної дії. Вони уповільнюють катодну і анодну реакції. Дуже часто їх використовують при кислотному травленні. При цьому різні забруднення, іржа, окалина видаляються з поверхні, а основний метал не розчиняється. Захисний ефект органічних інгібіторів залежить від їх концентрації, температури, природи сполук.

Найчастіше до складу органічних інгібіторів входить кисень, азот, сірка. Вони адсорбуються виключно на поверхні металу. До органічних інгібіторів відносяться деякі аміни, органічні кислоти і їх солі, меркаптани і ін.

Інгібітори нейтральних середовищ

За Розенфельдом інгібітори даного виду класифікують так:

- з окисними властивостями (хромати, нітрит натрію, органічні сполуки, які містять нітро- і карбоксильну групу);
- інгібітори, які утворюють важкорозчинні сполуки, але не мають окислювальних властивостей (борати, силікати, фосфати, карбонат натрію);
- інгібітори зі слабкою окислювальною дією ванадати, хромати, вольфрамати, молібдати.

Найширше поширення серед інгібіторів нейтральних середовищ отримав анодний інгібітор нітрит натрію NaNO_2 . Доступний, простий інгібітор дуже часто застосовується для захисту сталі у воді. При підвищенні температури ефективність дії нітриту натрію зменшується, тому потрібно підвищувати його концентрацію. Дуже часто нітрит натрію застосовується при міжопераційному захисті металу. Для цього його поверхню обробляють 10% водним розчином інгібітору. Концентрація нітриту натрію багато в чому залежить від кількості у воді іонів хлору. Концентрація цієї речовини повинна бути раз в 10 більше концентрації іонів хлору. Нітрит натрію не застосовується для захисту міді і цинку, при рН більше 5.

Фосфати широко застосовуються для інгібування охолоджувальних систем енергетичних установок. Вони досить сильні інгібітори, крім того нетоксичні, але з ними поводитись потрібно обережно, щоб не нашкодити з надмірною концентрацією. Якщо ввести занадто велику кількість - швидкість корозії навпаки збільшиться. Фосфати з продуктами корозії утворюють на поверхні сталі важкорозчинні сполуки, які з часом ущільнюються, ізолюючи поверхню. Фосфати, як і нітрит натрію, є небезпечним інгібітором, тому що ввівши його в систему в дуже малому або великій кількості - це призведе до посилення корозійного руйнування. Але перед нітритом натрію фосфати мають свої переваги - їх захисний ефект не залежить від вмісту у воді хлоридів. 10 мг/л - часто використовувана концентрація фосфатів для захисту сталі у воді.

Хромати відносяться до універсальних інгібіторів, тому що застосовуються для захисту майже всіх металів. Дуже ефективні для пригнічення водних середовищ. На практиці часто застосовують для захисту від корозії теплоносіїв. На захисний ефект великий вплив мають хлор-іони, які зменшують дію інгібітору. Концентрація хроматів повинна перевищувати концентрацію хлор-іонів

не менше, ніж в 2 - 3 рази.

З підвищенням температури ефективність дії хроматів відразу значно зменшується, потрібна велика концентрація. Наприклад, при температурі корозійного середовища 20 ° С потрібно в 2 - 3 рази менше інгібітору, ніж при температурі 80 ° С. Якщо при підвищеній температурі в корозійній середовищі міститься недостатня кількість пригнічують добавок - корозія носить локальний характер. Трохи більш ефективними вважаються хромати на органічній основі (метиламін, циклогексиламін, ізопропіламін). Хромати застосовуються тільки для захисту металу в оборотній воді.

Серед інгібіторів нейтральних середовищ можна виділити: ОЕДФ, НТА, ФБТК, ЕДТА, НТФ. Ці комплексні інгібітори (комплексони) добре захищають виріб лише в твердій воді, утворюючи сполуки з катіонами магнію, кальцію. Для м'яких вод більше підходять інгібітори ІФХАН-31 і 34, які відмінно захищають системи, що складаються з різних металів і сплавів.

Інгібітори атмосферної корозії

Для захисту металу від атмосферної корозії застосовують контактні і летючі інгібітори. Контактні інгібітори наносяться безпосередньо на поверхню, що захищається (як плівка, наприклад) або ж ними просочують матеріали. До контактних можна віднести хромати, нітроти, бензоати, фосфати і ін. Це, в основному, неорганічні сполуки, що складаються з речовин, що впливають на кінетику електродних реакцій. Контактні інгібітори відрізняються малою летючістю при нормальних температурах ($1,33 \cdot 10^{-2}$ МПа при температурі 20 - 25 °С). Вони гідрофобізують поверхню металу, або пасивують її (може і те й інше).

Летючі інгібітори атмосферної корозії мимовільно адсорбуються на поверхні виробу, знаходяться при нормальній температурі в летючому стані. Впливають на кінетику електродних реакцій. До них відносяться солі слабких неорганічних і органічних кислот, амінів (бензоати, нітроти, фосфати, нітробензоати і ін.) Летючі інгібітори атмосферної корозії адсорбуються на поверхні, що захищається тонким мономолекулярним шаром, відбувається його взаємодія з металом. Дія інгібітору залежить від його будови і складу, механізму випаровування, тиску насиченої пари, адсорбційних властивостей поверхні, самого інгібітору, здатності змінювати кінетику процесу.

Для захисту металів від атмосферної корозії під час перевезення, зберігання та консервації дуже часто використовують інгібований антикорозійний папір. Для захисту чорних металів від атмосферної корозії широко застосовується інгібований пакувальний папір, яка містить інгібітор ННІ. Інгібітор для захисту від атмосферної корозії ННІ - це суміш двох речовин, нітриту натрію і уротропіну в однаковому співвідношенні. Це білий кристалічний порошок. З нього робиться розчин, яким просочують спеціальний папір. Використовується для захисту від атмосферної корозії чорних металів.

Інгібітори кислих середовищ (кислотної корозії)

Інгібіторами кислотної корозії називаються речовини, які при малих їх концентраціях в кислотах або кислих середовищах значно зменшують швидкість корозійного руйнування. Концентрація повинна складати близько 5 г / л. Як інгібітори кислотних середовищ найчастіше використовують органічні спо-

луки (іноді неорганічні). Використовуються такі інгібітори найчастіше при травленні, наприклад, для зняття окалини з поверхні металу. Якщо при травленні не застосовувати ніяких додаткових добавок, що зменшують корозійне руйнування металу, то його втрати можуть становити до 5%, що досить багато і неприпустимо для багатьох виробів.

Інгібітори кислотної корозії: ГВСП-10, І-2В, ПА-6, ПБ-8, КІ-1, ІК-40, КПП-3, І-1-А, ІК-45, катапін, С-5, ЧС, ПКУ, КХ, ТДА, ХОД, пеназолін ін.

Інгібітори кислотної корозії гальмують процес руйнування металу за рахунок збільшення поляризованості анодного, катодного або обох електродних процесів.

Для цинку, заліза, сталі, алюмінію у середовищі H_2SO_4 дуже ефективні інгібітори катіонного типу (катапін К, КПП-9, КПП-1, КПП-7). Аніонного типу при цьому неефективні.

Для свинцю, кадмію, олова катіонні інгібітори не використовуються.

Найефективнішими інгібіторами кислотної корозії вважаються сполуки, до складу яких входять кисень, сірка, азот.

Катодні, анодні, мішані інгібітори

У більшості випадків інгібітори захищають виріб від корозії за електрохімічним механізмом, тобто впливаючи на швидкість проходження катодного, анодного, або обох корозійних процесів. Суть інгібування полягає в уповільненні цієї швидкості.

Анодні інгібуючі домішки впливають на анодну реакцію. Це сполуки, які мають окислювальний вплив (нітриди, хромати). Вони сприяють утворенню на анодній частині металевого виробу дуже тонкої пасивної плівки, яка значно уповільнює швидкість корозії на цій ділянці. Анодні інгібітори називають ще пасиваторами. Механізм дії анодних інгібіторів: за рахунок утворення пасивної плівки площа анодної поверхні зменшується, гальмуванням анодного переходу основного металу у розчин.

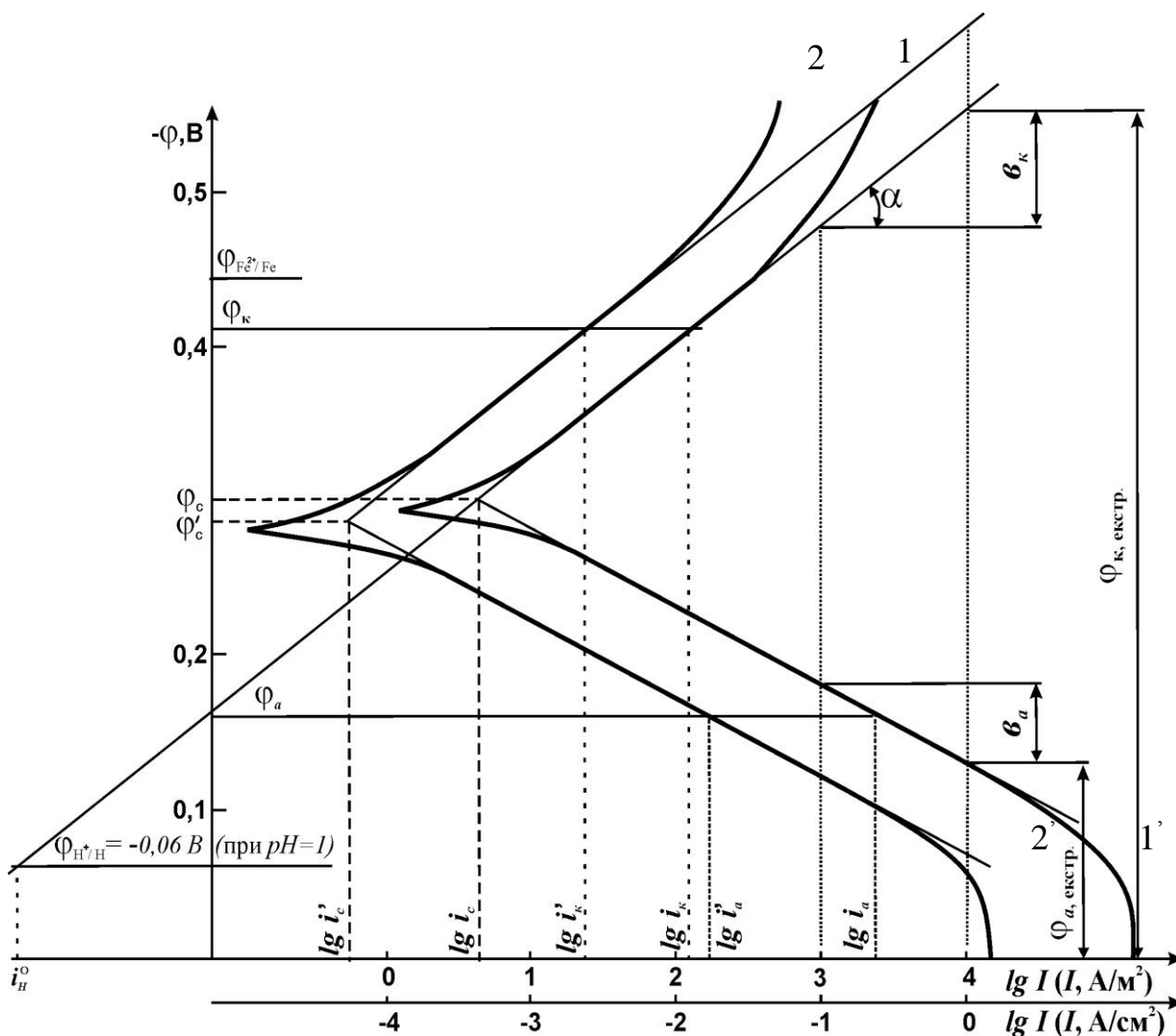
Більшість анодних інгібіторів корозії вважається небезпечними, тому що при передозуванні або їх нестачі в розчині може спостерігатися ефект, зворотній захисному (збільшення швидкості корозії). До анодних інгібіторів відносяться фосфати, силікати, карбонати лужних металів, гідрофосфат і багато інших. При недостатніх концентраціях в корозійному середовищі анодних інгібіторів корозії спостерігається локалізація корозійних процесів, збільшення швидкості розчинення металу на окремих ділянках.

Катодні інгібітори уповільнюють катодну реакцію. Стаціонарний потенціал системи зсувається в негативний бік, йде зменшення корозійного струму. На поверхні утворюється адсорбційна плівка. Проходить хімічна реакція, в результаті якої зв'язується деполаризатор. На поверхні, що захищається металу утворюються важкорозчинні сполуки, які уповільнюють корозію, блокуючи поверхню. Катодні інгібітори менш ефективні, ніж мішані або анодні, тому їх використання обмежене. Катодні, як і анодні, не застосовуються в кислих середовищах, тому що в них малоефективні. До них відносяться сульфід натрію, гідразин.

Мішані інгібітори корозії гальмують анодну і катодну реакції. Тому вва-

жається, що мішані інгібітори більш ефективні. Більшість таких сполук працюють за окислювальним типом. Яскравим прикладом цього виду речовин можна вважати хромати.

Одними з найбільш важливих і точних методів корозійних досліджень є електрохімічні. Найчастіше досліджується зміна потенціалу металу у певному корозійному середовищі в залежності від часу, але більш повну картину корозійного процесу дають так звані поляризаційні криві, за якими судять про поляризуємість даного металу, про роль катодних і анодних реакцій і вплив внутрішніх і зовнішніх факторів на корозійний процес (рисунок 6.1).



1, 1' – поляризаційні криві без інгібітора; 2, 2' – поляризаційні криві з інгібітором в робочому середовищі

Рисунок 6.1 – Поляризаційні криві корозії сталі (без Ін та з Ін – ') зі схемами відповідних побудов.

Поляризаційні діаграми, звані іноді діаграмами Еванса, - це графіки залежності потенціалу від логарифма струму або густини струму. Вперше вони були запропоновані У. Р. Евансом (Кембріджський університет), який

продемонстрував корисність таких діаграм для оцінки корозійної поведінки металів.

За поляризаційними кривими можна обчислити швидкість корозії металу. Якщо відома залежність швидкості катодної й анодної реакцій від потенціалу, то шляхом графічної побудови можна визначити швидкість корозії металу в даних умовах. За віссю абсцис нанесені значення густини струму в логарифмічних одиницях, а за віссю ординат – відповідні величини потенціалу. За кінетичними рівняннями швидкості електродних процесів, залежність між потенціалом і струмом є напівлогарифмічною. На цій підставі побудова поляризаційних кривих у такому масштабі дає можливість шляхом екстраполяції прямолінійних ділянок (які називаються тафельовими) до їхнього взаємного перетинання визначити густину корозійного струму. Оцінка буде правильною, якщо величина стаціонарного корозійного потенціалу не змінюється в часі.

6.3 Приклад розрахунків

Завдання. За поляризаційними кривими (рисунок 6.1) знятими в кислому середовищі визначити коефіцієнти гальмування швидкості електрохімічної корозії та ступінь інгібіторного захисту конструкції площею 1 м².

Рішення. Струми i_c електрохімічної корозії (саморозчинення) за рисунком 6.1 знаходимо шляхом опускання перпендикуляру на вісь абсцис з точки перетинання дотичних до тафельових ділянок відповідних кривих. Цій точці відповідають стаціонарні потенціали корозії φ_c , В. Струм саморозчинення в відсутності інгібітора в робочому середовищі $i_c = 10^{0,65} = 4,669$ А, а з інгібітором в середовищі $i'_c = 10^{-0,26} = 0,549$ А.

При потенціалах $\varphi_a = -0,20 \dots -0,15$ В та $\varphi_k = -0,4 \dots -0,55$ В знаходимо значення швидкостей парціальних процесів анодної (i_a) і катодної (i_k) реакції - у неінгібованих і інгібованих середовищах. Анодні струми: $i_a = 10^{3,35} = 2238,721$ А, $i'_a = 10^{2,2} = 158,489$ А. Катодні струми: $i_k = 10^{2,1} = 125,892$ А, $i'_k = 10^{1,4} = 25,119$ А.

За формулою 3.13 розраховуємо коефіцієнти гальмування швидкості електрохімічної корозії γ_c , анодної реакції іонізації металу γ_a , катодної реакції виділення водню γ_k , відповідно: $\gamma_c = 4,669/0,549 = 8,5$; $\gamma_a = 2238,721/158,489 = 14,1$; $\gamma_k = 125,892/25,119 = 5,0$.

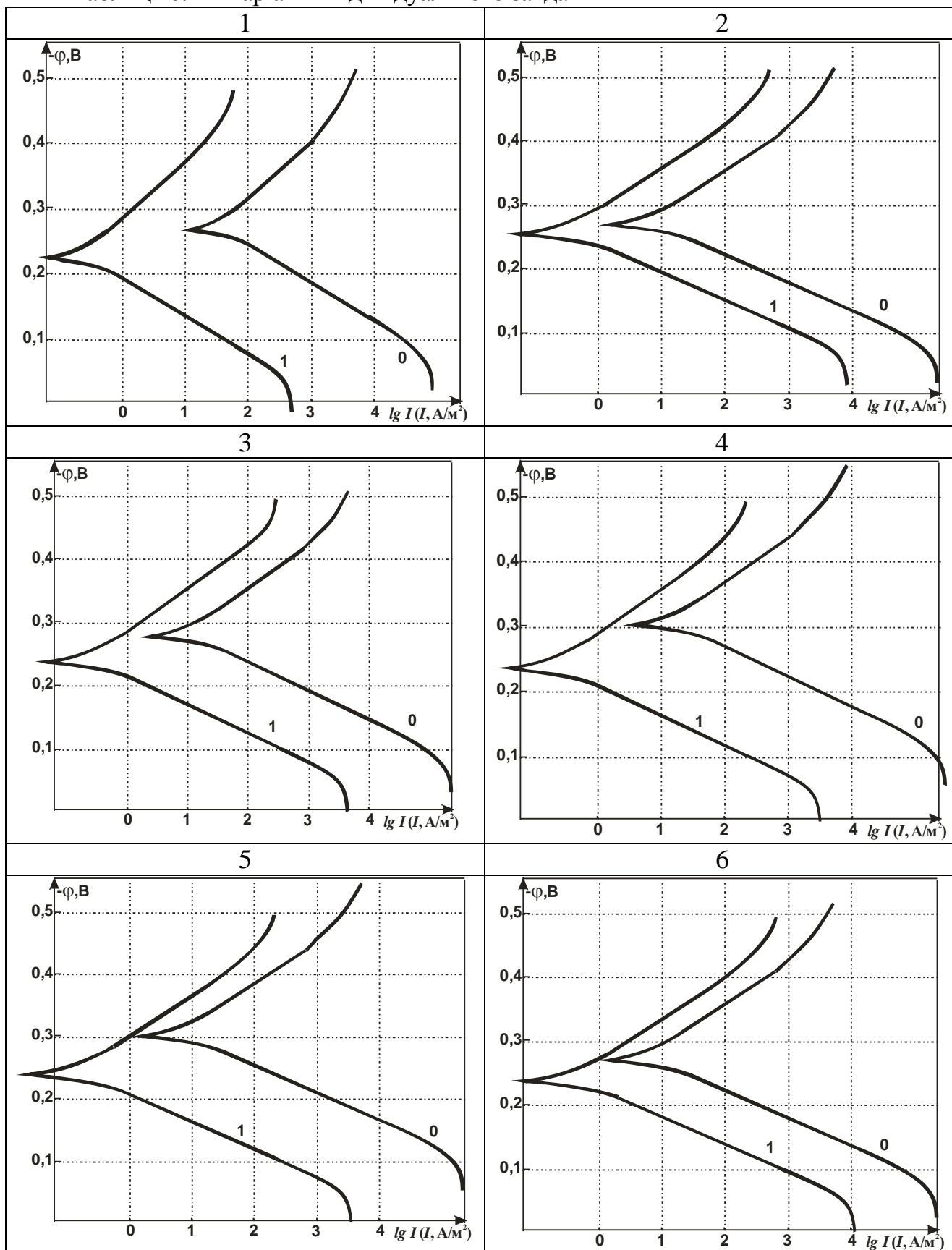
Ступінь інгібіторного захисту за формулою 3.14 складає:
 $Z = (1 - 1/8,5) \cdot 100 = 88 \%$.

6.4 Індивідуальні завдання до заняття

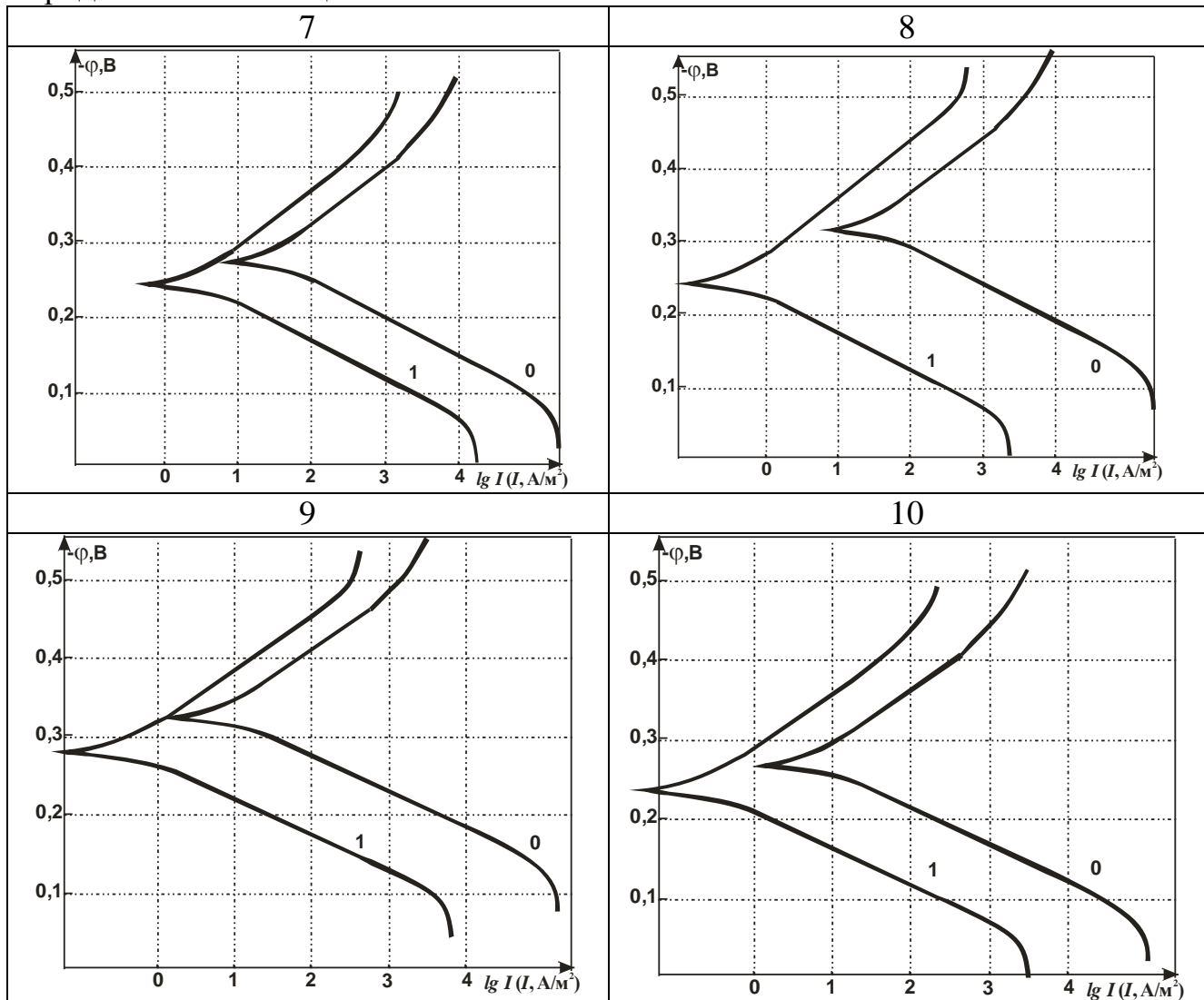
За вказівкою викладача кожному студенту вказується варіант для обрахунків з врахуванням додаткових умов наведених раніше в прикладі розрахунків з цього практичного заняття. Дуже бажано для зручності подальших побудов та обрахунків перенести поляризаційні криві у збільшеному вигляді на міліметровий папір. Результати обрахунків для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам просяться промі-

жні бали, які входять в кінцеве оцінювання знань студента з цієї дисципліни.

Таблиця 6.1 – Варіанти індивідуального завдання



Продовження таблиці 6.1



6.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. Наведіть класифікацію інгібіторів.
2. Вкажіть механізм дії адсорбуючих інгібіторів.
3. Вкажіть механізм дії пасивуючих інгібіторів.
4. Які інгібітори використовуються для захисту конструкцій в нейтральних середовищах?
5. Які інгібітори використовуються для захисту конструкцій в кислих середовищах?
6. Які інгібітори використовуються для захисту від атмосферної корозії?
7. Хто першим з вчених запропонував використовувати поляризаційні діаграми?
8. До якої групи методів дослідження корозії відноситься отримання поляризаційних кривих?
9. Наведіть схему побудови поляризаційних кривих.
10. Про що свідчить величина ступеню інгібіторного захисту?

Практичне заняття №7

ІНГІБОРНИЙ ЗАХИСТ КОНСТРУКЦІЙ ВІД КОРОЗІЇ (ЧАСТИНА 2)

7.1 Мета заняття: за поляризаційними кривими оцінити тафелеві константи протікання процесу корозії, навчитись визначати часткові коефіцієнти інгібування.

7.2 Короткі теоретичні відомості

Для прогнозування корозійної поведінки конструкції в певному робочому середовищі при певних умовах експлуатації застосовується рівняння Тафеля:

$$\eta = a_k + b_k \cdot \lg i_k \quad (7.1)$$

де a_k і b_k – константи Тафеля, які можна визначити за наступними рівняннями:

$$a_k = (2,3 \cdot R \cdot T / \alpha \cdot n \cdot F) \cdot \lg I_0 \quad (7.2)$$

$$b_k = - (2,3 \cdot R \cdot T / \alpha \cdot n \cdot F) \quad (7.3)$$

де I_0 - струм обміну, А; α - коефіцієнт переносу.

Графічно тафелеві константи можна визначити за рисунком б.1: a_k , a_a , b_k , b_a . За тим же рисунком визначають i_n^0 – струм обміну за іонами водню при $\varphi_{H^+/H} = -0,059$ В (при рН=1 $\varphi_{H^+/H} \approx -0,06$ В) - за перетином тафелевих катодних прямих з паралельною вісі абсцис (при $\varphi_{H^+/H}$). Струм обміну за іонами Me^{Z+} при $\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$ визначають за перетином анодних тафелевих прямих з прямою, паралельною вісі абсцис (за відповідним потенціалом $\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$)

Наближена оцінка рівноважного потенціалу $\varphi_{Me^{Z+}/Me}$ з урахуванням швидкості i_c (точно визначити не можна, тому що φ не є оборотними) проводиться за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{Me^{Z+}/Me} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg i_c \quad (7.4)$$

З урахуванням об'єму робочого середовища, часу експлуатації конструкції в ньому, за рівнянням Нернста одержуємо:

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 + 0,03 \cdot (\lg 9,3 \cdot 10^{-2} \cdot i_c), \quad (i_c - \text{в } A/cm^2)$$

Встановивши $\varphi_{Me^{2+}/Me}^0$ і знаючи φ^0 , екстраполяцією (за перетином анодних тафелевих прямих з ординатою при $\lg i = 0$ (шкала в A/cm^2) визначаємо тафелеву константу a_a :

$$a_a = \varphi_{a,екстр} - \varphi_{Me^{z+}/Me}, \quad (7.5)$$

чим більше a_a , тим ефективніше Ін.

Знаючи $\varphi_{к,екстр}$. За перетином катодних тафелевих прямих з ординатою при $\lg i=0$ (шкала А/см²) і $\varphi_{H^+/H}$, визначаємо тафелеву константу a_k :

$$a_k = \varphi_{к,екстр} - \varphi_{H^+/H} \quad (7.6)$$

Одержавши значення a_k , „-” не враховуємо, вважаючи, що чим більше a_k , тим ефективніше Ін.

$\epsilon_k = \text{tg } \alpha$ (α - кут "нахилу" екстрапольованої катодної прямої до осі "x"; ϵ_a - те ж, але до анодної екстрапольованої прямої).

Іншими словами ϵ_k і ϵ_a визначають за похідними:

$$\epsilon_k = \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lg i_k} \quad \epsilon_a = \frac{\partial \varphi_a}{\partial \lg i_a} \quad (7.6)$$

Визначити i_H^o і i_{Me}^o можна також із розрахунків:

$$i = 10^{-(a/\epsilon)}; \quad i_H^o = 10^{-(a_k/\epsilon_k)}; \quad i_{Me}^o = 10^{-(a_a/\epsilon_a)} \quad (7.7)$$

Струми обміну отримані графічно та за розрахунком порівнюють.

Струм хімічної корозії i_x наближено визначають за аналітичними вимірюваннями (потенціометрія, полярографія, фотометрія – розчинення Me при φ_c , $\varphi_c = -0,4 \dots -0,7$ В, або за даними гравіметрії: $i_x = m i_c - i_c$ (див. практичне заняття 3)), А/см², i_c – із поляризаційних кривих.

Розраховують коефіцієнт гальмування хімічної корозії:

$$\gamma_x = i_x / i_x^o \quad (7.8)$$

Розраховують часткові коефіцієнти інгібування:

1. кінетичні: γ_1 і γ_2

γ_1 - за струмом обміну i_{Me}^o (наприклад, позиція 3 – для Fe в кислотах).

γ_2 - за струмом обміну i_H^o

У припущенні, що коефіцієнти переносу α_H і $\beta_M = 0,5$ (α_H, β_M - коефіцієнти переносу для прямого (катодного) і зворотнього (анодного) процесів осадження (розчинення) Me; α_H, β_M - теж для реакції виділення (іонізації) водню). Значення n- збалансована кількість \bar{e} , Z_{Me} , Z_H – заряди:

$\underline{1}$ $n=2, Z_M=Z_H=1$ $\gamma_1 = (\gamma_{Me}^0)^{1/3}$ $\gamma_2 = (\gamma_H^0)^{2/3}$	$\underline{2}$ $n=1, Z_M=Z_H=1$ $\gamma_1 = (\gamma_{Me}^0)^{1/2}$ $\gamma_2 = (\gamma_H^0)^{1/2}$	$\underline{3}$ $n=2, Z_M=2, Z_H=1$ $\gamma_1 = (\gamma_{Me}^0)^{1/3}$ $\gamma_2 = (\gamma_H^0)^{2/3}$
---	---	--

$$(7,9)$$

$$(7.10)$$

$$\gamma_{Me}^0 = i_{Me}^0 / i_{Me}^0, \quad \gamma_H^0 = i_H^0 / i_H^0, \quad (7.11)$$

$$\gamma_3 = (1 - \theta)^{-1}; \quad \gamma_4 = 10^{K \cdot \Delta \psi_1} \quad (7.12)$$

де γ_3 - блокувальний ефект, θ - ступінь заповнення поверхні Me інгібітором; γ_3 має максимальне значення при великих заповненнях поверхні θ (тобто найбільш істотний внесок у порівнянні з γ_1 і γ_2 і навіть γ_4); γ_4 - енергетичний (подвійношаровий або адсорбційний) ефект із ростом θ або поверхневої концентрації Z_M (особливо при полярних або заряджених частках) лінійно пов'язаний з $\Delta \psi_1$, збільшується і може перевершувати γ_1 і γ_2 (навіть при малих $\Delta \psi_1$) в 40 і більше разів.

$$\gamma_4 = 10^{K \cdot \Delta \psi_1}, \quad (7.13)$$

де $K=3,3 \dots 11$, $K=3,3$ (з урахуванням участі аніонів при достатній концентрації Іп).

$$\Delta \psi_1 = \frac{\Delta \varphi_c}{1 - [\epsilon_a \epsilon_k / \epsilon_0 (\epsilon_a + \epsilon_k)]} \quad (7.14)$$

Результуючий коефіцієнт гальмування корозії γ визначають, як добуток часткових:

$$\gamma = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_3 \cdot \gamma_4 \quad (7.15)$$

Разом з тим:

$$\gamma = \gamma_x \cdot \gamma_c \quad (7.16)$$

Розраховують $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_4$, а γ_3 можна розрахувати за формулою 7.15.

$$\gamma_3 = \gamma / \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_4 \quad (7.17)$$

Крім того, в розрахунках враховують долі хімічного та електрохімічного механізму, фактично:

$$\gamma = (D_c \cdot \gamma_c) \cdot (D_x \cdot \gamma_x) \quad (7.18)$$

Оскільки аналітичні вимірювання тривалі можна приймати максимальне значення $\gamma_x=10$; $D_x=0,15$ (без Іп) і $0,20$ (з Іп)

При катодному потенціалі $\varphi_k = -0,5 \dots -0,6$ В і анодному потенціалі $\varphi_a = -0,1 \dots -0,2$ В визначають величини катодних і анодних струмів (i_k і i_a) при різних рН. Будують графіки залежності $\lg i_k = f(\text{pH})$ і $\lg i_a = f(\text{pH})$ і визначають порядки реакцій за H^+ (ν_{H^+}) і OH^- -іонами (ν_{OH^-}) за похідними (рисунок 7.1):

$$-\frac{\partial \lg i_k}{\partial \text{pH}} = \nu_{\text{H}^+} = n \quad \text{і} \quad -\frac{\partial \lg i_a}{\partial \text{pH}} = \nu_{\text{OH}^-} = m \quad (7.19)$$

При струмах $i_k = i_a = 5 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-3}$ А/см² визначають φ_k і будують графіки залежності $\varphi_k = f(\text{pH})$, $\varphi_a = f(\text{pH})$ та визначають значення похідних (7.1):

$$-\frac{\partial \varphi_k}{\partial \text{pH}} \quad \text{і} \quad -\frac{\partial \varphi_a}{\partial \text{pH}} \quad (7.20)$$

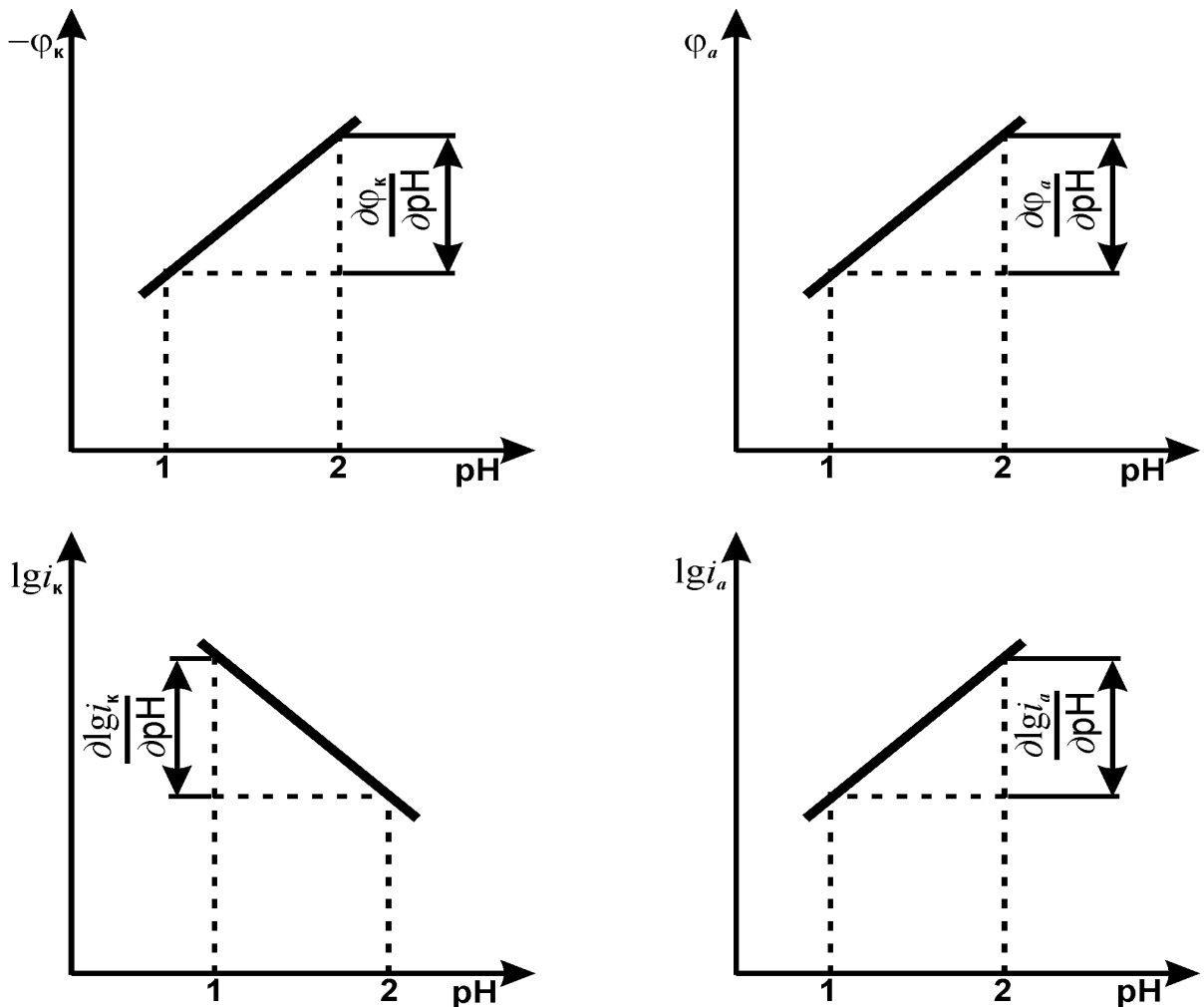


Рисунок 7.1 – Визначення кінетичних та термодинамічних параметрів катодного відновлення водню та іонізації металу

Розрахунок значень зазначених вище похідних дає можливість визначити механізм водневої перенапруги катодної реакції, участь у ній тих чи інших іонів. Наприклад, для деаерованих розчинів:

Уповільнений розряд	Уповільнена рекомбінація
$-\frac{\partial \varphi_{\kappa}}{\partial \lg(i_{\kappa})} = 0,12$	0,06
$-\frac{\partial \lg i_{\kappa}}{\partial pH} = 1$	0,5
$-\frac{\partial \lg \eta_{\kappa}}{\partial pH} = 0,06$	0

При швидкості корозії, що дорівнює i_c визначають величину катодної ($\Delta\varphi_{\kappa}$) і анодної ($\Delta\varphi_a$) поляризації (за відхиленням від стаціонарного потенціалу корозії). Потім розраховують ступінь катодного (C_{κ}) і анодного (C_a) контролю за формулами:

$$C_a = \frac{\Delta\varphi_a}{(\varphi_{\kappa})_{об} - (\varphi_a)_{об}} \quad C_{\kappa} = \frac{\Delta\varphi_{\kappa}}{(\varphi_{\kappa})_{об} - (\varphi_a)_{об}} \quad (7.21)$$

де $(\varphi_{\kappa})_{об}$ і $(\varphi_a)_{об}$ – оборотні потенціали катодної та анодної реакцій корозії, В.

За вказівкою викладача розраховують також долю електрохімічного механізму корозії ($D_{елх}$), для чого використовують дані, що отримані на практичному занятті № 3 ($m i_c$):

$$D_{елх} = \frac{i_c}{m i_c} \quad (7.22)$$

і частку хімічного механізму реакції (D_x):

$$D_x = 1 - \frac{i_c}{m i_c} \quad (7.23)$$

якщо $i_c = m i_c$, то механізм корозії – цілком електрохімічний.

Водневу перенапругу визначають, як $\eta = a_{\kappa}$ (при $\lg i=0$, шкала А/см²), а при заданому струмі ($10^{-4} \dots 10^{-1}$ А/см²) η_i визначається за формулою:

$$\eta_i = \varphi_i - \varphi_{H^+/H} \quad (7.24)$$

7.3 Приклад розрахунків

Завдання. За поляризаційними кривими свого варіанту розрахунків з попе-

реднього заняття продовжити оцінку корозійної стійкості конструкції.

Рішення. За рисунком 6.1, враховуючи що кут нахилу кривих однаковий визначаємо $v_k = v'_k = \text{tg } 40^\circ = 0,839$, $v_a = v'_a = \text{tg } 38^\circ = 0,781$. З рівняння Нернста визначаємо рівноважні потенціали металу: $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 + 0,03(\lg 9,3 \cdot 10^{-2} \cdot 4,669 \cdot 10^{-4}) = -0,439$ В; аналогічно $\phi'_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,4395$ В. За рисунком 6.1, враховуючи формулу 7.5 знаходимо $a_a = -0,15 - (-0,4395) = 0,289$ В; $a'_a = 0,298$ В. За графічними побудовами з рисунку 6.1: $a_k = 0,55 - 0,06 = 0,49$ В; $a'_k = 0,65 - 0,06 = 0,59$ В.

За прикладом 3 практичного заняття знаходимо струми хімічної корозії $i_x = 2,8 - 2,785 = 0,015$ А/см² та $i'_x = 0,005$ А/см². Коефіцієнт гальмування хімічної корозії складає: $\gamma_x = 3$ (формула 7.8). Оцінюємо струми обміну: $i^0_{\text{Me}} = 10^{-0,289/0,781} = 0,426$ А; $i^0_{\text{Me}} = 10^{-0,298/0,781} = 0,415$; $i^0_{\text{H}} = 10^{-0,49/0,839} = 0,26$ А; $i^0_{\text{H}} = 10^{-0,59/0,839} = 0,198$ А. За 7.11 $\gamma_{\text{Me}} = 1,02$, $\gamma_{\text{H}} = 1,31$. Приймаючи, що конструкція працює в кислому середовищі за позицією 3 (стор. 42), що $\gamma_1 \approx 1$, а $\gamma_2 = 1,2$.

Для подальших розрахунків спочатку визначимо $\Delta\Psi_1 = 0,015/(1 - 0,06 \cdot (0,781 \cdot 0,839/(0,781 + 0,839))) = 0,226$ ($\Delta\phi_c$ визначаємо за рисунком 6.1). Тоді за формулою 7.13 $\gamma_4 = 10^{3,3 \cdot 0,226} = 5,57$. Результируючий коефіцієнт гальмування корозії за 7.15 $\gamma = 8,5 \cdot 3 = 25,5$; $\gamma_3 = 25,5/1 \cdot 1,2 \cdot 5,57 = 3,81$ (за 7.17). При необхідності (за вказівкою викладача) проводяться подальші розрахунки та графічні побудови (див. рисунок 7.1).

7.4 Індивідуальні завдання до заняття

За вказівкою викладача продовжити обрахунки за поляризаційними кривими, які були розпочаті на попередньому практичному занятті. Результати своєї роботи для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам проставляються проміжні бали, які входять в кінцеве оцінювання знань студента з цієї дисципліни.

7.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. Що характеризує рівняння Тафеля?
2. Як розраховується рівноважний потенціал металу?
3. За яким рівнянням розраховується a_k ?
4. За яким рівнянням розраховується v_k ?
5. Як за поляризаційними кривими оцінити v_k ?
6. Як оцінити струм обміну за воднем?
7. Як оцінити струм обміну за металом?
8. За якими рівняннями можливо оцінити ступінь катодного і анодного контролю?
9. Про що свідчать часткові коефіцієнти інгібування?
10. Яким чином можна оцінити долю хімічної корозії конструкції?

Практичне заняття №8

ДОСЛІДЖЕННЯ МАЛОЦИКЛОВОЇ КОРОЗІЙНОЇ ТА ВОДНЕВОЇ ВТОМИ СТАЛІ

8.1 Мета заняття: оцінити малоциклову корозійну та водневу витривалість металоконструкцій в різних агресивних середовищах.

8.2 Короткі теоретичні відомості

Корозійна втома - це процес поступового виникнення, а далі - розвитку тріщини під впливом тривалого статичного (статична втома) або повторно-змінного навантаження (циклічна втома), тобто - це повільне руйнування металів. Опір, який чинить метал циклічній втомі, називають витривалістю, або циклічною міцністю. Опір статичній втомі має назву - тривалої міцності.

В багатьох інженерних конструкціях спостерігається руйнування після відносно незначної кількості циклів навантажування, що нараховує декілька тисяч повторень. Руйнування після малої кількості циклів навантажування від так званої малоциклової втоми, як правило, відбувається за значної (близько 1%) пластичної циклічної деформації в макрооб'ємах розгляданого елемента конструкції.

Межа між мало- і багатоцикловою втомою є умовною і визначаються головним чином мірою непружності матеріалу в циклі навантажування і пластичністю матеріалу. Для високопластичних сплавів перехідна зона мало - і багато цикловою втомою зміщується в бік більших довговічностей, для крихких - у бік менших.

Розрахунки елементів конструкцій на малоциклову втому базуються на експериментальних даних вивчення закономірностей опору деформуванню і руйнуванню за циклічного пружнопластичного деформування, а також дослідженнях кінетики неоднорідного напружено-деформованого стану і накопичення пошкоджень в зонах концентрацій - місцях ймовірного руйнування.

Опір матеріалів циклічному пружно-пластичному деформуванню звичайно вивчають за однорідного напруженого стану, використовуючи два основних види навантажування. В одному випадку під час циклічного деформування сталю зберігається амплітуда напружень, у іншому - амплітуда деформації. Ці види, відповідно, називають м'яким і жорстким навантажуванням.

Опір руйнуванню за циклічного деформування матеріалу суттєво залежить від характеру навантаження (м'яке і жорстке) і циклічних деформаційних властивостей цього матеріалу.

За м'якого навантажування (циклічне навантажування, що забезпечує задану залежність змінення номінального напруження в об'єкті від часу або іншого параметра) циклічно знеміцнювальних матеріалів накопичуються пластичні деформації, які можуть привести до двох типів руйнування - квазі-

статичного і втомного. Квазістатичне пов'язане зі збільшенням залишкових деформацій до рівня, який відповідає руйнуванню при одноразовому статичному навантаженні.

Руйнування втомного характеру пов'язане з накопиченням пошкоджень, утворенням тріщин при суттєво меншій пластичній деформації. Можливі і проміжні форми руйнування, коли утворюються тріщини втоми на фоні помітних пластичних деформацій.

Циклічно зміцнювальні матеріали руйнуються тільки від втоми. Для них крива втоми в інтервалі довговічності $10^2 \dots 10^4$ циклів досить добре описується емпіричним рівнянням

$$\sigma_a N_p n = C \quad (8.1)$$

де σ_a – межа витривалості, МПа; N_p – кількість циклів до руйнування матеріалу; n , C - сталі матеріалу.

Для квазістатичного руйнування за критерій переходу в граничний стан приймають величину деформації, накопиченої під час циклічного навантаження, що відповідає руйнуванню за одноразового статичного розтягу. При жорсткому (циклічне навантажування, що забезпечує задану залежність змінення деформації об'єкта від часу чи іншого параметра) навантажуванні немає накопичення деформацій, що виключає можливість квазістатичного руйнування. В цьому випадку всі матеріали руйнуються за механізмом втоми з утворенням тріщини.

Однією з основних вимог до сучасних металоконструкцій обмеженого строку служби є максимальна питома міцність (високе значення відношення міцності до маси). В таких конструкціях (трубопроводи, посудини під тиском, реактори та ін.) виникають напруги, які перевищують границю пружності, що обумовлює довговічність матеріалу не більш 10^5 циклів - малоциклова корозійна втома (МЦКВ) (на відміну від багатоциклової корозійної втоми, де довговічність зразків складає багато мільйонів циклів). Одним з різновидів МЦКВ є МЦВВ (малоциклова воднева втома). Якщо МЦКВ відбувається переважно в корозійних (наприклад, 3% NaCl) та корозійно-наводнювальних середовищах (наприклад, 0,1 н. HCl), то МЦВВ переважно в наводнювальних (всі раніше згадані середовища, додатково насичені сірководнем чи з катодною поляризацією). Найбільш небезпечна та неочікувана МЦВВ.

Малоциклове руйнування може бути викликане не тільки дією змінних навантажень, але і повторними тепловими діями. Якщо температурні розширення у деталі обмежені опорними пристроями або навколишніми частинами деталі з незмінною температурою, то в такій деталі виникне температурна напруга. В результаті з'являться пластичні деформації.

Руйнування, викликане знакозмінною пластичною деформацією, що є наслідком циклічних змін температури, називається термічною втомою.

Одним із способів підвищення опору деталей циклічному руйнуванню в умовах малоциклової втоми є виготовлення їх з металів, що циклічно зміцню-

ються.

Оцінка основних показників МЦКВ та МЦВВ ведеться наступним шляхом:

Ступінь захисту від малоциклової корозійної втоми – K_c відносно повітря (8.2) та корозійного середовища (8.3) і коефіцієнт гальмування МЦКВ (8.4) – γ_c^N

$$K_c = [(N_c' - N_c) / (N_{\text{п}} - N_c)] \cdot 100, \% \quad (8.2)$$

де $N_{\text{п}}$, N_c , $N_{\text{сн}}$, $N_{\text{н}}$ – відповідно кількість циклів до руйнування на повітрі, корозійному, корозійно-наводнювальному і наводнювальному середовищах (штрих – із захистом).

$$K_c = [(N_c' - N_c) / N_c] \cdot 100, \% \quad (8.3)$$

$$\gamma_c^N = N_c' / N_c, \quad (8.4)$$

Ступінь захисту від малоциклової водневої втоми – $K_{\text{н}}$ та коефіцієнти гальмування МЦВВ – $\gamma_{\text{н}}^N$

$$K_{\text{н}} = [(N_{\text{н}}' - N_{\text{н}}) / (N_{\text{п}} - N_{\text{н}})] \cdot 100, \% \quad (8.5)$$

$$K_{\text{н}} = [(N_{\text{н}}' - N_{\text{н}}) / N_{\text{н}}] \cdot 100, \% \quad (8.6)$$

$$\gamma_{\text{н}}^N = N_{\text{н}}' / N_{\text{н}}, \quad (8.7)$$

Ступінь захисту від малоциклової корозійної втоми – $K_{\text{сн}}$ відносно повітря, самого середовища та ступінь захисту в корозійно-наводнювальному середовищі наведено в формулах 8.8 -8.10.

$$K_{\text{сн}} = [(N_{\text{сн}}' - N_{\text{сн}}) / (N_{\text{п}} - N_{\text{сн}})] \cdot 100, \% \quad (8.8)$$

$$K_{\text{сн}} = [(N_{\text{сн}}' - N_{\text{сн}}) / N_{\text{сн}}] \cdot 100, \% \quad (8.9)$$

$$\gamma_{\text{сн}}^N = N_{\text{сн}}' / N_{\text{сн}}, \quad (8.10)$$

Коефіцієнти впливу середовища: корозійного – β_c , наводнювального – $\beta_{\text{н}}$, корозійно-наводнювального – $\beta_{\text{сн}}$ (у порівнянні з повітряним):

$$\beta_c = N_{\text{п}} / N_c, \quad \beta_{\text{сн}} = N_{\text{п}} / N_{\text{сн}}, \quad \beta_{\text{н}} = N_{\text{п}} / N_{\text{н}} \quad (8.11)$$

8.3 Приклад розрахунків

Завдання. Оцінити основні показники МЦКВ та МЦВВ для конструкції. Вихідні умови: базова кількість циклів до руйнування конструкції на повітрі складає 3000 циклів; в неінгібованому корозійному середовищі – 2500, в інгібованому – 2700; в неінгібованому корозійно-наводнювальному середовищі – 2000, в інгібованому – 2400; в неінгібованому наводнювальному середовищі (типу NACE – 5% NaCl+0.5M CH₃COOH + H₂S насич.) – 1500, в інгібованому – 1700. Частота навантажень конструкції максимальна – 50 циклів/хв. та її сту-

пінь деформації під час навантажень $\varepsilon = 0,2$. В інгібованих середовищах в якості інгібітору використовується ε -К з концентрацією $C_{\text{Ін}} = 10$ г/л. Вкажіть яке з робочих середовищ є найбільш агресивним по відношенню до конструкції ?

Рішення. Для корозійного середовища: ступені захисту відносно повітря $K_c = (2700 - 2500)/(3000 - 2500) \cdot 100 = 40\%$ та самого середовища $K_c = (2700 - 2500)/2500 \cdot 100 = 8\%$, а ступінь захисту від МЦКВ $\gamma_c^N = 2700/2500 = 1,08$.

Для корозійно-наводнювального середовища: ступені захисту відносно повітря $K_{\text{сн}} = (2400 - 2000)/(3000 - 2000) \cdot 100 = 40\%$ та самого середовища $K_{\text{сн}} = (2400 - 2000)/2000 \cdot 100 = 20\%$, а ступінь захисту від МЦКВ $\gamma_{\text{сн}}^N = 2400/2000 = 1,2$.

Для наводнювального середовища: ступені захисту відносно повітря $K_{\text{н}} = (1700 - 1500)/(3000 - 1500) \cdot 100 = 13,3\%$ та самого середовища $K_{\text{н}} = (1700 - 1500)/1500 \cdot 100 = 13,3\%$, а ступінь захисту від МЦВВ $\gamma_{\text{н}}^N = 1700/1500 = 1,13$.

Коефіцієнти впливу середовища: $\beta_c = 3000/2500 = 1,2$; $\beta_{\text{сн}} = 3000/2000 = 1,5$; $\beta_{\text{н}} = 3000/1500 = 2$. Найбільш агресивним буде наводнювальне середовище (чисельне значення $\beta_{\text{н}}$ найбільше).

8.4 Індивідуальні завдання до заняття

За вказівкою викладача кожному студенту вказується варіант для обрахунків з врахуванням додаткових умов наведених раніше в прикладі розрахунків з цього практичного заняття. Результати обрахунків для перевірки представляються викладачу в робочому зошиті. За результатами контролю студентам просяться проміжні бали, які входять в кінцеве оцінювання знань студента з цієї дисципліни.

Таблиця 8.1 – Варіанти індивідуального завдання

Варіант	Повітря	Корозійне середовище, 3% NaCl		Корозійно-наводнювальне середовище, 0,1 М HCl		Наводнювальне середовище, 0,1 М HCl + катодна поляризація ($J_k = 0,05 \text{ A/cm}^2$)	
	$N_{\text{п}}$	N_c	N'_c	$N_{\text{сн}}$	$N'_{\text{сн}}$	$N_{\text{н}}$	$N'_{\text{н}}$
1	6000	5000	5500	4000	4500	3000	3500
2	5900	4900	5400	3900	4400	2900	3400
3	5800	4800	5300	3800	4300	2800	3300
4	5700	4700	5200	3700	4200	2700	3200
5	5600	4600	5100	3600	4100	2600	3100
6	5500	4500	5000	3500	4000	2500	3000
7	5400	4400	4900	3400	3900	2400	2900
8	5300	4300	4800	3300	3800	2300	2800
9	5200	4200	4700	3200	3700	2200	2700
10	5100	4100	4600	3100	3600	2100	2600

8.5 Тестові питання для контролю СР студентів

1. Дайте визначення поняттю “корозійна втома”?
2. Яка різниця між “витривалістю” та “тривалою міцністю”?
3. З чим пов’язане м’яке навантажування конструкцій?
4. В чому різниці між м’яким та жорстким навантажуванням конструкцій?
5. Чим відрізняється малоциклова корозійна втома від багатоциклової корозійної втоми?
6. Чим характеризується МЦКВ?
7. В яких робочих середовищах відбуваються процеси МЦКВ та МЦВВ?
8. З чим пов’язана термічна втома конструкцій?
9. Як вивчають малоциклову втому сталейних зразків?
10. Якими показниками оцінюють ефективність захисту від МЦКВ та МЦВВ?

Рекомендована література

1. Кондращенко О.В. Корозія і захист матеріалів та конструкцій. – Харків: ХНАМГ, 2005. – 124 с.
2. В. І. Алімов, З. А. Дурягіна. Корозія та захист металів від корозії. Донецьк-Львів: ТОВ "Східний видавничий дім". — 2012. — 328 с.
3. П. М. Сопрунюк, В. М. Юзевич. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. — Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, вид-во «СПОЛОМ». — 2005. — 292 с.
4. Хімічні основи корозії конструкційних матеріалів /С.І. Козак, М.Г. Котур, М.В. Никипанчук, В.В. Григоращ. – Львів: Ліга-Прес, 2001. – 240с.
5. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов.- М.: Металлургия, 1981.-216с.
6. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов.-М.: Металлургия, 1976. -472с.
7. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах - М.: Металлургия, 1986.-175с.
8. Улиг Г. Г., Ревин Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ./Под ред. А. М. Сухотина.— Л.: Химия, 1989.— США, 1985. — 456 с.
9. ISO 7539. Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part1-9.
10. NACE Standard TM 0198-1998. Standard Test Method Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service.
11. NACE Standard TM 0284-2003. Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking.
12. NACE Standard TM 0177-2005. Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in Hydrogen Sulfide (H₂S) Environments.

ДОДАТОК А – ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

Анод – електрод, на якому відбувається процес окиснення.

Анодна ділянка металу – ділянка поверхні металевого виробу, на якому відбувається окиснювання металу.

Анодний захист – анодна поляризація металу шляхом зсуву його потенціалу в область пасивності. При цьому виріб, що захищається, приєднують до позитивного полюса джерела струму, а допоміжний електрод (катод) – до негативного.

Анодні інгібітори – речовини, які пасивують анодні ділянки металу. Найчастіше це неорганічні окислювачі – хромати, нітрати, нітроти, молібдати, вольфрамати.

Анодні покриття – металеві покриття, що мають більше негативний електродний потенціал у порівнянні з потенціалом металу, що захищається.

Атмосферна корозія – корозія металів в умовах природної атмосфери. Відбувається на поверхні металу, покритого тонкою плівкою вологи майже завжди з кисневою деполяризацією.

Біологічна корозія – корозія в результаті дії мікроорганізмів і продуктів їхньої життєдіяльності.

Воднева деполяризація – деполяризація, у якій роль деполяризатора виконують йони водню.

Газова корозія – корозія металів у газовому середовищі при високих температурах.

Грунтова корозія – корозія металевих виробів, експлуатованих у ґрунті. На швидкість ґрунтової корозії впливають: вологість, пористість ґрунту, його неоднорідність, вміст солей, кислотність, електропровідність ґрунту, наявність мікроорганізмів.

Густина струму – відношення сили струму до величини поверхні електроду.

Деполяризатор – частинка, що відновлюється на поверхні катоду в процесі електрохімічної корозії.

Діаграми Пурбе – діаграми стану системи «метал – вода» у координатах «електродний потенціал – рН».

Електродний потенціал – різниця потенціалів між металом і розчином електроліту, у який занурено метал.

Електрорушійна сила гальванічного елементу – різниця потенціалів між катодними й анодними ділянками кородуючого металу за умови рівноваги електродних процесів.

Електрохімічна корозія металів – самодовільне руйнування металів внаслідок електрохімічної взаємодії з навколишнім електропровідним середовищем.

Електрохімічний захист – сутність електрохімічних методів захисту – піддати виріб поляризації. Залежно від знаку поляризації розрізняють катодний (у тому числі протекторний) захист і анодний захист.

Електрохімічні дослідження корозії – дослідження електродних процесів й електричних параметрів електрохімічної корозії. Вони дозволяють одержати дані, що характеризують механізм корозійного процесу, визначити контролюючий (лімітуючий) фактор, а також швидкість окиснення металу. Основний метод електрохімічних досліджень – зйомка поляризаційних кривих, яку можна здійснити гальваностатичним або потенціостатичним способом.

Продовження додатку А

Жароміцність – здатність металу зберігати при високих температурах досить високі механічні властивості: тривалу міцність й опір повзучості.

Жаростійкість – здатність металу опиратися корозійному впливу при високих температурах.

Інгібітори корозії – речовини, що сповільнюють корозію. Їх вводяться в невеликих кількостях у робоче середовище.

Йони-активатори корозії – йони, присутність яких у навколишнім середовищі прискорює процес корозії.

Йони-інгібітори корозії – йони, присутність яких у навколишнім середовищі сповільнює процес корозії.

Катод – електрод, на якому відбувається процес відновлення.

Катодна деполяризація – процес відновлення часток деполяризатора на катодній поверхні металевого виробу.

Катодний захист – катодна поляризація металу, що захищається, шляхом приєднання негативного полюса зовнішнього джерела струму до конструкції, що захищається, а позитивного полюса – до допоміжного електроду – аноду (як анод застосовують лом чорних металів, відпрацьовані рейки, старі труби тощо).

Катодні інгібітори – речовини, що зменшують ефективність катодного процесу або зменшують площі катодних ділянок. Зниження ефективності катодного процесу досягається за рахунок зменшення концентрації розчиненого кисню в розчині (або підвищення перенапруги виділення водню).

Катодні покриття – металеві покриття, що мають більш позитивний електродний потенціал у порівнянні з потенціалом металу, що захищається.

Киснева деполяризація – деполяризація, у якій роль деполяризатора виконують молекули кисню в присутності води.

Корозійна втома – руйнування металу при одночасній дії корозійного середовища й змінних механічних навантажень.

Корозійне розтріскування – результат впливу корозійного середовища й напруг, що розтягують.

Корозійні діаграми – діаграми, на яких графічно відбита кінетика катодного й анодного процесів.

Корозійні дослідження й випробування – дослідження процесів корозії для рішення різноманітних теоретичних і прикладних завдань. За характером організації всі методи корозійних досліджень і випробувань можна розподілити на три основні групи: лабораторні методи, польові випробування, натурні випробування.

Корозійно-механічні випробування – випробування на корозію під механічною напругою проводять по двох можливих схемах: при постійній механічній нарузі й при постійній деформації. Принципи створення напруг і деформації можуть бути різними. Оцінку результатів випробувань поводять за часом розтріскування або повного руйнування.

Корозія під дією блукаючих струмів – корозія в результаті витоку струму з металевого виробу в навколишнє середовище.

Лабораторні методи корозійних випробувань – прискорені дослідження спеціально приготовлених зразків у штучно створених умовах корозії. Лабораторні дослідження є прискореними.

Продовження додатку А

Лакофарбові покриття – лаки (колоїдні розчини масел, що висихають) і фарби (суспензія мінеральних пігментів в органічному плівкоутворювачі). У їх склад входять також розріджувачі, наповнювачі.

Легування – ведення до складу сплаву компонентів (найчастіше металевих), що поліпшують одне або кілька корисних якостей сплаву.

Металеві покриття – покриття основного металу іншим металом. За механізмом дії металеві покриття поділяються на катодні й анодні. Найважливіший спосіб нанесення металевих покриттів – гальванічний.

Морська корозія – корозія в умовах морської води. Найнебезпечніші фактори морської корозії – висока солоність (і, таким чином, і висока електропровідність) морської води, наявність іонів хлору, розчиненого кисню, мікроорганізмів, обростання. Сама небезпечна ділянка корпусу судна – ватерлінія й трохи вище неї.

Неметалеві покриття – покриття з неметалевих матеріалів. До них відносяться: неорганічні покриття, лакофарбові покриття, смоли й пластмаси, емалі.

Обробка розчинів електrolітів – зменшення концентрації деполяризатора (досягається нейтралізацією кислих розчинів або видаленням кисню) і введення в нього інгібіторів корозії.

Оксидування – процес штучного створення оксидних покриттів. Розрізняють оксидування хімічне, термічне й електрохімічне.

Пасивність металу – стан високої корозійної стійкості металів, викликаний гальмуванням анодної реакції.

Перенапруга – різниця між рівноважним і нерівноважним потенціалами електроду.

Поляризація електроду – явище відхилення потенціалу електроду від його рівноважного значення.

Поляризаційний опір – відношення величини поляризації до густини корозійного струму; поляризованість відіграє роль електричного опору на ділянці ланцюга.

Потенціал пасивації (Фладе-потенціал) – зовнішній потенціал на аноді, накладення якого призводить до початку формування пасивного стану.

Потенціал перепасивації – зовнішній потенціал на аноді, накладення якого призводить до зняття пасивного стану, як правило, у результаті утворення йонів з максимальним ступенем окиснення.

Протекторний захист – катодна поляризація виробу, що захищається; досягається використанням в якості аноду металу з більше негативним електродним потенціалом, чим метал, що захищається. Як матеріал протекторів використовують алюміній, магній, цинк або сплави на основі цих металів.

Стандартний електродний потенціал – електродний потенціал, вимірюваний у стандартних умовах відносно стандартного водневого електроду, потенціал якого умовно дорівнює нулю вольт.

Струм корозії – величина струму, викликаного електрохімічною корозією в тілі металу.

Фактори корозії – чинники, що впливають на вид і результат корозії.

Хімічна корозія – корозія, що не супроводжується виникненням електричного струму в тілі металу. При хімічній корозії окислювально-відновний процес відбувається в одному акті.