

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Астрахань
2008

УДК
ББК

Старкова Н.Н. Коррозия и защита металлов: Учебное пособие / Под ред. д-ра хим. наук Ю. И. Рябухина. – / Астрахан. гос. техн. ун-т. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2008. – 128 с.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки дипломированных специалистов 180100.65 (652900) "Кораблестроение и океанотехника" и направлению подготовки бакалавров 180100.62 (552600) "Кораблестроение и океанотехника", изучающих дисциплины блоков ЕН и ВД "Химия" и "Коррозия металлов".

Пособие содержит теоретический материал, методические указания к трём лабораторным работам, примеры решения задач и варианты заданий для самостоятельной работы.

Может быть рекомендовано для студентов специальностей 180103.65 "Судовые энергетические установки", 140104.65 "Промышленная теплоэнергетика", 180101.65 "Кораблестроение".

Рис. 35, табл. 2, библиогр. 27 назв.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры электрохимии .Ростовского государственного университета В.В.ЭКИЛИК

доктор технических наук, профессор кафедры "Судостроение и энергетические комплексы морской техники" ФГОУ ВПО "АГТУ" А.Ф. ДОРОХОВ

заместитель главного механика, начальник группы по анализу коррозионного состояния заводского оборудования Астраханского газоперерабатывающего завода ООО "Астраханьгазпром", кандидат технических наук Р. БЕЛЕС ПАРРА

© Старкова Н.Н., 2008

©Астраханский государственный технический университет. 2008

ВВЕДЕНИЕ

Металлы* составляют одну из основ цивилизации на планете Земля. Широкое внедрение металлов в промышленное строительство и транспорт произошло на рубеже XVIII–XIX веков. В это время появился первый чугунный мост, спущено на воду первое судно, корпус которого был изготовлен из стали, созданы первые железные дороги. Как символ достижения техники XIX века в Париже в 1889 году была воздвигнута Эйфелева башня.

Среди металлов как конструкционные материалы всегда выделялись железо и его сплавы, объём промышленного производства которых примерно в 20 раз больше, чем всех остальных металлов, вместе взятых.

Начало практического применения человеком железа относят к IX веку до н. э. Именно в этот период человечество из бронзового века перешло в век железный. Тем не менее история свидетельствует о том, что изделия из железа были известны в Хеттском царстве (государство Малой Азии), а его расцвет относят к XIV–XIII векам до н. э.

В природе, хотя и очень редко, но встречается самородное железо. Его происхождение считают метеоритным, то есть космическим, не земным. Поэтому первые изделия из железа (они изготавливались из самородков) ценились очень высоко – гораздо выше, чем из серебра и даже золота.

С изделиями из железа мы на каждом шагу встречаемся в быту и знаем, как много хлопот доставляют его ржавление и сама ржавчина.

Ржавлением называют только коррозию железа и его сплавов. Другие металлы корродируют, но не ржавеют.

В последнее время высокие темпы развития промышленности, интенсификация производственных процессов предъявляют высокие требования к надёжной эксплуатации технологического оборудования и строительных конструкций. Особое место в комплексе мероприятий по обеспечению бесперебойной эксплуатации оборудования отводится надёжной защите его от коррозии.

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования, то есть не менее 4500 лет назад. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и, прежде всего, легкоплавким оловом (лужение). В трудах древнегреческого историка Геродота (5 век до н. э.) и древнеримского учёного Плиния Старшего

* *Металлы* (здесь и далее) – конструкционные материалы на основе металлов и их сплавов друг с другом и неметаллами.

(1 век до н. э.) уже есть упоминания о применении олова для предохранения железа от ржавления.

Имеются и примеры поразительной стойкости некоторых металлических сооружений. Например, одним из замечательных памятников старого Дели в Индии является минарет Кутуб-Минар, построенный в 1200 году. Во дворе минарета уже более тысячи лет стоит известная Делийская железная колонна. Об этой колонне рассказывают много легенд, касающихся её исключительной коррозионной стойкости. Колонна состоит почти из чистого железа: углерода в железной колонне – 0,080 %; кремния – 0,046 %; серы – 0,006 %; фосфора – 0,114 %; азота – 0,032 %; остальное – железо. Выплавлена она и откована из одного куска.

Чем же объясняют исключительную коррозионную устойчивость металла, из которого сделана колонна?

По одной версии высокую коррозионную стойкость Делийской колонны объясняют условиями, в которых она находится. Дело в том, что климат Дели очень сухой: относительная влажность в течение года не превышает 50–60 %, а обычная – в пределах 30–40 %. Английский учёный Вернон показал, что при относительной влажности до 30 % коррозия металла практически не наблюдается. При повышении влажности до 60–70 % происходит медленное усиление коррозии, и при влажности выше 70 % скорость коррозии резко возрастает.

По другой версии стойкость индийского железа объясняется присутствием в атмосфере Дели избыточного количества аммиака, по третьей – тем, что в металле практически отсутствует сера – результат выплавки железа не на каменном угле, а на древесном, в котором серы нет.

Заметные успехи в борьбе с коррозией появились лишь после того, как было установлено, что коррозия во многом имеет электрохимическую природу.

Огромную роль в понимании механизма коррозии сыграли исследования наших соотечественников – Владимира Александровича Кистяковского (1865–1952гг.), Николая Алексеевича Изгарышева (1884–1956гг.), Георгия Владимировича Акимова (1901–1953гг.),* Александра Наумовича Фрумкина (1895–1976гг.) и Якова Михайловича Колотыркина (1910–1995гг.).

Электрохимическая теория коррозии, как отмечал академик Я.М.Колотыркин, "указала путь не только к оценке химического сопротивления металлов и сплавов, но и к повышению их стойкости за счёт направленного легирования самого металла, модифицирования агрессивной среды и регулирования потенциала".

В борьбе с коррозией учёные и инженеры применяют более стойкие материалы: алюминий, титан, различные сплавы, пластмассы. Хорошая защитная плёнка образуется на поверхности сплавов железа с

* Усилиями Георгия Владимировича Акимова создана первая в России научная коррозионная лаборатория в Центральном аэрогидродинамическом институте (1927 г.) и первая в мире кафедра коррозии в Московском институте цветных металлов и золота (ныне Государственный университет цветных металлов и золота) в 1931 году.

хромом. Из листов такой – нержавеющей – стали собрана знаменитая скульптура "Рабочий и колхозница" на ВДНХ (ныне ВВЦ) в Москве. А монумент в честь покорения космоса, сделанный в виде 99-метрового шлейфа, изготовлен из отшлифованных до блеска листов титана. Он простоит сотни лет. Из титана сделан и памятник Юрию Гагарину в Москве.

Металлурги создали десятки легированных сплавов, медленно корродирующих, а химики – десятки способов уменьшения количества веществ, вызывающих коррозию в средах, где находится металлическое изделие. Для защиты оборудования найдены особые вещества – ингибиторы, уменьшающие коррозию в сотни и тысячи раз. Чтобы уберечь металлические поверхности от разрушения, их покрывают красками, лаками, анодируют, фосфатируют, оксидируют.

Символ Парижа – Эйфелева башня, служившая в XX веке радиоантенной, неизлечимо больна. Она изготовлена из стали и, неудержимо ржавея, разрушается. Эйфелева башня не простояла бы столько лет, если бы её не красили уже более семнадцати раз.

И тем не менее ежегодно имеют место огромные потери из-за коррозии, так как 40–50 % машин и сооружений работает в агрессивных средах, 30 % – в слабо агрессивных, и только около 10 % не требует антикоррозионной защиты. Огромное количество машин, изделий, приборов, запасных частей, хранящихся на складах или транспортируемых по морю и железной дороге, подвергаются коррозионному разрушению. Нередки случаи, когда ценное оборудование, стоимость которого в сотни и тысячи раз превышает стоимость металла, из которого оно изготовлено, из-за "незначительных" коррозионных повреждений выходит из строя, не дойдя до потребителей.

Наибольшие потери от коррозии несут топливно-энергетический комплекс, сельское хозяйство, химическая промышленность. В нефтедобывающей промышленности и при транспортировке нефти и нефтепродуктов до 70 % отказов происходит по причине коррозионных повреждений.

Различают **прямые** и **косвенные потери** от коррозии. **Прямые потери** включают: затраты на капитальный и текущий ремонт машин, оборудования и коммуникаций, преждевременно выходящих из строя из-за коррозии; стоимость металлических полуфабрикатов, материалов и комплектующих изделий, списанных из-за коррозии; недоамортизированную (остаточную) стоимость основных фондов, списанных по причине коррозии. Прямые потери от коррозии в результате разрушения, например, трубопроводов, химического оборудования, деталей машин, цистерн, составляют около 10 % ежегодной выплавки металлов. Другими словами около 10 % производимого железа ежегодно теряется. По данным Института

физической химии РАН, каждая шестая домна в России работает впустую – весь выплавляемый металл превращается в ржавчину. В результате коррозии металлические изделия утрачивают свои технические и эксплуатационные свойства.

К **косвенным потерям** относят экономический ущерб, возникающий из-за аварийных ситуаций, простоя оборудования, снижения качества продукции по причине коррозии, и затраты на ликвидацию ущерба, наносимого коррозией окружающей среде. Утечка нефти, газов и других продуктов из прокорродировавшего трубопровода загрязняет окружающую среду и, как следствие, оказывает вредное влияние на здоровье человека и животных. Косвенные затраты могут превышать прямые затраты в несколько раз, особенно в химической и нефтехимической отраслях промышленности, в производстве цветных металлов.

К потерям, которые терпит экономика, должны быть отнесены также громадные **затраты на защитные антикоррозионные мероприятия** – капитальные вложения на приобретение и монтаж средств защиты, эксплуатационные расходы на защиту основных фондов и готовой продукции, затраты на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области защиты металлов от коррозии.

Учёт возможной коррозии приводит к повышенным затратам металла при изготовлении аппаратов высокого давления, паровых котлов, металлических контейнеров для токсичных и радиоактивных веществ. Это увеличивает общие потери от коррозии.

Соотношение прямых, косвенных потерь и расходов на защиту от коррозии оценивают как 3-4 : 1 : 1. В промышленно развитых странах ущерб от коррозии достигает 4 % национального дохода. В нашей стране он исчисляется миллиардами рублей в год.

Проблемы коррозии постоянно обостряются из-за непрерывного роста производства металлов и ужесточения условий их эксплуатации. Металлические изделия, используемые в технике, работают в условиях всё более высоких температур и давлений, мощных потоков газов и жидкостей. Поэтому вопросы защиты металлических материалов от коррозии становятся всё более актуальными. Полностью предотвратить коррозию металлов невозможно, поэтому единственным путём борьбы с ней является поиск способов её замедления.

Полностью предотвратить коррозию можно только в инертной среде, например в атмосфере аргона, однако реально создать такую среду при эксплуатации конструкций и механизмов в подавляющем большинстве случаев невозможно.

Что же такое коррозия?

Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения изделий из металлов под воздействием окружающей среды.

Процессы физического разрушения к коррозии не относят, хотя часто они наносят не меньший вред памятникам (здания и скульптуры), выполненным из известняка или мрамора. Их называют истиранием, износом, эрозией*.

Термин “коррозия” произошёл от латинского словообразования "corrodo" [cum + rodo] (обгрызать, изгрызать), где корень rodo – разъедать. Впервые этот термин появился в 1667 году в английском журнале “Philosophical Transactions”.

В России явление коррозии металлов впервые исследовал М. В. Ломоносов.

Коррозия металлов – процесс самопроизвольный, который протекает непрерывно.

В Международном стандарте ИСО 8044-1986 под термином **коррозия** подразумевают **физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы.**

Среда, вызывающая коррозию, называется **коррозионной (коррозивной) или агрессивной.**

Способность металлов противостоять коррозионному воздействию внешней среды называют **коррозионной стойкостью.**

Защита металлов от коррозии является одной из важнейших проблем, поскольку потери от коррозии, например в промышленности и на транспорте, сравнимы с затратами на развитие крупнейших отраслей экономики.

* Эрозия — полное или частичное неокислительное разрушение, повреждение поверхности металла.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В МЕТАЛЛАХ

Примерно 80 химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева представляют собой металлы. Их атомы содержат один–два электрона во внешнем электронном слое.

Металл можно определить как хорошо проводящее электричество и теплоту простое вещество, отличающееся характерным (металлическим) блеском; из металлов можно выковывать листы (благодаря особому свойству – ковкости) и вытягивать проволоку (благодаря тягучести); электропроводность металлов возрастает с понижением температуры.

К металлам с хорошо изученными свойствами относят Li и Be – во втором периоде системы элементов Д. И. Менделеева; Na, Mg и Al – в третьем периоде; 13 элементов (K – Ga) – в четвёртом периоде; 14 элементов (Rb – Sn) – в пятом периоде, 29 элементов (Cs – Bi) – в 6-ом самом длинном периоде и 9 элементов (Fr – Rg) – в 7-ом периоде.

Металлы и их сплавы ценны благодаря своим свойствам. Твёрдость, прочность, износостойкость и другие свойства обусловлены тем, что в кристаллической структуре металлов существуют особые, очень прочные связи.

Какова же природа сил, удерживающих вместе атомы в металлах и их сплавах?

В неметалле число атомов, которые каждый атом имеет в качестве ближайших соседей, определяется его ковалентностью.

Например, на один одновалентный атом йода ($I\ 5s^25p^5$) приходится только один, близко расположенный к нему в кристалле, другой атом йода и они образуют молекулы с ковалентной связью, которые обнаруживаются как самостоятельные частицы в любом агрегатном состоянии вещества (рис. 1). В твёрдом йоде такие молекулы I_2 занимают узлы его кристаллической молекулярной решётки (рис. 2).



Рис. 1. Молекула йода

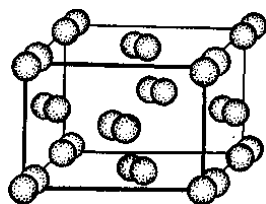


Рис. 2. Кристаллическая решётка йода

В алмазе четырёхвалентный атом углерода ($C^* 2s^1 2p^3$) имеет четыре ближайших соседних атома, которые находятся в углах тетраэдра. Сам рассматриваемый атом углерода расположен в центре этого тетраэдра (рис. 3). Каждый из четырёх атомов связан с тремя другими плюс исходный атом, и так по всему кристаллу. Кристалл в целом представляет собой гигантскую молекулу, в которой атомы удерживаются вместе ковалентными связями.

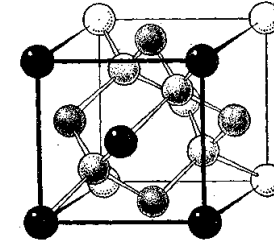


Рис. 3. Структура алмаза

В то же время атом калия ($K 4s^1$), атом кальция ($Ca 4s^2$) и атом титана ($Ti 3d^2 4s^2$) в металлических калии, кальции и титане, обладающие одним, двумя и четырьмя валентными электронами соответственно, вместо одного, двух или четырёх ближайших соседних атомов имеют по восемь или двенадцать.

Большинство металлов образуют кристаллы с таким расположением атомов, при котором каждый атом окружён максимальным геометрически допустимым числом атомов. Учитывая это понятно, что атомы металлов не связаны друг с другом в кристалле локализованными двухэлектронными связями, так как числа валентных электронов атомов недостаточно для образования подобных связей со всеми его соседями. Локализованные двухэлектронные связи существуют, например, в молекулах K_2 , Na_2 , но такие молекулы обнаруживаются только в парах. В кристалле всё происходит иначе.

Рассмотрим в качестве примера металлический литий, который кристаллизуется в кубической объёмноцентрированной решётке, и каждый его атом имеет в кристалле по восемь ближайших соседей (рис. 4).

Свободный атом лития ($Li 1s^2 2s^1 2p^0$) обладает высокой электронной плотностью первого слоя ($1s^2$), второй же слой представлен одним электроном ($2s^1$). Таким образом, каждый атом предоставляет на образование связей 4 валентные орбитали ($2s \square 2p \square \square \square$) и лишь 1 электрон ($2s^1$).

В кристалле металла всегда число электронов значительно меньше числа орбиталей. При перекрывании внешних орбиталей атомов электроны мигрируют от одного к другому (среди них), принимая таким образом участие в образовании связи между всеми атомами кристалла. Свободному перемещению внешних электронов по всему кристаллу способствует их слабая связь с ядром, о чём свидетельствуют невысокие значения энергий ионизации*.

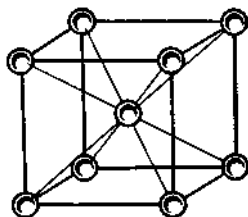


Рис. 4. Расположение атомов в кристалле лития

Между ковалентной связью в молекуле йода ($I-I$) и металлической в кристалле лития имеется сходство: оба типа химической связи основаны на обобществлении валентных электронов. Только в йоде обобществлённые электроны принадлежат двум атомам (локализованы), а в металлах они обслуживают весь кристалл. Обобществлённые электроны в кристалле металла полностью делокализованы и образуют так называемый "электронный газ".

Таким образом, металлическая связь — многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов в твёрдом и жидком веществе, основанная на обобществлении внешних электронов атомов.

Металлическая связь с делокализацией всех валентных электронов всех атомов кристалла характерна только для щелочных (Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) и щёлочно-земельных (Ca , Sr , Ba , Ra) металлов. В кристаллах остальных металлов лишь небольшая часть валентных электронов находится в состоянии обобществления.

Так, число электронов, принадлежащих всему кристаллу в переходных металлах**, составляет $\sim 1e$ на атом. Остальные электроны образуют направленные ковалентные связи между соседними атомами.

* Энергия ионизации — энергия, необходимая для отрыва электрона от электронейтрального атома и удаления его на бесконечное расстояние.

** Переходные металлы — элементы d- и f-семейств периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Столь сложное строение металлов определяет их особое поведение, когда они находятся в контакте, например с электролитом*.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

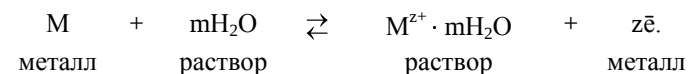
Упрощая механизм образования химической связи можно принять, что в узлах кристаллической решётки металлов расположены электронейтральные атомы и положительно заряженные ионы, между которыми перемещаются обобществленные электроны ("электронный газ"). Между атомами, ионами и электронами в металле существует динамическое равновесие



При погружении пластины металла, например цинка, в водный раствор его соли в результате взаимодействия с полярными молекулами воды некоторое количество ионов металла, находящихся на поверхности, переходит в раствор, а электроны остаются в металле. Ионы в растворе приобретают гидратную оболочку и в перемешиваемом электролите практически находятся у поверхности пластины. По мере накопления ионов становится возможным обратный процесс, в результате которого некоторое количество ионов металла, находящихся в растворе, при взаимодействии с металлом, теряет гидратную оболочку и переходит на его поверхность.

Поскольку в начальный момент преобладает переход ионов с поверхности металла в раствор, то металл, за счёт остающихся в нём электронов, заряжается отрицательно, а гидратированные ионы у поверхности металла образуют положительно заряженный слой (рис. 5а). Такое распределение зарядов характерно для активного (расположенного в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода) металла.

Возникающая на границе металл – раствор соли металла электрическая разность потенциалов препятствует дальнейшему переходу ионов металла M^{z+} с поверхности в электролит, что и приводит к установлению электрохимического равновесия:



* Электролиты – вещества, в растворах или расплавах которых в заметной концентрации присутствуют ионы, обуславливающие прохождение электрического тока. Растворы электролитов часто называют просто электролитами.

Для неактивного металла вначале преобладает переход ионов металла из раствора на пластину, в результате чего на ней возникает положительный заряд. В растворе под действием сил электростатического взаимодействия к поверхности металла притягиваются анионы, образуя отрицательно заряженный слой (рис. 5б).

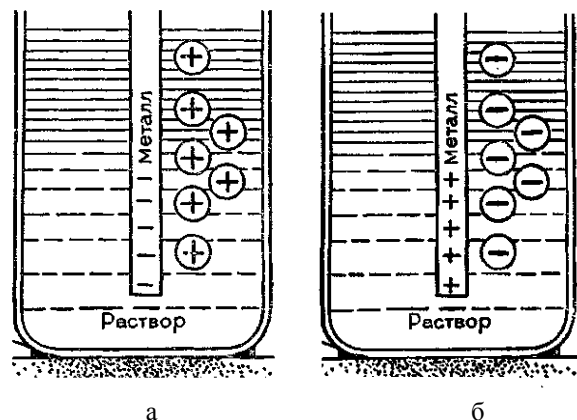


Рис. 5. Строение двойного электрического слоя:
а – для активного металла; б – для неактивного металла

Таким образом, в обоих случаях на границе металл – электролит возникает тонкий поверхностный слой из пространственно разделённых электрических зарядов противоположного знака – **двойной электрический слой***. Пространственное разделение зарядов в совокупности со всеми происходящими на этой границе процессами обуславливает возникновение **электродного потенциала**.

Величина электродного потенциала, зависящая от природы металла, активности (концентрации) его ионов в растворе и температуры, выражается уравнением Нернста (1888 г.):

* В действительности распределение частиц на границе даёт более сложную картину: по адсорбционной теории Штерна определённая часть ионов удерживается вблизи поверхности раздела металл–электролит, образуя гельмгольцевскую обкладку двойного слоя с толщиной, отвечающей среднему радиусу ионов электролита; остальные ионы, входящие в состав двойного слоя, распределяются диффузно с постоянной убывающей плотностью заряда. Причём число ионов в плотной части зависит от природы сил (электростатических или некулоновского происхождения), связывающих их с поверхностью.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a,$$

где E – электродный потенциал, В;
 E° – стандартный электродный потенциал, В;
 R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);
 T – температура, К;
 F – постоянная Фарадея, $F = 96\,484,56$ (~96 500) Кл/моль;
 a – активность ионов металла в растворе, моль/л;
 z – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Если подставить значения R , F и T (298 К – стандартная температура) и перейти от натурального логарифма к десятичному, то уравнение Нернста примет вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg a.$$

В приблизительных расчётах вместо активности ионов металла можно пользоваться их концентрацией, тогда

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg [M^{z+}].$$

Для систем, содержащих и окислитель Ox , и восстановитель Red в электролите, уравнение Нернста следует записывать так:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

В случае, когда кроме окислителя и восстановителя в равновесии участвуют вспомогательные частицы (ионы H^{+*} и OH^{-} , молекулы H_2O), их концентрации указывают как сомножители наряду с концентрациями основных частиц, с которыми они взаимодействуют.

Рассмотренные случаи соответствуют условию возникновения **равновесного** электродного потенциала, когда компенсируются токи, отвечающие протеканию одной и той же реакции в противоположных направлениях. В реальных коррозионных процессах металл чаще контактирует с электролитами, не содержащими собственные ионы,

* При условии, что ионы H^{+} не являются окислителем.

например цинк в растворе серной кислоты. Тогда двойной электрический слой образуется из адсорбированных полярных или заряженных частиц, и электродный потенциал является **компромиссным (стационарным) коррозионным**. Последний нельзя вычислить, но можно измерить.

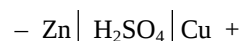
Процессы, протекающие на границе раздела фаз металл – электролит (проводников электрического тока I и II рода) и сопровождающиеся переходом через эту границу заряженных частиц – ионов, называются электрохимическими. В отличие от обычных окислительно-восстановительных реакций электрохимические процессы имеют ряд особенностей.

Во-первых, процессы окисления и восстановления, происходящие в окислительно-восстановительных реакциях при непосредственном контакте окислителя и восстановителя, в электрохимических процессах пространственно разделены: **восстановление** осуществляется на **катоде**, **окисление** – на **аноде**.

Во-вторых, движение электронов в электрохимических процессах осуществляется в одном определённом направлении, при этом путь электронов оказывается "продолжительным", поскольку окислитель и восстановитель непосредственно друг с другом не контактируют.

Электрохимические процессы осуществляются, например, в системах, предназначенных для получения электрического тока – гальванических элементах.

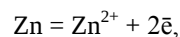
Рассмотрим один из первых гальванических элементов, созданный итальянцем Алессандро Вольта в 1799 году, и получивший название вольтов столб. Этот источник тока отличается простотой и состоит из чередующихся медных и цинковых дисков, разделённых пористым материалом, пропитанным раствором серной кислоты. В нём цинк является анодом, а медь – катодом. Поскольку оба металла контактируют с раствором электролита, то гальванический элемент



«включён», и протекающие в нём процессы способствуют получению электрического тока.

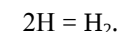
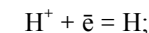
Какие это процессы?

На аноде цинк в виде ионов переходит в раствор серной кислоты



а остющиеся электроны (два от каждого атома) перетекают по внешней цепи на более электроположительный металл – медь. Этот **поток электронов**, движущихся направленно от анода к катоду, и представляет собой **электрический ток**.

На медном катоде ионы водорода, находящиеся в электролите, принимают подошедшие электроны и превращаются сначала в атомы, а затем и в молекулы водорода:



Таким образом, в гальваническом элементе потоки заряжённых частиц – ионов и электронов, разделены и при избытке кислоты процесс может протекать до тех пор, пока не окислится и не растворится весь цинк.

Увидев аналогию процессов, происходящих в гальваническом элементе и при коррозионном разрушении металла, швейцарский химик Артур де ля Рив в 1830 году предложил первую электрохимическую теорию коррозии. Сущность её состояла в том, что металл и примеси в нём создают **микрогальванические элементы**, в которых происходит перетекание электронов от анодных участков к катодным. Поскольку катодный и анодный процессы разделены на поверхности, то разделены и противоположные потоки ионов, атомов и молекул. Это можно пояснить следующим примером.

Давно назад было замечено, что, чем чище цинк и чем меньше он содержит примесей, в частности таких металлов, как медь, железо или олово, тем медленнее происходит его окислительное растворение. Чистый цинк может долгое время находиться без изменений даже в концентрированном растворе хлороводородной (соляной) кислоты.

Почему чистый цинк не растворяется* в соляной кислоте, в то время как загрязнённый растворяется быстро? Причём пузырьки газа (водорода) выделяются неравномерно на поверхности металла: в одних местах пузырьков выделяется много, а в других – совсем мало.

Артур де ля Рив высказал предположение, что выделение водорода на отдельных участках гранулы цинка является результатом работы микрогальванических элементов, в которых катодом служат примеси, находящиеся в металле, а анодом – сам цинк.

Если наблюдать за растворением цинка в растворе соляной кислоты, то видно, что не чистый цинк сначала растворяется медленно, а

* Под растворением металла (здесь и далее) подразумевается его окисление и переход в виде ионов в раствор, то есть окислительное растворение.

затем скорость растворения начинает увеличиваться. Причину этого явления можно понять, обратившись к рис. 6.

В начале процесса на поверхности гранулы цинка образуется небольшое количество микроэлементов, так как только часть примесей находится на её поверхности. Однако по мере растворения цинка число "открывающихся" примесей увеличивается, соответственно растёт число микроэлементов, поэтому процесс разрушения металла ускоряется. При этом окисляется только цинк, примеси же, играющие роль микрокатодов, нет. Вскоре на поверхности цинка образуется слой примесей, нерастворимых в кислоте ("губка"). Если осторожно удалить эту "губку", то растворение металла замедлится. Если же взять и прикоснуться отдельным кусочком "губки" к цинку, то скорость коррозии вновь увеличится и это можно заметить по усиленному выделению водорода.

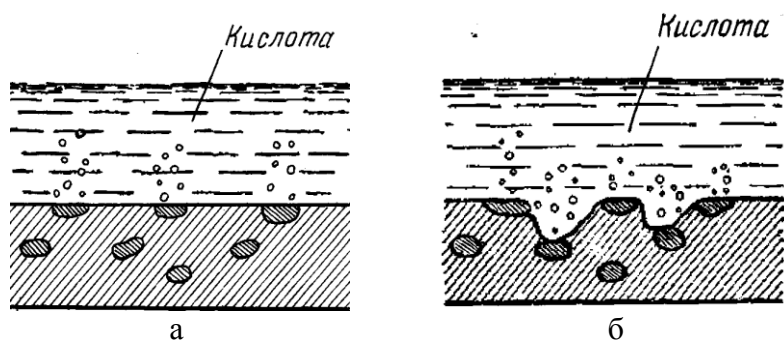
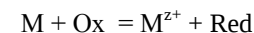


Рис. 6. Увеличение числа микрокатодов при окислительном растворении цинка, содержащего примеси более электроположительных металлов, в растворе кислоты: а – начало процесса; б – промежуточная стадия

Современная теория электрохимической коррозии, конечно, более совершенна. Она основана на электрохимической термодинамике и кинетике и выражена в математической форме.

ПРИЧИНА КОРРОЗИИ

Основная причина коррозии металлов и сплавов заключается в их термодинамической неустойчивости. Процесс окисления многих металлов, происходящий под воздействием какого-либо окислителя в условиях земной атмосферы является термодинамически разрешённым, то есть изменение энергии Гиббса реакции



(M – металл, M^{z+} – его окисленная форма, ион; Ox – окислитель, Red – его восстановленная форма)

с участием большинства металлов оказывается меньше нуля ($\Delta G < 0$).

Приблизённо судить о термодинамической нестабильности металлов в растворах электролитов, то есть о возможности электрохимической коррозии металлов можно по стандартным электродным потенциалам (см. Приложение).

Коррозионному разрушению практически не подвергаются металлы, встречающиеся в природе в самородном виде: Au, Ag, Pt, Hg и некоторые другие.

ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ. СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Под коррозионной стойкостью понимается способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды. Она определяется скоростью коррозии.

Скорость коррозии характеризуют различными показателями, из которых общепринятыми являются четыре: массовый (весовой), глубинный, объёмный и токовый (электрохимическая единица).

Массовый показатель соответствует массе металла, растворившегося с единицы его поверхности за единицу времени

$$K_m = \Delta m / (S \cdot \tau),$$

где K_m – изменение в единицу времени массы единицы поверхности, г/(м²·ч) или мг/(дм² · сутки); Δm – убыль массы за время коррозии, г или мг; S – площадь поверхности образца, м² или дм²; τ – продолжительность коррозии, ч или сутки.

Различают отрицательный и положительный массовые показатели. Первый определяется как разность между массами образца до и после испытания с удалением продуктов коррозии; второй – как разность между массой образца с продуктами коррозии после испытания и его массой до испытания.

Массовый показатель не даёт чёткого представления об изменении сечения образца при коррозии, так как при одном и том же изменении массы может быть значительная разница в уменьшении

сечения образца из различных материалов. В связи с этим значения массового показателя пересчитывают на глубинный показатель.

Глубинный показатель характеризует проникновение коррозионного разрушения, то есть определяет, на какую глубину прокорродировал металл за единицу времени

$$K_r = \Delta b / \tau,$$

где K_r – изменение глубины проникновения коррозии в единицу времени, мм/год; Δb – глубина коррозии или утонение конструкции при односторонней коррозии, мм.

Массовый и глубинный показатели связаны соотношением

$$K_r = K_m / \rho,$$

где ρ – плотность металла.

Объёмный показатель – объём выделившегося или поглощённого за единицу времени газа, приведённый к нормальным условиям, в расчёте на единицу поверхности металла

$$K_o = \Delta V / (S \cdot \tau),$$

где K_o – объём полученного или израсходованного за единицу времени в расчёте на единицу поверхности металла газа, л/(м²·ч) или мл/(м²·ч); ΔV – объём выделившегося (например, водорода) или поглощённого (например, кислорода) газа, л или мл.

В качестве объёмных показателей коррозии применяются водородный и кислородный показатели.

Водородный показатель коррозии характеризуется объёмом выделившегося за единицу времени водорода, отнесённым к единице поверхности металла. Кислородный показатель коррозии характеризуется объёмом кислорода, поглощённого единицей поверхности металла за единицу времени.

Механический показатель характеризует изменение какого-либо механического свойства за время коррозии, выраженное в процентах. Например, прочностной показатель

$$K_\sigma = \Delta \sigma_\tau / \Delta \sigma_o,$$

где σ_t – изменение предела прочности при растяжении за время коррозии τ , σ_0 – предел прочности при растяжении до коррозии.

В результате коррозионного процесса изменяется отражательная способность поверхности металла. Величина, характеризующая изменение этой способности металла за определённое время коррозии, выраженная в процентах, называется **отражательным показателем** коррозии.

Электрохимическая единица – коррозионный ток (I) или плотность тока ($i = I/S$), представляющая собой суммарную силу (плотность) тока всех коррозионных пар, функционирующих на поверхности металла

$$i = \Delta m / (k \cdot \tau \cdot S),$$

где i – плотность тока коррозии, A/m^2 или mA/dm^2 ; I – сила тока, A ; k – электрохимический эквивалент, равный массе вещества, образующегося при пропускании через электролит одного кулона или одного ампер-часа электричества, $г/Кл$ или $г/(A \cdot ч)$.

Электрохимический эквивалент:

$$k = M / (n \cdot F) \quad \text{или} \quad k = M_э / F, \quad k = M_э / 96\,500, \quad k = M_э / 26,8,$$

где M – молярная масса металла, $г/моль$; n – валентность металла; $M_э$ – молярная масса эквивалента металла, $г/моль$; F – постоянная Фарадея, $96\,500 Кл/моль$ или $26,8 (A \cdot ч)/моль$.

При исследовании коррозии тонкого листового материала применяется **показатель изменения электрического сопротивления**.

Коррозионная чувствительность металла характеризуется показателем склонности к коррозии и определяется по времени появления первого коррозионного очага на образце заданных размеров или числом очагов через заданное время – **очаговый показатель**, характеризующий число очагов коррозии, появляющихся на единице поверхности металла за единицу времени.

Коррозионные процессы гетерогенны и включают следующие этапы:

- транспортировки реагентов к границе раздела фаз;
- химического взаимодействия (химической реакции);
- отвода продуктов из реакционной зоны.

Любой из этих этапов может состоять из элементарных стадий, протекающих последовательно друг за другом, параллельно, сопряжённо.

Скорость коррозии определяется скоростью самой медленной из последовательно протекающих стадий, либо скоростью самой быстрой из параллельных стадий. Определение лимитирующей стадии процесса – ключевой вопрос кинетики коррозионных процессов. Зная лимитирующую стадию коррозии и её механизм можно воздействовать на скорость всего коррозионного процесса.

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

По механизму протекания различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую.

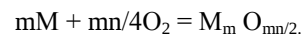
Химической коррозией называют разрушение металла под воздействием окружающей среды без возникновения электрического тока. При этом окисление металла и восстановление окисляющего компонента среды протекают в одном акте. Такая коррозия характерна для сред, не являющихся электролитами, когда происходит непосредственное химическое взаимодействие металла с окислителями окружающей среды. Химическую коррозию подразделяют на **газовую коррозию** – разрушение металла под действием агрессивных газов (кислород, хлор, оксиды серы, углерода, азота) и коррозию в **жидкостях-неэлектролитах** – агрессивных жидких средах (смазочные масла, нефть и нефтепродукты).

На морских судах, например, химической коррозии подвержены различные элементы энергетических установок, системы отвода продуктов сгорания топлива, танки для нефтепродуктов, топливные цистерны и другие конструкции.

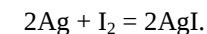
Газовая коррозия – достаточно распространённый вид коррозии во многих технологических процессах металлургических и химических производств. В природных условиях газовая коррозия встречается редко.

Газовая коррозия – разрушение металлов и сплавов в результате их химического взаимодействия с газами при высоких температурах, когда невозможна конденсация влаги на поверхности металла. Газовая коррозия имеет место при работе металлических конструкций, контактных и других аппаратов, арматуры обжиговых и нагревательных печей, деталей двигателей внутреннего сгорания, при термической обработке, горячей прокатке и ковке металлов.

Типичный случай газовой коррозии – взаимодействие металлов с кислородом:



В парах галогенов на поверхности металлов образуются плёнки галогенидов:



В отсутствие следов влаги продукты химической коррозии чаще всего остаются на поверхности металла, образуя плёнки различной толщины:

- тонкие, невидимые, обнаруживаемые косвенными методами, толщиной менее 40 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ м}$);
- средние, толщиной 40-500 нм, дающие цвета побежалости; их толщина соизмерима с длинами волн видимой части спектра, поэтому такие плёнки видимы благодаря интерференционному окрашиванию;
- толстые, видимые невооружённым глазом плёнки, толщиной более 500 нм.

Цвета побежалости представляют собой оптическое явление, не связанное с окраской поверхности металла. Понять это явление можно, рассмотрев рис.7, где схематично изображена поверхность металла с образовавшейся на ней плёнкой оксидов (А–Б). Свет, падающий на металл, частично отражается от поверхности плёнки, а частично проходит через плёнку и отражается от поверхности металла. Известно, что лучи видимого света представляют собой электромагнитные колебания с определённым диапазоном длин волн. При определённом соотношении между толщиной плёнки и длиной волны падающего света оба отражённых луча (от плёнки и металла), слагаясь, могут погасить друг друга. В результате часть лучей определённого цвета в отражённом луче будет сильно ослаблена, и поэтому оксидная плёнка кажется нам окрашенной в один из дополнительных цветов. Когда толщина плёнки достигает определённой величины, цвета побежалости исчезают: плёнка становится мало прозрачной и практически полностью поглощает свет.

Замечено, что цвета побежалости зависят не только от толщины плёнки, но и от природы металла, на котором она образовалась.

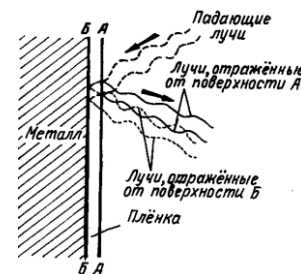


Рис. 7. Распространение лучей света в тонких плёнках

По цветам побежалости можно приблизительно судить о толщине плёнки. Очень тонкие плёнки не дают цветов побежалости.

Образование на поверхности металла оксидной плёнки является многостадийным гетерогенным процессом, включающим следующие последовательно протекающие стадии:

- подвод газа к поверхности раздела фаз;
- адсорбция газа (молекул кислорода) поверхностью металла;
- химическое взаимодействие металла и газа.

На стадии адсорбции плёнка состоит из атомов кислорода О, так как свободная энергия адсорбции превышает свободную энергию диссоциации молекул O_2 . В состав плёнки могут входить атомы некоторых металлов, образуя при этом относительно стабильную двухмерную структуру из ионов кислорода и металла. Адсорбционная плёнка, составляющая доли монослоя, термодинамически более стабильна, чем оксид металла.

Дальнейший контакт с молекулами O_2 приводит к проникновению их сквозь первичный адсорбционный слой. Второй слой, слой молекул, связывается менее прочно. Многослойная адсорбция O_2 на металле способствует в конечном счёте превращению его в кристаллический стехиометрический оксид.

Образование оксида начинается преимущественно на поверхностных вакансиях, выступах и дефектах кристаллической решётки металла. При благоприятных условиях здесь образуются зародыши оксида, что обусловлено быстрым перемещением ионов металла и кислорода вдоль поверхности (поверхностной диффузией). Причём, чем больше давление кислорода, тем больше его молекул адсорбируется и тем больше зародышей оксида образуется.

Рост тонкой сплошной плёнки определяется скоростью проникновения заряжённых частиц, а природа диффундирующих частиц определяет зону её роста.

Так как оксидные и солевые плёнки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру, обладающую ионной и, частично, электронной проводимостью, то сквозь плёнку движутся не электронейтральные атомы, а ионы металла и электроны. Кислород диффундирует также в виде ионов O^{2-} . Их образование происходит на внешней поверхности плёнки с участием прошедших через неё электронов. Ионы перемещаются по вакансиям в кристаллических решётках оксидов.

Есть мнение, что с поверхности плёнки вглубь движутся не ионы O^{2-} , а атомы кислорода О, так как последние имеют меньший радиус.

При диффузии ионов металла сквозь оксидную плёнку наружу зоной роста является внешняя поверхность плёнки. Если же сквозь плёнку диффундируют ионы окислителя, то зоной роста плёнки будет

граница между плёнкой и металлом. При соизмеримых скоростях встречной диффузии ионов металла и кислорода зона роста находится внутри самой плёнки (рис.8). Зона роста устанавливается экспериментально.

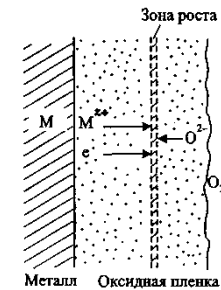


Рис. 8. Схема процесса окисления металла

Если в толще образовавшейся плёнки преимущественно движутся ионы O^{2-} , то её утолщение происходит за счёт уменьшения толщины металла и общая толщина корродирующего образца не изменяется (рис. 9).

При преимущественном же перемещении ионов M^{z+} плёнка и соответственно размер корродирующего образца растут в направлении газовой фазы.

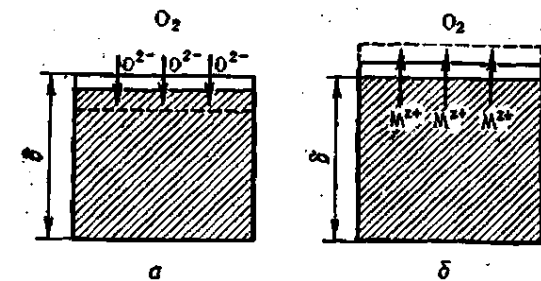


Рис. 9. Схема роста оксидного слоя на поверхности металла: а – преимущественная диффузия ионов O^{2-} ; б – преимущественная диффузия ионов M^{z+}

Для промежуточного случая – одновременного встречного движения ионов O^{2-} и M^{z+} , оксидная плёнка растёт в обоих направлениях.

Сложный теоретический вопрос о развитии оксидных и иных слоёв на поверхности металлов имеет практическое значение в технологии машиностроения, поскольку необходимо учитывать изменение размеров деталей после их оксидирования, делая допуск на обработку.

Рост плёнки чаще наблюдается на внешней поверхности вследствие большей подвижности ионов металла, имеющих значительно меньший радиус по сравнению с ионами кислорода.

В результате формируется полимолекулярный слой оксида, который за счёт ослабления процесса диффузии может тормозить развитие коррозионного процесса, однако, лишь в том случае, если плёнка проявляет выраженные защитные свойства.

Чтобы оксидная плёнка эффективно защищала поверхность металла, она должна удовлетворять следующим требованиям:

- быть сплошной и беспористой;
- иметь хорошее сцепление (адгезию*) с металлом;
- иметь коэффициент термического расширения по величине, соизмеримый с таковым для металла;
- быть химически инертной по отношению к данной агрессивной среде;
- обладать твёрдостью и износостойкостью.

Если образовавшаяся оксидная плёнка пористая, рыхлая и имеет плохую адгезию с металлом, то даже при условии её инертности к окружающей агрессивной среде она не будет проявлять защитных свойств.

Основным требованием к формирующейся оксидной плёнке является условие её сплошности, которое определяется соотношением между объёмами окисляемого металла V и образующегося оксида $V_{\text{окс}}$:

$$\alpha = V_{\text{окс}} / V,$$

где α – фактор Пиллинга–Бэдвордса.

* Адгезия – сцепление приведённых в контакт разнородных конденсированных фаз, обусловленное межмолекулярным взаимодействием или образованием химических связей.

Объёмы оксида и металла вычисляют по уравнениям:

$$V_{\text{окс}} = M_{\text{окс}} / \rho_{\text{окс}};$$

$$V_{\text{м}} = (n \cdot M) / \rho,$$

где $M_{\text{окс}}$ и M – молярные массы оксида и металла, г/моль; $\rho_{\text{окс}}$ и ρ – их плотности, г/см³; n – число атомов металла в оксиде.

Исходя из этого, фактор Пиллинга–Бэдвордса рассчитывают по формуле:

$$\alpha = (M_{\text{окс}} \cdot \rho) / (n \cdot M \cdot \rho_{\text{окс}}).$$

Металлы, для которых $\alpha < 1$, то есть молярный атомный объём металла больше молярного объёма оксидной плёнки, не могут создавать сплошные оксидные плёнки, и через несплошности молекулярный кислород свободно проникает к поверхности металла (Na, Ca, Ba, Mg).

Сплошные и устойчивые оксидные слои образуются при значениях коэффициента $\alpha = 1,2\text{--}1,6$ (Al, Ti, Zr, Sn, Ni, Zn, Cd).

При ещё больших значениях α плёнки в результате возникающих внутренних напряжений сравнительно легко отделяются от поверхности металла, например, железная окалина на железе ($\alpha_{\text{Fe}} = 2,14$). Другими причинами разрушения образовавшейся плёнки может быть её недостаточная пластичность или изменение кристаллической структуры.

Такие металлы, как Mo, W, Nb, Ta, Re образуют летучие оксиды. Температуры кипения их оксидов меньше температур плавления соответствующих металлов, и поэтому оксиды переходят в газовую фазу, обнажая поверхность металла для дальнейшего окисления.

Если состав оксидных слоёв имеет большую область гомогенности, что отражается на плотности оксида, то фактор Пиллинга–Бэдвордса даёт приближённую оценку. Так, например, для хрома $\alpha = 2,02$ (по чистым фазам), но плёнки оксидов, образующиеся на нём, весьма устойчивы к действию окружающей среды.

Важным условием формирования защитных оксидных плёнок является ориентационное соответствие образующейся плёнки металлу. Сущность такого соответствия сводится к требованию максимального сходства кристаллических решёток металла и его оксида, тогда наблюдаемые защитные свойства оксидных плёнок лучше.

Подобные закономерности могут быть применимы и к плёнкам других типов, формирующихся на поверхности металла из продуктов коррозии.

Кинетика роста оксидных плёнок на поверхности металла.

Скорость газовой коррозии зависит от природы металла и состава сплава, характера газовой среды и её температуры, свойств образующихся продуктов коррозии, длительности воздействия газовой среды на металл.

При образовании незащитной, пористой плёнки наиболее медленная (лимитирующая) стадия процесса – химическое взаимодействие (рис. 10).

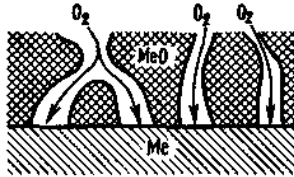


Рис. 10. Схема процесса образования пористой оксидной плёнки на поверхности металла

Скорость роста плёнки для этого случая будет величиной постоянной, и толщина плёнки прямо пропорциональна времени окисления металла:

$$\delta = k\tau + \text{const},$$

где δ – толщина плёнки; τ – время окисления металла; k – константа скорости реакции.

Поскольку в большинстве случаев значение const мало или равно нулю, то

$$\delta = k\tau.$$

Линейный закон роста оксидных плёнок наблюдается при окислении щелочных и щёлочно-земельных металлов, а также магния (рис. 11).

При образовании на поверхности металла защитной (сплошной, непористой) плёнки скорость её роста лимитируется только стадией диффузии и уменьшается во времени:

$$\delta^2 = k\tau + \text{const},$$

то есть толщина плёнки изменяется по параболическому закону (рис. 12).

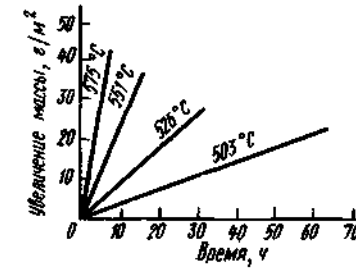


Рис. 11. Коррозия магния в атмосфере кислорода

Наблюдаемое в некоторых случаях наибольшее затухание скорости роста плёнок, соответствует логарифмическому закону:

$$\delta = \ln(k \cdot \tau) + \text{const}$$

или

$$\delta = \delta^0(1 - e^{-kS\tau}),$$

где δ^0 – постоянная предельная величина; S – поверхность раздела.

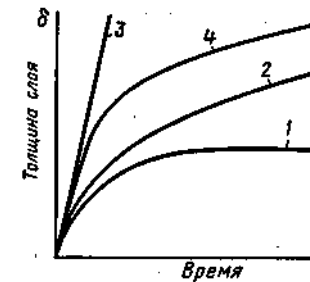


Рис. 12. Изменение толщины оксидного слоя во времени при:
1 – логарифмической; 2 – параболической;
3 – линейной; 4 – сложно-параболической зависимостях

При $t \rightarrow \infty$ $\delta \rightarrow \delta^0$. В рассмотренном случае лимитирующим фактором является скорость химической реакции, а не диффузия.

Такая зависимость наблюдается, например, при окислении меди при температурах до 100 °С, тантала – до 150 °С, алюминия, никеля, цинка – до 300 °С.

В зависимости от температуры для одного и того же металла проявляются различные законы роста оксидной плёнки. Например, для

титана при низких температурах выполняется логарифмический закон. При температурах 650–850 °С он окисляется уже по параболическому закону, то есть частично пассивируется, а при более высоких температурах окисляется по линейному закону, и оксидная плёнка перестаёт быть защитной (рис. 13).

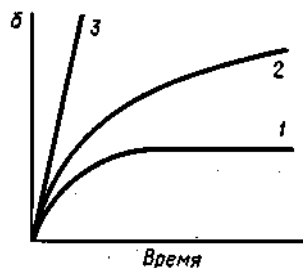
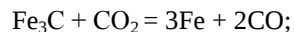
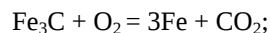


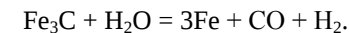
Рис. 13. Изменение толщины оксидной плёнки на титане во времени при разной температуре: 1 – $t < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $t = 650\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $t > 850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Газовая коррозия железа. При нагревании выше 600 °С на поверхности железа, чугуна и углеродистых сталей (чёрные металлы*) образуется слой – окалина, имеющая сложную неоднородную кристаллическую структуру $\text{Fe}|\text{FeO}|\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{O}_2$. Толщина слоя различных оксидов железа зависит от температуры, времени коррозии и состава газовой среды. Наиболее близкий по структуре к железу слой оксида FeO обладает лучшими защитными свойствами. Слои оксидов железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 имеют поры и трещины и легко отслаиваются.

Иногда при коррозии чёрных металлов происходит не окисление металла, а восстановление некоторых структурных элементов, например, восстановление карбида железа за счёт его взаимодействия при высоких давлениях и температурах с кислородом воздуха, оксидом углерода (IV) и парами воды:

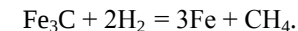


* Чёрные металлы – общее название железа и его сплавов (сталей, чугунов, ферросплавов). Сталями называют сплавы, в которых содержание углерода не превышает 2 %, а чугунами – сплавы, в которых углерода больше – от 2 до 6,5 %. Как правило, в состав и чугунов, и сталей входит до 15–20 различных химических элементов.



В результате этих процессов поверхностные слои чугуна и стали обедняются углеродом, а это приводит к изменению их структуры и ухудшению механических и антикоррозионных свойств.

Чугун и сталь обезуглероживаются и в среде водорода в соответствии с уравнением реакции:



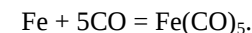
Разрушение металлов в присутствии водорода обнаружили в середине XIX века. Французский инженер Сент Клер Девиль изучал причины неожиданных разрывов орудийных стволов. При их химическом анализе он нашёл в металле водород. Девиль решил, что именно водородное насыщение явилось причиной внезапного "падения" прочности стали.

Этот тип газовой коррозии, называемый *водородной*, наблюдается при взаимодействии водорода с железоуглеродистыми сплавами при высоких температурах и давлениях, например в колоннах синтеза аммиака, где процесс ведут при температуре 450–550 °C и давлении 25–100 МПа.

Первые аппараты для этого синтеза служили лишь десятки часов, а затем разлетались на мелкие части. Только добавление в сталь титана, ванадия или молибдена помогло решить эту проблему.

Карбонильная коррозия – процесс разрушения металлов при взаимодействии с оксидом углерода (II), который при высоких давлениях и температурах (например, в процессах получения синтетических спиртов: метилового, бутилового) может образовывать с металлами легко возгоняющиеся карбонилы $\text{M}(\text{CO})_n$.

В случае железа реакция идёт с образованием пентакарбонила:



Коррозии под действием *хлороводорода* и, особенно, *хлора* подвержены почти все металлы. Реакция образования хлоридов металлов



весьма экзотермична, и если скорость отвода теплоты ниже скорости реакции, то металлы могут "сгорать" в атмосфере хлора. Поэтому этот тип газовой коррозии принципиально отличается от других. Наиболее стойкими в сухом хлоре являются никель и его сплавы.

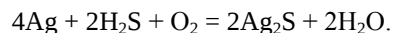
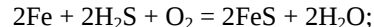
Большие убытки от газовой коррозии терпит металлургия и другие отрасли промышленности, где используются высокие температуры.

Коррозия металлов в **жидкостях-неэлектролитах** – это коррозия в жидких неэлектропроводных средах, к которым относятся жидкости органического происхождения, например, спирты, бензол, хлороформ, тетрагидрид углерода, нефть, бензин и керосин, а также ряд жидкостей неорганического происхождения, например расплавленная сера, бром.

Органические жидкости, нефть и жидкие нефтепродукты практически не реагируют с металлами, но в присутствии даже незначительного количества примесей эти процессы резко интенсифицируются. Примесями-ускорителями коррозионных процессов являются содержащиеся в нефти сероводород, меркаптаны, а также элементарная сера.

Так, одной из причин ускорения износа цилиндров двигателей внутреннего сгорания является интенсификация процесса коррозии содержащейся в топливе серой, которая при сгорании топлива образует оксиды.

Сероводород, содержащийся в нефти, взаимодействует с железом, свинцом, медью, серебром с образованием сульфидов:



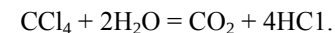
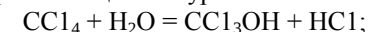
Меркаптаны (тиоспирты R-SH) вызывают коррозию меди, никеля, свинца, олова, серебра и других металлов с образованием меркаптидов типа R-SM или $(\text{R-S})_2\text{M}$.

Чем больше в жидких продуктах серы, тем интенсивнее коррозия. Так, в мазуте, содержащем 3,7 % серы, скорость коррозии стали в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5 % серы.

Присутствие воды усиливает коррозионную активность сырой нефти, содержащей меркаптаны и сероводород. Бензин прямой перегонки при отсутствии воды практически не оказывает коррозионного воздействия на чёрные металлы. Крекинг-бензины при взаимодействии с металлами (Fe , Cu , Mg , Pb , Zn) осмоляются, кислотность среды возрастает, что и способствует коррозии.

Повышение температуры окружающей среды, наличие растворённого кислорода приводит к усилению коррозии. Присутствие в жидкостях-неэлектролитах влаги вызывает интенсивное протекание коррозии по электрохимическому механизму. Например, при наличии в

тетрахлориде углерода следов воды скорость коррозии стали резко возрастает, что связано с образованием агрессивных продуктов в результате гидролиза, протекающего по уравнениям:



Алюминий разрушают даже безводные хлорсодержащие органические растворители.

Сера в расплавленном состоянии реагирует практически со всеми металлами, заметно окисляя олово, свинец, медь, меньше – углеродистые стали и титан, незначительно – алюминий.

Жидкий бром взаимодействует при комнатной температуре с такими металлами как медь, серебро, алюминий, олово, титан, хром, железо, углеродистые стали. Для хранения жидкого брома используют стальные ёмкости, гомогенно освинцованные изнутри или покрытые чистым никелем.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Электрохимической коррозией называют процесс самопроизвольного взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окисляющего компонента среды протекают не в одном акте, и их скорости зависят от электродного потенциала. При электрохимической коррозии происходит разрушение металла в результате возникновения гальванической пары и появления внутри системы электрического тока.

Такая коррозия возникает при контакте металла с раствором электролита.

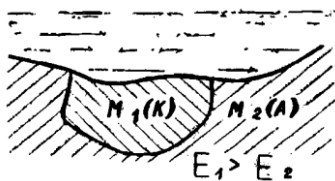
Электрохимическая коррозия является самым распространённым типом коррозии, в том числе в судостроении и на судах. Во всех газовых средах, содержащих пары влаги (промышленной и морской атмосфере, парогазовой фазе танков, отсеков, цистерн), и жидких средах, содержащих морскую, речную и подтоварную воду, коррозия судовых конструкций и изделий имеет электрохимическую природу.

Поверхность любого металла гетерогенна (неоднородна) и состоит из множества короткозамкнутых микрогальванических элементов (рис. 14). При контакте с раствором электролита микрокоррозионные системы этих элементов начинают функционировать, что приводит к разрушению (коррозии) металла.

Причины, создающие гетерогенность в системе металл – электролит, различны но среди них выделяют три основных:

- неоднородность металлической фазы;

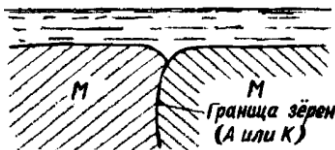
- неоднородность жидкой фазы;
- неоднородность наложения внешних условий.



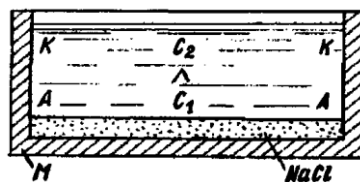
1



2



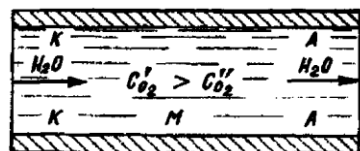
3



4



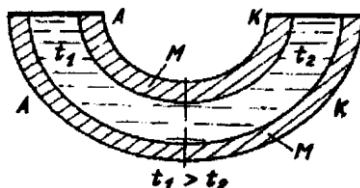
5



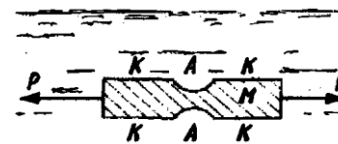
6



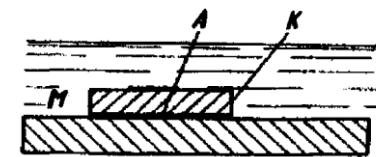
7



8



9



10



11

Рис. 14. Примеры коррозионных микрогальванических элементов:

- 1 – микро- или макроконттакт разнородных металлов;
- 2 – местная концентрация механических напряжений;
- 3 – различие между зёрнами металла и границами между ними;
- 4 – неодинаковая концентрация соли;
- 5 – неоднородная структура защитной плёнки на металле;
- 6 – неодинаковая концентрация кислорода в проточной воде;
- 7 – неоднородная структура продуктов коррозии;
- 8 – различие в температурах;
- 9 – местная пластическая деформация;
- 10 – щелевая коррозия;
- 11 – язвенная коррозия

(А — анодный участок; К — катодный участок)

Неоднородность металлической фазы вызвана наличием электропроводящих включений (примесей или компонентов сплава), наличием поверхностных дефектов, анизотропностью* металлического кристалла, неоднородностью защитных оксидных плёнок на поверхности металла.

Неоднородность жидкой фазы (раствора электролита) связана с различной концентрацией ионов данного металла на отдельных участках

* Анизотропия – зависимость некоторых макроскопических свойств кристаллов от направления.

поверхности раздела фаз, различной концентрацией растворённого в электролите кислорода, различием в кислотности среды (рН) отдельных зон объёма электролита.

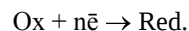
Неоднородность наложения физических условий вызывается неравномерностью температуры отдельных участков поверхности металла при контакте с электролитом либо неравномерным наложением внешнего электрического поля.

При электрохимической коррозии одновременно протекают два электродных процесса:

- анодный (окисление) – переход ионов металла в раствор с высвобождением соответствующего числа электронов, которые под действием электродвижущей силы "перетекают" на катодные участки:



- катодный – ассимиляция (усвоение) избыточных электронов ионами, атомами или молекулами электролита (деполяризаторами*), которые при этом восстанавливаются:



Анодный и катодный процессы протекают сопряжённо, и замедление одного из них тормозит другой. Из приведённых схем реакций видно, что окислительное разрушение металла происходит на аноде.

Принципиальная схема электрохимического механизма коррозии металла приведена на рис. 15.

Анодный и катодный процессы классифицируют как первичные процессы коррозии, а их продукты – первичными продуктами коррозии.

При электрохимической коррозии возможно протекание и вторичных процессов: взаимодействие первичных продуктов коррозии друг с другом и с компонентами раствора с образованием вторичных продуктов. Наибольшее значение при этом имеет образование плёнок труднорастворимых соединений (например гидроксидов, фосфатов), которые затрудняют доступ компонентов электролита к поверхности металла и тем самым противодействуют процессу электрохимической коррозии.

* Деполяризация – снижение или устранение поляризации электродов при работе гальванического элемента; деполяризатор – агент, вызывающий электродную деполяризацию.

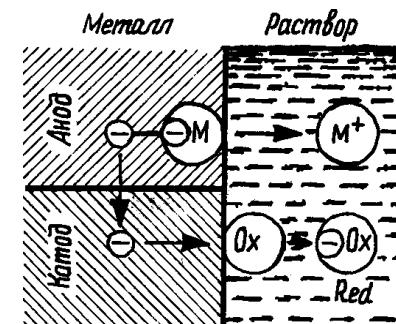
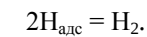
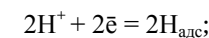


Рис. 15. Схема электрохимической коррозии

В зависимости от характера процесса, протекающего на катode, различают несколько типов электрохимической коррозии.

Один из них – **коррозия с водородной депполяризацией**, когда сопряжённым растворению металла процессом является выделение водорода:



Такой коррозионный процесс возможен в любых средах (нейтральных, щелочных, кислых). Однако часто он происходит при транспортировке и хранении кислот, кислотном травлении проката и кислотной очистке металлических поверхностей.

Термодинамическая вероятность коррозии с водородной депполяризацией определяется условием:

Равновесный потенциал металлического электрода ($E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}$) меньше равновесного потенциала водородного электрода ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$)

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Равновесный потенциал окислительно-восстановительной пары H^+/H_2 зависит от активности (концентрации) ионов водорода в растворе согласно уравнению Нернста

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}$$

или

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ + 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+],$$

учитывая, что $[\text{H}_2] = \text{const}$.

Поскольку $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, а E° условно принят равным 0 В при $P_{\text{H}_2} = 1$, то уравнение Нернста часто записывают в следующем виде

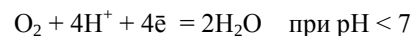
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}.$$

Следовательно, неравенство

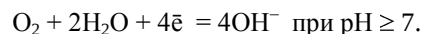
$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} < -0,059 \text{ pH}$$

является условием термодинамической вероятности процесса коррозии металла с водородной деполяризацией.

Коррозия большинства металлов и сплавов протекает в условиях восстановления молекулярного кислорода – **коррозия металлов с кислородной деполяризацией**



или



Термодинамическая вероятность процесса коррозии с кислородной деполяризацией определяется неравенством

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} < E_{\text{O}_2}.$$

Уравнение Нернста для равновесного потенциала кислородного электрода в кислой среде выглядит следующим образом:

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + \frac{0,059}{4} \cdot \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}.$$

С учётом того, что $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, $[\text{O}_2] = \text{const}$, а также после сокращения числа электронов (4) и показателя степени при концентрации ионов водорода (4) получаем уравнение Нернста в другом виде:

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + 0,059 \lg [\text{H}^+].$$

Произведя замену $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$ и $E^\circ = 1,229 \text{ В}$ (стандартный электродный потенциал кислорода) получим окончательно неравенство для коррозии металла с кислородной деполяризацией:

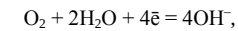
$$E_{\text{М}}^{z+/M} < 1,229 - 0,059 \text{ pH}.$$

В нейтральных и щелочных растворах неравенство имеет такой же вид.

После упрощения уравнения Нерста

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + \frac{0,059}{4} \cdot \lg \frac{[\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{OH}^-]^4},$$

записанного для процесса



с учётом того, что $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ и $[\text{O}_2] = \text{const}$, оно выглядит следующим образом:

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + \frac{0,059}{4} \cdot \lg [\text{OH}^-]^4.$$

Так как $\lg[\text{OH}^-] = -\text{pOH}$ (pOH – гидроксильный показатель, причём $\text{pH} + \text{pOH} = 14$), то после сокращения числа электронов (4) и показателя степени при концентрации гидроксид-ионов (4), получаем

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + 0,059 \text{pOH}.$$

Произведя замену $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ и $E^\circ = 0,401 \text{ В}$, окончательно имеем

$$E_{\text{O}_2} = 0,401 + 0,059(14 - \text{pH}) = 1,229 - 0,059 \text{pH}.$$

С кислородной деполяризацией протекают атмосферная коррозия, коррозия в морской и пресной воде, в растворах солей, в аэрированных растворах органических кислот, подземная коррозия.

Кроме рассмотренных типов катодных процессов возможны процессы электрохимической коррозии с восстановлением других окислителей.

НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Атмосферная коррозия – это коррозия сооружений и оборудования, эксплуатирующихся в земной атмосфере.

Скорость коррозии и вид коррозионного разрушения зависят от природы металла, влажности, загрязнённости атмосферы. В среднем скорость коррозии металлов в атмосфере ниже, чем в почве и морской воде.

Основным стимулирующим фактором атмосферной коррозии является вода. При относительной влажности воздуха до 60 % следы

влаги на поверхности металла отсутствуют. При относительной влажности воздуха, равной 60–70 %, начинается конденсация влаги и на поверхности металла появляется адсорбционная плёнка воды. Относительная влажность, при которой начинается конденсация влаги на поверхности металла, называется критической влажностью. Она зависит от состояния металла и от степени загрязнения воздуха.

При относительной влажности, близкой к 100 %, или при непосредственном увлажнении (дождь, туман), на поверхности металла происходит образование видимых фазовых слоёв воды.

Загрязнение атмосферы газами, пылью резко ускоряет коррозию. Это явление наблюдается в промышленных центрах, особенно если в воздухе присутствуют SO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 , HCl .

Обнаружено резко стимулирующее коррозию влияние низких концентраций SO_2 . Так, присутствие в атмосфере SO_2 в концентрации 15–35 мкг/м^3 увеличивает скорость коррозии в десятки и сотни раз. В то же время более высокие концентрации SO_2 увеличивают скорость коррозионных процессов лишь в 5–7 раз.

Пары воды и растворённые в ней газы (кислород и газы, образующие с водой кислоты: диоксид углерода, оксиды серы и азота) конденсируются на поверхности металла, образуя тонкий слой электролита, в результате резко увеличивается скорость передачи электронов от металла к окислителю. Отличительной особенностью атмосферной коррозии является её протекание не в объёме электролита, а в тонких слоях. Тонкая плёнка электролита обуславливает интенсивное по сравнению с объёмом электролита поступление кислорода к металлической поверхности, и это приводит к тому, что коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией, причём с большой скоростью. Даже металлы, которые в нейтральных растворах электролитов при полном их погружении разрушаются в основном под действием ионов водорода, под плёнкой электролита начинают корродировать с кислородной деполяризацией.

В атмосфере, не загрязнённой заметным количеством специфических коррозионно-активных примесей, процесс атмосферной коррозии развивается в том случае, если на поверхности металла присутствует плёнка влаги определённой толщины (10–20 молекулярных слоёв), приобретающая свойства электролита. Чем дольше не высыхает плёнка или чем чаще она возобновляется, тем большему при прочих равных условиях коррозионному разрушению подвергается металл.

Хлорид натрия, подобно сернистому газу, заметно усиливает коррозию ряда металлов в атмосферных условиях. Основной причиной усиления коррозии хлорид-ионами является образование в их присутствии под чистой плёнкой влаги растворимых продуктов вместо нерастворимых гидроксидов, то есть ионы хлора препятствуют

образованию пассивирующих плёнок. Агрессивное действие хлорида натрия связано также с его способностью адсорбировать влагу из относительно сухих атмосфер. Уже при относительной влажности воздуха, равной 70 %, он значительно ускоряет коррозию.

Во время строительства метрополитана и станции «Ленинские горы» в Москве зимой в бетон добавляли большое количество хлорида натрия, чтобы не допустить замерзания ещё не схватившегося бетона. Станция была сооружена в кратчайшие сроки (всего за 15 месяцев) и открыта 12 января 1959. Однако присутствие хлорида натрия в бетоне вызвало разрушение стальной арматуры. Коррозии оказались подвергнуты 60 % железобетонных конструкций, поэтому станция была закрыта на реконструкцию, продолжавшуюся почти 10 лет. Лишь 14 января 2002 состоялось повторное открытие метрополитана и станции, получившей название «Воробьёвы горы».

Использование солей (обычно хлорида натрия или кальция) для удаления снега и льда с дорог и тротуаров также приводит к ускоренному разрушению металлов. Это сильно вредит транспортным средствам и подземным коммуникациям. Подсчитано, что только в США применение солей для борьбы со снегопадами и гололёдом приводит к затратам на сумму около 2 млрд. долл. в год в связи с коррозией двигателей и 0,5 млрд. долл. на дополнительный ремонт дорог, подземных магистралей и мостов.

Почвенная коррозия – электрохимическая коррозия в почвах и грунтах, представляющих собой сложную природную среду. Она приводит к разрушению подземных сооружений в результате соприкосновения металла с влагой грунта, содержащей растворённый кислород.

Грунт содержит связанную, капиллярную и гравитационную воду. Связанная вода, входящая в состав гидратированных химических соединений, не оказывает влияния на коррозию.

Высота подъёма капиллярной влаги зависит от эффективного радиуса пор грунта. Уровень грунтовых вод и пористость грунта определяют влажность, которая влияет на скорость коррозии.

Гравитационная влага перемещается по грунту под действием силы тяжести и также влияет на режим влажности почвы.

Различные почвы по-разному удерживают влагу. Тяжёлые, глинистые почвы удерживают влагу длительное время, песчаные почвы – более проницаемы. С увеличением влажности почвы её коррозионная активность повышается до некоторого критического уровня, а затем падает. Это связывают с уменьшением доступа кислорода, необходимого для осуществления катодной реакции.

Для каждого вида почвы существует своё значение критической влажности, при которой коррозионные потери достигают максимума. Для глинистых почв это значение лежит между 12 и 25 %, для песчаных – между 10 и 20 %.

Большое значение имеет воздухопроницаемость почв. Затруднение доступа кислорода снижает скорость коррозии. По этой

причине песчаные почвы часто более агрессивны, чем глинистые. Если трубопровод пролегает последовательно в глинистых и песчаных почвах, то есть находится в условиях неравномерной аэрации, то возникают макрогальванические коррозионные зоны: на глинистом участке – анодная, а на песчаном – катодная. Разрушение металла протекает на участках, к которым затруднён доступ кислорода. Анодные и катодные участки могут быть значительно удалены друг от друга. Расстояние между ними может составлять несколько сотен метров.

Таким образом, скорость почвенной коррозии зависит как от уровня и состава грунтовых вод, так и от структуры и минералогического состава грунта.

Подземная коррозия может интенсифицироваться микроорганизмами. В почве обитают два вида микроорганизмов: аэробные, жизнедеятельность которых протекает только при наличии кислорода, и анаэробные бактерии, развивающиеся в отсутствии кислорода. Коррозия металлов, вызванная или усиленная воздействием микроорганизмов, называется **биологической**, или биохимической, коррозией.

Аэробные бактерии могут быть двух видов: одни окисляют серу, другие – осаждают железо. Бактерии первого вида, лучше всего развиваясь в кислой среде ($\text{pH} = 3,4\text{--}6$), окисляют серу до серной кислоты. При этом на отдельных участках концентрация серной кислоты может достигать до 10 %. Такое подкисление среды вызывает резкое увеличение скорости коррозии.

Аэробные бактерии, перерабатывающие железо, развиваются в интервале $\text{pH} = 4,4\text{--}10$. Сущность их деятельности заключается в том, что они поглощают железо в ионном состоянии, а выделяют его в виде нерастворимых химических соединений. Неравномерное отложение этих соединений приводит к увеличению гетерогенности поверхности, что усиливает коррозию.

Анаэробные бактерии в основном восстанавливают серу из сульфатов, находящихся в почве. Этот тип бактерий развивается при $\text{pH} = 5,5\text{--}8$. В результате их жизнедеятельности сульфат-ионы SO_4^{2-} восстанавливаются до сульфид-ионов S^{2-} с выделением кислорода O_2 , который принимает активное участие в катодном процессе. Присутствие в коррозионной среде сульфидов и сероводорода приводит к образованию на металлической поверхности изделия рыхлого слоя сульфида железа FeS . Коррозия имеет питтинговый характер.

Морская коррозия металлов. Коррозия в морской воде протекает по электрохимическому механизму исключительно с катодным контролем. Присутствие ионов-активаторов (Cl^-) препятствует образованию пассивных плёнок на поверхности металлов. Высокая электропроводность исключает проявление омического торможения.

Зависимость скорости коррозии железа от концентрации хлорида натрия в аэрированном водном растворе проходит через максимум при 3 %-ном содержании NaCl. Уменьшение скорости коррозии объясняется снижением растворимости кислорода в воде с ростом концентрации NaCl.

Большая скорость потока усиливает коррозию вследствие улучшения аэрации поверхности металла, а также способствует эрозионному разрушению металла.

Кроме того, в морской воде содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций. Микроорганизмы ускоряют разрушение противокоррозионных покрытий. Появляются локальные очаги оголённой металлической поверхности, которые провоцируют интенсивное разрушение металла.

Для защиты от обрастания металлических поверхностей используют специальные противообрастающие покрытия и применяют физико-химические методы, основанные на изменении свойств морской воды на границе металл–электролит путём введения в неё веществ (биоцидов), являющихся для микроорганизмов токсичными или отпугивающими.

Наиболее часто применяют оксиды меди (I) и (II), которые, вымываясь из покрытия, образуют в морской воде труднорастворимые комплексы. Кроме того, у соединений меди отсутствует кумулятивный эффект для морских организмов.

Электрохимическая **коррозия при неравномерной аэрации** происходит в тех случаях, когда доступ растворённого кислорода к различным участкам металлического изделия или конструкции неодинаков (рис.16).

Повышенное содержание кислорода в поверхностных слоях воды вызывает усиленную коррозию в области ватерлинии судов, на участках гидросооружений, находящихся близко к поверхности воды или периодически омываемых ею.

При этом те участки металла, доступ кислорода к которым минимален, являются анодными и корродируют значительно сильнее. Это обусловлено тем, что на катодных участках, где доступ кислорода больше, вследствие восстановления кислорода происходит образование гидроксид-ионов, и за счёт подщелачивания и металл пассивируется.

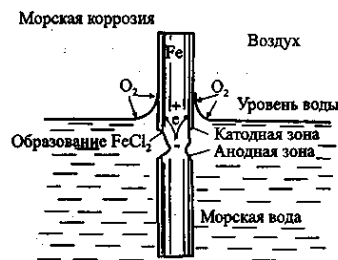


Рис. 16. Схема коррозии железа, погружённого в морскую воду

Контактная коррозия, или гальванокоррозия, — это местная электрохимическая коррозия, вызываемая наличием контакта изделий из разнородных металлов в растворе электролита. Такая коррозия возникает в сплавах или при непосредственном контакте двух металлов.

Зубные коронки, изготовленные из различных металлов (золота и стали) и близко расположенные друг к другу, иногда доставляют их владельцам неприятнейшие болевые ощущения. Поскольку слюна является электролитом, эти коронки образуют гальванический элемент, и электрический ток, протекая по десне, вызывает зубную боль.

Механизм такой коррозии соответствует механизму действия гальванических элементов. Участки металла с меньшим электродным потенциалом являются анодными, а с большим — катодными. На анодных участках происходит окисление металла, освобождающиеся электроны переходят на катодный участок, где ассимилируются окислителями.

Возникновение микрогальванических пар часто обусловлено структурной неоднородностью сплавов. Так, в углеродистых сталях роль катодных участков выполняет карбид железа, а роль анодных участков — остальная поверхность стали.

Контактной коррозии подвергаются конструкции, выполненные из разнородных металлов, эксплуатирующиеся в морской воде и атмосфере. Коррозия, как правило, локализуется в зоне контакта и окислению подвержен металл с меньшим потенциалом. Её распространение и интенсивность зависят от разности потенциалов металлов конструкции, их поляризуемости, электропроводности среды, соотношения контактирующих поверхностей.

Почти все книги по коррозии металлов, особенно популярные, описывают случай, произошедший в 20-х годах прошедшего столетия в США. Один из американских миллионеров, не жалея денег, решил построить самую шикарную яхту «Зов моря». Её днище обшили дорогим монель-металлом (сплав 70 % никеля и 30 % меди), а киль,

форштевень и раму руля изготовили из стали. В морской воде на подводной части яхты образовался гальванический элемент с катодом из монель-металла и анодом из стали. Он настолько энергично работал, что яхта ещё до завершения отделочных работ вышла из строя, ни разу не побывав в море.

Или другой случай. "Анatina" (норвежское грузовое судно), трюмы которой были заполнены медным концентратом, шла к берегам Японии. Внезапно прозвучал сигнал тревоги: судно дало течь. Выяснилось, что виновником этого происшествия стал казался бы безобидный груз: содержащаяся в концентрате медь образовала со стальным корпусом "Анатины" гальваническую пару, а испарения морской воды послужили электролитом. Возникший гальванический ток разъел обшивку судна, оказавшуюся в этой ситуации "анодом", до такой степени, что в ней появились солидные бреши, и океанская вода ринулась "в гости", не дожидаясь особых приглашений.

Для всех типов и классов судов характерны контактная коррозия конструкций, коррозия сварных соединений, коррозия, появляющаяся в результате тепловой обработки металла конструкций.

Так для участка сварной шов – основной металл основными причинами и факторами, вызывающими контактную коррозию, являются:

- различие в потенциалах и поляризационных характеристиках сварного шва и основного металла;
- изменения фазового и химического составов основного металла в зоне термического влияния;
- невозможность использования для каждого металла конструкции близкого к нему по составу сварочного материала;
- невозможность полного восстановления свойств металла основы путём термической обработки.

Сварка конструкций из разнородных металлов вызывает коррозию более активного металла или металла сварного шва, если последний имеет меньший потенциал, чем основной металл.

Тепловая обработка (гибка, правка, сварка, термообработка), широко применяемая в судостроительном производстве, влияет на состав, структуру, напряжённость, физико-механические и другие свойства металлов и приводит к изменению их электрохимических характеристик и коррозионной стойкости. Поэтому режимы тепловой обработки должны регламентироваться и с точки зрения максимального снижения коррозии.

Электрическая коррозия, или электрокоррозия, – это особый вид электрохимической коррозии, возникающий при воздействии на изделие, находящееся в грунте, потенциала от плохо заземлённого электрооборудования или под действием блуждающих электрических токов.

Постоянные токи, протекающие по рельсам трамваев, метро, электрифицированных железных дорог, при нарушении контакта

стремятся обойти сопротивление, и частично уходят в землю. Такие токи называют блуждающими. Если на их пути встречаются металлические сооружения (электрокабели, трубопроводы), токи проходят по ним и возвращаются к источнику. Те участки металлического подземного сооружения, из которого постоянный ток выходит в землю, являются анодными и подвергаются окислительному разрушению. Участки подземного металлического сооружения, куда входят блуждающие токи, являются катодными и не подвергаются коррозии.

Наиболее распространённый внешний источник блуждающих токов – береговая сеть электроснабжения. Лодка с внутренним источником блуждающих токов (например, по причине повреждения изоляции одного из проводов) может стать причиной усиленной коррозии множества соседних лодок, подключённых к той же береговой сети, если они обеспечивают лучшее заземление. Ток при этом передаётся на другие лодки посредством всё того же "третьего" заземляющего провода.

Гораздо более неуловимый, но потенциально более опасный случай коррозии под действием блуждающих токов может происходить без каких-либо проблем с электрооборудованием лодок. Предположим, что вы возвращаетесь на стоянку после выходных на воде, присоединяетесь к береговому источнику, чтобы подзарядить аккумулятор, и спокойно уходите домой – автоматическое зарядное устройство само отключит зарядившуюся батарею. В понедельник по соседству с вашей лодкой причаливает большой стальной катер (с ободранной и поцарапанной краской). Владелец его тоже подключается к береговой сети и тоже оставляет свою посудину на несколько дней. Электрическая батарея готова – большой стальной корпус и небольшая подводная часть вашего мотора, соединённые заземляющим проводом. В зависимости от разделяющего их расстояния, разницы размеров и времени, которое ваш сосед решил провести на берегу, в следующие выходные вы можете обнаружить, что подводная часть вашего мотора либо покрыта белёсым налётом, либо разрушилась чуть ли не полностью.

Таким образом, электрокоррозия встречается везде, где используется электрическая энергия. В городских условиях это наиболее распространённый вид коррозии, превосходящий другие разновидности коррозионных процессов по количеству причиняемых повреждений. От этой коррозии страдают подземные сооружения, морской и речной транспорт. Поэтому борьбу с электрокоррозией необходимо вести во всех возможных направлениях.

ХАРАКТЕР КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ

По внешнему виду коррозионные разрушения весьма разнообразны (рис. 17).

Различают **сплошную** (равномерную и неравномерную), **избирательную** и **местную** (локальную) коррозию.

Сплошную равномерную коррозию (рис. 17а) от **сплошной неравномерной** (рис. 17б) отличает то, что она протекает с

приблизительно одинаковой скоростью на всей поверхности металла, подверженной воздействию коррозионной среды. Как правило, сплошная равномерная коррозия протекает в результате действия коррозионных микрогальванических элементов с неразделёнными анодными и катодными зонами. Равномерной коррозии подвергаются однофазные или мелкодисперсные многофазные структуры. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии железных труб на воздухе.

Избирательная коррозия бывает двух видов. Коррозия, связанная со структурной неоднородностью металла, когда разрушается одна структурная составляющая сплава, относится к структурно-избирательной. Другой вид, компонентно-избирательная (селективная) коррозия наблюдается при разрушении сплавов, когда компоненты сплава корродируют с разными скоростями. Наиболее известным примером такого вида коррозии является обесцинкование латуни*. При этом цинк избирательно растворяется, а образующаяся пористая медь теряет конструктивную прочность. Другими примерами являются обезалюминивание бронзы** и селективное окислительное растворение олова в фосфористой бронзе (рис. 17в).

Местная коррозия охватывает отдельные участки поверхности металла. Чаще всего она проявляется в многофазных сплавах с грубой структурой, когда различные составляющие неодинаково устойчивы в данной коррозионной среде. Местная коррозия может возникать и в однофазных сплавах и в чистых металлах при нарушении защитной плёнки или при наличии на поверхности различных дефектов. Местную коррозию может также вызвать неоднородность электролита, например, неравномерное распределение газов. Особая опасность местной коррозии связана с тем, что из-за очень малых размеров поражённых ими площадей поверхности и высоких скоростей окислительного растворения металла очаг коррозии зачастую обнаруживается только при выходе оборудования из строя.

Местная коррозия в виде отдельных точечных поражений называется точечной, а в виде отдельных пятен – коррозией пятнами (рис. 17г).

* Латуни – сплавы меди с цинком (α -латунь до 30 %, β -латунь до 50 % Zn), – по прочности превосходят медь и обычно не требуют специальной защиты от коррозии. Различают также алюминиевую (0,4–2,5 % Al), никелевую (12–16,5 % Ni) и оловянную (0,1–1,5 % Sn) латуни. Никелевая и оловянная латуни устойчивы к морской воде.

** Бронзами раньше называли сплавы меди с оловом. Теперь к бронзам относят все сплавы меди, кроме латуней и медно-никелевых сплавов.

Коррозионная язва – местное коррозионное разрушение, имеющее вид отдельной раковины (рис. 17д). Диаметр язв, как правило, существенно больше их глубины. Повышенной склонностью к язвенной коррозии обладают углеродистые и низколегированные стали.

Местная коррозия, вызывающая сквозное разрушение металла, называется сквозной (или питтинговой), и является одним из наиболее опасных её видов. При питтинговой коррозии разрушение металла распространяется от поверхности в глубину в виде тонкого сквозного канала (рис. 17ж). В этом случае возникают коррозионные микрогальванические элементы с разделёнными анодными и катодными участками: анод располагается в питтинге, катод – на окружающей поверхности. Питтинговой коррозии подвержены многие пассивирующиеся металлы и сплавы, склонные к локальной деактивации.

Ножевая коррозия – локализованный вид коррозии в зоне сварных соединений в сильно агрессивных средах (рис. 17з).

Межкристаллитная коррозия – это коррозия, распространяющаяся по границам кристаллитов* (зёрен), из которых обычно состоят металлы (рис. 17к). Для возникновения межкристаллитной коррозии потенциал границы зерна должен быть существенно ниже сердцевины, то есть граница зерна должна играть роль анода. Межкристаллитной коррозии в неблагоприятных условиях подвергается большинство металлов.

При межкристаллитной коррозии глубина поражения металла или сплава бывает особенно велика, однако изменений в массе и во внешнем виде металла практически не происходит. Разрушение металла по границам зёрен (кристаллитов) нарушает связь между ними, что приводит к резкому снижению механических свойств, появлению межкристаллитных или транскристаллитных трещин и разрушению металла – коррозионному растрескиванию (рис. 17и). Коррозионное растрескивание (коррозионная усталость и износ) – коррозионно-механическое разрушение и имеет место при наличии растягивающих напряжений (или изгиба, кручения и т.д.). Такое разрушение происходит в латуни и алюминиевых сплавах.

Подповерхностная коррозия (рис. 17л) начинается на поверхности, но затем распространяется вглубь металла. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в полостях металла, что вызывает вспучивание и расслоение изделий.

* Кристаллиты – беспорядочно ориентированные мелкие кристаллические зёрна.

При послойной коррозии (рис. 17м) поражаются внутренние слои металла, подвергнутого обработке давлением. Коррозия распространяется преимущественно в направлении его пластической деформации. Поражение может привести к расслаиванию неповрежденных слоёв.

Нитевидная коррозия распространяется в виде нитей преимущественно под неметаллическими защитными покрытиями.

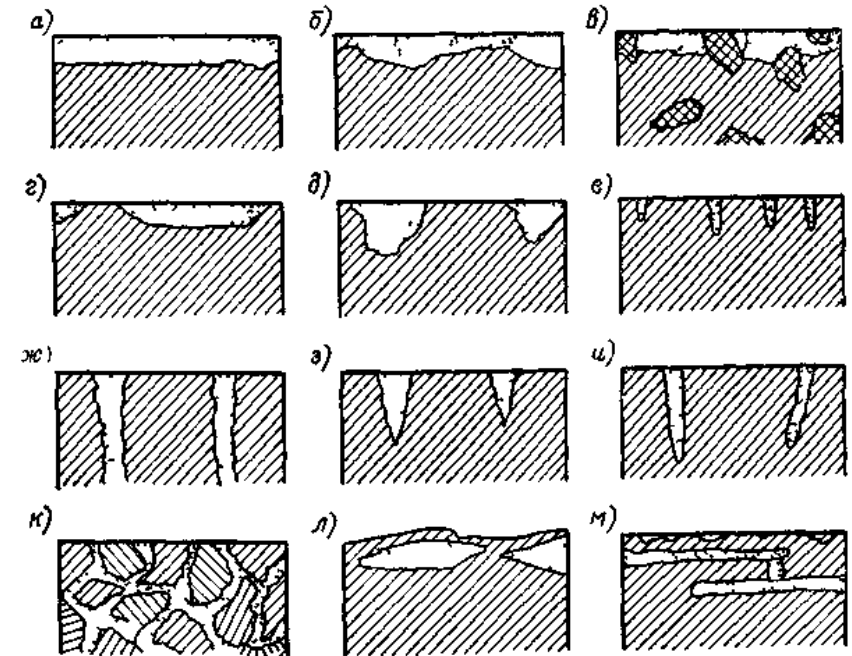


Рис. 17. Некоторые виды коррозионных разрушений:
а – равномерная; б – неравномерная; в – избирательная;
г – в виде пятен; д – язвенная; е – точечная; ж – сквозная;
з – ножевая; и – растрескивание; к – межкристаллитная;
л – подповерхностная; м – послойная

Щелевая коррозия – усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами, а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическим коррозионноинертным материалом, например под прокладками, в резьбовых креплениях (рис. 18).

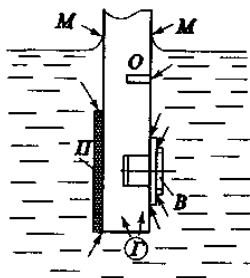


Рис. 18. Благоприятные места для развития щелевой коррозии (показаны стрелками):

- П – изолирующее покрытие;
- Г – газовый пузырьёк;
- О – узкое отверстие;
- В – резьбовое соединение с шайбами, фланцами, прокладками;
- М – граница соприкосновения раствора с металлическим изделием

ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ КОРРОЗИИ

Процесс коррозии металлов определяется **внутренними** и **внешними** факторами. К внутренним факторам относятся состав и строение металлов, к внешним – характер окружающей среды, температура, давление, концентрация электролита и другие.

Коррозионная стойкость металлов зависит от природы самого металла или от их способности к образованию прочных пассивирующих плёнок. Коррозионная стойкость сплава зависит от его состава, структуры и характера взаимодействия, в которое вступают между собой компоненты.

Для одного и того же металла скорость коррозии различна в различных электролитах. Например, в растворах солей скорость коррозии при повышении концентрации часто вначале увеличивается, а затем – падает. Это явление объясняется уменьшением растворимости кислорода в растворе при повышении концентрации соли выше определенного предела.

При повышении температуры скорость коррозии в большинстве случаев возрастает. В некоторых случаях скорость коррозии при повышении температуры может снижаться в связи с изменением растворимости кислорода или появлением защитных свойств у продуктов коррозии. Так ведут себя железо и цинк в горячей воде.

Влияние давления на скорость коррозии. Основная причина влияния давления на скорость электрохимической коррозии – изменение растворимости газа, участвующего в этом процессе. Поэтому при увеличении давления увеличивается скорость коррозионных процессов, протекающих с кислородной деполяризацией, и давление не влияет на процессы при коррозии с водородной деполяризацией. Другая возможная

причина влияния давления – возникновение механических напряжений в металле, ускоряющих коррозию.

Влияние скорости движения электролита на скорость коррозии. Каждый прибор, аппарат, конструкция работает в условиях, когда раствор электролита перемещается или перемешивается. При перемешивании электролитов, не содержащих в своём составе значительных количеств агрессивных ионов, скорость коррозии сначала увеличивается, так как увеличивается скорость диффузии кислорода к поверхности контакта металла с электролитом, а затем, вследствие образования на поверхности металла защитной оксидной плёнки, уменьшается. Если же движущийся поток электролита способен механически удалять защитную плёнку, то скорость коррозии резко возрастает.

Скорость движения электролита наиболее сильно влияет на скорость коррозии с кислородной деполяризацией, чем – с водородной.

Если при движении электролита на отдельных участках поверхности металла чередуются низкое и высокое давление, то наблюдается усиленное разрушение не только защитных плёнок, но и металлической поверхности. Это явление называют кавитационной коррозией (эрозией).

Такой вид разрушения характерен для втулок цилиндров дизелей со стороны, охлаждаемой водой, гребных винтов, лопастей гидравлических турбин. Разрушения, вызванные кавитационной коррозией, проявляются в виде трещин, углублений, раковин.

Влияние кислотности (pH) среды. Анализ влияния кислотности среды на скорость коррозии ведут, изменяя pH водной среды добавлением NaOH ($\text{pH} > 7$) и HCl ($\text{pH} < 7$). Примеры зависимостей скорости коррозии от значений pH приведены на рис. 19.

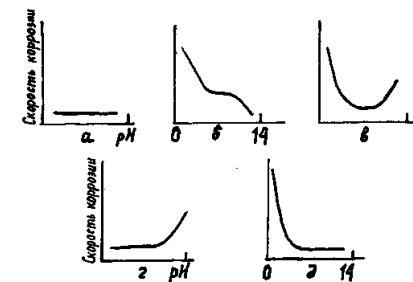


Рис. 19. Зависимости скорости коррозии металлов от pH среды

Для благородных металлов (серебро, золото, платина) характерна высокая коррозионная стойкость в кислых, нейтральных и щелочных средах, то есть скорость коррозии для этих металлов не зависит от pH среды (рис. 19а).

К металлам, малостойким в кислых средах, относятся железо, магний, марганец (рис. 19б). При невысоких значениях pH скорость их разрушения велика: легко выделяется водород, и продукты, образующиеся в результате коррозии растворимы. При pH 4,0–8,5 скорость коррозии этих металлов постоянна, так как в этих условиях не меняется растворимость кислорода – основного катодного деполяризатора. В щелочных средах ($\text{pH} > 10$) на поверхности железа происходит образование нерастворимых гидроксидов, и скорость коррозии резко падает. При высокой концентрации гидроксид-ионов ($\text{pH} \approx 14$) образуются растворимые ферриты и гипоферриты, и скорость коррозии при этом возрастает.

Цинк, алюминий, олово, свинец устойчивы в нейтральных, но разрушаются в щелочных и кислых средах (рис. 19в), что объясняется амфотерностью их оксидов.

Устойчивыми в кислых, но нестойкими в щелочных средах, являются молибден, тантал, вольфрам (рис. 19г).

К металлам, малостойким в кислых средах, но устойчивым в щелочных, относятся никель, кадмий (рис. 19д).

Для каждого металла характерно определённое значение pH среды, при котором скорость коррозии минимальна: для алюминия –7,0; свинца – 8,0; олова – 9,0; цинка – 10,0; железа –14,0.

СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Защиту металлов от коррозии осуществляют по пяти направлениям:

- создание и применение коррозионностойких материалов;
- использование металлических и неметаллических покрытий;
- рациональное конструирование;
- электрохимическая защита;
- изменение свойств коррозионной среды.

Способы защиты от коррозии делят на две группы. Способы первых трёх направлений реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия, при этом состав материала и природа защитных покрытий металлоизделия при непрерывной работе в условиях меняющейся агрессивности среды не могут быть изменены. Способы последних двух направлений, напротив, могут быть осуществлены

только при эксплуатации металлоизделия и не связаны с какой-либо обработкой до начала его использования. Вторая группа способов позволяет при необходимости создавать новые режимы защиты, обеспечивающие наименьшую коррозию изделия в изменённых условиях эксплуатации.

Например, на разных участках трубопровода в зависимости от агрессивности почвы можно поддерживать различные плотности катодного тока или для разных сортов нефти, перекачиваемой по трубам, использовать разные ингибиторы.

КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы, обладающие повышенной стойкостью к коррозии, используются для изготовления деталей, узлов, аппаратов и конструкций, работающих в агрессивных средах без дополнительных мер защиты. Их подразделяют на **металлические** и **неметаллические**.

К металлическим материалам относят **коррозионностойкие сплавы*, би- и полиметаллические материалы, композиции с металлической матрицей**.

Из **коррозионностойких сплавов** наибольшее применение находят сплавы на основе железа (хромистые, хромоникелевые, хромомарганцевые и хромомарганцево-никелевые стали), сплавы алюминия (Al–Mg, Al–Mg–Zn), никеля, меди (латуни, бронзы), титана и некоторых других металлов. Коррозионная стойкость сплавов зависит от их химического состава и структуры, состояния поверхности, а также от конструктивных особенностей изделий и наличия в них механических напряжений.

В настоящее время имеется большое число нержавеющих сталей, которые не покрываются ржавчиной, однако их поверхностная коррозия хотя и с малой скоростью, но имеет место. Оказалось, что при добавлении легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно. По правилу Таммана резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве 1/8 атомной доли, то есть один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решётке твёрдого раствора, что и затрудняет коррозию.

Так основными судостроительными материалами являются углеродистые и низколегированные стали. Их используют для изготовления корпусов, судовых конструкций и изделий. Скорость

* Способ уменьшения коррозии металлов с помощью их легирования, строго говоря, нельзя отнести к защите.

коррозии сталей в морской атмосфере составляет 0,01–0,05 мм/год и, как правило, равномерна.

Легированные и высоколегированные стали предназначены для изготовления наиболее ответственных судовых конструкций, изделий, систем и трубопроводов. Высокие эксплуатационные качества сталей обусловлены в основном добавками в них хрома 20Х (0,7–1 %), 40Х (0,8–1,1 %), хрома и никеля 40ХН (0,45–0,75 % Сг и 1–1,4 % Ni), а также молибдена, марганца, ванадия, меди. Коррозия этих сталей в пресной воде, морской атмосфере и в жидкостях-неэлектролитах имеет равномерный характер. Скорость коррозии благодаря образованию пассивирующей плёнки невелика и составляет 0,001–0,05 мм/год. В морской воде недостаточная устойчивость пассивирующей плёнки и повышенная электрохимическая гетерогенность структурных составляющих стали обуславливает избирательные и специфические виды коррозии (рис. 19).

Сплавы на основе меди (латуни, бронзы, медно-никелевые и марганцево-медные) подвергаются равномерной коррозии, скорость которой в стационарных условиях мала, от 0,001 до 0,008 мм/год. В средах с повышенным содержанием углекислоты она достигает 0,2–0,6 мм/год. Для высоколегированных сплавов, содержащих анодные добавки алюминия, цинка, марганца, наблюдается избирательная коррозия. При скорости потока более 4–50 м/с медные сплавы имеют невысокую коррозионную стойкость (скорость коррозии достигает 0,5–7,0 мм/год) и не применяются без дополнительной защиты.

Специальные латуни, содержащие Mn, Pb, Si, Fe, Al, применяют для изготовления литых подшипников, втулок и других антифрикционных деталей, литой арматуры, деталей судов, подвергающихся воздействию морской воды, червячных винтов.

Оловянные бронзы устойчивы в атмосферных условиях, в сухом и влажном водяном паре, в пресной и морской воде, в сухих газах без нагревания. Они имеют высокие механические и технологические свойства, поэтому их используют для получения сложных по конфигурации отливок. Это хороший антифрикционный материал.

Алюминиевые бронзы имеют более высокие механические свойства по сравнению с оловянными. Механические и коррозионные свойства этих бронз повышаются при введении в их состав никеля, марганца.

Бериллиевые бронзы электро- и теплопроводны, тверды, износо- и коррозионностойки, имеют высокие механические свойства, особенно после закалки и отпуска. Поэтому их используют для изготовления пружин, мембран, пружинящих контактов.

Кремнистые бронзы отличаются высокими механическими и антифрикционными свойствами, а также хорошей коррозионной

стойкостью. Они легко свариваются и паяются, удовлетворительно обрабатываются резанием. Литейные свойства кремнистых бронз хуже, чем оловянных, алюминиевых бронз и латуней. В машиностроении они играют роль заменителей дорогостоящих оловянных и бериллиевых бронз.

Марганцевые бронзы прочны, коррозионностойки, способны сохранять свои свойства при нагревании, поэтому их применяют для изготовления изделий, работающих при повышенных температурах.

Область применения алюминиевых сплавов ограничена в связи с недостаточными прочностными свойствами. В судостроении используют в основном сплавы Al–Mg и Al–Mg–Zn.

Коррозия алюминиевых сплавов имеет существенные особенности. В атмосферных условиях её скорость мала (0,001–0,02 мм/год). Высокая коррозионная стойкость связана с формированием на поверхности алюминиевых сплавов плотной пассивирующей плёнки оксидов, которые в природных средах, частично гидратируясь, сохраняют достаточно высокую защитную способность. В морской и подтоварной водах коррозионная стойкость алюминиевых сплавов снижается в результате активирующего действия ионов хлора, потока среды, знакопеременных нагрузок и других эксплуатационных факторов. Алюминиевым сплавам свойственны наиболее опасные виды коррозии, такие как контактная коррозия при сопряжении с более благородными металлами, коррозионное расслаивание, межкристаллитная коррозия.

Би- и полиметаллические материалы состоят из двух и более разнородных, прочно соединённых между собой металлов или сплавов. Их получают плакированием*.

Плакирование – термомеханический способ соединения металлов.

Для получения плакирующего металлического покрытия на поверхность основного металла накладывают листы защитного металла, а затем весь пакет подвергают горячей прокатке. При прокатке за счёт двухсторонней диффузии атомов металлов получают прочное сцепление основного металла с защитным.

Плакируют углеродистые и кислотостойкие стали, дуралюмины, сплавы меди, то есть металлы и сплавы, обладающие хорошей свариваемостью. В качестве защитного покрытия широко применяются алюминий, тантал, молибден, никель, нержавеющие стали. Толщина плакирующего слоя колеблется от 3 до 60 % толщины защищаемого металла.

* От франц. *plfguer* – покрывать.

К таким материалам относятся, например биметаллы медь – сталь, титан – сталь, нержавеющая сталь – конструкционная сталь. Их коррозионная стойкость определяется свойствами защитного (плакирующего) слоя.

Биметаллические материалы обычно применяют для изготовления труб, листов и плит, работающих в агрессивных средах, фасонных изделий, сосудов. Этим способом защищают от коррозии и автоклавы.

Композиционные материалы с металлической матрицей представляют собой сплавы никеля, титана и алюминия, упрочнённые нитевидными кристаллами бора, углерода, оксида алюминия, карбидами бора или кремния, волокнами молибдена или вольфрама. Коррозионная стойкость таких материалов определяется свойствами матрицы.

Неметаллические материалы по химическому составу подразделяют на материалы **неорганического** и **органического** происхождения. К неорганическим материалам относят горные породы, силикатные материалы, графит, керамику*; к органическим – полимерные материалы, включая материалы на основе каучука и резины.

К природным неметаллическим кислотостойким материалам относятся *граниты, бештауниты, андезиты и асбест*.

Граниты состоят из 70–75 % SiO_2 , 13–15 % Al_2O_3 , 7–10 % оксидов магния, кальция и натрия, их термостойкость может достигать 250 °С.

Бештауниты содержат 60–70 % SiO_2 , они тверды, тугоплавки, термостойки до 800 °С, кислотостойки.

Андезиты (59–62 % SiO_2) кислотостойки, хорошо поддаются механической обработке, но имеют невысокую прочность.

Асбест представляет собой дигидрат силиката магния $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, он огнестоек и кислотостоек.

Широкое применение горных пород ограничивается трудностью их обработки и громоздкостью сооружений. Однако в ряде случаев они являются незаменимыми материалами.

Из гранита изготавливают корпуса электрофильтров, поглочительные башни в производстве азотной и хлороводородной (соляной) кислот, аппараты бромного и йодного производства.

Бештауниты используют как футеровочный материал для аппаратов, применяемых при получении минеральных кислот.

* Керамика – материалы и изделия, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками, а также оксидов металлов и других тугоплавких веществ

Андезиты так же применяются для футеровки и как наполнители кислотостойких цементов и бетонов.

Асбест используется как вспомогательный материал в вид нитей, фильтрующей ткани, наполнителя, для изоляции корпусов аппаратов.

Каменное литьё (например, плавленный диабаз) представляет собой плавленные материалы, имеющие кристаллическое строение. Их получают путём плавления горных пород с различными добавками при температуре 1400–1450 °С и последующей термической обработкой отлитых изделий. Сырьём служат базальты, диабазы, шихта из осадочных пород, металлургические шлаки. Плавленные материалы характеризуются высокой химической стойкостью по отношению к любым реагентам, кроме плавиковой кислоты HF, они имеют высокую механическую прочность и большое сопротивление истиранию. Однако применять их можно при температуре не выше 150 °С.

На химических заводах широко применяют изделия из каменного литья для изготовления аппаратов и как футеровочный материал. Диабазовыми плитками футеруют емкости для хранения и перекачки минеральных кислот, сатураторы для получения аммиачной селитры и сульфата аммония путём нейтрализации минеральных кислот аммиаком. Из каменного литья изготавливают шаровые мельницы, которые изнутри футеруют плитками из базальта и заполняют шарами также из каменного литья.

Из плавких горных пород получают фасонные изделия, трубы, желоба, абсорбционные колонны, плитки, которые используют при строительстве зданий химических заводов.

Силикатное стекло (термостойкое, алюмомagneзиальное, кварцевое) широко применяется в качестве конструкционного и футеровочного материала. Из него изготавливают змеевидные холодильники, ректификационные колонны, отдельные детали аппаратуры.

Стеклокристаллические материалы, полученные при определённых условиях кристаллизации стёкол, называются ситаллами. Из стекла с добавкой минерализаторов получают технические *ситаллы*, а с металлургическими шлаками – *шлакоситаллы*.

Ситаллы по химической стойкости превосходят силикатные эмали и стёкла и близки к каменному литью из плавленного диабаза или базальта.

Технические ситаллы устойчивы к действию минеральных (кроме плавиковой) и органических кислот, щелочей и в 5 раз прочнее обычного стекла, термостабильны до температуры 1000 °С. Из них изготавливают реакторы малой ёмкости, различные детали химической аппаратуры, такие, как горелки, чехлы для термопар, узлы ректификационных колонн. Трубы из ситаллов применяют в теплообменниках с

большими перепадами температур. Подшипники, изготовленные из ситаллов, хорошо работают без смазки при температуре до 540 °С.

Шлакоситаллы прочны, устойчивы к действию минеральных (кроме плавиковой) и органических кислот, но имеют пониженную термостойкость (200–250 °С). Используются при изготовлении деталей конвейеров, грохотов, элеваторов в качестве облицовочного материала.

Ситаллы устойчивы к воздействию агрессивных газов (хлор, хлористый водород, хлориды и бромиды некоторых металлов) при высоких температурах.

Керамические материалы. Керамические и огнеупорные изделия готовят обжигом до спекания силикатных материалов и веществ-добавок, понижающих температуру плавления шихты. Основным сырьём служат глины, содержащие более 20 % глинозёма Al_2O_3 . К таким материалам относятся кислотоупорная эмаль, каменно-керамические изделия, фарфор.

Кислотоупорная эмаль представляет собой стеклообразную массу, получаемую сплавлением горных пород (кварцевый песок, глина, мел) с плавнями (бура, сода, поташ) при высоких температурах (1250–1300 °С). Для придания особых свойств в состав эмалей вводят оксиды NiO , CaO , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 .

Эмалированная аппаратура применяется в химической промышленности при процессах хлорирования и нитрования, при производстве взрывчатых веществ и синтетического каучука, разнообразных органических, фармацевтических и пищевых продуктов. Кислотоупорной эмалью покрывают резервуары, реакторы, вакуум-аппараты, автоклавы, дистилляционные и ректификационные колонны, теплообменники.

Стекловидные покрытия получают путем совместного нагревания металла и стекла до температуры размягчения стекла. Такой метод защиты называют остеклованием, а покрытия – стеклоэмалевыми. Они обладают более высокими эксплуатационными характеристиками, чем эмалевые.

Применение стеклопластиковых труб для транспортировки нефти весьма перспективно вследствие их 100 %-ой коррозионной стойкости.

Начиная с 1993 года стеклопластиковыми трубами зарубежного производства были оснащены участки нефтегазосбора северных месторождений. За время эксплуатации стеклопластиковых труб коррозионных осложнений не возникло. Широкое внедрение стеклопластиковых труб сдерживает их стоимость. Эти трубы в 4–5 раз (в расчёте на 1 км) дороже стальных труб. В конце XX века более дешёвое производство стеклопластиковых труб налажено и в России, и теперь разрыв в их стоимости со стальными трубами составляет 2–2,5 раза.

К минеральным вяжущим веществам относятся *цементы*. Они содержат в своём составе тонко измельчённый кислото- или щелочностойкий наполнитель. Для щелочных сред используют цементы, в которых наполнителями служат основные оксиды – CaO и MgO , а для кислых сред – цементы с наполнителем SiO_2 .

Кислотостойкие цементы готовят, смешивая тонко измельчённый наполнитель (кварцевый песок, гранит, базальт) с водным раствором силиката натрия Na_2SiO_3 . Такие цементы устойчивы к действию концентрированных кислот (кроме HF и H_3PO_4), менее стойки в воде и разрушаются в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов. Они имеют высокую механическую прочность и хорошую адгезию к металлам и другим материалам.

Цемент используют для футеровки металлической и другой аппаратуры, для скрепления керамических плиток, кирпичей, железобетонных блоков и создания прочных водонепроницаемых швов.

Бетон представляет собой твёрдое камневидное тело. Его получают из бетонной смеси, состоящей из цемента, воды и наполнителя – гравия, щебня или кварцевого песка. Твёрдая фаза бетона состоит из веществ, образующихся в результате взаимодействия частичек цемента с водой, и из зёрен не прореагировавшего цемента.

Бетон имеет невысокую прочность при растяжении и изгибе. Для устранения этого недостатка его армируют стальными стержнями или проволокой и получают железобетон. Состояние стальной арматуры во многом определяет области применения и срок службы железобетонных конструкций. В плотном бетоне при толщине слоя 20–35 мм арматура надёжно защищена, так как окружена щелочной средой с $\text{pH} = 11,5\text{--}12,5$. В этих условиях сталь пассивируется и находится в состоянии повышенной коррозионной устойчивости. Коррозия стали начинается при pH ниже 11,5. Снижение щёлочности бетона происходит за счёт воздействия внешних агрессивных сред. Поэтому особое значение приобретает проблема создания бетонов, обладающих повышенной химической устойчивостью.

Кислотоупорный бетон готовят из силиката натрия (жидкое стекло), ускорителя твердения Na_2SiF_6 и природных кислотоупорных наполнителей типа андезита, диабазы, маршаллита, кварца, отходов кислотоупорной керамики. Такой бетон обладает высокой механической прочностью и химической устойчивостью. Он стоек во всех кислых средах, за исключением HF и H_3PO_4 . Его используют для сооружения фундаментов и крупногабаритных конструкций – башен, резервуаров, отстойников.

Бетоны с добавками полимерных материалов, носят название *полимербетонов*. В качестве связующего они содержат фурановые, эпоксидные, полиэфирные, акриловые смолы.

Жаростойкий бетон, обладающий высокой термо- и жаростойкостью, содержит в качестве наполнителя хромистый железняк, шамот и используется в химической промышленности.

Из химически стойких* **неметаллических материалов** на основе **органических соединений** наиболее широко в химическом машиностроении используются пластические массы (полимеры), материалы на основе каучуков, графита и угля.

Полимерные материалы получают из высокомолекулярных органических соединений, исходным сырьём для которых служат низкомолекулярные соединения (табл. 1). Их используют как самостоятельный конструкционный материал и материал для создания покрытий на металлах.

Наиболее широко для противокоррозионной защиты применяются термопластичные* *полиэтилен, полипропилен, фторопласты, поливинилхлорид и полиизобутилен*.

Полиэтилен как самостоятельный конструкционный материал используют для изготовления труб, деталей насосов, различной арматуры. Методом вакуум-формирования возможно изготовление крупногабаритной аппаратуры.

Полиэтилен можно сваривать непосредственным соединением нагретых листов без применения присадочного материала.

Разработаны способы точечной сварки и газопламенного напыления полиэтилена на металлические конструкции, что обеспечивает им хорошую защиту от коррозии.

Полипропилен прочнее полиэтилена. Из него изготавливают листы различной толщины, трубы, электротехнические и машиностроительные детали, газонепроницаемую плёнку. Полипропилен широко используют и для футеровки реакторов, срок службы которых увеличивается до 6–8 лет.

Поливинилхлорид, получаемый в виде порошка с плотностью 1,4 кг/м³, перерабатывают на твёрдые материалы (*винипласт*) и мягкие плёночные материалы.

* Обычно термин "коррозия" используют только для металлов и сплавов, а для неметаллов – химическое сопротивление.

* Высокомолекулярные соединения, которые при нагревании приобретают пластичность, а при охлаждении вновь возвращаются в твёрдое состояние, называются термопластичными (термопластами).

Полимеры, которые при нагревании переходят в твёрдое состояние, и при снижении температуры не восстанавливают первоначальных свойств, называются термореактивными.

Аппаратура из винипласта работает при температурах от +50 до –20 °С, но не выдерживает механических нагрузок. Винипласт легко сваривается и как самостоятельный материал применяется для изготовления труб, теплообменной аппаратуры, вентиляционных систем в помещениях с агрессивной средой.

Таблица 1

Исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений

Полимер	Мономер	Повторяющееся звено
Полиэтилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
Полипропилен	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полivinилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Cl}) -$
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) -$
Фторопласт-3 (трифторхлорэтилен)	$\text{CF}_2 = \text{CFCl}$	$-\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{Cl}) -$
Фторопласт-4 (тетрафторэтилен)	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$

Для защиты реакторов применяется плёночный винипласт толщиной 0,6–0,9 мм. При помощи перхлорвинилового клея он хорошо приклеивается к дереву, металлу и бетону.

Полистирол – твёрдый светостойкий материал, он устойчив к воздействию растворов кислот и щелочей, но растворяется в органических растворителях. Полистирол в качестве отличного диэлектрика при температурах от –80 до +110 °С используют для изготовления изоляторов, фасонных изделий, лент и труб, применяемых для изоляции электрических проводов.

Фторопласты обладают исключительно высокой химической стойкостью и являются наиболее эффективными антикоррозионными материалами.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) – полимер тетрафторэтилена (полностью фторированного этилена, перфторэтилена) обладает высокой химической стойкостью, и разрушается только в расплавах щелочных металлов, а также фтором и фторированным керосином.

К недостаткам фторопласта-4 относится его низкая адгезия к металлам и другим материалам. Фторопласт-4 используется в виде химически стойких труб, шлангов, прокладок, клапанов и фильтров для кислот, сальниковой набивки.

Фторопласт-3 используется для изготовления фасонных изделий и уплотнительных элементов. Большим преимуществом фторопласта-3 является возможность получения из него плёночных покрытий для антикоррозионной защиты металлических поверхностей. Такое покрытие хорошо держится на изделиях из углеродистой и легированной сталей, на алюминии и его сплавах.

РАЦИОНАЛЬНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ (ПРОЕКТИРОВАНИЕ)

Рациональное проектирование металлической конструкции – это основной метод предотвращения или снижения её коррозионного износа без использования дополнительных методов защиты. Суть защиты заключается в снижении реакционной способности металлической конструкции

- путём выбора стойкого в конкретных эксплуатационных условиях металла;
- путём исключения контакта разнородных металлов, способных образовывать макрогальванопары;
- за счёт оптимальных конструкторских решений, устраняющих целевую коррозию в узких зазорах и исключаящих застойные зоны;
- за счёт снижения разрушающего действия потока коррозионной среды.

В судостроении выбор стойкого материала основан на учёте условий эксплуатации изделия. Так, доступные, недорогие углеродистые и низколегированные стали, с недостаточной коррозионной стойкостью в морской воде, используются для наружной обшивки корпусов судов, трюмов, внутренних помещений и надстроек палуб, то есть там, где можно применить другие способы защиты.

Дефицитные и дорогие коррозионностойкие стали используются для изготовления рулевых машин, деталей судовых насосов, гребных винтов, цистерн питьевой воды, продовольственных ёмкостей и помещений, то есть узлов, где отсутствует возможность применения других методов антикоррозионной защиты.

Углеродистые стали марок 10 и 20 без покрытия применяются для изготовления труб для холодной морской воды, холодной и горячей пресной воды, водяного пара, топлива, смазочного масла и воздуха, так как трубы из коррозионностойких сталей, находясь в контакте с морской водой, склонны к питтинговой коррозии. В условиях непрерывного потока морской воды со скоростью свыше 1,5 м/с постоянный приток растворённого кислорода способствует пассивации коррозионностойких сталей и общая скорость коррозии их не превышает 0,03 мм/год; однако в спокойной или медленно движущейся морской воде скорость питтинговой коррозии может достигать 2,0–3,0 мм/год.

Медь и медно-никелевые сплавы (бронзы, латуни) являются основными материалами, применяемыми для трубопроводов судовых систем, транспортирующих морскую воду. Коррозионная стойкость меди и её сплавов в этой среде в значительной степени зависит от наличия на внутренней поверхности труб защитной плёнки оксида меди(I) Cu_2O и других нерастворимых продуктов коррозии, обладающих защитными свойствами.

В спокойной морской воде скорость общей коррозии труб из меди и её сплавов не превышает 0,07 мм/год. В замкнутых системах, где происходит полное удаление кислорода из воды, скорость коррозии медных сплавов составляет менее 0,01 мм/год. Изменение температуры в интервале 20–80 °C практически не влияет на скорость коррозии медно-никелевых сплавов.

Скорость потока морской воды является основным фактором, определяющим коррозионную стойкость трубопроводов, выполненных из меди и её сплавов. В потоке морской воды коррозионные разрушения локализуются на определённых участках трубопроводов: ответвлениях, отводах, местах путевых (фланцевых и штуцерных) соединений, в зонах контакта разнородных металлов.

Трубы из алюминиевых сплавов марок АМг3 и АМг5 применяют для изготовления трубопроводов морской и пресной воды, смазочного масла, топлива и водяного пара на малых судах с корпусами из алюминиевых сплавов.

Исключение контакта разнородных металлов предотвращает контактную коррозию. В случае необходимости контакта металлических изделий используют их разъединение, электроизоляцию.

Сопрягаемые поверхности разнородных металлов разъединяют изоляционными прокладками, шайбами, втулками.

Для изготовления электроизолирующих прокладок следует применять непористые материалы.

Место контакта разнородных металлов следует удалять от коррозионной среды, то есть стараться отвести влагу от контакта разнородных пар.

Общие правила устранения щелевой коррозии. По возможности следует избегать образования в конструкциях узких зазоров и щелей или заполнять их уплотняющими материалами, надёжно изолирующими поверхность металла от коррозионной среды.

Соединение конструкций внахлестку следует располагать таким образом, чтобы агрессивная среда действовала снизу.

Прокладки между деталями не должны выступать за пределы соединяемых поверхностей.

Сварку встык следует предпочитать сварке внахлестку.

По возможности необходимо избегать применения прерывистых сварных швов.

Сварные соединения более предпочтительны, чем клёпаные.

Если существует опасность щелевой коррозии, не следует применять в конструкциях металлы, склонные к щелевой коррозии (коррозионностойкие стали, алюминиевые сплавы).

При уплотнении зазоров не допускается применение пористых и гигроскопических прокладочных материалов.

Резьбовые соединения перед сборкой рекомендуется покрывать консистентной смазкой.

Для предупреждения щелевой коррозии в широких зазорах следует применять смазки с антикоррозионными добавками.

Общие правила устранения застойных зон (рис. 20). На поверхности конструкций не должна собираться и удерживаться коррозионная среда.

Следует избегать не имеющих стока углублений, в которых собираются жидкости и твёрдые отходы. Сточные углубления, шпигаты и сточные отверстия должны располагаться на возможно более низком уровне, чтобы обеспечить полный сток.

Выбирая оптимальное положение шпигата, нужно принимать во внимание движение судна.

При проектировании судовых трубопроводов следует избегать выступов и тупиков, образующих застойные зоны, по возможности предусматривать наклон трубопроводов по направлению к выходным отверстиям. Необходимо предусматривать установку сливных пробок на участках трубопроводов, где может скапливаться жидкость.

Внутренние поверхности цистерн и отсеков должны иметь наклон в сторону сточных отверстий.

Необходимо предусматривать вентиляцию помещений, цистерн, отсеков, где может скапливаться жидкость, в том числе конденсационная влага.

Теплоизоляция внутренних судовых помещений должна быть рассчитана таким образом, чтобы препятствовать образованию конденсата на металлических поверхностях.

При установке панельной выносной теплоизоляции помещений должна обеспечиваться циркуляция воздуха (желательно подогретого) в пространстве между металлической стенкой и изоляционным материалом.

Общие правила снижения разрушающего действия потока коррозионной среды (рис. 21).

Следует по возможности придавать конструкциям формы, способствующие снижению чрезмерной скорости и турбулентности потока, исключению явления кавитации.

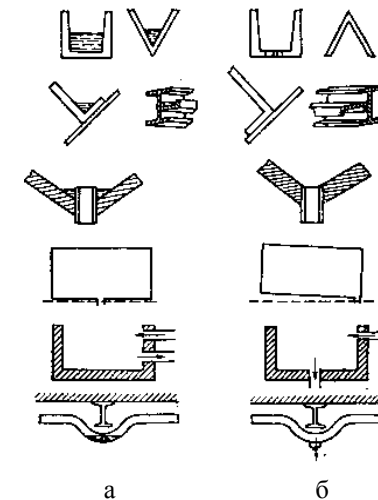


Рис. 20. Способы устранения застойных зон:
а – неправильные; б – правильные

Следует избегать размещения руля в зоне интенсивной турбулентности потока, создаваемого гребными винтами.

Необходимо по возможности избегать применения дроссельных клапанов, шайб и других регулирующих устройств.

Элементы судовых конструкций и систем должны обеспечивать плавное изменение давления.

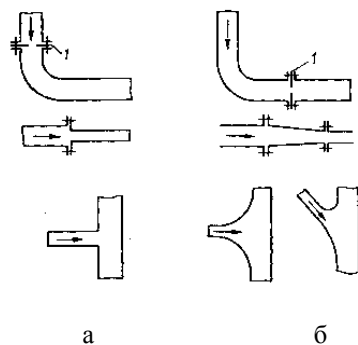


Рис. 21. Способы снижения разрушающего действия потока жидкости:
а – неправильные; б – правильные
(1 – дроссельная шайба)

Не следует устанавливать в трубе диафрагм и других уменьшающих сечение потока элементов в непосредственной близости от погибов, тройников. В трубопроводе следует придавать конусность переходу от одного отверстия к другому.

Радиусы погибов труб должны быть максимально большими и тем больше, чем выше скорость потока.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Защитные покрытия подразделяют на **металлические, неметаллические и конверсионные.**

Металлические покрытия получают электролитическим, химическим осаждением металлов и сплавов, погружением в расплавленный металл (горячий метод), напылением (металлизация).

В зависимости от природы металла покрытия они бывают катодными и анодными. Если изделие покрывается металлом, имеющим больший электродный потенциал, чем потенциал защищаемого металла, то покрытие является катодным. Например, покрытие из олова или меди на стальном изделии. При нарушении целостности покрытия коррозия резко возрастает, так как металл изделия становится анодом по отношению к металлу покрытия (рис. 22).

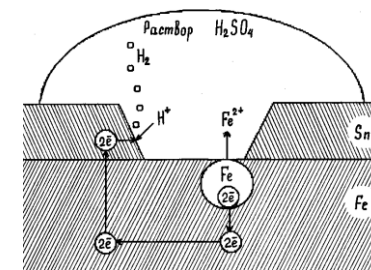
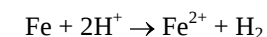
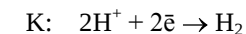
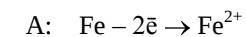
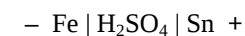


Рис. 22. Схема коррозии лужёного железа в кислой среде при повреждении покрытия.

Процессы, протекающие при повреждении катодного покрытия:

$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136\text{В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440\text{В}$$



В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое оловом – белой жстью. Первое в больших количествах идёт на кровли домов, а второе – на изготовление консервных банок. Патент на способ сохранения пищевых продуктов в жестяных банках был выдан парижскому повару Н.Ф. Апперу в 1810 году. Он запаивал продукты в банки из белой жести, а затем нагревал в кипящей солёной воде.

Оцинкованное и лужёное железо получают чаще всего протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла.

Испытания показали, что оцинкованная жсть при толщине покрытия в 0,03 мм на крышах домов служит примерно 8 лет. В промышленной атмосфере и в атмосфере больших городов она служит лишь 4 года. Такое уменьшение срока службы связано с воздействием серной кислоты, содержащейся в воздухе городов.

Если изделие покрывают металлом, имеющим меньший электродный потенциал, чем металл защищаемого изделия, то такое покрытие будет анодным. Например, цинковое покрытие на стали.

Анодное покрытие даже при нарушении его целостности продолжает защищать металл изделия (рис. 23).

Если катодное покрытие должно быть сплошным и непроницаемым для агрессивной среды, так как оно обеспечивает только механическую защиту, то к анодному покрытию, которое обеспечивает ещё и электрохимическую защиту, требования по сплошности предъявляются менее высокие.

Электролитические металлические покрытия получают путём электролиза, когда защищаемое изделие выполняет роль катода. Так осуществляют цинкование, кадмирование, оловянирование, меднение, никелирование, хромирование, серебрение.

Цинкование изделий из чугуна и стали широко используется на практике для защиты узлов и деталей машин, работающих в атмосферных условиях. Цинк по отношению к стали в водных растворах при обычных температурах служит анодом (анодное покрытие), поэтому при электрохимической коррозии он окисляется и предохраняет изделие от разрушения. Наносят цинк на детали из сернокислых, солянокислых, борфтористоводородных, аммиачных электролитов.

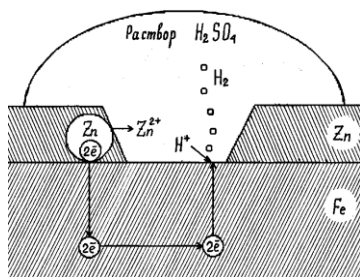
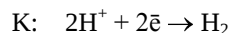
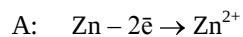
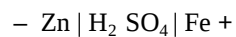


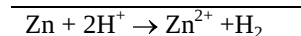
Рис. 23. Схема коррозии оцинкованного железа в кислой среде при повреждении покрытия

Процессы, протекающие при нарушении анодного покрытия:

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440\text{В}$$





Цинком покрывают резьбовые крепёжные детали, различные фасонные изделия, арматуру, трубы, резервуары для защиты от воздействия воды, продуктов переработки нефти. Толщина покрытий различна и составляет обычно от 6 до 30 мкм.

Кадмий наносят практически только электролитическим способом. Применяют его для защиты от коррозии стальных деталей и аппаратуры, работающих в морском и тропическом климате. Кадмирование осуществляют с использованием серноокислых, цианидных и аммиакатных электролитов. Толщина кадмиевого покрытия зависит от условий эксплуатации и составляет 9–24 мкм. После цинкования и кадмирования изделия подвергают химической обработке, погружая их в пассивирующие (хроматные) растворы с целью усиления защитных свойств покрытий.

Долгое время кадмий использовали для покрытия кухонной утвари, однако когда стало известно, что этот металл опасен для здоровья, кадмиевые покрытия начали применять только в технике.

Олово устойчиво к влажному воздуху и слабым органическим кислотам. Олово является катодом по отношению к железу*, поэтому стальные изделия оно защищает от коррозии лишь механически. Оловом покрывают консервную жёсть, ёмкости для хранения и приготовления пищевых продуктов, детали электроники, подвергающиеся пайке. Оловянирование осуществляют из серноокислых и станнатных электролитов. Толщина покрытий колеблется от 15 до 30 мкм (для жести 0,25 – 1,5 мкм).

Свинец относится к химически стойким металлам. Свинцовые покрытия применяют для защиты металлоконструкций от коррозии в кислых средах, содержащих сульфаты; от газовой коррозии в средах, содержащих сероводород и сульфиды. Свинцом покрывают автоклавы, кристаллизаторы, трубы, вакуум-аппараты и аппаратуру,

* В органических кислотах олово анод, а железо – катод.

соприкасающуюся с агрессивными средами. Он также используется для защиты от воздействия рентгеновского излучения. Осаждают свинец из растворов борфтористоводородных и кремнефтористоводородных электролитов на изделия из стали с подслоем предварительно нанесённой меди. Толщина покрытия составляет от 30 до 300 мкм.

Медь неустойчива к атмосферной коррозии, так как она легко реагирует с парами воды, углекислым газом, серосодержащими газами и другими средами. Медь не используют для защиты стали от коррозии, но применяют для получения многослойных защитно-декоративных покрытий в качестве промежуточной прослойки, например медь – никель – хром. Кроме того, медь применяют для увеличения электрической проводимости изделий, защиты сталей от науглероживания в процессе цементации и как антифрикционные покрытия. Для меднения используют сернокислые, цианидные, пиррофосфатные и борфтористоводородные электролиты. Толщина медных покрытий равна 6–30 мкм и более.

Покрытия из **никеля** применяют главным образом в качестве защитно-декоративных, но при условии беспористости они способны защищать стальные изделия от коррозии. Беспористые никелевые покрытия получают попеременным осаждением нескольких слоев металлов, например меди и никеля. Никелевые покрытия обладают высокой твёрдостью и износостойкостью, устойчивы к воздействию растворов щелочей, органических кислот, но разрушаются в минеральных кислотах и растворах, содержащих аммиак. Никелированию подвергают детали из углеродистых сталей, алюминия и его сплавов. Для никелирования используют сернокислые, фторборатные, сульфаминовые (на основе сульфаминовой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) и кремнефтористые электролиты. Толщина покрытий колеблется от 3 до 30 мкм.

Хромированные изделия обладают высокой поверхностной твёрдостью, износостойкостью и термостойкостью. Они устойчивы в концентрированной азотной кислоте, растворах щелочей, органических кислот, сероводорода, многих солей. Хромовые покрытия применяются как защитно-декоративные в производстве зеркал, отражателей, прожекторов (детали автомобилей, велосипедов, приборов), для увеличения износостойкости изделий (инструменты, фильеры для волочения металлов, штампы и матрицы, трущиеся поверхности, например, хромирование стенок цилиндров и поршневых колец двигателей внутреннего сгорания), для размерного восстановления деталей. Хромирование проводят в электролитах, содержащих хромовые кислоты, серную кислоту, сульфат циркония, кремнефторид калия, едкий натр. Толщина покрытий в зависимости от назначения до 300 мкм.

Серебрение в основном используется для улучшения поверхностной электрической проводимости в местах контакта деталей электроники, для покрытия изделий в ювелирной промышленности. Серебро наносят на сталь, медь, латунь и другие металлы.

Металлические покрытия горячим методом наносят на изделие или заготовку путём их погружения на несколько секунд в ванну с расплавленным металлом. Этим способом на изделия наносят цинк ($t_{пл} = 419\text{ }^{\circ}\text{C}$), олово ($t_{пл} = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$), свинец ($t_{пл} = 327\text{ }^{\circ}\text{C}$), алюминий ($t_{пл} = 658\text{ }^{\circ}\text{C}$), то есть металлы, имеющие низкую температуру плавления. Предварительно изделие обрабатывают флюсом, состоящим, например, из хлорида аммония (нашатыря), глицерина и хлорида цинка, который защищает расплав от окисления и, удаляя с поверхности оксидные, а также другие плёнки, улучшает адгезию основного металла к металлу покрытия.

Горячим методом наносят покрытия на готовые изделия из стали, чугуна и полуфабрикаты из них (листы, трубы, проволоку).

Оцинковывание окунанием в расплав металла водопроводных труб и арматуры из стали и серого чугуна резко повышает срок их службы в холодной воде. Однако следует иметь в виду, что в теплой и горячей воде срок службы оцинкованных труб может быть даже меньше, чем не оцинкованных.

Толщина покрытия зависит от назначения изделия, природы металла, температуры, времени выдержки изделия в расплаве металла и составляет от нескольких микрометров до миллиметров.

Горячий метод нанесения покрытий не обеспечивает получения равномерных по толщине покрытий, поэтому не применяется для защиты изделий с узкими отверстиями, резьбой и изделий больших размеров. При нанесении покрытий большой толщины велик расход цветных металлов.

Способ получения металлического покрытия напылением расплавленного металла на поверхность изделия сжатом воздухом или инертным газом называют металлизацией. Покрытие образуется в результате вклинивания частиц металла в поры и прилипания их к неровностям поверхности изделия. Оно имеет чешуйчатую структуру и высокую пористость, которые уменьшают увеличением толщины покрытия, шлифованием, полированием или дополнительным нанесением лаков и красок.

Металлизацию в основном применяют для защиты от коррозии крупногабаритных изделий и сооружений, таких как железнодорожные мосты, газгольдеры, сваи, корабельные и морские трубы, вулканизационные котлы.

Изделия, подвергающиеся воздействию атмосферы или находящиеся в грунте, покрывают цинком или алюминием толщиной до 4 мм, а соприкасающиеся с водяным паром, морской атмосферой – алюминием толщиной до 0,3 мм; контактирующие с растворами серной кислоты и её солями – свинцом.

При металлизации расходуется большое количество металла на угар и распыление; покрытие имеет пористую структуру, неравномерную толщину, низкую адгезию к металлу.

Металлизацию широко используют не только для защиты от коррозии, но и для того, чтобы восстановить изношенные в результате трения поверхности деталей.

Вариантом этого способа является диффузионная металлизация: высокотемпературное диффузионное насыщение поверхности изделий устойчивыми к агрессивной среде алюминием (алитирование), хромом (хромирование).

Получение покрытия достигается нагреванием изделия в порошке металла или в соответствующей газовой или жидкой среде.

Алитированию подвергают стальной прокат, поковки, муфты, котельную арматуру, что повышает их устойчивость к газам, содержащим сернистые и другие агрессивные соединения. Алитированные стали применяют вместо жаростойких сталей для изготовления деталей, которые не нужно подвергать обработке, сварке.

При алитировании изделие погружают в барабан, наполненный смесью состава: 49 % сплава Fe – Al в виде порошка, 49 % оксида алюминия и 2 % хлорида аммония (рис. 24). Хлорид аммония используют для того, чтобы создать в барабане при нагревании нейтральную атмосферу, а оксид алюминия предохраняет частицы алюминиевого порошка от слипания. Алюминий диффундирует в поверхностный слой металла, образуя с ним сплав. Толщина сплава зависит от температуры нагрева и продолжительности процесса алитирования.

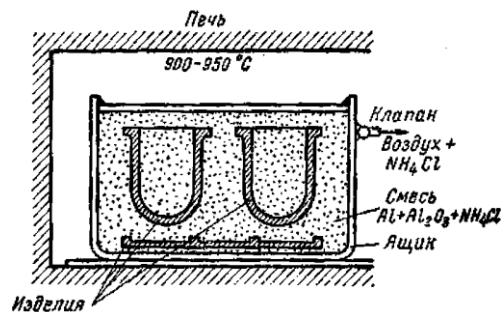


Рис. 24. Схема алитирования двух тиглей и колосниковой решётки

Диффузионное хромирование, так же как алитирование, может производиться в жидкой, газообразной и твёрдой средах. После

диффузионного хромирования поверхностный слой стали становится коррозионно- и жаростойким.

Хромированные детали обладают высокой стойкостью в морской воде, а котельная накипь не пристаёт прочно к хромированной поверхности. Поэтому применение хромированных конденсаторных труб является более предпочтительным.

При цинковании изделие погружают в порошок цинка и нагревают до температуры, близкой к температуре плавления цинка. При этом образуется сплав цинка с железом, более богатый железом на границе металла с покрытием и более богатый цинком в наружном слое.

Перед диффузионной металлизацией изделие подготавливают обычным способом, то есть травят и обезжиривают, после чего погружают в барабан, который заполняют смесью цинковой пыли с оксидом цинка. Оксид цинка вводят в цинковую пыль, чтобы она не спеклась. Обычно берут смесь, состоящую из 90 % цинковой пыли и 10 % оксида цинка. Изделие вместе со смесью нагревают в печи при температуре 440 °С в течение 2 – 3 часов. Готовое изделие затем освобождают от цинковой пыли.

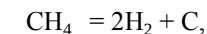
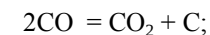
Для повышения твёрдости, высокой коррозионной стойкости, износо- и жаростойкости стальные изделия часто подвергают химико-термической обработке (цементация*, азотирование, силицирование). При этом происходит изменение химического состава, структуры и свойств поверхностного слоя металла.

Цементацией называется процесс поверхностного насыщения стали углеродом для получения твёрдой поверхности деталей при вязкой сердцевине. Цементации подвергают детали, работающие одновременно на износ и на удар.

Вещества, применяемые для науглероживания поверхности, подвергаемой цементации, называются карбюризаторами. Для цементации берётся низкоуглеродистая сталь, содержащая не более 0,3 % углерода. В зависимости от агрегатного состояния применяемого карбюризатора различают цементацию газовую, твёрдую и жидкостную.

Наиболее прогрессивной и целесообразной при массовом производстве является газовая цементация. Цементирующими газами являются оксид углерода (II), метан CH_4 , пропан, природный, светильный, генераторный газы.

При разложении оксида углерода (II) и углеводородов образуются активные атомы углерода



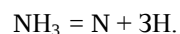
* Цементацию стали (карбюризацию) следует отличать от процесса цементации – контактного обмена металлов, при котором более электроположительные металлы вытесняются менее электроположительными.

которые поглощаются поверхностью изделия.

Цементацию изделий осуществляют в герметически закрытых камерах, через которые пропускают газы.

Азотированием называют процесс насыщения поверхностного слоя металла азотом. Применяют азотирование для повышения твёрдости, износостойчивости, усталостной прочности и коррозионной стойкости изделий.

Азотированию для повышения твёрдости и износостойчивости подвергают легированные стали, содержащие алюминий, ванадий, молибден, хром. Количество легирующих элементов обычно составляет 1,5–2,0 %. Азотирование основано на образовании атомарного азота при термическом разложении аммиака по реакции



Азотирование проводят в специальных камерах – печах при температуре 500–520 °С в токе аммиака. Азот, выделяющийся при диссоциации аммиака, диффундируя в железо, образует твёрдые химические соединения – нитриды (AlN, MoN).

Азотированию для повышения коррозионной стойкости могут подвергаться любые стали, в том числе и обычные углеродистые. Процесс в этом случае производится при температуре 600–700 °С, а длительность его составляет около часа.

Силицирование – процесс насыщения поверхностных слоёв изделия кремнием. Силицированию подвергают стальные трубы, детали насосов для перекачки кислот и солей, арматуру, детали тракторов и автомобилей.

Неметаллические покрытия делят на покрытия **органического** и **неорганического** происхождения.

Из неметаллических покрытий **органического** происхождения наиболее распространены краски, лаки, смазки, покрытия смолами, полимерами, резиной.

Особенно широко применяют лакокрасочные покрытия, ассортимент которых превышает 1000 наименований. Компонентами лакокрасочных материалов служат:

- плёнкообразующие вещества,
- растворители,
- пластификаторы,
- пигменты,
- наполнители,
- катализаторы (сиккативы).

Плѐнкообразующие вещества – это растительные масла, природные и синтетические высокомолекулярные соединения, эфиры целлюлозы, животные клеи, жидкое стекло, декстрин, казеин, способные образовывать тонкие прочные плѐнки.

Растворители – органические, летучие жидкости, способные растворять плѐнкообразующую основу лака или краски. Вводят для придания лакам и краскам такой вязкости, при которой их можно наносить на окрашиваемую поверхность тонким равномерным слоем кистью, краскораспылителем, обливанием, окунанием, вальцеванием, электростатическим методом.

После окраски растворитель улетучивается из плѐнки.

Растворителями плѐнкообразующих веществ служат спирты (этанол, бутанол), ацетон, бензин, скипидар, толуол, ксилол, этилацетат.

Различают активные растворители и разбавители, или разжижители.

Активные растворители в отличие от разбавителей (разжижителей) растворяют плѐнкообразующую основу. Разбавители в сочетании с активными растворителями применяют для разведения красок до рабочей вязкости. Сильно загустевшие лаки, краски, эмали вначале разводят растворителем, а затем доводят до нужной вязкости разбавителем. Одно и то же вещество, например ацетон, спирт, скипидар, может быть растворителем для одних плѐнкообразующих и разбавителем для других. Количество растворителей в составе лакокрасочных материалов не должно превышать 6–8 %.

Пластификаторы, или смягчители, – это вещества, добавка которых в плѐнкообразующую основу повышает эластичность плѐнок лаков и красок. В качестве пластификаторов применяют растительные масла невысыхающего типа, химические соединения с высокой температурой кипения или смолообразные вещества. Например, касторовое масло, каучуки, дибутилфталат, трикрезилфосфат, хлорированный нафталин. Пластификаторы должны хорошо совмещаться с плѐнкообразующей основой и не изменять цвета под воздействием солнечных лучей.

Количество пластификаторов составляет 20–75 % от массы плѐнкообразующего вещества.

Красители и пигменты вводят для придания покрытию определённого цвета. Красители (органические вещества) растворяют в растворителях и плѐнкообразователях, а пигменты находятся в них в нерастворимом микродисперсном состоянии (от 0,5 до 5 мкм).

Пигменты – сухие красящие вещества минерального происхождения, не растворяющиеся в связующем. Пигменты вводят в

состав грунтовок, шпатлёвок, подмазок, красок, эмалей и мастик. В качестве пигментов применяют охру, титановые и цинковые белила, железный сурик, свинцовый и цинковый крон, оксид хрома, порошки металлов.

Пигменты повышают твёрдость и прочность покрытия, уменьшают его водопроницаемость, оказывают влияние на высыхание плёнообразующей основы. Такой пигмент, как оксид цинка, поглощает ультрафиолетовые лучи, защищая этим плёнку от чрезмерно быстрого старения и разрушения.

В некоторых случаях пигменты выполняют также роль ингибиторов коррозии. К числу таких пигментов относятся хроматы стронция, свинца и цинка (SrCrO_4 , PbCrO_4 , ZnCrO_4).

Наполнители (мел, тальк, каолин, асбестовая пыль) вводят для снижения стоимости покрытия.

В краски, используемые на судостроительных заводах, нельзя вводить мел, каолин, лёгкий шпат, ракушечник, ухудшающие антикоррозионные свойства красок. Можно применять слюду, тальк, микроасбест, в отдельных случаях тяжёлый шпат.

Катализаторы–сиккативы вводят в состав композиции для ускорения высыхания масляных плёнок.

К лакокрасочным материалам относятся краски, лаки, грунтовки, шпатлёвки.

Краски. Краски – суспензии пигментов в плёнообразующих веществах. Основой масляных красок служат олифы, эмалевых – лаки.

Наибольшей известностью пользуются масляные краски. Они состоят из красящего вещества – пигмента и растительного масла.

Масла делят на быстро высыхающие (льняное и тунговое), медленно высыхающие (маковое, ореховое, подсолнечное, конопляное) и высыхающие лишь в присутствии катализаторов (оливковое, хлопковое). Тонкие слои высыхающих масел на воздухе превращаются в прозрачную, гибкую, более или менее твёрдую плёнку. Наиболее широко применяемое льняное масло имеет продолжительность высыхания 5–7 суток. Сократить срок высыхания можно, подвергнув льняное масло специальной обработке, в результате которой получается олифа.

Олифы – растительные масла, обработанные сиккативами (солями марганца, свинца или кобальта). При высыхании слоя олифы, нанесённого на металлическое изделие, протекает сложный химический процесс, и поверхность металла покрывается твёрдой, достаточно эластичной, прочной плёнкой.

Олифы, выпускаемые промышленностью, изготавливают из растительных масел и органических продуктов.

В зависимости от состава различают натуральные, уплотнённые, синтетические и синтетические модифицированные олифы.

В судостроении и судоремонте рекомендуются к применению натуральные олифы на льняном или конопляном масле и некоторые из олиф, относящихся к подклассу уплотнённых (льняные, тунговые, касторовые, льно-хлопковые).

Учитывая, что растительные масла – ценные пищевые продукты, их начали заменять другими веществами, в частности нефтепродуктами.

Лаки – растворы плёнкообразующих веществ (смола) в органических растворителях.

При нанесении лака на поверхность растворитель улетучивается, а нелетучая часть образует плёнку. Для придания плёнке нужного цвета в лак вводят органический краситель. При введении в лак пигментов получают эмали.

Лаки делят в зависимости от плёнкообразователя на алкидные, алкидно-стирольные, битумные, кремнийорганические.

Под лакокрасочный слой наносят слой **грунтовок**. Пигменты, входящие в её состав, часто обладают ингибиторными свойствами, поэтому вода, проходя через слой грунтовки, растворяет некоторое количество пигмента и становится менее коррозионноактивной. Среди пигментов, рекомендуемых для грунтовок, наиболее эффективным является свинцовый сурик Pb_3O_4 .

Вместо грунтования иногда проводят фосфатирование поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью или напылителем наносят растворы ортофосфатов железа (III), марганца (II) или цинка (II), содержащих и саму ортофосфорную кислоту H_3PO_4 . В нашей стране для этой цели применяют 3 %-ный раствор смеси кислых солей $Fe(H_2PO_4)_3$ и $Mn(H_2PO_4)_2$ с добавками KNO_3 или $Cu(NO_3)_2$ в качестве ускорителей. В заводских условиях фосфатирование ведут при температуре 97–99 °С в течение 30–90 мин. В образование фосфатного покрытия вносят вклад металл, "растворяющийся" в фосфатирующей смеси, и его оксиды.

Шпатлёвки. Шпатлёвками называют густые пасты, состоящие из плёнкообразующей основы, наполнителей и пигмента. Их применяют для устранения неровностей и исправления таких дефектов, как вмятины, раковины, риски, углубления на окрашиваемой поверхности или царапины на загрунтованной поверхности. В зависимости от плёнкообразующей основы различают лаковые, масляные, глифталевые, нитроцеллюлозные, эпоксидные и другие шпатлёвки.

Шпатлёвки в отличие от красок содержат меньше плёнкообразующей основы и хорошо шлифуются. При избытке основы шпатлёвка плохо сохнет, с трудом поддается шлифовке; при недостатке становится хрупкой, слабо водостойкой.

Смазочные материалы. Особенность смазочных материалов состоит в том, что их легко и наносить на поверхность изделий, и удалять с неё. В отличие от покрытий красками и лаками они не только служат защитой от коррозии, но часто и смазкой. Так, например, нельзя красить подшипники, коленчатые валы, инструменты. Поэтому используют смазки, которые обеспечивают защиту металла от коррозии и уменьшают трение.

Смазки и масла не применяют, когда изделия подвергаются действию дождя, снега, резкой смены температуры и их нецелесообразно наносить на открытые части станков, приборов.

При выборе смазок и масел необходимо учитывать продолжительность защиты (часы или годы); способ нанесения (погружение, обрызгивание, намазывание); состояние защищаемой поверхности (сухая, мокрая). Важно, чтобы защитная смазка не имела запаха и легко удалялась с поверхности изделия.

Смазочные вещества делят на 3 группы: маловязкие, консистентные и воскообразные смазки.

Маловязкие – это жидкие масла типа вазелинового. Они образуют жидкую, прозрачную и самовосстанавливающуюся плёнку. Срок службы масляных плёнок небольшой.

Консистентные смазки – технический вазелин, пушечную смазку, солидол (до сотни различных смазок) обычно наносят толстым слоем. Они обладают незначительной механической прочностью, не всегда хорошо прилипают к поверхности, растрескиваются и "сползают" (плавятся) при высоких температурах. Для повышения прочности сцепления смазки с металлом в них вводят церезин, парафин и высокомолекулярные соединения, например, полиэтилен. Введением добавок в соответствующих пропорциях понижают температуру замерзания смазок и повышают температуру их плавления.

Для повышения антикоррозионных свойств в смазки добавляют присадки.

К *воскообразным смазкам* относят вещества, образующие на поверхности изделий полутвёрдые, воскообразные плёнки. Такими веществами служат ланолин, загущённый церезином или полиэтиленом, воски, асфальты. Их наносят на поверхность при температуре плавления смазок или из растворов летучих легко испаряющихся растворителей.

Лакокрасочные покрытия в судостроении. В судостроении и судоремонте используется широкий ассортимент лакокрасочных покрытий. Это обусловлено сложными и разнообразными условиями эксплуатации судов, отдельных судовых конструкций, различным назначением лакокрасочных покрытий, разнообразием коррозионных сред, необходимостью использования покрытий различного цвета.

Судовые лакокрасочные покрытия классифицируют

- по назначению,
- области применения,
- условиям эксплуатации конструкций,
- горючести
- цвету.

По **назначению** судовые лакокрасочные покрытия делят на три основные группы: **противокоррозионные, противообрастающие, покрывные.**

Противокоррозионные покрытия должны служить надёжной и долговечной защитой судовых конструкций от коррозии в различных средах и совмещаться с другими средствами противокоррозионной защиты.

Противообрастающие покрытия должны обеспечивать надёжную и долговечную защиту подводной части корпусов судов от обрастания.

Покрывные эмали должны иметь высокие противокоррозионные и декоративные свойства, а также обладать в отдельных случаях дополнительными специальными свойствами, например износостойкостью, химической и биологической стойкостью, масло- и бензостойкостью, отмываемостью от специфических загрязнений, антистатичностью, негорючестью, термостойкостью, токопроводимостью, холодоустойчивостью, теплоотражающими, противообледенительными, электроизолирующими свойствами, противоскольжением и низкой шероховатостью.

По **области применения** судовые лакокрасочные покрытия можно делят на четыре основные группы:

- для подводной части судов и района переменной ватерлинии;
- для надводной части судов, подвергающейся воздействию морской атмосферы;
- для жилых и служебных помещений;
- для внутренних цистерн различного назначения (балластных, топливных, масляных, питьевой воды, грузовых танков нефтеналивных судов, коффердамов).

По **условиям эксплуатации** лакокрасочные покрытия должны выбираться с учётом двух основных эксплуатационных факторов: агрессивности среды и специфических особенностей отдельных типов судов.

К числу основных сред, действующих на судовые лакокрасочные покрытия, относятся морская и пресная вода,

нефтепродукты, различные химикаты, сыпучие грузы, морская и промышленная атмосфера, атмосфера жилых и служебных помещений.

По **горючести** судовые лакокрасочные покрытия делят на сгораемые с температурой воспламенения ниже 750 °С; трудносгораемые, у которых температура воспламенения выше 750 °С, и несгораемые.

Сгораемые покрытия, воспламенившись, продолжают гореть или тлеть после удаления источника пламени. К их числу относят покрытия на основе алкидных, масляных, полиуретановых, эпоксидных и других материалов. Трудносгораемые в отличие от сгораемых горят, тлеют или обугливаются, только если есть посторонний источник пламени. К их числу относят покрытия на основе эмалей ПФ-218, КО-42, КО-813. Несгораемые покрытия при нагревании до 750 °С не горят и не выделяют летучих газов в количестве, достаточном для их воспламенения. Это цинк-силикатные и некоторые кремнийорганические покрытия.

Цвет лакокрасочных покрытий выбирают с учётом следующих основных требований: выполнения отличительных и сигнальных функций, улучшения условий труда и благоприятного воздействия на нервно-психическое состояние людей, создания оптимальной освещённости.

Покрытия плёночными полимерами. Металлоконструкции, различные аппараты и изделия предохраняют от коррозии, покрывая их плёнками из термопластичных полимеров (табл. 1). Полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, эпоксидные соединения, фторопласты, полиамиды, поливинилбутираль наносят в виде листовых материалов, суспензии, мелкодисперсных порошков или растворов различными способами — газовым и вихревым напылением, приклеиванием битумными мастиками, липкими лентами.

Липкие ленты из поливинилхлорида или полиэтилена применяют для изоляции поверхности подземных трубопроводов. Покрытия из фторопласта-3 применяют для защиты аппаратуры при производстве хлорпроизводных и аппаратуры для хранения особо чистых материалов.

Защита от коррозии химических аппаратов, трубопроводов, цистерн и ёмкостей для перевозки и хранения химических продуктов **резиной** или **эбонитом** называется **гуммированием**. Аппараты, подвергающиеся сотрясениям, ударам, резким колебаниям температур, гуммируются мягкими резинами, содержащими от 2 до 4 % серы, а аппараты, работающие при постоянной температуре и не подвергающиеся механическим воздействиям, — твёрдыми резинами (эбонитами). Применяют и комбинированные футеровки из резины и эбонита, получаемых на основе натурального, бутадиен-стирольного,

бутадиен-нитрильного, хлоропренового, фторсодержащего каучуков и бутил-каучука.

Нанесение покрытий производится путём облицовки поверхности изделий сырой резиновой смесью, которую прикатывают валиками, а затем вулканизируют. Такие покрытия устойчивы к хлороводородной, фтороводородной, уксусной, лимонной кислотам любой концентрации до температуры 65 °С, к щелочам и растворам солей, к 50 %-ной серной и 75 %-ной фосфорной кислотам, но они разрушаются сильными окислителями (азотной и концентрированной серной кислотами).

Неметаллическими покрытиями неорганического происхождения являются цемент (портландцемент), бетон (железобетон) и эмаль (стеклоэмали).

Цемент – неорганическое вяжущее, которое при смешивании с водой даёт затвердевающую массу. Портландцемент содержит силикаты и имеет следующий состав(%):

алит	– $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	45–65
белит	– $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	10–25
алюминат	– $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	4–12
алюмоферрит	– $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1–15
гипс	– $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	до 5

Цементные покрытия используют для защиты от коррозии чугунных и стальных водяных труб. Поскольку коэффициенты теплового расширения портландцемента и стали близки, а стоимость цемента невысокая, то он довольно широко применяется для этих целей. Недостаток портландцементных покрытий – высокая чувствительность к механическим ударам.

Бетон – смесь цемента, воды и наполнителя (песок, щебень, шлак).

Эмали – тонкие стеклообразные покрытия, наносимые на изделия и закрепляемые обжигом – характеризуются высокой твёрдостью, коррозионной стойкостью, износо- и жаростойкостью.

Подразделяют на грунтовые и покровные. Грунтовые эмали, содержащие 50–60 % SiO_2 , 2–8 % Al_2O_3 , до 30 % B_2O_3 , 12–30 % Na_2O , 4–10 % CaO и другие оксиды (до 10 наименований), наносят на изделия первым, грунтовым слоем, который хорошо сцепляется с металлом. Покровные эмали, наносимые на грунтовые, содержат те же оксиды и глушители (SnO_2 , Sb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , фториды щелочных металлов). В

состав окрашенных эмалей входят пигменты (оксиды марганца, меди, кобальта, хрома, никеля), люминофоры.

Для защиты металлов от коррозии используют стекловидные и фарфоровые эмали – силикатные покрытия, коэффициент теплового расширения которых должен быть близок к таковому для покрываемых металлов.

Эмалирование осуществляют нанесением на поверхность изделий водной суспензии или сухим напыдванием. Вначале на очищенную поверхность наносят грунтовочный слой и обжигают его в печи. Далее наносят слой покровной эмали и обжиг повторяют. Наиболее распространены стекловидные эмали – прозрачные или заглаженные. Эмалевые покрытия в основном наносят на сталь, а также на чугун, медь, латунь и алюминий.

Эмали обладают высокими защитными свойствами, которые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высокая стойкость при повышенных температурах. К основным недостаткам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий может появиться сетка трещин, которая обеспечивает доступ влаги и воздуха к металлу, вследствие чего и начинается коррозия.

Широкое распространение получило эмалирование алюминия. Эмалированный алюминий обладает хорошей коррозионной стойкостью в атмосферных условиях. Он применяется для изготовления строительных панелей, облицовочных плиток и фольги. Эмалевые покрытия на алюминии получают различного цвета и различных рисунков.

Для покрытия алюминия обычно применяют свинцовые эмали, содержащие 30–50 % кремнезёма SiO_2 и 10–30 % оксида свинца (II) PbO . Применяют также фосфатные эмали, в которых основным стеклообразующим компонентом служит пентаоксид фосфора P_2O_5 с температурой плавления 500 °С.

Эмали широко применяют для химической и пищевой аппаратуры, посуды, изделий санитарной техники, труб. Эмалирование трубопроводов и химической аппаратуры позволяет заменить дорогостоящую нержавеющую сталь обычной углеродистой.

Конверсионными называют защитные покрытия, получаемые в результате химических реакций непосредственно на поверхности металла (**фосфатирование, оксидирование, оксалатирование, анодирование**).

Для **фосфатирования** поверхности стальных изделий разработано несколько различных препаратов. Наиболее распространённым является препарат «мажеф»* – смесь дигидрофосфатов марганца (II) $Mn(H_2PO_4)_2$, железа (II) $Fe(H_2PO_4)_2$ и свободной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Это – мелкокристаллический порошок белого цвета, содержащий 46–52 % P_2O_5 , не менее 14 % Mn и 0,3–3,0 % Fe (соотношение между марганцем и железом от 10 : 1 до 15 : 1). При фосфатировании стальное изделие помещается в нагретый примерно до температуры 100 °С раствор препарата на 40–60 минут. При этом происходит окисление железа с выделением водорода, и на поверхности образуется плотный, прочный и малорастворимый в воде защитный слой фосфатов марганца и железа серо-чёрного цвета. При достижении определённой толщины слоя растворение железа прекращается. В присутствии нитрата цинка в концентрации 50–70 г/л время фосфатирования сокращается в 10–12 раз.

В производственных условиях используют электрохимический способ – обработку изделий переменным током в растворе фосфата цинка при плотности тока 4 А/дм², напряжении 20 В и при температуре 60–70 °С.

Плёнка фосфатов защищает поверхность изделия от атмосферных осадков, но мало эффективна от растворов солей и даже слабых кислот. Таким образом, фосфатная плёнка может служить лишь грунтом для последующего нанесения органических защитных и декоративных покрытий – лаков, красок, смол.

Оксидные плёнки получают двумя способами: химическим и электрохимическим. В первом случае процесс называют химическим **оксидированием**, а во втором – электрохимическим оксидированием или **анодированием**.

Оксидирование представляет собой процесс травления поверхности металла в сильных окислительных средах.

Анодирование представляет собой электролитический процесс, при котором происходит искусственное утолщение оксидной плёнки. Анодированию подвергают изделия из алюминия, магния и их сплавов.

Оксидные покрытия на стали получают высокотемпературным контролируемым окислением железа на воздухе или погружением изделия в горячий концентрированный раствор едкого натра NaOH, содержащий персульфаты, нитраты или хлораты ($Na_2S_2O_8$, $NaNO_3$ или $NaClO_3$). Получают синие (синение), коричневые или чёрные (воронение) покрытия, которые, состоят в основном из Fe_3O_4 и не защищают от

* Название препарата состоит из первых букв компонентов смеси.

коррозии. Определённый защитный эффект достигается, если нанести на них слой ингибированных масел или воска, как это часто делают с окисленными оружейными стволами.

Процессы воронения и синения сталей известны давно: по существу, это термический способ оксидирования. Его проводят на воздухе при температуре 350–360 °С. Поверхность изделий предварительно покрывают тонким слоем 15–20 %-ного раствора асфальтового лака в бензине и подсушивают на воздухе.

Оксидирование металлов в промышленных масштабах осуществляют не только для их противокоррозионной защиты и декорировки изделий, но и для придания электроизоляционных свойств поверхностному слою и увеличению коэффициента отражения зеркал. Оксидный слой также используют в качестве грунта под окраску и лакировку.

Анодирование алюминия осуществляют при комнатной температуре, например, в разбавленном растворе серной кислоты при плотности тока не менее 100 А/м². Образующееся покрытие состоит из Al₂O₃ и может иметь толщину 0,0025 – 0,025 мм. Для повышения защитных свойств оксидной плёнки её подвергают гидратации, поронаполнению или окрашиванию. При гидратации изделие обрабатывают несколько минут в паре или горячей воде. Поронаполнение производится путём погружения изделия в горячий раствор дихромата калия или в слегка подкисленную горячую воду. После промывки и осушки оксидную плёнку обычно грунтуют и окрашивают эмалями или покрывают лаками. Для повышения износостойкости, а также тепло- и изоляционной способности толщину окисной плёнки можно довести до 150 мкм, а при определённых условиях и до 200–300 мкм.

В настоящее время всё большее распространение находит эматалирование – покрытие алюминия и его сплавов с магнием и марганцем путём анодирования непрозрачными эмалевидными плёнками толщиной 10–12 мкм. Получаемые покрытия хорошо окрашиваются органическими и неорганическими красителями и имеют красивый внешний вид.

Эматалирование пригодно для отделки посуды, медицинских аппаратов и приборов, предметов широкого потребления, так как защитные плёнки стойки к воздействию пищевых продуктов и слабых органических кислот.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Различают два способа электрохимической защиты металлов от коррозии. Первый способ, обеспечивающий изменение направления тока в системе металл – электролит, называется **катодной защитой**. Второй способ, затрудняющий или предотвращающий освобождение из металла

электронов, называется **анодной защитой**. В общем случае под электрохимической защитой понимается перевод металла в нереакционное состояние путём электродной поляризации.

Электрохимические способы защиты осуществляются с помощью внешних источников постоянного тока или протекторов.

Метод электрохимической защиты был изобретён и впервые применён в Англии в 1824 году для защиты обшивки кораблей от коррозии.

Катодная защита – способ предотвращения коррозии путём катодной поляризации металла со сдвигом его электродного потенциала в отрицательную сторону. Катодная защита сводится к тому, чтобы обеспечить на поверхности металла возможность протекания только (или преимущественно) катодных процессов. Анодная защита – способ предотвращения коррозии путём анодной поляризации металла со сдвигом его потенциала в положительную сторону. Она сводится к тому, чтобы обеспечить создание на поверхности металла защитной пассивирующей плёнки.

Катодная защита. Основным критерием катодной защиты является защитный потенциал – электродный потенциал, при котором скорость окисления металла принимает предельно низкое значение, допустимое при данных условиях эксплуатации.

Механизм катодной защиты существенно зависит от природы металлов и электролитов. Связано это как с перенапряжением окислительно-восстановительных реакций, так и с особенностями свойств продуктов, образующихся в результате электродных процессов.

В **природных средах**, характеризующихся общностью физико-химических свойств и схожестью поляризационных явлений, протекающих на конструкционных металлах, при катодной поляризации в результате восстановления кислорода и выделения водорода происходит повышение значений pH приэлектродного слоя защищаемого металла до 10–12. Это приводит к образованию и осаждению гидроксидов, в основном, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} преобладают в составе природных вод), а, возможно, и карбонатов MgCO_3 , CaCO_3 . В зависимости от pH среды, величина которого определяется плотностью поляризующего тока или катодным сдвигом потенциала, на поверхности металлического изделия образуется гидроксидно-карбонатный осадок, именуемый катодным. Изменение природы поверхности приводит к повышению перенапряжения электродных реакций. При этом существенно снижается защитная плотность тока, так как катодный осадок затрудняет диффузию окислителя к металлу, блокируя и уменьшая его активную поверхность.

Искусственные среды имеют свою специфику. Так, в кислотах катодные процессы сопровождаются в основном разрядом ионов H^+ и выделением водорода H_2 . При катодной поляризации создаваемый избыток электронов облегчает выделение водорода. На поверхности металлов в этих условиях защитные плёнки не образуются.

При катодной защите отрицательный полюс внешнего источника тока присоединяют к защищаемой металлической конструкции, а положительный полюс – к вспомогательному электроду, работающему как анод (рис. 25). В процессе защиты последний разрушается, и его периодически заменяют.

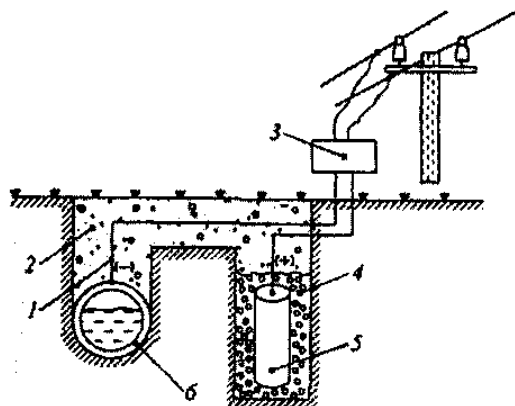


Рис. 25. Схема катодной защиты:

1 – стальной провод с изоляцией; 2 – грунт; 3 – выпрямитель;
4 – засыпка; 5 – вспомогательный анод; 6 – защищаемая конструкция

Источники питания постоянного тока могут быть автоматические, с ручным и дискретным регулированием выходных параметров.

Аноды (анодные узлы) являются наиболее ответственными элементами систем катодной защиты и должны допускать высокий ток нагрузки и иметь небольшую скорость окислительного растворения. Они могут быть растворимыми, малорастворимыми и нерастворимыми. Первые выполнены из стали и алюминиевых сплавов и не находят широкого применения, так как имеют высокую скорость растворения. Наиболее широкое распространение получили малорастворимые аноды (графит, сплавы свинца). В качестве материала нерастворимых анодов используется в основном платина в виде биметаллов: платина – титан или платина – ниобий. Платиновые аноды имеют наилучшие технические

характеристики и позволяют создавать системы катодной защиты практически с любым сроком службы, большим интервалом токовых нагрузок и широкой зоной защитного действия.

Контроль основного параметра защиты – защитного потенциала осуществляется с помощью стационарных и подвесных электродов сравнения, например хлорсеребряных. Стационарные электроды сравнения используют постоянно, а переносные предназначены для периодического контроля величины потенциала.

Катодную защиту применяют для металлоконструкций крупнотоннажных судов, плавучих стационарных сооружений, систем трубопроводов, различных подземных сооружений в нейтральных и щелочных средах при коррозии с кислородной деполяризацией, протекающей при предельном диффузионном токе O_2 .

Анодная защита. Механизм анодной защиты при внешней поляризации связан с окислением металла и образованием на его поверхности пассивирующей плёнки. В результате происходит значительное (в тысячи раз) уменьшение скорости коррозии.

Явление аномально резкого уменьшения скорости коррозии (на несколько порядков) в растворах сильных окислителей называют **пассивацией**, а возникающее при этом состояние металла – **пассивным**. Такое состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла или сплава вызвано преимущественным торможением анодного процесса ионизации металла в определённой области электродных потенциалов, то есть высокая коррозионная стойкость проявляется в тех условиях, в которых с термодинамической точки зрения металл коррозионно активен.

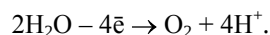
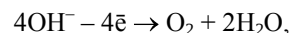
Пассивность металлов открыта М.В. Ломоносовым (1743 г.) на примере устойчивости железа к растворению в концентрированной азотной кислоте; более подробно этот эффект был изучен М. Фарадеем (1836 г.), который пришёл к выводу об образовании на границе металл–кислота защитного слоя. Впоследствии выяснилось, что пассивность характерна для переходных и ряда других металлов в водных и водно-органических растворах электролитов, где пассивирующим компонентом является вода.

Склонность металлов к пассивации различная. Так, например, никель пассивируется легче железа. Некоторые металлы (алюминий, титан, магний) склонны к пассивации в растворах слабых окислителей, к каким относится речная вода. Один и тот же металл, являющийся пассивным в одной среде, может стать активным в другой.

Вероятно, многие обратили внимание на то, что серную и азотную кислоты перевозят по железной дороге в стальных цистернах. Об этом свидетельствуют надписи, например, «Осторожно, серная кислота». Как это согласуется с теми знаниями, которые отражены в школьных учебниках? Всё дело в том, что по железной дороге перевозят не разбавленные, а концентрированные кислоты. Зачем же перевозить воду? Разбавить кислоту можно и на месте потребления.

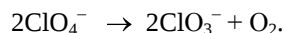
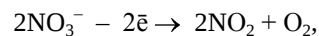
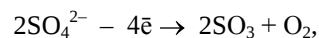
Оказывается, что в отличие от разбавленных концентрированная серная, так же как и концентрированная азотная кислоты, не взаимодействуют с железом. Правильнее сказать, что кратковременное взаимодействие происходит, но оно быстро прекращается – железо пассивируется.

Анодную защиту применяют для защиты оборудования, изготовленного из легко пассивирующихся материалов при эксплуатации в хорошо проводящих электрический ток средах. Кислород в растворах щелочей и кислот выделяется по реакциям:



В нейтральных электролитах могут идти обе реакции.

При анодной поляризации металлов в некоторых концентрированных кислородсодержащих кислотах в электродной реакции выделения кислорода могут участвовать их анионы:



Принцип анодной защиты можно пояснить с помощью диаграммы (рис. 26).

Активное окислительное растворение металла продолжается до потенциала, отвечающего точке b. При этом ток равен критическому току пассивации i_n , а потенциал обозначен символом E_n . На участке bc наблюдается резкое снижение скорости растворения металла и он переходит в пассивное состояние. E_{nn} и i_{nn} называют потенциалом и током полной запассивированности. Интервал потенциалов ΔE_n отвечает условиям, в которых сохраняется пассивное состояние. Выше потенциала E'_{nn} скорость окисления снова увеличивается (участок de) и металл оказывается в области перепассивации или в транспассивном состоянии (или наступает локальная депассивация – питтингообразование при наличии, например анионов хлора Cl^-). При ещё более высоком потенциале становится возможным выделение кислорода. Это соответствует участку fg.

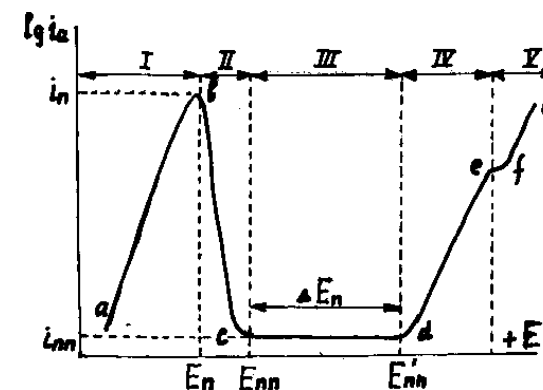


Рис. 26. Полная анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла:

- I – область активного растворения;
- II – область перехода в пассивное состояние;
- III – область пассивности;
- IV – область перепассивации;
- V – область выделения кислорода

Пассивирующая плёнка состоит из двух слоёв – барьерного (плотного), формируемого непосредственно на поверхности металла, и верхнего пористого слоя. Анодная поляризация, не изменяя механизма процесса, влияет, прежде всего, на толщину и сопротивление барьерного слоя, образующегося в начальный период поляризации. Именно этот слой блокирует поверхность металла от электролита и выполняет основную защитную функцию. После образования пористой части плёнки регулирование свойств барьерного слоя затруднено.

В отличие от катодной при анодной защите определяют две плотности тока: i_n – для перевода металла в пассивное состояние и i_{nn} – для обеспечения (поддержания) защиты в процессе эксплуатации конструкции.

Технология анодной защиты довольно сложна. В начальный период для формирования пассивной плёнки необходимо обеспечить форсированный режим поляризации при большой анодной плотности тока i_n (рис. 26). Этот процесс идёт, как правило, непродолжительное время и от строгого соблюдения его режима зависят как защитные свойства плёнки, так и возможность их сохранения при эксплуатации.

Затем в течение длительной эксплуатации конструкции необходимо поддержание защитного потенциала в строго определённом интервале ΔE_n (рис. 26). Для этого самого продолжительного периода

требуется высокая надёжность системы защиты, так как при её отключении на непродолжительное время или отклонении потенциала от заданного интервала коррозионный ток может возрасти в 10–100 раз и привести к выходу из строя защищаемой конструкции.

Анодная защита может осуществляться несколькими способами.

Первый способ заключается в простом наложении постоянного напряжения от постороннего источника электрической энергии. Положительный полюс подключается к защищаемому изделию, а около его поверхности помещают катоды сравнительно малого размера. Они размещаются в таком количестве и на таком расстоянии от защищаемой поверхности, чтобы обеспечить по возможности равномерную анодную поляризацию изделия. Этот способ применяется в том случае, если диапазон потенциалов ΔE_n достаточно велик и нет опасности активации или перепассивации анода вследствие некоторой неизбежной неравномерности распределения потенциала, то есть опасности выхода за пределы ΔE_n .

Типичными материалами катодов являются:

- а) в растворах серной кислоты – молибден, сталь, свинец, тантал, сплавы платины с танталом или ниобием;
- б) в аммиачных растворах – аустенитная хромоникелевая сталь, сплавы титана;
- в) в щелочах – углеродистая сталь, никель.

Таким способом можно защищать изделия из титана или циркония в серной кислоте. Для пассивации сначала требуется пропускание тока большей силы, что связано с переводом электродного потенциала за значение E_n , поэтому для начального периода целесообразно иметь дополнительный источник энергии.

Второй способ заключается в периодическом включении и выключении тока защиты, когда изделие уже запассивировано. При выключении анодного тока потенциал изделия смещается в отрицательную сторону и может произойти депассивация. Однако простая автоматика может обеспечить включение и выключение защитного тока в нужное время. Когда потенциал дойдёт до величины E'_{nn} (рис. 26), то есть до начала перепассивации, ток выключается; когда потенциал сдвинется в отрицательную сторону до E_{nn} (начало активации), ток снова включается. Смещение потенциала в катодную сторону происходит тем медленнее, чем меньше i_{nn} . Чем ближе был потенциал к величине E'_{nn} , тем медленнее он смещается в отрицательную сторону (в направлении E_{nn}) при выключении тока. Например, для хрома в 0,1 М H_2SO_4 (рис. 27),

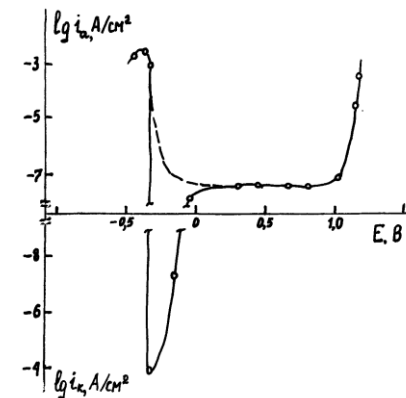


Рис. 27. Анодная поляризационная кривая хрома в 0,1 М H₂SO₄

если выключение тока произошло при $E = 0,35$ В, активация наступит через 2 часа; выключение тока при $E = 0,6$ В вызывает активацию через 5 часов; выключение же при $E = 1,05$ В увеличивает срок начала пассивации более чем до 127 часов. Столь большое время, необходимое для депассивации, позволяет делать значительные перерывы в подаче тока. Тогда одной и той же установкой можно обслужить несколько объектов.

Третий способ. Если область пассивного состояния (ΔE_n) мала, то необходимо применение потенциостата, поддерживающего заданную величину потенциала (относительно некоторого электрода сравнения) в узких границах. Потенциостат должен давать большую силу тока.

Механизм анодной защиты в условиях полной пассивации поверхности имеет свои особенности. Поддержание потенциала направлено на восстановление защитной способности плёнки, снижающейся во времени в отсутствие анодной поляризации, вследствие разрушения плёнки на слабых участках. Наблюдается так называемое явление автоматического выравнивания свойств плёнки по поверхности. Так как всегда сохраняются относительно слабые участки, через которые диффундирует электролит и обеспечивает возможность поляризации, процесс выравнивания является непрерывным: ослабляются одни и уплотняются другие участки.

В системах анодной защиты применяют электроды сравнения выносные и погружённые в электролит. Это могут быть любые электроды, в том числе и применяемые для систем катодной защиты.

Использование анодной защиты связано со значительными трудностями. В то время как катодная защита может употребляться для защиты многих металлов, погружённых в любую электропроводящую среду, анодная защита применяется только для защиты целых секций химических установок, которые изготовлены из металла, способного пассивироваться в рабочей среде. Кроме того, анодная защита потенциально опасна, поскольку при перерывах подачи тока без немедленного восстановления защиты на рассматриваемом участке начнётся очень быстрое растворение, так как разрыв в плёнке образует путь с низким сопротивлением в условиях анодной поляризации металла.

Анодную защиту применяют когда

- металл конструкции имеет зону пассивного состояния шириной более 50 мВ;
- через защищаемое сооружение свободно протекает электрический ток, что гарантирует доступ поляризующего тока ко всем её частям, контактирующим с агрессивной средой;
- агрессивная среда стабильна по составу и свойствам и обладает хорошей электрической проводимостью.

Недостатком анодной защиты является высокая стоимость оборудования и необходимость непрерывной, безаварийной работы сложной контрольно-регулирующей аппаратуры, требующей квалифицированного персонала.

Использование анодной защиты требует тщательного проектирования химической установки. Последняя должна иметь такую систему контроля, чтобы любая потеря защиты немедленно привлекала внимание оператора. Для этого может быть достаточным только локальное повышение анодного тока, однако в наихудшем случае может потребоваться немедленное опорожнение всей установки.

Анодная защита требует мало энергии и может применяться для защиты обычных конструкционных металлов, способных пассивироваться, например углеродистой и нержавеющей стали во многих средах. Эта защита легко поддаётся контролю и не требует дорогостоящей обработки поверхности металла, так как использует самопроизвольный эффект реакции между стенками ёмкостей и их содержимым.

Область применения анодной защиты – внутренняя поверхность аппаратов химических производств, цистерн, хранилищ, ванн, теплообменников и других замкнутых объёмов из углеродистых, низколегированных, нержавеющей сталей и титановых сплавов.

Анодная защита применяется в искусственных средах, не содержащих анионов Cl^- , Br^- , I^- и F^- , которые активируют поверхность

металла и препятствуют формированию пассивирующей плёнки. Создавая ионно-электронный мостик между металлом и электролитом, активирующие ионы обеспечивают непрерывную деполяризацию металла, диффузию его ионов через плёнку и их гидратацию.

Протекторная защита. Способ с применением протекторов*, называемый протекторной защитой, заключается в том, что к защищаемому объекту, работающему в воде или во влажном грунте, прикрепляют металл с меньшим электродным потенциалом, в результате чего в паре изделие – протектор объект становится катодом и не корродирует (рис. 28).

Таким образом, сущность протекторной защиты состоит в создании электрической цепи между защищаемым объектом и протектором (рис. 29).

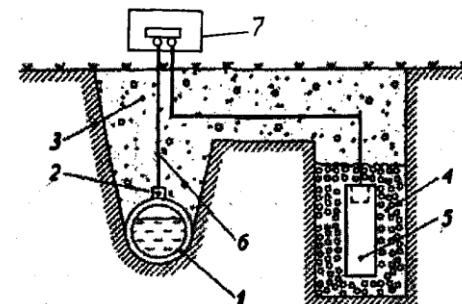


Рис. 28. Схема протекторной защиты:

- 1 – защищаемая конструкция (трубопровод);
- 2 – контакт (стальной наконечник);
- 3 – грунт;
- 4 – заполнитель (активатор);
- 5 – протектор;
- 6 – стальной провод с изоляцией;
- 7 – контрольно-измерительная колонка

Впервые протекторную защиту применил знаменитый английский учёный Г. Дэви (1824 г.). Для защиты медной облицовки морских судов он рекомендовал использовать «жертвенные» аноды из железа, которые присоединялись снаружи к корпусу

* Протектор (от лат. protectio – прикрытие, покровитель, защитник) – "жертвенный" анод.

судна. Скорость коррозии медной облицовки в морской воде при этом, действительно, значительно снизилась.

Однако вместо одной неприятности появилась другая. Ионы меди Cu^{2+} являются биоцидными (ядовитыми) для микроорганизмов. Поскольку медный корпус оказался защищённым, и ионы меди перестали переходить в морскую воду, то корпус оказался беззащитным от микроорганизмов. Они стали поселяться на корпусе судна, что приводило к обрастанию ракушками. В результате скоростные характеристики судна значительно снизились. Периодическая очистка днища судна от ракушек стоила больших затрат.

В качестве материала протектора стальных изделий обычно служат сплавы на основе магния, алюминия или цинка. Сплавы имеют широкий интервал электрохимических характеристик, что обеспечивает возможность осуществления протекторной защиты всех применяемых в судостроении металлов и конструкций при всём многообразии условий их эксплуатации в морской воде. В отдельных случаях рекомендуются перспективные протекторы из высокомарганцовистой стали марок СП1, МрП1.

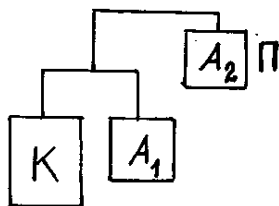


Рис. 29. Электрическая схема протекторной защиты:
К – катодные участки конструкции; A_1 – анодные участки конструкции; A_2 (П) – протектор

Тип протектора обозначают четырьмя буквами и цифрой, которая указывает массу протектора в килограммах:

- первая буква – П (протектор);
- вторая буква – К (короткозамкнутый), Н (неотключаемый), Р (регулируемый, отключаемый);
- третья – О (одиночный), Л (линейный), К (концевой);
- четвертая – А (алюминиевый сплав), М (магниевый сплав), Ц (цинковый сплав).

Например, тип П-КОА-4 означает: протектор короткозамкнутый одиночный из алюминиевого сплава массой 4 кг.

Защита от коррозии судов всех типов, классов и назначений обеспечивается применением 46 типов протекторов: 23 алюминиевых, 16 магниевых и 7 цинковых.

Срок службы протекторов зависит от многочисленных эксплуатационных факторов, а также электрохимических характеристик защищаемого металла, свойств и состояния лакокрасочных покрытий, свойств, температуры и скорости потока морской воды, формы и размера протекторов и составляет в среднем 5–10 лет. Оптимальными рабочими интервалами анодной плотности тока для магниевых, алюминиевых и цинковых сплавов являются 3–7, 1–3 и 1–4 А/м² соответственно.

Первоочередными объектами для подключения к системе протекторной защиты являются нефтегазопромысловые сооружения, магистральные трубопроводы, удалённые от источников электроэнергии, трубопроводы или участки трубопроводов в болотистых и других труднодоступных местах, местах с ранимой экологией, где порывы недопустимы, металлические подземные и заглублённые резервуары для хранения нефтепродуктов, стальные опоры, а также суда.

Протекторные установки следует также применять для отдельных участков внутриквартальных газопроводов природного газа или вводов газопроводов к потребителям; отдельных участков водопроводов, выполненных из стальных труб (стальные вставки); городских кабелей связи (в том числе радиофикации, лифтовой и пожарной сигнализации, электрических силовых кабелей); стальных футляров для прокладки коммуникаций.

Судовые протекторы предназначены для защиты:

- подводных частей корпусов и материалов судов и катеров на подводных крыльях и воздушной подушке, для которых по условиям эксплуатации необходимо периодическое отключение протекторной защиты;
- балластных танков, отсеков, цистерн, кингстонных и ледовых ящиков и других ёмкостей, отдельных корпусных конструкций, оборудования, систем, аппаратов, постоянно или периодически эксплуатирующихся в морской воде;
- подводной части судов стояночного флота, судов при достройке на плаву, плавдоков, портовых кранов, троссов, шпунтовых стенок и других всевозможных металлических конструкций.

Протекторы из цинковых сплавов предназначены для грузовых танков сырой нефти, грузобалластных танков, топливных и топливно-балластных цистерн; протекторы из алюминиевых сплавов – только для взрыво- и пожаробезопасных танков и цистерн. Срок службы

протекторной защиты может быть выбран любым. Оптимальным является срок службы до большого ремонта (8–12 лет).

Протекторную защиту как самостоятельный вид электрохимической защиты в основном применяют для защиты от почвенной коррозии.

Для обеспечения эффективной защиты металлоконструкций в грунте и стабильной работы протектора его устанавливают в активатор – смесь солей. При использовании активатора достигается более высокий по абсолютной величине и более стабильный во времени потенциал протектора. При этом устраняются причины, способствующие образованию плотных слоёв продуктов коррозии на поверхности протектора, достигается его равномерное растворение, снижается переходное сопротивление "протектор – грунт".

Активатор обеспечивает стабильный во времени ток в цепи «протектор – сооружение» и более высокое значение коэффициента полезного действия (срок службы протектора).

Протектор с подключённым к нему проводником и порошкообразным активатором помещают в хлопчатобумажный мешок; на время хранения и транспортировки протектор дополнительно упаковывают в бумажный мешок, который снимают только перед установкой протектора в грунт (рис. 30).

Норма расхода протекторов на единицу протяжённости трубопровода зависит от агрессивности среды и массы протектора. Протекторы могут устанавливаться как одиночно, так и группами по 5–15 штук на расстоянии 5 метров от трубопровода. Протяжённость зоны для протекторной защиты может быть от 2 до 70 м, иногда до 2 000 метров.

При защите от блуждающих токов протекторы устанавливают в анодных и знакопеременных зонах при незначительных средних потенциалах, когда блуждающий ток может быть скомпенсирован током протекторов и при этом обеспечен требуемый защитный потенциал.

Рекомендуется также применение протекторных установок в комплексе с катодной защитой на трубопроводах или кабелях для расширения зон катодной поляризации.

Наилучший эффект достигается, когда защищаемое сооружение надёжно электрически отсоединено от других заземлённых конструкций и имеет хорошее изоляционное покрытие.

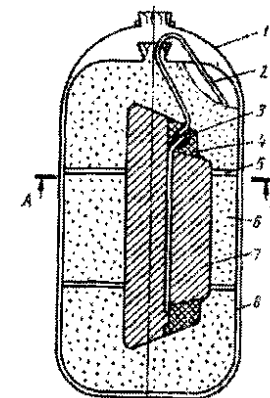


Рис. 30. Общий вид протектора с активатором:

- 1 – бумажный (хлопчатобумажный) мешок;
- 2 – изолированный проводник;
- 3 – электроизоляционная лента;
- 4 – битумно-резиновая мастика;
- 5 – картонная (фанерная) шайба;
- 6 – активатор;
- 7 – магниевый анод;
- 8 – хлопчатобумажный мешок

Технология монтажа протекторной защиты не связана с использованием токсичных материалов и тщательной подготовкой поверхности. Она проста и надёжна.

Протекторная защита сопровождается безвозвратным расходом протекторных сплавов.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

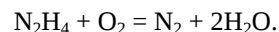
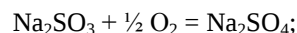
Изменение свойств коррозионной среды достигается **удалением или уменьшением концентрации окислителей, созданием специальных защитных атмосфер**, а также применением **ингибиторов**.

Основными приёмами **удаления агрессивных компонентов** являются кипячение растворов, отдувка инертными газами, химическая обработка среды.

Так кислород – главный агрессивный компонент в нейтральных солевых средах и пресной воде удаляют деаэрацией или связывают при помощи химических реагентов. В первом случае горячую воду

пропускают через колонну, заполненную стальной насадкой. Насадка при длительном контакте с водой окисляется, на этот процесс и расходуется большая часть растворённого кислорода. Образующуюся ржавчину удаляют фильтрованием.

Во втором случае кислород, содержащийся в промышленных водах, связывают сульфитом натрия или гидразином:



Агрессивность среды уменьшается также при её подщелачивании, снижении общего содержания солей и замене более агрессивных ионов менее агрессивными например, с помощью ионообменных смол.

Широко практикуемым методом защиты от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – **ингибиторов**.

Согласно стандарту ISO 8044-1986, **ингибиторами коррозии называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента.**

Первые ингибиторы обнаруживались случайно, опытным путем, и часто становились клановым секретом. Известно, что дамасские мастера для снятия окалины и ржавчины пользовались растворами серной кислоты с добавками пивных дрожжей, муки, крахмала. Эти примеси были одними из первых ингибиторов. Они не позволяли кислоте действовать на оружейный металл, в результате чего растворялись лишь окалина и ржавчина.

Ингибиторами, не зная того, давно пользовались и на Руси. Уральские оружейники для борьбы с ржавчиной готовили «травильные супы» – растворы серной кислоты, в которые добавлялись мучные отруби.

Ингибиторами коррозии могут быть индивидуальные химические соединения и их композиции. При использовании композиций ингибиторов наблюдаются разные эффекты:

- аддитивность действия, когда ингибирующий эффект компонентов суммируется;
- антагонизм, когда одни компоненты ослабляют ингибирующий эффект других;
- синергизм, когда одни компоненты усиливают ингибирующий эффект других.

Содержание ингибиторов в коррозионной среде обычно невелико.

Эффективность ингибиторов коррозии оценивают по степени защиты Z (%) и коэффициенту торможения K_T .

Степень защиты определяется по формулам:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100 \%;$$

$$Z = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \cdot 100 \%,$$

где K_1, K_2 – скорости окислительного растворения металла (показатели K_m, K_r, K_o и т.д.); i_1, i_2 – плотности тока коррозии металла (A/cm^2) в среде без ингибитора (1) и с ингибитором (2) соответственно.

При полной защите значение Z равно 100 %.

Коэффициент торможения показывает, во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате действия ингибитора:

$$K_T = \frac{K_1}{K_2};$$

$$K_T = \frac{i_1}{i_2}.$$

Степень защиты и коэффициент торможения связаны между собой соотношениями:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{K_T}\right) \cdot 100 \%;$$

$$K_T = \frac{1}{1 - Z/100 \%}.$$

Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла и влияет на кинетику электродных реакций. Механизм ингибирующего действия определяется природой металла, природой и строением ингибитора, составом, температурой и гидродинамическим состоянием агрессивной среды.

Ингибиторы классифицируют по направленности воздействия (катодные, анодные и смешанные); по химической природе (неорганические и органические); по механизму действия (адсорбционные и плёночные (пассивационные)); по условиям

применения (жидкофазные и летучие). Жидкофазные ингибиторы делят, в свою очередь, на кислотные, щелочные и ингибиторы для нейтральных сред.

Катодные и анодные ингибиторы избирательно замедляют соответствующие электродные процессы, смешанные ингибиторы замедляют скорость обоих процессов.

Одним из методов изучения механизма действия ингибиторов является снятие поляризационных (анодных и катодных) кривых (рис. 31). Торможение ингибитором одной из стадий коррозионного процесса вызывает увеличение поляризации. Чем выше эффективность действия ингибитора, тем, как правило, круче наклон соответствующей поляризационной кривой и ниже плотность тока обмена.

Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых позволяет определить потенциалы коррозии $E_{кор1}$, $E_{кор2}$ и скорости коррозии $i_{кор1}$, $i_{кор2}$. Сопоставление этих величин показывает, что в присутствии ингибитора коррозионный потенциал смещается в сторону положительных значений, а скорость коррозии уменьшается. Используя значения $i_{кор1}$ и $i_{кор2}$, можно вычислить Z , K_T и оценить эффективность ингибитора.

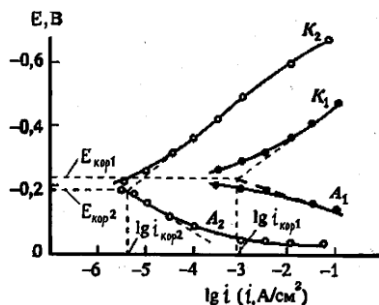


Рис. 31. Поляризационные кривые в растворе кислоты без ингибитора (1) и со смешанным ингибитором (2): A_1 , A_2 – анодные; K_1 , K_2 – катодные поляризационные кривые

Органические ингибиторы коррозии. В качестве ингибиторов кислотной коррозии применяются исключительно органические вещества (адсорбционные ингибиторы).

Действие ингибиторов связано с адсорбцией частиц ингибитора поверхностью металла.

Частицы адсорбционных ингибиторов (в зависимости от строения ингибитора и состава среды это могут быть катионы, анионы или молекулы) закрепляются на ней электростатически (физическая адсорбция) или химически (хемосорбция) и распределяются на поверхности корродирующего металла хаотично или в виде отдельных скоплений – кластеров.

Адсорбция является необходимым условием проявления ингибирующего действия органических веществ, однако суммарный эффект торможения коррозионного процесса зависит также от электрохимических особенностей его протекания, характера катодной реакции, величины и природы перенапряжения водорода (при коррозии с водородной деполяризацией), возможных химических превращений ингибитора в ходе коррозии.

Такие ингибиторы могут тормозить катодную или анодную реакцию, но чаще они являются ингибиторами смешанного действия, так как воздействуют на скорости обоих процессов (рис.29).

При этом наряду с уменьшением скорости коррозии происходит смещение потенциала коррозии металла соответственно в сторону отрицательных или положительных значений. В присутствии катодно-анодного (смешанного) ингибитора потенциал практически не меняется.

Как правило, в качестве эффективных ингибиторов кислотной коррозии выступают органические соединения, имеющие в своём составе гетероатомы: N, O, S, P, Si, через которые и осуществляется связь молекул ингибитора с поверхностью металла. Это – амины, меркаптаны, органические кислоты, их соли и другие соединения.

Действие большинства ингибиторов кислотной коррозии усиливается при одновременном введении добавок поверхностно-активных анионов: галогенидов, сульфидов и роданидов.

По данным 1980 года, число известных ингибиторов коррозии превысило 5 тыс. Они выявлены эмпирическим путём на основе прямых коррозионных испытаний.

За последние десятилетия достигнуты значительные успехи в развитии научно обоснованного подбора адсорбционных ингибиторов и понимании механизма их защитного действия. Предложенные теории основываются, в частности, на учёте природы металла, заряда металла по отношению к раствору и заряда частиц ингибитора, энергии возбуждения электронов металла и молекул ингибитора, принадлежности металла и ингибитора к классу "жёстких" или "мягких" кислот и оснований. Эти подходы позволили с достаточной уверенностью утверждать, что наиболее эффективны адсорбционные ингибиторы кислотной коррозии в условиях разного знака заряда металла и частицы ингибитора, при наличии легко возбуждаемых высокоподвижных электронов ингибитора, в сочетаниях металл - "мягкая" кислота с ингибитором - "мягким" основанием или металл - "жёсткая" кислота с ингибитором – "жёстким" основанием.

Ингибиторы кислотной коррозии могут эффективно тормозить процесс наводороживания металлов, предотвращая ухудшение их механических свойств.

Известны случаи, когда прочность металла повышалась при травлении, а содержание водорода снижалось по сравнению с нетравленным металлом, что позволило продлить службу изделий и уменьшить их толщину.

Неорганические ингибиторы коррозии. Способностью замедлять коррозию металлов обладают многие неорганические вещества. Их ингибирующее действие обусловливается некоторыми катионами (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) или анионами (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

Неорганические **катодные** ингибиторы уменьшают скорость коррозии металлов за счёт повышения перенапряжения катодного процесса или сокращения площадей катодных участков.

Указанный эффект достигается благодаря экранирующим катодным ингибиторам, которые образуют на микроатомах защитные слои из практически нерастворимых соединений. Например, бикарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – самый дешёвый катодный экранирующий ингибитор, применяемый для защиты стальных труб системы водоснабжения, в подщелочённой воде образует практически нерастворимый карбонат кальция CaCO_3 , осаждающийся на поверхности и изолирующий (экранирующий) металл от электролита.

Катодные ингибиторы, повышающие перенапряжение катодного процесса, применяются в тех случаях, когда коррозия протекает с водородной деполяризацией. В качестве таких ингибиторов используют соли, содержащие катионы некоторых тяжёлых металлов. В результате восстановления происходит контактное осаждение этих металлов на стальной поверхности, вследствие чего изменяется её природа и повышается перенапряжение выделения водорода.

Анодные неорганические ингибиторы коррозии образуют на поверхности металла тонкие ($\sim 0,01$ мкм) плёнки, которые замедляют процесс перехода ионов металла в раствор. В группу анодных ингибиторов коррозии включают вещества–плёнокообразователи, и вещества–окислители, часто называемые пассиваторами.

Плёнокообразующие вещества защищают металл, создавая на его поверхности фазовые или адсорбционные плёнки. К ним относят едкий натр NaOH , соду Na_2CO_3 , фосфаты. Наибольшее распространение получили фосфаты, используемые для защиты стальных изделий в системе хозяйственных и коммунальных стоков.

Пассиваторы тормозят анодный процесс окислительного растворения металлов благодаря образованию на их поверхности оксидной защитной плёнки и способствуют переходу металла в пассивное состояние. Наиболее широко ингибиторы – пассиваторы применяются в нейтральных или близких к ним средах, где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией.

Механизм действия пассиваторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением. Пассиваторы–окислители (нитриты, молибдаты, хроматы) смещают потенциал металла до величины, отвечающей выделению кислорода из

молекул воды или гидроксид-ионов. Образующиеся атомы кислорода хемосорбируются и блокируют активные центры поверхности металла. Возникающий хемосорбционный слой близок по составу к поверхностному оксиду. В качестве пассиваторов выступают только ионы, которые могут легко восстанавливаться. Трудновосстанавливаемые ионы пассиваторами не являются.

Пассиваторы являются эффективными, но опасными ингибиторами, так как характеризуются критическими концентрациями. При неверно подобранной концентрации, в присутствии ионов Cl^- или при несоответствующей кислотности среды они могут ускорить коррозию металла, в частности, вызвать очень опасную точечную коррозию. Наилучший эффект защиты достигается при превышении в растворе концентрации пассиватора выше её критической величины.

Отдельную группу составляют органические соединения, которые не являются окислителями, но способствуют адсорбции растворённого кислорода, что приводит к пассивации. К их числу (для нейтральных сред) относятся бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, натриевая соль коричной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COONa}$. В деаэрированной воде ингибирующее действие бензоата натрия на коррозию железа не наблюдается.

Широкое распространение нашли летучие (парофазные) ингибиторы (нитрит дициклогексиламмония, бензотриазол, карбонат этаноламина). Это – вещества с невысоким давлением паров, и их адсорбция на поверхности надёжно защищает металл от коррозии.

Достоинством летучих ингибиторов по сравнению, например, с защитными смазками является простота их применения, а также возможность быстрого использования защищённых изделий без операции удаления смазки.

Парофазные ингибиторы применяются для защиты машин, аппаратов и других металлических изделий во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при транспортировке и хранении. Парофазные ингибиторы вводятся в конвейеры, в упаковочные материалы или помещают в непосредственной близости от работающего агрегата. Благодаря достаточно высокой упругости паров, летучие ингибиторы достигают границы металл – воздух и растворяются в плёнке влаги, покрывающей металл. Далее они адсорбируются из раствора на поверхности металла и дают эффекты, подобные тем, какие наблюдаются при применении жидкофазных ингибиторов.

Введение ингибиторов в горюче-смазочные материалы не только снижает их коррозионную агрессивность, но и уменьшает изнашивание при трении и вибрации.

Защита от коррозии при помощи ингибиторов применяется при транспортировании газа и нефти по трубопроводам, для сохранения

металлоизделий в межоперационный период, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, при нахождении их в водно-солевых, кислотных, щелочных, водно-органических и органических средах, в пресной и морской воде, а также в атмосферных условиях и почве.

Высокие разносторонние защитные свойства ингибиторов обеспечили их широкое промышленное производство. Объём мирового производства и потребления ингибиторов коррозии, присадок к смазочным маслам составляет 4,4 млн. т/год с тенденцией к росту до 5,5–6,0 млн. т/год. Из этого объёма 20–25 % расходуется на ингибирование коррозии в нефти, газе, пластовых водах и прочих средах в нефтегазодобывающей промышленности, 2–5 % – на подготовку и переработку нефти, 65–75 % – на ингибирование нефтепродуктов и производство средств защиты на нефтяной основе, на прочие нужды – 3–5 %.

Метод ингибирования отличается высокой экономичностью, лёгкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима и обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования, но требует ограниченного объёма агрессивной среды

КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ (ЭЛЕКТРОКОРРОЗИЯ)

Блуждающие токи или токи, рассеянные в проводящей среде, возникают в результате различных природных явлений или создаются промышленными электрическими установками, использующими проводящую среду (землю, морскую воду) в качестве токопровода. Встречая на своём пути металлические сооружения, блуждающие токи ответвляются в них, так как сопротивление последних значительно меньше сопротивления среды.

При этом в местах входа блуждающих токов в металлическое сооружение образуются участки катодной поляризации, а в местах выхода – анодные участки, на которых протекают процессы окислительного растворения металла.

Различают блуждающие токи естественного и промышленного происхождения. Источниками естественных блуждающих токов являются вариации магнитного поля Земли, атмосферные осадки, перемещения земных пород, грозовые разряды, волнения моря. Максимальная напряжённость естественных электрических полей в проводящей среде не превышает 150 мВ/км, что соответствует плотности тока около $5 \cdot 10^{-4}$ А/м². Очевидно, что блуждающие токи естественного происхождения не представляют коррозионной опасности для морских и подземных металлических сооружений.

Блуждающие токи промышленного происхождения могут быть очень значительными по величине и поэтому способны наносить серьёзный ущерб металлическим сооружениям, находящимся в зоне их действия.

Коррозия под воздействием таких полей существенно интенсифицируется и ускоряет разрушение стальных трубопроводов в 5–10 раз.

Электрическое поле блуждающих токов на территориях интенсивного хозяйственного освоения (город и порты) формируется за счёт утечек тока с электрифицированного рельсового транспорта, заземлённых промышленных установок, станций катодной защиты, установок для электросварки и других источников.

Установлено, что около 30 % повреждений в трубах на территории Москвы приходится на долю электрокоррозии. Проведённые исследования позволили отнести 24 % площади города к территориям с высокой степенью коррозионной опасности, на которых электрические поля блуждающих токов в сотни раз превышают естественный фон.

Как правило, рельсы не изолированы от грунта, а имеют электрический контакт с землёй через шпалы и прочие металлические предметы. Грунт является проводником электрического тока, и поэтому рельс можно рассматривать как проводник, шунтированный землёй. Протекающий по рельсам тяговый ток создаёт в них продольную потерю напряжения, которая через переходное сопротивление рельсы – грунт прикладывается к земле и к различным подземным сооружениям, находящимся вблизи рельсового полотна. Ток течёт двумя путями: по рельсам и по земле. Второй ток является блуждающим (рис. 32).

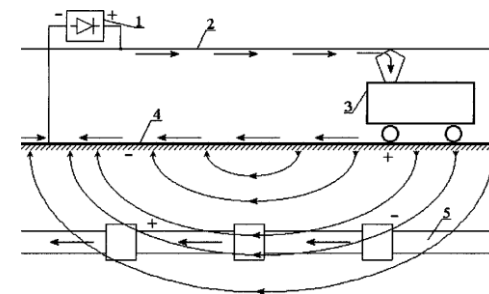


Рис. 32. Возникновение блуждающего тока в грунте:

- 1 – тяговая подстанция;
- 2 – контактная сеть;

- 3 – электроподвижной состав;
- 4 – рельсовая сеть;
- 5 – подземное сооружение;
- (+) – анодная зона; (–) – катодная зона

В рельсовой сети и на подземном сооружении, по которому проходит блуждающий ток, выделяют 3 характерных участка:

- **катодная зона**, потенциал которой меньше, чем у земли; в ней блуждающий ток возвращается в рельсы или входит в сооружение;
- **анодная зона**, в которой потенциал больше, чем у земли; здесь блуждающий ток выходит с рельсового полотна или сооружения в землю;
- **нейтральная зона** характеризуется равенством потенциала рельса (сооружения) и земли; перехода тока здесь не происходит.

В последнее время всё чаще стали наблюдаться явления ускоренной коррозии трубопроводов систем водоснабжения и отопления. Через короткие промежутки времени (от полугода до 1,5 лет) на трубах, проложенных как в земле, так и в зданиях, образуются свищи. При заваривании свищей или установке на них "хомутов" свищи продолжают возникать на других участках трубы. Ни частая замена повреждённых участков трубы, ни прокладка их по другой трассе не исправляют создавшегося положения.

Выполняемые в таких случаях измерения обнаруживают протекание значительных (до десятков ампер) постоянных и переменных токов по трубам систем водоснабжения, канализации, а в ряде случаев и по трубопроводам подачи газа и кислорода.

В 98 % случаев это объясняется некорректным* использованием трубопроводных систем и металлоконструкций здания как составной части системы электроснабжения и заземляющих устройств, наличием неочевидных некорректных гальванических связей систем электроснабжения, водоснабжения и отопления или преднамеренным соединением нулевых рабочих проводников с трубопроводными системами.

Электрокоррозия судов происходит, главным образом, во время стоянки судна в порту или при достройке на плаву. Её причиной является утечка тока с корпуса судна в воду при неправильном электроснабжении бортовых потребителей от береговой электросети, а также воздействие блуждающих токов.

В первом случае корпус судна имеет непосредственный контакт с положительным полюсом источника тока, а во втором – находится в поле блуждающих токов. Наиболее распространённым источником последних являются электросварочные работы, проводимые на борту, особенно при использовании постоянного тока, если "+" подключен на корпус судна, а "–" на заземлитель.

* Проектирование внутренних электросетей зданий выполняется с учётом требований действующего стандарта, который запрещает использовать части арматуры и трубопроводные коммуникации в качестве заземления.

Переменный ток также способен вызывать электрокоррозию. В анодный полупериод ионы металла переходят в электролит, вновь разряжаясь на металле в катодный полупериод. Однако не все ионы, перешедшие в раствор, восстанавливаются. Катионы, обладающие более положительными потенциалами (например, ионы водорода), могут разряжаться на поверхности металла раньше, чем начнут восстанавливаться ионы металла. Коррозия под действием переменного тока усиливается с увеличением плотности тока и уменьшением частоты.

Схемы электроснабжения судовых потребителей должны обеспечивать прохождение тока на судно и обратно по питающим кабелям и устранять возможность отвлечения тока через корпус судна в воду.

Наиболее опасно использование однопроводной схемы электроснабжения (рис. 33а); при этом весь ток, потребляемый на борту судна, проходит через воду, стекая с корпуса. Эта схема запрещена и в явном виде не встречается, однако существуют её скрытые варианты.

Электроснабжение по двухпроводной схеме также может создавать токи утечки, если будет нарушена изоляция отрицательного полюса источника питания, так как сопротивление растекания тока от судна средних размеров со средней сохранностью лакокрасочного покрытия одного порядка с сопротивлением кабелей, используемых для таких целей (рис. 33б). В случае нарушения изоляции положительного полюса от земли корродировать будет не судно, а причальная набережная.

При снабжении током от одного генератора сварочных работ сразу на двух судах нарушение контакта обратного провода с судном или отрицательным полюсом источника тока образуется однопроводная схема электроснабжения. В случае исправности проводов, но различного их сопротивления возникает так называемый «уравнительный ток», который также способен вызвать электрокоррозию (рис. 33в).

Ток утечки может быть вызван также одновременным электроснабжением потребителей на берегу и на судне от одного берегового источника (рис. 33г) или двух судов от одного бортового (рис. 33д).



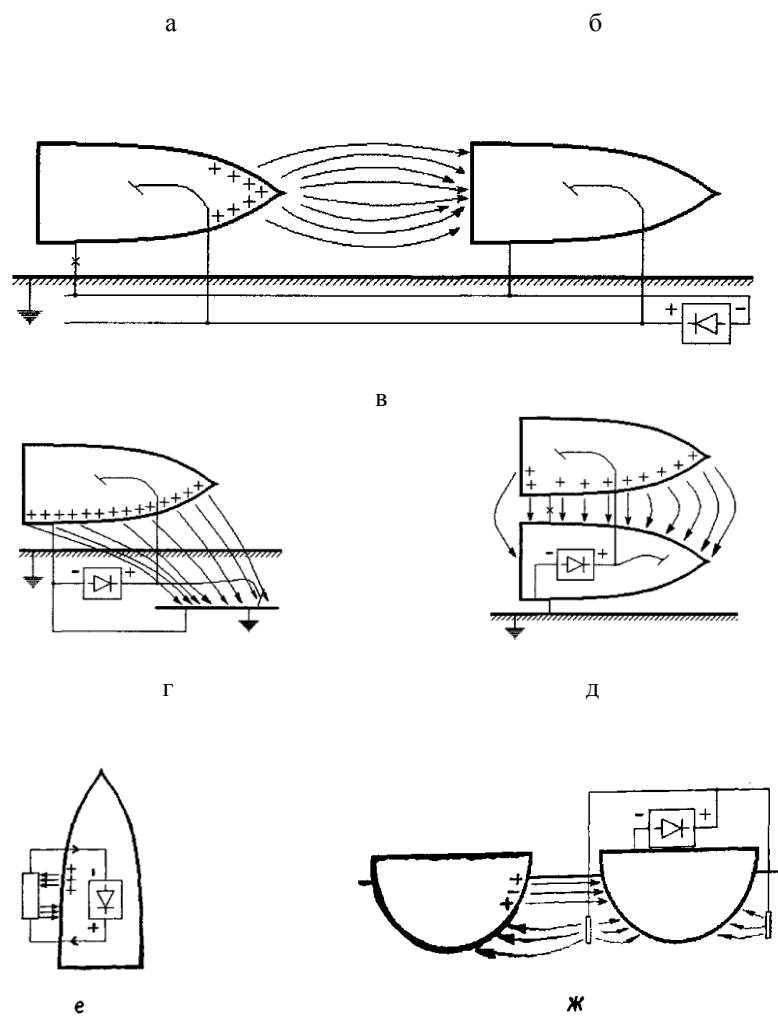


Рис. 33. Основные варианты коррозии судов под действием блуждающих токов:

- а – питание по однопроводной схеме;
- б – соединение минусового провода с землей;
- в – ток между судами при питании их от одной береговой сети (уравнительный или утечки);
- г – электроснабжение бортовых потребителей и потребителей на берегу от одного источника;

д – электроснабжение потребителей на двух судах от одного бортового источника;

е – ток, отвечающий при работе забортного нагрузочного реостата;

ж – ток, создаваемый системой катодной защиты стоящего рядом судна;

(→ – ток в грунте или воде (уравнительный или утечки);

(+) – анодная зона; X – провод с нарушенным контактом)

Скорость электрокоррозии превышает скорость всех других видов местной коррозии и может достигать 4–5 мм/год.

В период достройки судна на плаву возможна сквозная коррозия обшивки.

Интенсивность коррозионных повреждений находится в прямой зависимости от величины блуждающих токов и подчиняется закону Фарадея. Протекание тока величиной в 1 А в течение года соответствует растворению 9,1 кг железа, 10,7 кг цинка, 33,4 кг свинца.

Закон Фарадея. Масса вещества, окисляющегося на аноде или восстанавливающегося на катоде, прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества:

$$m = \frac{MI\tau}{BF},$$

где М – молярная масса атома, г/моль; I – сила тока, А; τ – время, с; В – валентность элемента; F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль.

В некоторых неблагоприятных случаях регистрируются блуждающие токи величиной до 200–500 А. Отсюда видно, насколько интенсивными могут быть повреждения от блуждающих токов. Если анодная область равномерно распределена по большой поверхности, коррозионные потери могут и не вызывать аварийных разрушений, но в местах нарушения неметаллического защитного покрытия коррозионные разрушения происходят быстро.

ПРИНЦИПЫ БОРЬБЫ С ЭЛЕКТРОКОРРОЗИЕЙ

Существующие в настоящее время многочисленные способы борьбы с электрокоррозией базируются на ограниченном числе приёмов, каждый из которых сдерживает коррозионный процесс на одном из следующих этапов:

- возникновение блуждающего тока (тока утечки);
- распространение тока во внешней среде (вода, грунт);

- проникновение тока на объект (подземное сооружение или плавсредство);
- распространение тока в сооружении;
- выход тока и растворение металла.

Наиболее радикальный способ борьбы с электрокоррозией – **ограничение блуждающих токов и токов утечки**, заключается в устранении её причины. Это достигается разными способами, например, в наземных условиях **уменьшением продольного сопротивления рельсов, увеличением переходного сопротивления рельс – земля, снижением уравнильных токов в рельсовой сети, вентильным секционированием рельсовой сети, секционированием рельсовой сети, отказом от глухого заземления минусовой шины.**

Уменьшение продольного сопротивления рельсов. Наибольшее сопротивление во всей рельсовой сети любого электротранспорта имеют стыки. По причине суточных и сезонных колебаний температуры, вызывающих тепловое расширение рельсов, стыки собирают на болтах, что ухудшает электрический контакт между ними. Поэтому все стыки должны быть зашунтированы медными перемычками (соединителями). На стрелках рельсы соединяют обходными соединителями; через каждые 150 метров между рельсовыми нитками ставят междурельсовые соединители, а также междупутные соединители между всеми нитями путей данной линии.

Увеличение переходного сопротивления рельс – земля достигается применением шпал, пропитанных масляными антисептиками, и электрической изоляцией рельсов от шпал при помощи прокладок. При использовании железобетонных шпал рельсы и рельсовые скрепления изолируют от бетона и арматуры шпал и подрельсовых оснований специальными электроизолирующими прокладками, втулками. Просвет между подошвой рельса и балластом между шпалами на железных дорогах и метрополитене должен быть не менее 30 мм. Требуемое переходное сопротивление между рельсами трамвая и землей сохраняют применением битумизированного песка для засыпки верхней части шпально-балластной конструкции от головки рельса до середины шпалы.

В городских условиях и прочих местах, доступных пешеходам, полная изоляция рельсовых путей от земли невозможна по соображениям электрической безопасности. Это относится к трамвайным путям, которые пролегают на городской территории и к парковым путям электрифицированной железной дороги.

Снижение уравнильных токов в рельсовой сети. Ток, протекающий по рельсам, обусловлен наличием на них

электроподвижного состава, потребляющего энергию (ток нагрузки), и разностью потенциалов между отсасывающими пунктами (уравнительный ток). Первая составляющая тока по очевидным причинам не может быть значительно снижена, вторая поддаётся существенному снижению путём выравнивания потенциалов отсасывающих пунктов при помощи реостатов и вольтодобавочных устройств, а также вентильного секционирования контактной сети. Разработанные системы автоматического регулирования основаны на использовании дополнительного регулируемого источника электродвижущей силы (ЭДС), который включают в цепь отсасывающей линии с большим сопротивлением. Создаваемая на выходе ЭДС имеет встречное регулирование по отношению к полярности рабочего напряжения сети. Значение этого напряжения в любой момент соответствует падению напряжения в длинной отсасывающей линии, что позволяет добиться требуемой эквипотенциальности отсасывающих пунктов.

Вентильное секционирование рельсовой сети позволяет значительно уменьшить утечку тока с парковых электрифицированных путей, которые, в отличие от магистральных, соединяются с землёй для обеспечения безопасности обслуживающего персонала. Это делает их источником блуждающих токов, сильно изнашивающих расположенные на близлежащей территории металлические сооружения.

Секционирование рельсовой сети необходимо применять в случае соединения электрифицированных и неэлектрифицированных участков железной дороги. Все неэлектрифицированные пути железных дорог должны быть отделены от электрифицированных двумя изолирующими стыками, установленными в каждую рельсовую нить неэлектрифицированного пути так, чтобы исключить возможность их замыкания подвижным составом.

Отказ от глухого заземления минусовой шины тяговой подстанции в сочетании с использованием изолированной канализации для отсасывающих линий также является эффективной мерой, но её применение ограничено соображениями техники безопасности.

Ограничение токов утечки на судах. Наиболее радикальным способом устранения токов утечки является помещение генератора на само судно, однако это не всегда достижимо по экономическим причинам. Намного чаще вместо этого применяют рациональные схемы электроснабжения бортовых потребителей. Под «рациональными» подразумеваются различные разновидности двухпроводной схемы, обеспечивающие движение тока на всём протяжении электросети по кабелям. Для борьбы с уравнительными токами рекомендуется выравнивание сопротивления проводов балластными реостатами.

Необходимо также уделять внимание борьбе с блуждающими токами в грунте на территории, прилегающей к порту.

Подавление блуждающих токов во внешней среде (почвогрунте). Электропроводность почвогрунта зависит от содержания влаги, концентрации солей, его температуры и содержания воздуха.

При заданной влажности сопротивление почвы определяется в основном содержанием электролитов, однако вид почвы также оказывает существенное значение. Для грунтов, применяемых в строительстве рельсовых путей, основным фактором, определяющим удельную проводимость, является влагосодержание.

Электропроводность сильно возрастает с увеличением содержания воды до достижения влагонасыщения почвы и грунта, а затем остается сравнительно постоянной.

Из этого вытекает целесообразность использования в качестве балласта грунтов с малой удельной проводимостью (гравий, щебень), а также дренажа атмосферных вод с верхнего строения путей.

К этой группе методов можно также отнести требование по возможности размещать подземные трубопроводы на достаточно большом удалении от электрофицированных железных дорог и прочих источников блуждающих токов.

Проникновение блуждающих токов на объект чаще всего предотвращается их электроизоляцией, что обеспечивается нанесением покрытий или вынесением изделия в другую среду. Последний способ предусматривает, например, помещение подземных трубопроводов и кабелей в бетонные каналы или коллекторы. Способ обладает наибольшей эффективностью, но дорог. Чаще трубопроводы, проложенные в грунте, изолируют, обматывая листовым полимерным материалом или обмазывая смесями на основе битума.

Для защиты судов широко применяется нанесение лакокрасочных покрытий.

Проникновение блуждающих токов на объект предотвращают также с помощью катодной или протекторной защиты.

Ограничение распространения токов в сооружении.

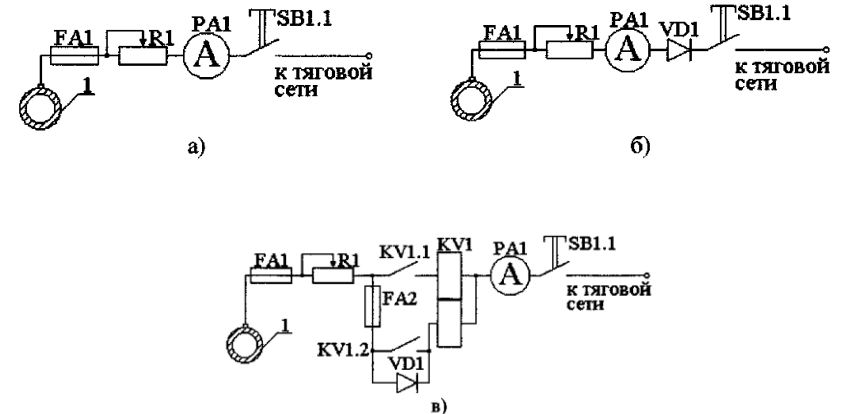
Подземные трубопроводы разбиваются с этой целью электроизоляционными муфтами, что позволяет предотвратить распространение блуждающих токов на большое расстояние по металлическим частям. В результате электрокоррозия изолируется на небольшом участке сооружения. Однако внесение муфт отрицательно сказывается на надёжности и прочности труб.

Логическим продолжением этой технологии является изготовление трубопроводов из неметаллических материалов. Полимерные трубы превосходят металлические по своим характеристикам, они не подвержены никаким видам коррозии, однако накопленный опыт их применения ещё недостаточен.

Предотвращение выхода тока из металла.

Блуждающий ток, или ток утечки, уже попавший на подземное сооружение или корпус судна, может быть отведён с него к своему источнику через так называемую «дренажную установку». Последняя подключается к защищаемому объекту и к тяговой сети в точке с отрицательным потенциалом. Функция дренажной установки состоит в поддержании потенциала объекта на оптимальном уровне, так как электрический режим тяговой сети и картина блуждающих токов в грунте меняются. Точкой подключения к тяговой сети могут быть: минусовая шина тяговой подстанции, отсасывающий кабель, отсасывающий пункт или рельс. По типу дренажной установки электрический дренаж делится на прямой, поляризованный и усиленный (рис. 34).

Выбор типа и места дренажа основан на синхронных измерениях разности потенциалов «сооружение – земля» и «сооружение – рельс» при экспериментально-опытных включениях электродренажных установок.



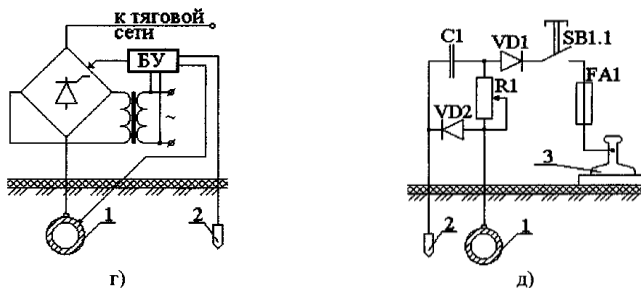


Рис. 34. Виды электрического дренажа:

а – простой;

б, в – поляризованный;

г – активный;

д – для переменного блуждающего тока;

1 – подземное сооружение; 2 – вспомогательный электрод; 3 – рельс

Простой электрический дренаж (рис. 34а) применяется только против постоянного блуждающего тока и представляет собой прямое соединение подземного сооружения с тяговой подстанцией через реостат R1. Дренажная установка проводит ток в обе стороны, поэтому его применение допустимо только в случаях, когда точка подключения к тяговой сети заведомо имеет отрицательный потенциал (минусовая шина тяговой подстанции или отсасывающий кабель). Реостат R1 служит для регулировки отводимого тока.

Поляризованный (вентильный) электрический дренаж отличается односторонней проводимостью (от подземного сооружения к тяговой сети), которая обеспечивается введением в цепь электрического вентиля (рис. 34б, 34в). В этом случае точкой подключения к тяговой сети может быть даже рельс, так как обратное протекание тока исключено. Как правило, установки содержат контактор, который включается вспомогательным полупроводниковым выпрямителем (рис. 34в), однако возможен упрощённый вариант с прямым включением мощного вентиля. Ограничение и регулировка дренажного тока осуществляется при помощи реостата R1.

Активный (усиленный) электрический дренаж используют при положительном или знакопеременном по отношению к земле потенциале сооружения (что обусловлено действием нескольких источников блуждающих токов), а также в случае, если применение усиленного дренажа экономически выгоднее, чем увеличение площади сечения дренажного кабеля.

Усиленный дренаж (рис. 34г) – это комбинация вентильной электродренажной установки и станции катодной защиты. Её назначение – создание защитного отрицательного потенциала на сооружении в момент, когда участок рельсового пути приобретает потенциал более положительный, чем потенциал близко расположенного сооружения. Усиленные дренажи по сравнению с другими видами позволяют обеспечивать более широкую регулировку защитного потенциала, возможность снижения сечения дренажного кабеля.

Защита от переменного блуждающего тока осуществляется устройством, не содержащим релейно-контакторных элементов. Устройство представляет собой обычное дренажное устройство, усовершенствованное таким образом, что с помощью дополнительно включённых диода, ёмкости и токоотвода защищаемый объект поляризуется постоянно, даже при положительных потенциалах рельсов (рис. 34д). Устройство позволяет осуществить электрическую защиту подземного сооружения за счёт накопления энергии блуждающих токов с помощью ёмкости, включённой на напряжение утечки «рельс – сооружение» при отрицательных потенциалах рельсов и разряда ёмкости на защищаемое сооружение при положительных потенциалах рельсов.

Защита судов от электрокоррозии также включает аналогичную меру, предотвращающую выход тока: корпус судна соединяют с береговым контуром заземления. При этом учитывают, что сопротивление растеканию тока с корпуса судна может быть одного порядка с сопротивлением применяемых кабелей. Для предотвращения одновременной гальванической коррозии корпуса судна в цепь заземления иногда включают пороговое устройство, замыкающее цепь при превышении перепадом напряжения некоторого заданного значения (порога).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 1. Электрохимическая коррозия

Цель работы: изучение механизма электрохимической коррозии.

Опыт 1. Коррозия при контакте двух металлов

В пробирку налейте 0,1 н. серной кислоты, опустите гранулу цинка и наблюдайте медленное выделение водорода. Медную проволоку зачистите с одного конца наждачной бумагой и опустите в тот же раствор, не доводя её до соприкосновения с цинком. Наблюдается ли выделение водорода на меди? Теперь погрузите медную проволоку так, чтобы она коснулась поверхности цинка. Объясните выделение водорода на меди в этом случае. Составьте схему действия образовавшейся гальванопары. Как влияет контакт с медью на коррозию цинка?

Опыт 2. Образование микрогальванопар

Поместите кусочек гранулированного цинка в пробирку и добавьте 8–10 капель 2 н. серной кислоты. Обратите внимание на медленное выделение водорода. Добавьте в пробирку несколько капель раствора сульфата меди. Что наблюдается? Объясните результаты опыта. Запишите гальванопары цементации и коррозии и составьте схемы электродных процессов.

Опыт 3. Активирующее действие ионов

Ионы, разрушающие плёнки на металлах и тем самым ускоряющие коррозию, называются активаторами коррозии. Наиболее значительным активирующим действием обладают ионы хлора.

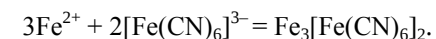
Поместите в две пробирки по кусочку алюминиевой проволоки и прилейте к ним раствор сульфата меди, слегка подкисленного серной кислотой. В одну из пробирок добавьте несколько капель раствора хлорида натрия. В каком случае протекает реакция? Объясните результат опыта и составьте схему действия гальванопары.

Опыт 4. Электрохимическая коррозия при нарушении целостности катодного и анодного покрытия (на примере оцинкованного и лужёного железа)

Оцинкованное железо – это железо, покрытое слоем цинка. Лужёное железо – это железо, покрытое слоем олова. Какое из этих покрытий является катодным и какое – анодным? Дайте ответ, исходя из расположения металлов в электрохимическом ряду напряжений (см. Приложение). Убедитесь в правильности ответа, проделав следующий опыт.

С помощью стального гвоздя на одном из концов пластинки лужёного железа сделайте глубокую царапину. На царапину и на неповреждённый конец пластинки нанесите по одной капле разбавленного раствора серной кислоты и раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Что наблюдается? Дайте объяснение наблюдаемому явлению и составьте схему действия образующейся при нарушении целостности покрытия гальванопары. Аналогичный опыт проделайте с пластинкой оцинкованного железа. Объясните механизм электрохимической коррозии в этом случае. Сравните оба проведённых опыта. Какое покрытие, катодное или анодное, надёжнее защищает металл от коррозии?

Примечание. Если электрохимической коррозии подвергается железо, то в раствор, с которым оно контактирует, переходят ионы Fe^{2+} . Обнаружить их в растворе можно с помощью красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, в состав которой входят комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$, образующие с ионами Fe^{2+} труднорастворимое соединение $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ ярко-синего цвета, получившее название турнбулева синь:



Лабораторная работа 2. Способы защиты от коррозии

Цель работы: ознакомление с химическими процессами, применяемыми в некоторых способах защиты металлов от коррозии.

Опыт 1. Ингибиторы коррозии

Налейте в три пробирки до 1/3 объёма 1 н. соляной кислоты. В одну из пробирок поместите кусочек цинка, во вторую – железные стружки и в третью – кусочек алюминия. Если в какой-либо из пробирок реакция протекает медленно, нагрейте её на газовой горелке. Когда выделение водорода станет интенсивным, в каждую из пробирок насыпьте немного уротропина. Какой наблюдается эффект? Во всех ли случаях уротропин является эффективным ингибитором?

Опыт 2. Защитные плёнки и их роль при коррозии

Две пластинки алюминия (8 x 20 мм) поместите в 2 пробирки и залейте на 30–40 секунд раствором гидроксида натрия. Затем раствор слейте, промойте пластинки водой и высушите между листами фильтровальной бумаги. Одну из пластинок на часовом стекле смочите несколькими каплями раствора нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, через 2 минуты промойте водой и высушите фильтровальной бумагой. Что получается на поверхности алюминия? Обе пластинки одновременно погрузите в 2 пробирки с водой и наблюдайте выделение водорода в одной из них. В какой пробирке происходит выделение водорода? Почему неамальгамированный алюминий не вытесняет водород из воды?

Опыт 3. Защита свинца протектором – цинком

В две пробирки налейте 0,4 М раствора уксусной кислоты, добавьте по 10–15 капель раствора йодида калия KI и одновременно опустите в одну – кусочек свинца, в другую – свинец, скреплённый с цинком. В какой пробирке быстрее образуется жёлтый осадок PbI_2 ? Какова роль цинка? Результаты опыта поясните.

Опыт 4. Пассивирование металлов

Два одинаковых стальных гвоздя хорошо зачистите наждачной бумагой и проденьте в две маленькие петли, сделанные из стальной проволоки, оканчивающиеся. **Осторожно (под тягой!)** налейте в пробирку до 1/3 объёма концентрированной азотной кислоты и

поместите в неё один гвоздь. Наблюдайте вначале бурную реакцию, которая довольно быстро приостанавливается. Это объясняется тем, что реакции препятствует образовавшаяся плёнка оксидов железа. Однако механические и защитные свойства этой плёнки невысоки. Выньте гвоздь из пробирки с кислотой, тщательно промойте его водой, просушите фильтровальной бумагой и снова опустите в азотную кислоту. Начинается ли реакция вновь?

Налейте в 2 пробирки по 4 мл 1 М серной кислоты и опустите в них оба гвоздя. Через некоторое время наблюдайте в одной из них выделение водорода (в какой?).

Составьте уравнение реакции между железом и концентрированной азотной кислотой (железо окисляется до Fe_2O_3). Почему пассивированное железо не вытесняет водород из раствора серной кислоты?

Опыт 5. Химическое оксидирование железных изделий

В стакан ёмкостью 100 мл налейте 75 мл раствора для оксидирования (60 г нитрита натрия NaNO_2 и 600 г едкого натра NaOH на 1 л воды) и нагрейте его до кипения. Стальной предмет (шайбу, плоское кольцо) зачистите наждачной бумагой, опустите на 2–3 минуты в 1 М серную кислоту, затем выньте и тщательно промойте водой. Предмет подвесьте на крючок, размещённый на стеклянной палочке, и опустите его в нагретый раствор (палочка должна лежать на верхних стенках стакана). Включите секундомер. Через 3, 5, 10 и 15 минут поднимайте палочку из раствора и наблюдайте изменение окраски стального предмета (соломенно-жёлтая, светло-шоколадная, бурая, синеватая). Напишите уравнения всех реакций, протекающих при оксидировании железа. Какой процесс называют воронением стали?

Опыт 6. Оксидирование стали нагреванием

Стальную пластинку зачистите наждачной бумагой и укрепите в горизонтальном положении в лапке штатива. Под один конец пластинки подставьте горелку и нагрейте его до образования на пластинке тончайших слоёв оксидов, которые легко распознать по цветам побежалости.

Охладите пластинку и вдоль неё, начиная от одного края к другому, нанесите на равных расстояниях три капли раствора сульфата меди CuSO_4 . Отметьте, в каком месте пластинки раньше выделилась металлическая медь и объясните почему?

Лабораторная работа 3. Влияние природы и концентрации ингибитора на скорость коррозии металла

Цель работы: изучение зависимости скорости коррозии металла от природы ингибитора или его концентрации.

Реактивы и оборудование:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. HCl, 15 %-ный раствор | 13. Колба на 250 мл – 3 шт. |
| 2. HCl, 7,5 %-ный раствор | 14. Весы теххимические |
| 3. Дистиллированная вода | 15. Пипетка на 10 мл |
| 4. Сталь 1 см х 2 см | 16. Шпатель |
| 5. Алюминий 3 см х 2 см | 17. Цилиндр на 250 мл |
| 6. Фенол кристаллический | 18. Штатив с тремя лапками |
| 7. Уротропин
(4 %-ный водный раствор) | 19. стакан на 200 мл – 3 шт. |
| 8. Ацетон | 20. Резиновая пробка – 3 шт. |
| 9. Четырёххлористый углерод | 21. Воронка – 3 шт. |
| 10. Бензол | 22. Бюретка – 3 шт. |
| 11. Венская известь | 23. Пинцет |
| 12. Тонкая наждачная бумага | 24. Груша |
| | 25. Секундомер |

Если коррозия протекает с водородной деполяризацией, то определить скорость процесса можно по объёму выделившегося водорода, не определяя массу металла, перешедшего в раствор, так как объём водорода и масса перешедшего в раствор металла эквивалентны. Простейший прибор для подобных испытаний – водородный коррозиметр – показан на рис. 35.

Объёмным способом (по объёму поглощённого кислорода), можно также определять и скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией.

В работе проводится измерение скорости коррозии с водородной деполяризацией по объёму водорода, выделившегося при окислительном растворении металла за известный промежуток времени. Расчёт скорости коррозии осуществляется в $\text{мл}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$.

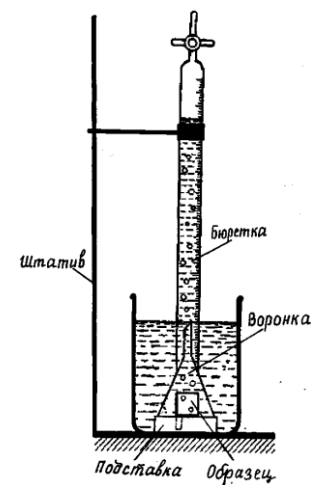


Рис. 35. Схема волюмометрической установки (водородного коррозиметра)

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление ингибированного раствора

В колбу наливают 200 мл 15 %-ной (7,5 %-ной) хлороводородной (соляной) кислоты. Порцию твёрдого ингибитора взвешивают на технико-химических весах (порцию раствора жидкого ингибитора отмеряют пипеткой) и добавляют в раствор кислоты. Суспензию перемешивают до полного растворения ингибитора. Если применяют комбинацию из 2–3-х ингибиторов, то каждый из них растворяют последовательно после растворения предыдущего. Готовят три раствора в соответствии с полученным у преподавателя заданием.

2. Сборка установки

Собирают три установки (рис. 35).

Бюретки, воронки, стаканы и подставки тщательно моют водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Образцы металла вырезают в форме прямоугольника с отростком для крепления их в подставках (металл образцов указывает преподаватель).

Поверхность образцов зачищают наждачной бумагой и обезжиривают, протирая несколько раз ваткой, смоченной в органическом растворителе, например, бензине, ацетоне,

четырёххлористом углероде или бензоле. Эту операцию проделывают в вытяжном шкафу.

Затем образцы промывают водой. При смачивании на поверхности хорошо обезжиренного образца вода образует однородную, без разрывов плёнку.

Если на стали не удалось получить обезжиренную поверхность, то стальной образец протирают ваткой с венской известью, а затем снова тщательно промывают дистиллированной водой (венская известь: кашица из CaO и MgO , взятых в соотношении 10 : 1).

Подготовленные образцы укрепляют в резиновых пробках-подставках; при этом образцы следует брать пинцетом с пластмассовым наконечником. Подставки с образцами ставят на дно стаканов, накрывают воронками и прижимают бюретками.

Первую установку заполняют раствором кислоты без ингибитора, другие – приготовленными растворами с ингибиторами..

Заполняют коррозиметры следующим образом: грушу сдувают, надевают на наконечник бюретки и, ослабляя зажим бюретки, втягивают раствор до совмещения дна мениска жидкости с "нулевым" делением. Зажим отпускают.

Сразу после этого начинают отсчёт времени по секундомеру и производят замеры объёмов водорода по шкале бюреток. В зависимости от скорости выделения водорода его объём измеряют через каждые 1–5 минут. Результаты записывают в журнал.

Атмосферное давление P , температуру воздуха в лаборатории t измеряют и также заносят в журнал.

3. Обработка результатов

Объём выделившегося водорода приводят к нормальным условиям (н. у.) по уравнению объединённого газового закона:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T},$$

где $P_0 = 760$ мм рт. ст. – нормальное атмосферное давление;
 $T_0 = 273,15$ К (0°C) – нормальная температура; T – температура воздуха в лаборатории, К,

и, поделив объём на произведение времени и площади рабочей поверхности образца, вычисляют скорость коррозии в $\text{мл}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$.

Строят графики:

– объём водорода, мл – время, мин;

– скорость коррозии, мл / (мин · см²) – время, мин.

Рассчитывают коэффициент торможения K_T

$$K_T = \frac{V_{o,1}}{V_{o,2}}$$

и степень защиты Z

$$Z = \frac{V_{o,1} - V_{o,2}}{V_{o,1}} \cdot 100\%,$$

где $V_{o,1}$ и $V_{o,2}$ – общие объёмы выделившегося водорода (н. у.) в опытах без ингибитора и с ингибитором за одинаковый интервал времени.

На основании экспериментальных данных делают заключение о сравнительной эффективности ингибиторов или о зависимости K_T и Z от концентрации ингибитора.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. Что происходит на контактирующих пластинках из олова и висмута при атмосферной коррозии? Определите, какая из пластинок будет служить катодом, а какая – анодом?

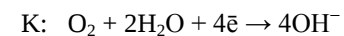
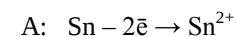
Решение. Стандартные электродные потенциалы олова и висмута (см. Приложение) равны:

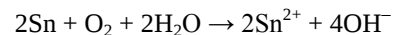
$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В};$$

$$E^{\circ}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = +0,200 \text{ В}.$$

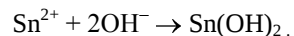
Поскольку стандартный электродный потенциал висмута больше, то при контакте этих металлов олово будет служить анодом, а висмут – катодом.

При атмосферной коррозии протекают следующие процессы:





Первичные продукты коррозии (Sn^{2+} и OH^-), взаимодействуя между собой, образуют гидроксид олова (II) по уравнению



2. Пластинки из магния и никеля, не приводя в соприкосновение, опустили в водный раствор нитрата марганца. Что происходит на каждой из этих пластинок? Какие процессы будут происходить на пластинках, если их наружные концы соединить металлическим проводником?

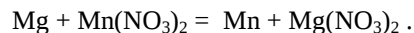
Решение. Выписываем значения стандартных электродных потенциалов металлов из таблицы (см. Приложение):

$$E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,363 \text{ В};$$

$$E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,250 \text{ В};$$

$$E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,180 \text{ В}.$$

Так как стандартный электродный потенциал магния меньше, чем электродный потенциал марганца, то магний будет вытеснять марганец из раствора его соли по уравнению

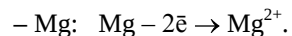


Следовательно, на поверхности магниевой пластинки появится слой марганца.

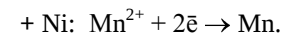
Стандартный электродный потенциал никеля, наоборот, больше, чем марганца, поэтому никель не сможет восстановить ионы марганца из раствора его соли, и поверхность никелевой пластинки не изменится.

Если наружные концы пластинок из магния и никеля соединить металлическим проводником, то образуется гальваническая пара, в которой анодом будет служить магниевая пластинка, а катодом – никелевая.

Анод – магний будет окисляться:



Электроны по наружному проводнику потекут на никелевую пластинку, и на ней начнётся процесс восстановления окислителя – ионов Mn^{2+} :

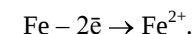


Следовательно, магниевая пластинка будет разрушаться за счёт окислительного растворения, а на пластинке из никеля будет выделяться металлический марганец.

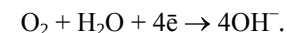
3. Рассмотрите процессы, протекающие при коррозии стали под неподвижной каплей воды.

Решение. Поверхностные слои капли воды содержат больше кислорода, чем внутренние, поэтому часть металла под каплей в центре оказывается более активной и выполняет роль анода.

Здесь происходит окисление железа:



Участки металла по периферии капли, контактирующие с б'ольшим количеством окислителя (кислорода), являются катодными. На них восстанавливаются молекулы кислорода:



В центральной части капли после её высыхания появляется довольно глубокое пятно ржавчины. Если взять тонкую пластинку стали (фольгу), то получится сквозное отверстие (точечная коррозия, переходящая в питтинг).

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассмотрите коррозионные процессы, протекающие на никелированной стальной пластинке в кислой среде при нарушении целостности покрытия. Составьте электронные уравнения электродных процессов.

2. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов при коррозии пары марганец – цинк во влажной атмосфере. Определите первичные и вторичные продукты коррозии.

3. Какой металл будет более эффективным протектором свинцовой оболочки электрического кабеля: цинк, хром или магний?

Почему? Напишите уравнения электродных процессов и определите состав продуктов при атмосферной коррозии.

4. На стальное изделие нанесён слой золота. Определите тип покрытия и рассмотрите механизм защиты основного металла при появлении глубокого дефекта (царапины) на изделии. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих в кислой среде.

5. Возможна ли коррозия серебра в условиях влажной атмосферы? Дайте подробный ответ.

6. Химически чистое железо более стойко к коррозии, чем техническое (сталь, чугун). Почему? Охарактеризуйте процессы, которые происходят при атмосферной коррозии технического железа?

7. На стальное изделие нанесён слой серебра. Какое это покрытие – анодное или катодное? Обоснуйте ответ. Какие процессы будут происходить при повреждении покрытия в кислой среде? Составьте электронные уравнения этих процессов.

8. Лужёная медь контактирует с влажным воздухом. Будет ли корродировать медь, если нарушить целостность оловянного покрытия? Обоснуйте ответ. Напишите электронные уравнения происходящих при этом электродных процессов.

9. Почему серебро не вытесняет водород из разбавленных растворов кислот? Однако, если серебряной проволочкой коснуться гранулы цинка, помещённой в кислоту, то на проволочке наблюдается бурное выделение газа. Дайте этому факту объяснение. Напишите электронные уравнения происходящих процессов.

10. Определите анодный и катодный процессы при коррозии пары марганец – хром в кислой среде. Напишите электронные уравнения.

11. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий – цинк. Определите конечные продукты коррозии в обоих случаях.

12. Где интенсивнее происходит коррозия корпуса судна: по ватерлинии или ниже неё? Почему? Дайте подробные пояснения. Напишите электронные уравнения происходящих процессов.

13. Почему химически чистый цинк более стоек к коррозии, чем технический? Рассмотрите процессы, которые будут протекать при коррозии технического цинка в кислоте и нейтральной среде.

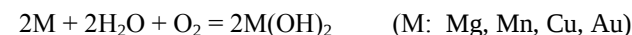
14. Будет ли корродировать олово с водородной деполяризацией в растворе кислоты с pH 1 и 3? Дайте подробный ответ.

15. Возможна ли коррозия серебра с кислородной деполяризацией в растворе щёлочи с pH 10? Проведите соответствующие расчёты и обоснуйте ответ.

16. Определите, возможна ли коррозия железа в воде при температуре 373 К за счёт водородной деполяризации?

17. Два стальных гвоздя (прямой и изогнутый под углом 90 °) одновременно погрузили в раствор кислоты. На каком из них раньше начнётся выделение водорода, и на какой части этого гвоздя количество пузырьков газа будет больше? Учитывая влияние механических воздействий на коррозию (рис. 14), определите анодные и катодные участки возникающего при этом гальванического элемента.

18. Исходя из величин ΔG_{298}° реакций



определите, какие из указанных металлов будут корродировать во влажном воздухе?

19. Вычислите равновесные потенциалы окислительно-восстановительных пар кислорода и водорода в щёлочном растворе с pH 9 и оцените вероятность коррозии железа под воздействием O_2 и H^+ .

20. Открытая стальная ёмкость, заполненная дождевой водой, находится на воздухе. Будет ли её внутренняя поверхность подвергаться окислительному разрушению? Дайте подробный ответ.

21. Бак для питьевой воды сконструирован так, что после слива всей жидкости часть её скапливается около сливного отверстия (рис. 20). Будет ли это способствовать коррозии металла? Почему? Какой окислитель в этом случае более вероятен?

22. Через U-образный стеклянный сосуд протянули стальную проволоку. Сосуд до полного погружения проволоки заполнили раствором поваренной соли NaCl и в одно колено начали барботировать кислород. В какой части сосуда раньше появится "ржавая" окраска? Почему? Определите анодные и катодные зоны проволоки и напишите уравнения протекающих процессов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Электрохимический ряд напряжений металлов

Li Cs K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Hg Au

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электродная полуреакция	E°, В
$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925
$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,200
$\text{Sb}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sb}$	+0,240
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,200
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498

Список литературы

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия.– М.: Химия, 2001.
2. Багоцкий В.С. Основы электрохимии.– М.: Химия, 1988.
3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1976.
4. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Курс коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1981.
5. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие материалы. – М.: Металлургия, 1986.
6. Мамулова Н. С., Сухотин А. М., Сухотина Л. П., Флорианович Г. М., Яковлев А. Д. Всё о коррозии: Справочник. – С-Пб.: Химиздат, 2000.
7. Семёнова Н.Ф., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматмет, 2002.
8. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989.
9. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982.
10. Жуков А.П., Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высшая школа, 1991.
11. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. – М.: Металлургия, 1985.
12. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионноактивной средой. – М.: Наука, 1995.
13. Герасименко А. А. Защита от коррозии, старения, биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справочник. – М.: Машиностроение, 1987.

14. Конструкционные материалы: Справочник. / Под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Металлургия, 1990.
15. Елисаветинский А. М. и др. Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование: Справочник. – М.: Химия, 1992.
16. Кузуб В.С. Анодная защита от коррозии. – М.: Химия, 1983.
17. Люблинский Е.Я. Электрохимическая защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1987.
18. Коррозия и защита судов: Справочник. / Под ред. Е.Я. Люблинского, В.Д. Пирогова. – Л.: Судостроение, 1987.
19. Защита подземных металлических сооружений от коррозии: Справочник / И.В. Стрижевский, А.Д. Белоголовский, В.И. Дмитриев и др. – М.: Стройиздат, 1990.
20. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981.
21. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977.
22. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1978.
23. Решетников С.М. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986.
24. Фролов В.В. Химия. – М.: Высш. шк., 1996.
25. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. /Под ред. Т.Е. Цупак. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001.
26. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.: Высш. шк., 2005.
27. Старкова Н. Н., Рябухин Ю. И. Электрохимия. Ч. I. Гальванические элементы: Учеб. пособие по общей химии. – Астрахан. гос. техн. ун-т. – Астрахань, 2006.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Химическая связь в металлах	7
Двойной электрический слой. Уравнение Нернста	11
Причина коррозии	16
Показатели коррозионной стойкости металлов. Скорость коррозии	17
Химическая коррозия	20
Электрохимическая коррозия	31
Некоторые виды электрохимической коррозии	37
Характер коррозионных разрушений	44
Внутренние и внешние факторы коррозии	48
Способы защиты от коррозии	50
Коррозионностойкие материалы	51
Рациональное конструирование (проектирование)	60
Защитные покрытия	64
Электрохимическая защита	82
Изменение свойств коррозионной среды	95
Коррозия под действием блуждающих токов. Электрокоррозия	102
Принципы борьбы с электрокоррозией	107
Практическая часть	114
Лабораторная работа 1. Электрохимическая коррозия	114
Лабораторная работа 2. Способы защиты от коррозии	116
Лабораторная работа 3. Влияние природы и концентрации ингибитора на скорость коррозии металла	118
Примеры решения задач	121
Задачи для самостоятельного решения	123
Приложение	126
Список литературы	128