

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Репозиторий ВГУ

Кулиев С.И., Борисевич И. С.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРО-  
ЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

**Учебное пособие**

Репозиторий ВГУ

УДК 66: 541.14(075)  
ББК 24.5я73+24.6я73  
А 79

*Авторы:* кандидат химических наук, доцент кафедры химии ВГУ им. П.М. Машерова **Кулиев С.И.**, преподаватель кафедры химии ВГУ им. П.М. Машерова **Борисевич И.С.**

*Рецензент:* кандидат химических наук, зав. кафедрой химии ВГУ им. П.М. Машерова, доцент **Макаревский В.М.**

В пособии рассмотрены вопросы теории и практики соединения в единую форму занятий по изучению физико-химических основ коррозионных процессов для студентов специальности 33.01.01 «Биоэкология».

Задачи, представленные в пособии, будут способствовать более глубокому усвоению теоретического материала, а также приобретению практических навыков.

© Изд-во ВГУ им. П. М. Машерова, 2002

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Введение Государственного образовательного стандарта высшего образования ориентирует учебный процесс на активизацию роли студентов путем увеличения их самостоятельной, познавательной и творческой работы, предусматривает повышение эффективности учебной работы преподавателей и студентов.

В методическом пособии вопросы теории и практики соединены в единую форму занятий, оно предназначено для студентов специальности “Экология”.

Объём, содержание и уровень изложения материала данного пособия определяется тем, что студенты уже знакомы с основными понятиями химии, с её важнейшими теориями и законами, а также свойствами химических элементов и органических соединений.

Выполнение лабораторной работы представляет собой своеобразное самостоятельное научное исследование (на уровне, доступном студенту) с постановкой цели и задачи. Для сознательного выполнения эксперимента и решения задач в помощь студенту представлен конкретный теоретический материал.

Задачи, предлагаемые в конце раздела, должны способствовать более глубокому усвоению теоретического материала, приобретению практических навыков, которые помогут при изучении последующих дисциплин и в дальнейшей профессиональной деятельности

В начале теоретического материала перечисляются рассматриваемые важнейшие понятия, на которые студенту следует обратить особое внимание перед решением расчетных задач и выполнением лабораторной работы. По окончании изучения темы полезно вновь обратиться к этому перечню и проверить, насколько усвоены основные положения. Таким образом, повышается теоретический уровень занятий, а организация учебного процесса приближается к постановке научных исследований.

Как показала апробация, предлагаемое методическое пособие способствует более осмысленному изучению материала, развитию навыков самообразования, превращению систематических знаний в системные; помогает развитию познавательной деятельности студентов, их самостоятельности и интереса.

В данном пособии сделана попытка унифицировать систему используемых в химии обозначений с учётом рекомендаций учебной и справочной литературы последних лет, кроме того введена наиболее принятая, устоявшаяся современная технология. Учитывая что, данный раздел представляет наибольшую сложность для студентов, с целью эффективного понимания и усвоения материала в конце приведен список основной и специальной литературы для желающих подробнее ознакомиться с затрагиваемыми вопросами.

После изучения данного материала и выполнения лабораторной работы студенты должны

**знать:**

- Классификацию коррозионных процессов, а также коррозионных сред;
- Сущность и механизм различных типов коррозий:
  - химической;
  - электрохимической;
- Термодинамические и кинетические основы коррозионных процессов.
- Основные методы защиты коррозии;
- Экологическое последствие коррозионных процессов

**уметь:**

- Определять, прогнозировать возникновения различных видов коррозий в зависимости от условий среды;
- Подобрать конкретные методы защиты коррозии в реальных условиях;
- Рассчитать основные параметры коррозионных процессов (возможность протекания коррозии, скорость коррозии, глубину коррозии и др.);
- Прогнозировать экологические последствия коррозионных процессов .

## ГЛАВА I. КОРРОЗИЯ

«Ржавеет золото и истлевает сталь...»

Анна Ахматова

Актуальность коррозионной проблемы определяется тремя основными аспектами:

1) повышением надежности различных объектов (оборудования АЭС, самолетов, систем захоронения радиоактивных отходов, контейнеров для токсичных материалов и др.) в целях предотвращения катастроф и аварий, которые часто сопровождаются человеческими жертвами и загрязнением окружающей среды;

2) сохранностью мировых ресурсов металлов («металлического» фонда), обусловленной ограниченностью их запасов;

3) экономическим, имеющим целью уменьшение материальных потерь в результате коррозии различных машин, резервуаров, трубопроводов, мостов, корпусов судов и др. Зачастую косвенные убытки от коррозии во много раз превышают прямые потери за счет растворения металла. Например, замена котла или конденсатора на ТЭЦ наносит существенный ущерб всей энергосистеме, а стоимость потерянного продукта (газа, нефти и др.) из системы с прокорродированными трубами, составляет иногда значительные убытки для соответствующих отраслей промышленности.

Термин «коррозия» (от лат. *corrodo* — обгрызать, изгрызать - в котором корень *rodo* означает разъедать) обычно относят - только к разрушению металлов и сплавов на их основе пластмассы могут набухать и трескаться, дерево расслаиваться и гнить, а портландцемент — выщелачиваться. Разрушение металлов и сплавов, происходящее по физическим причинам (механическое истирание, износ) называют *эрозией*. При работе насосов, двигателей, турбин химическое воздействие сопровождается физическим разрушением, именуемым *коррозионной эрозией*, *коррозионным износом* или *фреттинг-коррозией*.

*Коррозией* называют самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Последняя получила название *коррозионной* или *агрессивной среды*. В результате взаимодействия металла с коррозионной средой образуются химические соединения, называемые *продуктами коррозии*. Коррозия сопровождается выделением энергии и рассеиванием продуктов коррозии в окружающую среду. Процесс коррозии железа и его сплавов называют *ржавлением*.

## 1.1. Основные характеристики коррозионных процессов.

**Виды коррозионных разрушений.** Характер разрушения поверхности металла или изменения его физико-химических свойств определяется в первую очередь свойствами самого металла и свойствами коррозионной среды. Если разрушению подвергается вся поверхность изделия, то такой вид называют *сплошной (общей) коррозией* (рис. 1.1, а, б), если разрушаются отдельные участки поверхности, то – *локальной (местной) коррозией* (рис. 1.1, в). Последняя более опасна, так как процесс может проникать на большую глубину, снижая прочностные свойства стенок аппарата или нарушая его герметичность. Сплошная коррозия бывает *равномерной* и *неравномерной*.

Локальная коррозия может проявляться в виде пятен (разрушения отдельных участков поверхности на небольшую глубину — коррозия латуни в морской воде), язв (разрушение характеризуется большей глубиной проникновения в металл — коррозия стали в грунте), *питтинга* (точечного разрушения, имеющего место, когда скорость коррозии на одних участках выше, чем на других — коррозия нержавеющей стали в морской воде). Питтинговая коррозия характеризуется питтинговым фактором ( $f_n$ ): отношением максимально наблюдаемой глубины питтинга ( $p$ ) к средней глубине проникновения коррозии ( $d$ ), определяемой по изменению массы образца (рис.1.2). Если питтинговый фактор равен единице, то коррозия равномерная. Все перечисленные виды коррозионных разрушений относятся к макроскопическим разрушениям.

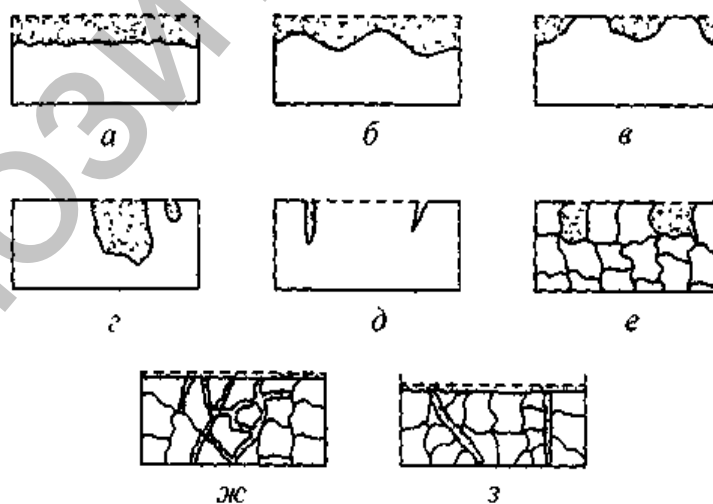


Рис. 1.1. Основные виды коррозионных разрушений:  
 макроскопические разрушения: *а* – равномерная коррозия, *б* – не равномерная, *в* – пятнами, *г* – язвами, *д* — питтинг; микроскопические разрушения: *е* – селективная коррозия, *ж* – межкристаллитная, *з* – транскристаллитная

Разрушения, происходящие при *селективной (избирательной), межкристаллитной и транскристаллитной коррозии*, принадлежат к микроскопическим дефектам (см. рис. 1.1, е, ж, з). При селективной коррозии преимущественно разрушается один или несколько компонентов сплава. Например, обесцинкование латуни в растворах серной кислоты приводит к образованию «губчатого» металла. Межкристаллитная коррозия осуществляется по границам зерен металла, в результате чего ослабляется связь между ними (например, окисление чугунов при переменном нагревании и охлаждении). Транскристаллитная коррозия возникает под действием механических напряжений и приводит к развитию трещин. Последние два вида коррозионных разрушений особенно опасны из-за невозможности их визуального обнаружения и своевременного принятия необходимых мер по предотвращению разрушения изделия. Как правило, они приводят к быстрому разрушению машины, аппарата или конструкции.

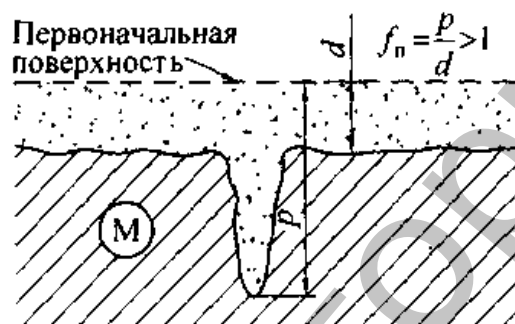


Рис. 1.2. Схема определения питтингового фактора

Имеются и другие виды коррозионных разрушений, сочетающие в себе воздействие коррозионной среды и механические воздействия: коррозионное растрескивание (коррозия, развивающаяся в зоне механических напряжений), кавитационная коррозия (разрушение металла при одновременном ударном и коррозионном воздействии среды — коррозия лопастей гребных винтов), коррозионная эрозия (разрушение металла при одновременном воздействии сил трения и коррозионной среды).

**Виды коррозионных сред.** Коррозионные среды подразделяются на жидкие и газообразные, токопроводящие и неэлектролиты, естественные и искусственно созданные. К газообразным относятся газы, образующиеся в результате сгорания топлива (в ракетах, двигателях внутреннего сгорания и др.) и в различных химических производствах, а также природная атмосфера. Последняя бывает городской и сельской, морской и тропической, сухой и влажной. Естественно, скорость коррозии в каждой из атмосфер будет различной. Жидкие коррозионные среды — это жидкости неэлектролиты (сернистая нефть, бензин, керосин и др.) и токопроводящие (с вы-



сокой ионной проводимостью) жидкости — водные растворы кислот, щелочей, солей. К последним относится и морская вода. К естественным коррозионным средам относятся, кроме атмосферы, почва и вода. Все химические вещества могут выступать в качестве искусственной коррозионной среды в зависимости от их назначения и применения.

**Типы коррозионных процессов.** Разнообразие коррозионных сред приводит к существованию различных типов коррозионных процессов, каждый из которых имеет свои особенности. Однако все они по механизму своего протекания (по механизму взаимодействия с коррозионной средой) подразделяются на химическую и электрохимическую коррозию. Особо выделяют лишь микробиологическую и радиационную коррозию.

**Химическая коррозия** протекает в коррозионных средах, не проводящих электрический ток. Она представляет собой гетерогенную окислительно-восстановительную реакцию, в которой разрушаемый металл является восстановителем и непосредственно вступает во взаимодействие с окислителем коррозионной среды. Следует отметить, что химическая коррозия может протекать и в растворах электролитов (например, растворение Fe, Cr и их сплавов в 0,1 н. растворе  $H_2SO_4$ ). По виду агрессивной среды, в которой протекает процесс химической коррозии, различают:

- а) химическую коррозию в жидкостях не электролитах;
- б) химическую газовую коррозию.

**Электрохимическая коррозия** характерна для сред с ионной проводимостью (водных растворов солей, кислот и щелочей, морской и пресной воды, почвы, атмосферы любого влажного газа, плазмы). В основе ее также лежит гетерогенная окислительно-восстановительная реакция, протекающая на поверхности металлов и сплавов.

Причиной и химической, и электрохимической коррозии металлов и сплавов является их термодинамическая неустойчивость, поэтому оба типа коррозии представляют собой самопроизвольно протекающие процессы, сопровождающиеся убылью свободной энергии Гиббса:  $\Delta_r G_{p,T} < 0$ . Чем более отрицательно значение  $\Delta_r G_{p,T}$ , тем выше термодинамическая возможность коррозионного процесса. Для процесса химической коррозии стандартное изменение энергии Гиббса связано с его константой равновесия соотношением

$$\Delta_r G^0_{p,T} = -RT \ln K^0_a.$$

Для процесса электрохимической коррозии  $\Delta_r G^0_{p,T}$  связано со стандартной ЭДС ( $E^\circ$ ) гальванического элемента соотношением

$$\Delta_r G^0_{p,T} = -zFE^\circ.$$

Термодинамика указывает на возможность протекания коррозионных процессов, однако ничего не может сказать об их скорости (последняя рассматривается кинетикой). Как было уже сказано, процессы и химической, и электрохимической коррозии являются гетерогенными и

поэтому протекают на границе раздела металл — коррозионная среда. Всякий гетерогенный процесс состоит из последовательно протекающих реакций (стадий):

- 1) диффузии частиц к поверхности металла;
- 2) их адсорбции на ней;
- 3) поверхностной химической реакции;
- 4) десорбции продуктов с поверхности;
- 5) диффузии продуктов реакции в объем коррозионной среды.

Скорость коррозии обычно определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) из рассмотренных реакций. Установление лимитирующей стадии процесса — ключевой вопрос химической кинетики коррозионных процессов, поскольку зная эту стадию, можно воздействовать на ее ход и тем самым затормозить коррозионное разрушение. Во многих случаях продукты коррозии играют решающую роль в торможении коррозионных процессов, например при образовании на поверхности защитных пленок, препятствующих дальнейшей диффузии активных частиц коррозионной среды.

**Скорость коррозии** зависит от множества одновременно действующих факторов, среди которых как внутренние, характеризующие природу материала, его технологию, состав и тип структуры, состояние поверхности, так и внешние, характеризующие состав агрессивной среды и условия протекания процесса (давление, температура, гидродинамические условия и др.). Ее можно выражать различными способами. Наиболее часто используются массовый и глубинный (линейный) показатели.

1. Массовый показатель ( $K_{\text{масс}}$ ) скорости коррозии представляет собой потерю массы ( $\Delta m$ ) в единицу времени ( $\tau$ ), отнесенную к единице поверхности ( $S$ ) испытуемого образца:

$$K_{\text{масс}} = \frac{\Delta m}{\tau S} = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{к}}}{\tau S} \quad (1.1)$$

где  $m_{\text{н}}$ ,  $m_{\text{к}}$  — соответственно начальная и конечная массы образца. Чаще его выражают в  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ .

2. Глубинный показатель ( $\Pi$ ) скорости коррозии характеризует среднюю глубину ( $h$ ) разрушения металла в единицу времени:

$$\Pi = \frac{h}{\tau} \quad (1.2)$$

Для удобства технических расчетов в справочной литературе его выражают в  $\text{мм}/\text{год}$ . Глубина разрушения может быть определена через потерю массы металла, его плотность ( $\rho$ ) и площадь:

$$h = \frac{\Delta V}{S} = \frac{\Delta m}{\rho S}, \quad (1.3)$$

где  $\Delta V$  — уменьшение объема образца в результате коррозии.

Объединяя выражения (1.1), (1.2), (1.3) получаем соотношение, устанавливающее связь между массовым и линейным показателями скорости коррозии,

$$\Pi = \frac{\Delta m}{\rho S \tau} = \frac{K_{\text{масс}} 365}{\rho}$$

( $\rho$  выражено в  $\text{кг/м}^3$ ,  $K_{\text{масс}}$  в  $\text{г/(м}^2 \cdot \text{сут)}$ ,  $\Pi$  в  $\text{мм/год}$ , 365 - число дней в году. Если выразить  $\rho$  в  $\text{г/см}^3$ , то соотношение приобретает вид

$$\Pi = \frac{K_{\text{масс}} 365}{1000\rho}$$

3. Объемный показатель ( $K_{\text{об}}$ ) скорости коррозии используется реже. Он равен объему ( $V$ ) поглощаемого или выделяемого при коррозии газа (чаще всего  $\text{O}_2$ , или  $\text{H}_2$ ), отнесенному к единице поверхности металла и единице времени:

$$K_{\text{об}} = \frac{V}{S \tau}$$

4. Плотность коррозионного тока ( $i_{\text{корр}}$ ) используется для характеристики скорости только электрохимической коррозии:

$$i_{\text{корр}} = K_{\text{масс}} \frac{Z}{24M} 26,8 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{A}{M^2} \right]$$

где  $M$ —молярная масса металла;  $Z$ — заряд иона или число электронов, отдаваемых металлом при его окислении;  $26,8 \cdot 10^{-4}$  - постоянная Фарадея, ( $\text{А} \cdot \text{ч}$ )/моль экв; 24 — число часов в сутках.

Вышеприведенные показатели скорости используются, как правило, для оценки равномерной коррозии. Так, по величине глубинного показателя все металлы, согласно ГОСТ 13819-68, подразделяются на группы коррозионной стойкости. **Коррозионной стойкостью** называют способность металла противостоять коррозионному воздействию внешней среды. Каждой группе присваивается соответствующий балл по десятибалльной шкале коррозионной стойкости ( табл. 1.1 ).

Таблица 1.1.

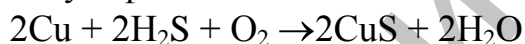
### Шкала коррозионной стойкости металлов

Группа коррозионной стойкости	Глубинный показатель скорости коррозии, мм/год	Балл	Группа коррозионной стойкости	Глубинный показатель скорости коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	< 0,001	1	Пониженно-стойкие	0,1-0,5	6
				0,5-1,0	7
Весьма стойкие	0,001-0,005	2	Малостойкие	1,0-5,0	8
				5,0-10,0	9
Стойкие	0,01-0,05	4	Нестойкие	> 10	10

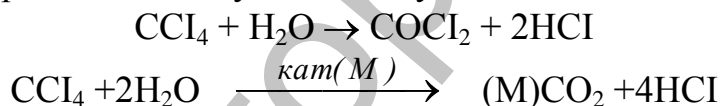
## 1. 2. Химическая коррозия

**Химическая коррозия в жидкостях - неэлектролитах.** Жидкости - неэлектролиты – это неэлектропроводные жидкие коррозионные среды. К ним относят жидкости органического (спирты, бензолы, нефть, керосин и др.) и неорганического (жидкий бром, расплавленная сера и др.) происхождения. Сами по себе (в чистом виде) они малоагрессивны, однако присутствие в них даже небольших количеств примесей (воды, йода, сероводорода, меркаптанов, тиоспиртов и др.) резко увеличивает их активность. Рассмотрим несколько примеров.

Меркаптаны (R-SH), содержащиеся в нефти, вызывают коррозию Cu, Ni, Ag, Pb, Sn и других металлов с образованием их меркаптидов ( $M-(SR)_n$ ). Присутствие воды увеличивает коррозионную активность сырой нефти, содержащей тиоспирты и сероводород. Последний реагирует с Fe, Pb, Cu, Ag с образованием сульфидов:



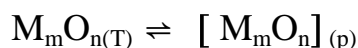
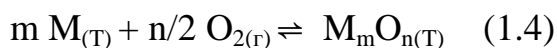
Следы воды, содержащиеся в тетрахлориде углерода, усиливают его коррозионную активность по отношению к стали из-за образования в результате гидролиза токопроводящих компонентов (HCl) и протекания коррозии по электрохимическому механизму:



Повышение температуры коррозионной среды, наличие в ней растворенного кислорода приводит к усилению коррозии. Сера в расплавленном состоянии и жидкий бром реагируют с большинством металлов с образованием соответственно их сульфидов и бромидов.

**Химическая газовая коррозия** обычно протекает при высоких температурах в газах и парах агрессивных веществ, когда исключена возможность их конденсации на поверхности металла, и поэтому ее часто называют *высокотемпературной газовой коррозией*. Это коррозия лопаток газовых турбин, сопел ракетных. Двигателей, элементов электронагревателей. Она имеет место также в процессах термической обработки в металлургической промышленности. К коррозионным газовым агентам относятся  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2$  и др.

**Термодинамика газовой коррозии.** Химическое сродство большинства металлов к кислороду почти неограниченно, так как оксиды всех технически важных металлов способны растворяться в металлах и уходить из равновесной системы:



Константа равновесия реакции (1.4) с учетом допущений имеет вид

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}^{n/2}}$$

где  $p_{O_2}$  — равновесное парциальное давление кислорода. Она связана с изменением энергии Гиббса уравнением «изотермы» химической реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T &= \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{1}{(p')^{n/2}} = -RT \ln K_p^0 - RT \ln (p'_{O_2})^{n/2} = \\ &= RT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}} \right)^{n/2} \quad (1.5) \end{aligned}$$

где  $K_p^0 = K_p (p^0)^{n/2}$  ( $P'_{O_2}$  — относительное неравновесное парциальное давление кислорода,  $P_{O_2}$  — относительное равновесное парциальное давление кислорода,  $p^0 = 1$  атм — стандартное давление).

Это уравнение позволяет оценить возможность протекания процесса окисления. Если  $P'_{O_2} > P_{O_2}$ , то процесс окисления возможен, ибо в этих условиях  $\Delta_r G_T < 0$ . Если  $P'_{O_2} < P_{O_2}$ , то окисление невозможно, так как  $\Delta_r G_T > 0$ .

Энергия Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$  для реакции (1.4) равна  $\Delta_f G_{298}^0(M_m O_n)$ , так как по определению  $\Delta_f G_{298}^0$  простого вещества (в нашем случае М и  $O_2$ ) равна нулю.  $\Delta_f G_{298}^0(M_m O_n)$  приведена в справочниках и для подавляющего большинства оксидов меньше нуля, что говорит об их устойчивости, т. е. о возможности химической коррозии большинства металлов в атмосфере кислорода при стандартных условиях. Чтобы она не происходила, т. е. чтобы  $\Delta_r G_{298}^0$  было больше нуля, требуются очень низкие парциальные давления кислорода ( $P'_{O_2}$ ), которые на практике не реализуются, и поэтому для снижения возможности протекания коррозии необходимо использовать обескислороженную атмосферу.

С увеличением температуры  $\Delta_f G_{298}^0(M_m O_n)$ , возрастает, а следовательно возрастает и равновесное парциальное давление кислорода. Тер-

модинамическая вероятность процесса окисления при этом снижается, несмотря на то что повышение температуры ускоряет его протекание. В то же время при достаточно высоких температурах парциальное давление паров оксида металла в газовой фазе значительно и им уже нельзя пренебрегать. С учетом последнего уравнение (1.5) принимает вид

$$\Delta_r G_T = RT \ln \frac{P_{O_2}^{n/2} P'_{M_m O_n}}{(P'_{O_2})^{n/2} P_{M_m O_n}},$$

где  $P_{M_m O_n}$ ,  $P'_{M_m O_n}$  — соответственно равновесное и неравновесное парциальные давления паров оксида металла в газовой фазе.

Направление процесса окисления в этом случае определяется соотношением между неравновесными парциальными давлениями кислорода и оксида металла в газовой фазе. При этом, если:

- а)  $P'_{O_2} = P'_{M_m O_n}$  — система находится в равновесии;
- б)  $P'_{O_2} > P'_{M_m O_n}$  — реакция преимущественно протекает в сторону образования оксида;
- в)  $P'_{O_2} < P'_{M_m O_n}$  — реакция преимущественно протекает в обратном направлении: оксид диссоциирует на металл и кислород.

Если процесс окисления происходит в воздушной атмосфере, то  $P'_{O_2}$  считают постоянным. Зная  $P'_{O_2}$  и  $P'_{M_m O_n}$  в газовой смеси, можно определить температурный интервал протекания данного процесса окисления.

**Влияние различных факторов на скорость высокотемпературной газовой коррозии.** К внутренним факторам, влияющим на скорость газовой коррозии, относятся природа, химический и фазовый состав сплава, наличие механических напряжений и деформаций, состояние поверхности. Последнее, связанное с возникновением, устойчивостью и разрушением защитных пленок, рассмотрено ранее. Отметим лишь, что защитные свойства оксидных пленок в значительной степени зависят от природы и состава сплавов. Хром, алюминий, кремний, углерод сильно замедляют процесс окисления стали из-за образования пленок с высокими защитными свойствами. Аналогичная картина наблюдается при легировании меди алюминием, бериллием, оловом и цинком. Наоборот, элементы, образующие легкоплавкие или летучие оксиды, например Mo, W, V, ускоряют процесс окисления стали. На скорость окисления оказывает влияние и структура сплава. Установлено, что наиболее жаростойкая сталь имеет

аустенитную структуру.

Внешние факторы, такие, как состав, давление, температура, скорость движения газовой среды, время ее контакта, режим нагрева, оказывают большее влияние на скорость коррозии. Увеличение температуры, с одной стороны, понижает термодинамическую возможность газовой коррозии, с другой стороны, увеличивает константу скорости химической реакции и коэффициент диффузии, а также изменяет защитные свойства оксидной пленки. В целом, с увеличением температуры скорость коррозии растет — температурная зависимость близка к экспоненциальной. Колебания температуры (особенно попеременный нагрев и охлаждение) вызывают быстрое разрушение защитной пленки из-за возникновения больших внутренних напряжений. Состав оксидных пленок железа зависит от температуры.

Температура, °C	..... < 400	400...575	> 575...730
Состав пленки	..... Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

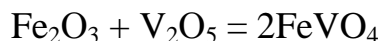
С повышением парциального давления кислорода скорость окисления ряда металлов при высокой температуре увеличивается, а затем при достижении некоторого критического значения резко уменьшается и остается достаточно низкой в широком диапазоне давлений. Наблюдаемое явление получило название высокотемпературной пассивации. Пассивное состояние металла объясняется образованием на поверхности совершенной по структуре оксидной пленки.

Агрессивность разных коррозионных агентов по отношению к различным металлам не одинакова, поэтому и скорость коррозии последних различна. При повышенных температурах многие металлы, кроме кислорода, реагируют с H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>. Скорость окисления Fe, Co, Ni при 900 °C возрастает в ряду H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> → SO<sub>2</sub>. При этом сами металлы по величине скорости коррозии в атмосфере этих реагентов располагаются в возрастающий ряд: Ni → Co → Fe.

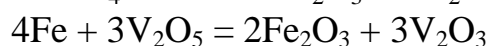
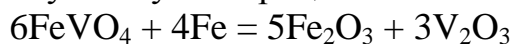
Рассмотрим наиболее характерные, часто встречающиеся на практике случаи газовой коррозии.

**Коррозия под действием продуктов сгорания топлива.** Продукты сгорания топлива (угля, мазута и др.) в большинстве случаев содержат значительные количества соединений серы и ванадия. Под действием соединений серы железоуглеродистые сплавы подвергаются межкристаллитной коррозии из-за большего числа дефектов в кристаллических решетках сульфидов по сравнению с решетками оксидов, что приводит в свою очередь к интенсификации диффузионных процессов. При сжигании дешевого загрязненного ванадием жидкого топлива образуется легкоплавкий пентаоксид ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), который, взаимодействуя с различными оксидами

железа, хрома, никеля, разрушает защитные оксидные пленки:

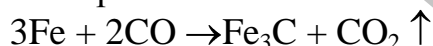


При этом он активно участвует в процессе окисления металла:



Как видно из уравнений реакций, сам  $\text{V}_2\text{O}_5$  практически не расходуется в процессе окисления железа.

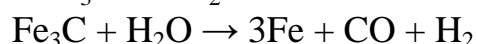
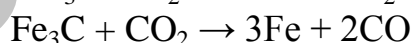
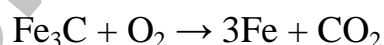
С повышением содержания в продуктах сгорания топлива оксида углерода (II) заметно снижается скорость газовой коррозии углеродистых и низколегированных сталей, однако при очень высоких его концентрациях возможно науглероживание поверхности:



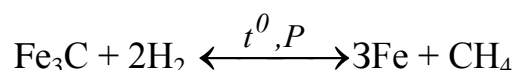
Науглероживание поверхности стали происходит и при нагревании ее в атмосфере углеводородов.

**Коррозия железа, стали, чугуна в атмосфере, содержащей  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .** При нагревании железа и сталей на их поверхности образуется окалина, имеющая сложное строение. В случае чугуна происходит внутреннее селективное окисление с образованием окалины на границах зерен кристаллитов и на поверхности включений графита. Из-за большого объема образующихся оксидов компонентов чугуна размеры детали увеличиваются, а ее прочность снижается.

В стали и чугуне наряду с окислением железа происходит взаимодействие карбида железа с кислородом и кислородсодержащими реагентами:



При этом их поверхностный слой обедняется углеродом (так называемое обезуглероживание), что ухудшает их механические и антикоррозийные свойства. Обезуглероживание может происходить и в атмосфере, содержащей водород:



Этот вид газовой коррозии называют **водородной**. В последнем случае наряду с обезуглероживанием одновременно происходит наводороживание — проникновение атомарного водорода в материал и последующее в нем растворение. Наводороживание металлов резко уменьшает их пластичность.

Коррозии под действием хлора и хлороводорода подвержены практически все металлы. Реакции их взаимодействия имеют экзотермический



характер, при этом скорость отвода теплоты бывает ниже скорости реакции, из-за чего металлы «горят» в атмосфере хлора. Наиболее стойки к нему никель, свинец, хромоникелевые стали.

Для защиты от газовой коррозии применяют жаростойкое легирование (например, хромом, алюминием, кремнием), защитные покрытия (главным образом, металлические термодиффузионные покрытия алюминием, хромом, кремнием и жаростойкие эмали), а также различные защитные атмосферы ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{-CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{-H}_2$  и др.) (подробнее см. гл. 2).

### 1. 3. Электрохимическая коррозия Механизм электрохимической коррозии.

Электрохимическая коррозия протекает в средах с хорошей ионной проводимостью (см. §1.1). Причиной ее возникновения является химическая, энергетическая и другие виды неоднородности (гетерогенности) поверхности любого металла или сплава, т. е. разделение ее на катодные и анодные участки. Последние, имея очень малые размеры и чередуясь друг с другом, в токопроводящей среде представляют собой совокупность огромного числа *короткозамкнутых коррозионных микродальванических элементов*, поэтому электрохимическую коррозию часто называют гальванической коррозией. Выделяют три основные причины, создающие неоднородность в системе металл-электролит, а следовательно, и возникновение коррозионных микроэлементов.

1. Неоднородность металлической фазы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др.);

2. Неоднородность жидкой фазы (различная концентрация в электролите ионов данного металла и растворенного кислорода на отдельных участках контакта фаз, разница в рН отдельных зон объема электролита и др.);

3. Неоднородность наложения внешних условий (неодинаковая температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений в одной и той же детали, неравномерное наложение внешнего электрического поля и др.).

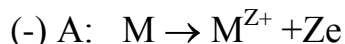
В системах возможно возникновение не только микрокоррозионных, но и макрокоррозионных гальванических элементов. Например, при контакте с электролитом двух соприкасающихся друг с другом деталей, изготовленных из металлов различной активности (так называемая контактная коррозия).

Механизм электрохимической коррозии сводится к функционированию этих макро- и микрокоррозионных элементов. Поэтому процессы электрохимической коррозии аналогичны процессам, протекающим в химических источниках тока (гальванических и топливных элемен-

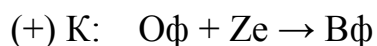
тах, аккумуляторах). Основное отличие от них — это отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из коррелирующего металла, а перемещаются внутри его от анодных участков к катодным.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно-протекающих на поверхности металла реакций:

а) анодной (А), сопровождающейся окислением металла (М) на его анодных участках:

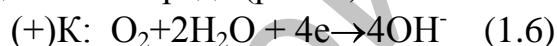


б) катодной (К), сопровождающейся восстановлением окислителя (Оф) на его катодных участках с образованием его восстановленной формы (Вф):



Окислители, восстанавливающиеся на катодных участках, называются **деполяризаторами**. Наиболее часто встречающимися деполяризаторами являются молекулы  $O_2$  и  $Cl_2$ , ионы  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $NO_3^-$  и др. Основными катодными реакциями при электрохимической коррозии металлов и сплавов являются:

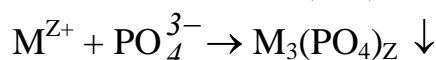
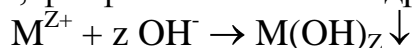
в нейтральной и щелочной среде ( $pH \geq 7$ )



в кислотной среде ( $pH < 7$ )



Коррозия с участием молекул кислорода (катодные реакции (1.6) и (1.7)), сопровождающаяся его ионизацией, называется **коррозией с поглощением кислорода** или **коррозией с кислородной деполяризацией**. С кислородной деполяризацией протекают следующие виды электрохимической коррозии: атмосферная, в воде (пресной, морской), в растворах солей, в аэрированных растворах органических кислот, подземная, в расплавах солей и др. Коррозия с участием ионов водорода (катодная реакция (1.8)), сопровождающаяся его восстановлением, называется **коррозией с выделением водорода** или **коррозией с водородной деполяризацией**. При электрохимической коррозии происходит перемещение ионов в электролите и, как уже говорилось, электронов внутри металла. Все это первичные процессы. Кроме них в процессе электрохимической коррозии протекают еще и вторичные процессы — процессы химического взаимодействия продуктов первичных процессов друг с другом, с электролитом, с растворимыми в нем газами с образованием вторичных продуктов, например труднорастворимых гидроксидов, фосфатов металлов и др.:



Труднорастворимые вторичные продукты затрудняют доступ электролита к поверхности металла и тем самым снижают скорость электрохи-

мической коррозии. Рассмотрим некоторые конкретные примеры из всего многообразия электрохимических коррозионных процессов, обусловленных различными причинами.

**Коррозионное разрушение эвтектического сплава** обусловлено его неоднородностью по химическому и фазовому составу. При контакте с электролитом может происходить либо его селективная коррозия (вытравливание из поверхностного слоя более активного металла — рис. 1.3, а), либо интеркристаллитная (когда более активный металл весь входит в состав эвтектики, разделяющей кристаллические зерна металлов — рис. 1.3, б). Из-за малой поверхности зерен А в эвтектике (сплав 2-2) плотность тока большая, поэтому разрушение эвтектики происходит в глубину.

**Коррозия железа под каплей воды** (рис. 1.4) вызвана неоднородностью коррозионной среды, обусловленной в данном случае неравномерной аэрацией капли (неодинаковым доступом воздуха к ее различным слоям), вследствие чего со временем в периферических (наружных) слоях капли (непосредственно соприкасающихся с воздухом) содержание растворенного кислорода становится выше, чем в центральных (внутренних) ( $[O_2]_1 > [O_2]_2$ ). В образующемся концентрационном коррозионном гальваническом элементе центральная часть смоченной поверхности металла является анодным участком (А) и подвергается разрушению, а периферическая (в виде кольца) — катодным (К), на котором протекает процесс восстановления растворенного кислорода. После высыхания капли в ее центре обнаруживается углубление, а иногда даже и отверстие (для пластин толщиной 0,1 ... 0,2 мм). Такие процессы часто наблюдаются при атмосферной и почвенной коррозии железных и стальных изделий (троса, стопки листов и др.) — точечная коррозия, переходящая в питтинг. Следует отметить, что хотя конечный продукт коррозии (ржавчина) нерастворим, однако он не препятствует процессу растворения металла, поскольку формируется за пределами анодного участка (на границе соприкосновения его с катодным) в виде кольца внутри капли

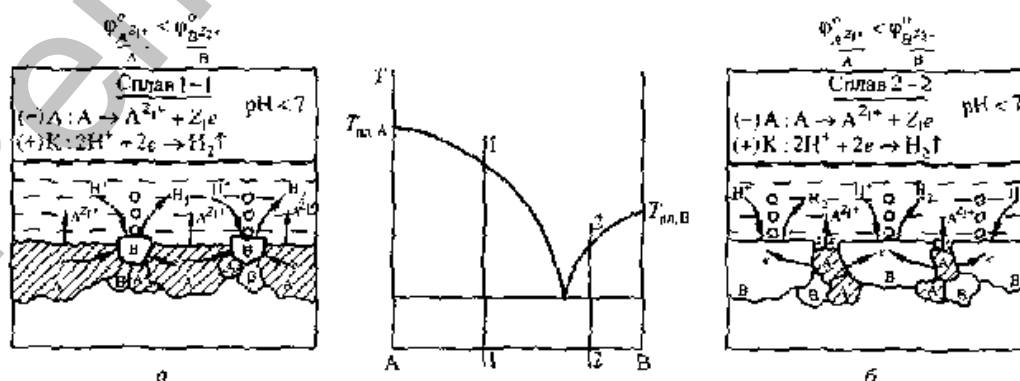


Рис. 1.3 Схема коррозионного разрушения эвтектического сплава:  
 а) селективное разрушение; б) интеркристаллитное

**Коррозия изделий, находящихся в напряженном состоянии.** Различный уровень внешних и внутренних механических напряжений является причиной их коррозионного разрушения. Если пластинку из металлического материала (стали, дюралья, титанового сплава) согнуть и в напряженном состоянии погрузить, например, в кислотную ( $\text{pH} < 7$ ) коррозионную среду, то растянутый (внешний) слой начнет корродировать и на нем через короткое время возникнут трещины, а внутренний (сжатый) слой будет оставаться без изменений (рис. 1.5).

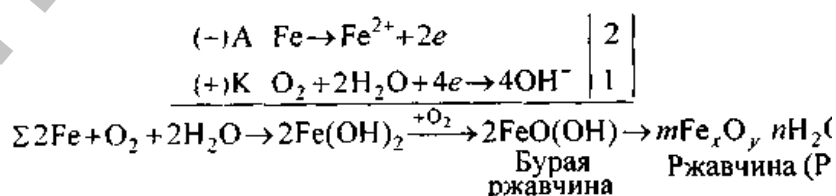
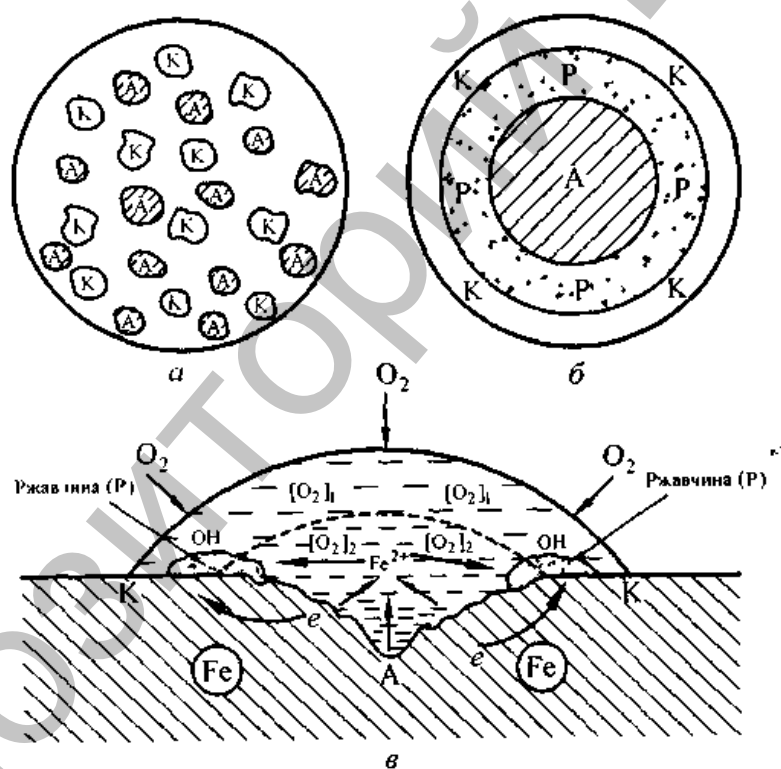


Рис. 1.4. Схема коррозии железа под каплей воды:

а – первоначальное беспорядочное образование катодных и анодных участков; б, в – окончательное (со временем) формирование катодного и анодного участков и зоны ржавчины между ними.

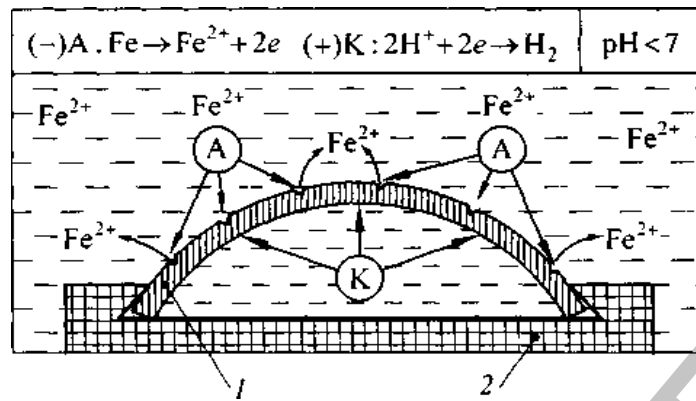


Рис. 1.5. Схема коррозионного разрушения детали в напряженном состоянии:

1 – стальная пластинка, 2 — тефлоновая подставка.

Под действием механических напряжений изменяется потенциал растворения металла: потенциал растянутого слоя металла будет меньше потенциала металла без напряжения, а потенциал сжатого слоя, наоборот, больше потенциала металла без напряжения на величину  $\Delta\phi$ . В связи с этим внешняя поверхность будет являться анодной, внутренняя – катодной. Возникающий при этом коррозионный гальванический элемент будет иметь ЭДС, равную  $2\Delta\phi$ .

Коррозия под напряжением приводит к транскристаллитному растрескиванию или к так называемой «ножевой» коррозии. Подвергая детали термической обработке, снимают в них остаточные напряжения, а искусственно созданные при сгибании упругие напряжения переводят в пластические. При этом разности потенциалов не возникает, а следовательно, и коррозии не происходит.

**Коррозия при контакте двух металлов** – наиболее распространенный случай электрохимической коррозии, поскольку часто в одном узле сочетаются детали из разных металлов. На рис. 1.6 показана коррозия двух листов железа, соединенных медными заклепками. Возникает коррозионный гальванический элемент:



в котором железо является анодом ( $\phi_{Fe^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ), а медь – катодом

( $\phi_{Cu^{2+}}^0 = 0,338 \text{ В}$ ). Анодный процесс будет представлять собой растворение

железа, катодный же будет определяться видом и составом коррозионной среды.

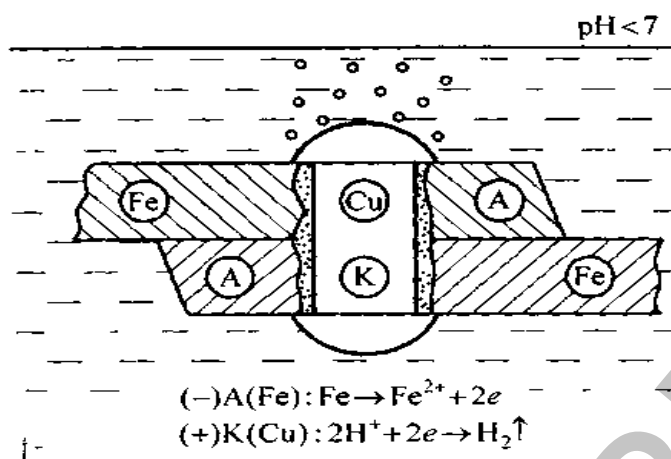


Рис. 1.6. Коррозия при контакте двух металлов

Часто в роли катодов в коррозионных микрогальванических элементах выступают включения: неметаллов, оксидов, нитридов, карбидов и др. В частности, в чугунах — это микровключения графита, в сталях — кристаллиты цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). На рис.1.7 приведена схема коррозионного разрушения углеродистой стали с кислородной и водородной деполяризациями. Коррозионный микрогальванический элемент образуется из зерен железа (А) и его соединения (К) — карбида железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

**Термодинамика электрохимической коррозии.** Термодинамическую возможность электрохимической коррозии, как любого химического процесса, можно определить по изменению энергии Гиббса. Поскольку коррозия является самопроизвольно протекающим процессом, то сопровождается ее убылью, т. е.  $\Delta_r G_T < 0$ .

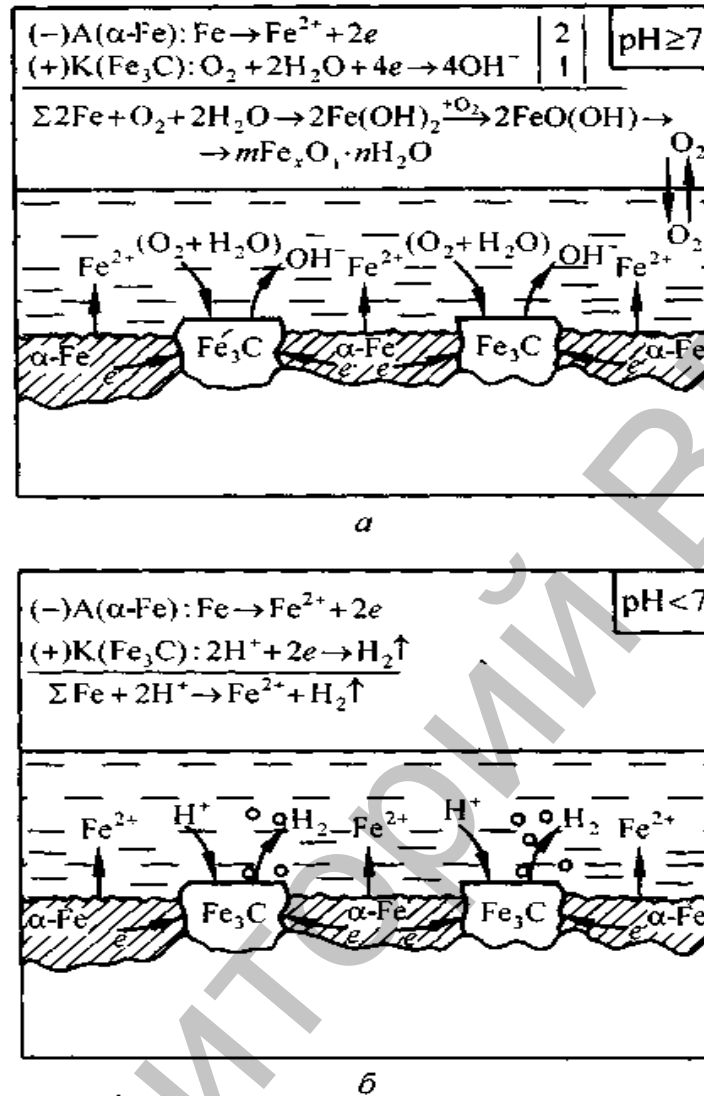


Рис. 1.7. Схема коррозионного разрушения стали:  
*a* – с кислородной и *б* – водородной деполяризациями

Так как электрохимическая коррозия представляет собой работу гальванического элемента, то ее термодинамическую возможность можно оценить и по знаку ЭДС ( $E$ ). Последняя связана с энергией Гиббса соотношением (1.9).

$$z \text{FE}^0 = -\Delta_r G^0_{p,T} \quad (1.9)$$

Отрицательному значению  $\Delta_r G^0_{p,T}$ , как видно из (1.9), соответствует положительное значение ЭДС, которое рассчитывают по разности электродных потенциалов катода и анода или окислителя и восстановителя:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{\frac{\text{O}\phi}{\text{В}\phi}} - \varphi_{\frac{\text{M}^{z+}}{\text{M}}} > 0.$$

Из последнего соотношения следует, что коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла, т. е.

$$\varphi_{\frac{O\phi}{B\phi}} > \varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}$$

Основные катодные реакции (см. уравнения (1.6)-(1.8)) являются реакциями кислородного и водородного электродов, потенциалы которых зависят от парциального давления газов и кислотности растворов. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода, то коррозия металла невозможна. Например, потенциал золота ( $\varphi_{\frac{Au^{3+}}{Au}}^0 = 1,691\text{В}$ ) в отсутствие комплексообразователей положительнее по-

тentials кислородного электрода во всей области pH, поэтому оно не корродирует ни с поглощением кислорода, ни с выделением водорода.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала кислородного электрода, но положительнее потенциала водородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода (**Cd, Ni, Sn, Cu**).

Наконец, если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна его коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода (Al, Zn, щелочные и щелочноземельные металлы). Коррозия с водородной депполяризацией термодинамически менее вероятна. Однако реализация термодинамической возможности определяется кинетическими факторами, которые влияют на поляризуемость электрода, т. е. на перенапряжение электродных реакций.

Величины стандартных электродных потенциалов ( $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0$ ) металлов позволяют приблизительно судить об их термодинамической стабильности: чем отрицательнее значение потенциала металла, тем выше его восстановительная способность – способность отдавать электроны. По величине стандартного электродного потенциала все металлы разделяют на пять групп, каждая из которых отделена друг от друга значениями потенциалов водородного и кислородного электродов в кислотной (pH 0) и нейтральной (pH 7) средах ( $\varphi_{\frac{2H^+}{H_2}}^0 = 0,000\text{ В}$ ,  $\varphi_{\frac{2H_2O}{H_2, 2OH^-}}^0 = -0,415\text{ В}$ ,  $\varphi_{\frac{O_2, 4H^+}{2H_2O}}^0 = 1,228\text{В}$ ,  $\varphi_{\frac{O_2, 2H_2O}{4OH^-}}^0 = 0,815\text{В}$ ).

1. Металлы низкой термодинамической стабильности ( $\varphi_{\frac{M^{Z+}}{M}}^0 < -0,415\text{ В}$ ). Это **Na, Mg, Be, Al, Zn** и др. Они могут корродировать даже в нейтральных средах, не содержащих кислород и окисли-



тели.

2. Металлы термодинамически нестабильные ( $-0,415 \text{ В} < \varphi^0_{\frac{M^{Z+}}{M}} < 0,000 \text{ В}$ ). Это **Cd, Ni, Mn, Sn, Pb** и др. Они устойчи-

чивы в нейтральных средах в отсутствие кислорода, в кислотных же средах корродируют даже в его отсутствие.

3. Металлы промежуточной термодинамической стабильности ( $0,000 \text{ В} < \varphi^0_{\frac{M^{Z+}}{M}} < 0,815 \text{ В}$ ). Это **Ag, Cu, Bi, Re, Rh** и др. Они устойчивы

в кислотных и нейтральных средах в отсутствие кислорода и окислителей.

4. Металлы высокой термодинамической стабильности ( $0,815 \text{ В} < \varphi^0_{\frac{M^{Z+}}{M}} < 1,229 \text{ В}$ ). Это **Pt, Pd, Ir** и др. Они не корродируют в

присутствии кислорода в нейтральных средах.

5. Металлы полной термодинамической стабильности ( $\varphi^0_{\frac{M^{Z+}}{M}} > 1,229 \text{ В}$ ). Они устойчивы в кислотных средах даже в присутст-

вии кислорода, однако могут корродировать в растворах комплексообразователей при наличии окислителей. К этой группе относится золото.

Эта классификация металлов коррелирует с их положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева: наиболее коррозионно-стойкие располагаются внизу групп переходных элементов (**Os, Ir, Pt, Au**). В левых подгруппах (1VB; V1B; VIIIB) находятся легко пассивирующиеся металлы, причем с ростом атомного (порядкового) номера склонность к пассивации в подгруппе падает.

**Кинетика электрохимической коррозии.** Электрохимическая коррозия, как указывалось выше, представляет собой совокупность двух сопряженно-протекающих гетерогенных процессов: анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя (деполяризатора). Каждый из этих процессов является многостадийным (см. выше), в котором одна из стадий может быть лимитирующей. Поскольку оба процесса (катодный и анодный) протекают сопряженно, то замедление одного из них тормозит Другой. Таким образом, общая скорость коррозии будет определяться скоростью лимитирующей стадии либо катодного процесса (**катодный контроль**), либо анодного процесса (**анодный контроль**). Иногда на практике имеет место отсутствие одной лимитирующей стадии, когда скорости стадий катодного и анодного процессов соизмеримы. Поскольку коррозионные элементы являются короткозамкнутыми, а электрохимическая коррозия чаще всего протекает в средах с высокой ионной проводимостью, то

ни стадия перемещения электронов в металле, ни стадия диффузии ионов в растворе не могут быть лимитирующими.

**Коррозия металлов с лимитирующей катодной реакцией (катодный контроль).** Она может протекать с кислородной и водородной деполяризациями. С кислородной деполяризацией протекает коррозия большинства технически важных сплавов в условиях их эксплуатации. В этом случае катодный процесс описывается уравнениями (1.6) и (1.7). Растворимость кислорода в воде и водных растворах мала и при 25 °С и  $p_{O_2} = 21$  кПа составляет  $2,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Поэтому катодное восстановление кислорода лимитируется скоростью его диффузии к поверхности и протекает с концентрационной поляризацией.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией возрастает при перемешивании раствора: уменьшается толщина диффузионного слоя, увеличиваются коэффициент диффузии и растворимость кислорода. Температурная зависимость скорости коррозии проходит через максимум, наблюдающийся при 70...0 °С. Это обусловлено, с одной стороны, ростом коэффициента диффузии кислорода, с другой стороны, уменьшением его растворимости в воде.

Для борьбы с коррозией, протекающей с кислородной деполяризацией, осуществляют деаэрацию коррозионной среды (снижение содержания кислорода) либо термической обработкой, либо химической обработкой, либо уменьшением давления кислорода над раствором (см. гл. 2). Изменение состава катодных участков мало влияет на скорость коррозии с поглощением кислорода, поэтому степень чистоты металла практически не играет роли при этом виде коррозии.

Если электродный потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то коррозия протекает как с выделением водорода, так и с поглощением кислорода. Если последний в системе отсутствует или быстро расходуется при коррозии в закрытой системе, то коррозия протекает лишь с выделением водорода. Такой вид катодного процесса описывается уравнением (1.8) и возможен во всех типах коррозионных сред (нейтральных, щелочных, кислотных), но чаще наблюдается в кислотных средах при транспортировке и хранении кислот, травлении проката, кислотной очистке металлической поверхности. Хотя в кислотных растворах и содержится кислород, но скорость его восстановления мала по сравнению со скоростью выделения водорода, поэтому в первом приближении пренебрегают скоростью коррозии за счет поглощения кислорода и говорят лишь о скорости коррозии за счет выделения водорода.

Ввиду малых размеров ионов водорода и большой их подвижности, их диффузия не лимитирует процесс катодного выделения водорода. Скорость процесса определяется либо скоростью восстановления ионов водорода, либо рекомбинацией его атомов в молекулу. В этом вопросе до сих

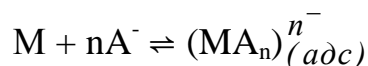
пор нет единого мнения . Скорость катодного выделения водорода возрастает как с повышением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, так и с увеличением концентрации ионов водорода, поскольку равновесный потенциал водородного электрода зависит от pH раствора.

На скорость этого процесса влияет также и природа катодных участков, ибо выделение водорода может происходить со значительным перенапряжением. Чем выше перенапряжение, тем меньше скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка, а следовательно, и ниже скорость коррозии металла и, наоборот, чем ниже перенапряжение, тем выше скорость выделения водорода и соответственно коррозии. Выделение водорода на таких металлах, как **Pb, Zn, Cu, Hg**, протекает со значительным перенапряжением. Поэтому присутствие их в составе сплава или не меняет скорости коррозии основного металла, или снижает ее из-за уменьшения площади поверхности, занимаемой основным металлом, на которой происходят и растворение металла, и выделение водорода. Каталитическим действием на катодное выделение водорода обладают **Pt, Co, Ni**, перенапряжение выделения водорода на которых мало.

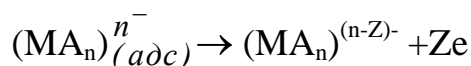
Таким образом, скорость коррозии с водородной деполаризацией может быть замедлена путем снижения температуры удаления из металла катализирующих катодный процесс примесей уменьшения концентрации  $H^+$  – ионов, изоляции поверхности металла. Перемешивание раствора практически не оказывает влияния на скорость катодного выделения водорода.

**Коррозия металлов с лимитирующей анодной реакцией (анодный контроль).** Анодная реакция, так же, как и катодная, представляет собой многостадийный гетерогенный процесс. В нем принимают участие анионы, содержащиеся в коррозионной среде, поэтому его протекание определяется их природой и концентрацией. При этом имеют место следующие стадии.

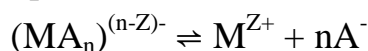
1 . Химическая адсорбция анионов на анодных участках поверхности металла (M):



2. Электрохимическая реакция, определяющая скорость всего процесса:

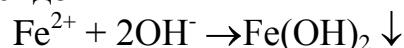


3. Распад комплекса на простые ионы:

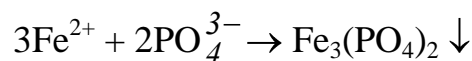


Процесс может тормозиться также диффузией анионов к по-

верхности и ионизацией атомов металла из-за возрастания концентрации его ионов вблизи поверхности. Последнее может приводить к образованию труднорастворимых гидроксидов



так как при коррозии происходит повышение pH среды вследствие одновременного протекания катодных процессов: восстановления ионов водорода и молекул кислорода. Возможно также и образование труднорастворимых солей:



Труднорастворимые соединения, экранируя поверхность металла, вызывают диффузионные затруднения в протекании анодной реакции. Скорость коррозии при этом снижается.

Торможение анодной реакции ионизации металла может происходить и по причине его пассивации. Она наблюдается у таких металлов, как **Сг, Тi, Zr, Al, Ni, Та** и др. *Пассивацией* называется явление аномально резкого уменьшения скорости коррозии металлов при их контакте с сильными окислительными средами (растворы **HNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** и др.). Для некоторых металлов достаточно сильным окислителем является аэрированная вода, например для титана. Пассивное состояние проявляется только в определенной области потенциалов, при этом с термодинамической точки зрения металл в ней вполне реакционно-способен. Оно характеризуется следующим:

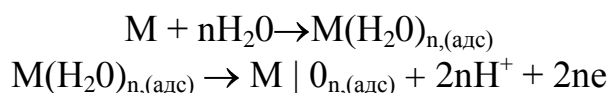
1) скорость коррозии металла значительно снижена и постоянна во времени;

2) потенциал металла смещен в положительную сторону (например, для хрома от  $-(0,4... 0,6)$  до  $+(0,9... 1,0)$  В).

Возникновение пассивного состояния зависит от природы металла и его свойств, вида агрессивной среды (концентрации окислителя, содержания растворенного кислорода), температуры, скорости перемешивания электролита и других факторов. Механизм пассивации сложен и еще недостаточно изучен. Так, согласно *пленочной теории* (Эванс, Акимов, Кистяковский), торможение коррозии наступает в результате образования на поверхности металла плотной защитной пленки другой фазы толщиной до нескольких десятков нанометров, которая представляет собой слой оксида или гидроксида. Защитная пленка, изолируя металл от окружающей среды, затрудняет диффузию, а следовательно, замедляет скорость коррозии. В некоторых случаях защитной пленки на поверхности не обнаруживалось и пассивное состояние, имеющее здесь место, с позиций этой теории трудно объяснить.

*По адсорбционной теории* (Фрумкин, Колотыркин, Кабанов) наступление пассивного состояния связано с перестройкой поверхностного слоя металла и обусловлено насыщением валентностей его поверхностных ато-

мов вследствие образования химических связей с адсорбированными атомами кислорода. Последние образуются из адсорбированных молекул воды или гидроксидных ионов. Процесс схематично можно представить следующими уравнениями:



Атомы кислорода, адсорбированные на наиболее активных участках поверхности, блокируют процесс ионизации на них атомов металла. В результате чего последние теряют свою реакционную способность и переходят в пассивное состояние. Установлено что оно наступает даже тогда, когда количество адсорбированного кислорода соответствует монослоинному покрытию поверхности.

Окислители в коррозионных процессах играют двойную роль. С одной стороны, они вызывают пассивацию металла и резкое торможение коррозии, с другой стороны, восстанавливаясь на катодных участках, углубляют коррозию. Некоторые ионы, например  $Cl^-$ , наоборот, активируют металлы и способствуют их растворению. Обладая высокой адсорбционной способностью, они вытесняют с поверхности пассиваторы, способствуя их растворению и облегчению перехода ионов металла в раствор. В то же время хлориды большинства металлов обладают высокой растворимостью. Особенно большое влияние  $Cl^-$  - ионы оказывают на растворение **Fe, Cr, Ni, Al** и других металлов.

Пассивное состояние часто нарушается при определенной концентрации окислителя и значениях потенциала, превышение которых приводит к возрастанию скорости коррозии. Это явление называют *перепассивацией*. Его причиной является образование в сильно окислительных средах хорошо растворимых оксидов металлов высших валентностей. Перепассивации способствует также повышение температуры среды. Борьба с ней можно, смещая потенциал металла в отрицательную сторону. Это достигается уменьшением концентрации окислителя, добавлением восстановителей либо путем катодной поляризации металла внешним источником постоянного тока.

### **Влияние различных факторов на скорость электрохимической коррозии.**

**Влияние температуры** имеет сложный характер, из-за чего не легко прогнозировать конечный результат. Это связано с влиянием температуры на скорость любой из сопряженных стадий. Отметим наиболее характерные моменты этого влияния.

1. С повышением температуры уменьшается перенапряжение катодного восстановления окислителя, что важно для коррозии с катодным контролем процесса. В этом случае зависимость скорости коррозии от температуры выражается уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса.

2. Повышение температуры облегчает диффузию веществ, участвующих в электродных процессах.

3. Температура влияет на концентрацию в агрессивных средах веществ, принимающих участие в электродных процессах (коррозия в нейтральных средах с кислородной деполяризацией снижается с ростом температуры из-за деаэрации растворенного кислорода).

4. Изменение температуры может снижать защитные свойства пленок из вторичных продуктов (оксидов, гидроксидов, нерастворимых солей), а также менять тип полярности металлических защитных покрытий: цинковое покрытие на углеродистой стали в холодной воде ведет себя как анодное, а в горячей воде – как катодное (подробно см. гл. 2).

Из сказанного выше можно сделать вывод: повышение температуры может привести как к интенсификации, так и к замедлению процесса коррозии.

**По влиянию pH среды** на скорость коррозии все металлы подразделяются на несколько групп: а) металлы с высокой коррозионной стойкостью в кислотных, нейтральных и щелочных растворах, такие, как **Ag, Au, Pt** и др. Их скорость коррозии не зависит от pH среды (рис. 1.8, а);

б) металлы, малостойкие в кислотных средах, такие, как **Fe, Mg, Cu, Mn** и др. При невысоких значениях pH скорость их разрушения велика: легко выделяется водород и образуются растворимые продукты коррозии (рис. 1.8, б). В интервале pH 4,0...8,5 скорость коррозии этих металлов постоянна (не меняется растворимость  $O_2$  — основного катодного деполяризатора). При  $pH > 10$  образуются их нерастворимые гидроксиды и скорость коррозии резко падает;

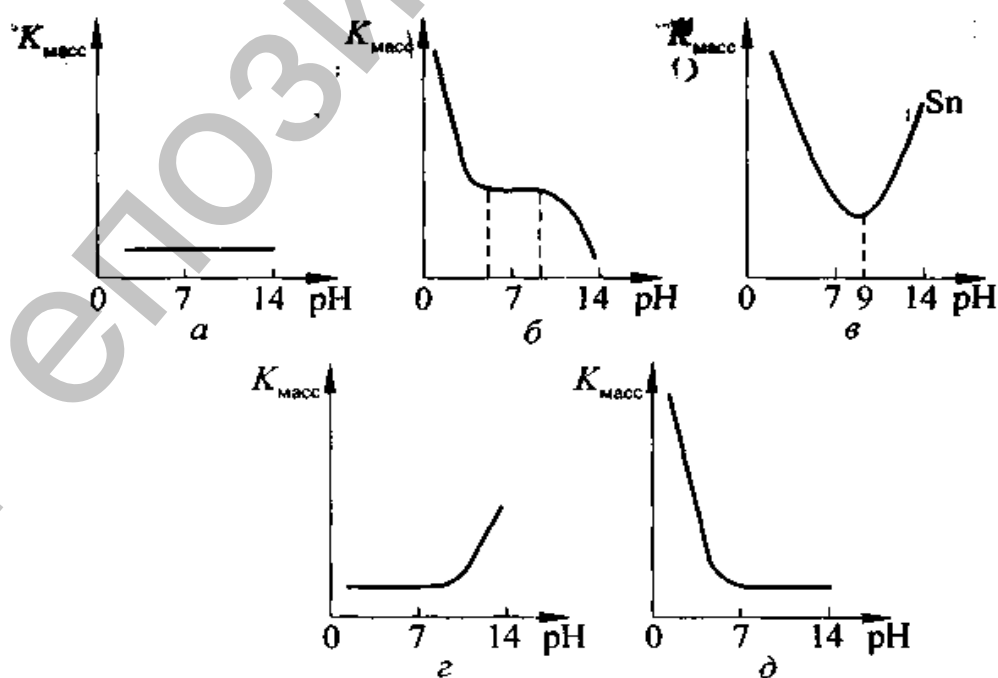


Рис. 1.8. Зависимость скорости коррозии металлов от pH среды

в) металлы, устойчивые в нейтральных средах, но разрушающиеся в щелочных и кислотных из-за их амфотерности (рис. 1.8, в). Это **Zn, Al, Sn, Pb**. Для них характерно определенное значение pH раствора, при котором скорость коррозии минимальна: Al — 7,0; Pb — 8,0; Sn — 9,0; Zn — 10,0; Fe — 14,0;

г) металлы, устойчивые в кислотных, но нестойкие в щелочных средах (рис. 1.8, г). Это **Mo, Ta, W**;

д) металлы, малостойкие в кислотных средах, но устойчивые в щелочных (рис. 1.8, д). Это **Ni, Cd**.

**Влияние давления** на скорость электрохимической коррозии обусловлено в основном изменением растворимости газа, участвующего в этом процессе. Поэтому увеличение давления приводит к возрастанию скорости коррозионных процессов, идущих с кислородной деполяризацией, и не влияет на процессы, идущие с водородной деполяризацией.

**Влияние скорости движения электролита** на скорость коррозии имеет сложный характер. Вначале она увеличивается из-за возрастания скорости диффузии кислорода и уменьшения диффузионного слоя, затем скорость коррозии падает, так как на поверхности образуется защитная пленка, потом вновь резко возрастает вследствие механического удаления защитной пленки (эрозии) движущимся потоком электролита. Скорость движения электролита сильнее влияет на процесс коррозии, протекающий с кислородной деполяризацией, чем с водородной.

**Влияние состава электролитов**. С возрастанием концентрации раствора скорость коррозии вначале растет, а затем уменьшается. Такая зависимость типична для коррозии металлов в нейтральных растворах солей (**NaCl, KI, LiCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**), протекающей с кислородной деполяризацией. Наличие восходящей ветви объясняется увеличением электрической проводимости раствора и, следовательно, активизацией анодного процесса. Нисходящая ветвь обусловлена понижением растворимости кислорода, которое становится преобладающим фактором.

**Коррозия в естественных условиях.** Сюда относится атмосферная, подземная и морская коррозия. Все они протекают по электрохимическому механизму и, как правило, с кислородной деполяризацией. Коротко остановимся лишь на некоторых особенностях их протекания

**Атмосферная коррозия** – это разрушение поверхности металлов во влажных средах при температуре окружающей среды. В условиях промышленной атмосферы (загрязненной **CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl**, частицами солей, угольной пылью) она может протекать и с водородной деполяризацией, при этом интенсифицируясь под действием так называемых «ки-

слотных» дождей ( $\text{pH} < 4$ ), основными агрессивными компонентами которых являются  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . Последние образуются из выбрасываемых в атмосферу  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ . На скорость атмосферной коррозии влияют характер атмосферы и ее влажность, температура и продолжительность воздействия, состав металла и состояние его поверхности. В зависимости от влажности атмосферы различают мокрую, влажную и сухую атмосферные коррозии. Близость моря ускоряет атмосферную коррозию, так как в атмосфере могут находиться мельчайшие капли морской воды и частички соли (эффект ощущается на расстоянии от моря, не превышающем 1,5...2,0 км). Если продукты атмосферной коррозии гигроскопичны, например у меди и никеля, то они способствуют поглощению влаги и дальнейшему усугублению коррозии. Для постоянной защиты от атмосферной коррозии традиционно применение сплавов и защитных покрытий, а для временной защиты от нее — масел, смазок, осушителей, инертных атмосфер, летучих ингибиторов коррозии ( см. гл. 2).

Коррозионное разрушение металлических конструкций в почвах и грунтах называют *подземной коррозией*. Ей подвержены различные трубопроводы, кабели, опоры, сваи, резервуары и др. Почва и грунты представляют одну из наиболее сложных по химическому составу и структуре коррозионных сред. В их составе можно выделить твердую, жидкую, газовую и биологическую составляющие, соотношение которых значительно изменяется на отдельных участках поверхности земли. К характеристикам почв и грунта относятся влажность, пористость, кислотность, солевой состав и др. Поры грунта занимают электролиты, содержащие минеральные соли и растворенные газы ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ). Для подземной коррозии характерны язвенные и точечные разрушения, располагающиеся в нижней части трубопроводов. Трудно выделить влияние на ее скорость какой-либо одной характеристики. Пористые грунты агрессивнее глинистых, так как легко аэрируются и сохраняют влагу в течение длительного времени. Повышение влажности грунтов до 20 % уменьшает сопротивление, а следовательно, способствует увеличению скорости коррозии. Максимальные значения наблюдаются при влажности 15...25 %. Дальнейшее увеличение влажности затрудняет доступ кислорода. На скорость коррозии влияет и  $\text{pH}$  почвы. Особенно велика коррозия в торфянистых и болотистых грунтах, имеющих  $\text{pH} \approx 3$ , в которых она протекает с водородной депполяризацией. Как правило, скорость коррозии возрастает с увеличением глубины залегания металлических конструкций и разрушению подвергаются те участки, к которым затруднен доступ кислорода (рис. 1.9). Борьбу с подземной коррозией осуществляют двумя основными способами:

- а) нанесением защитных и изолирующих неметаллических (битумных, полимерных и др.) многослойных и комбинированных покрытий;
- б) электрохимической (катодной, протекторной) защитой (см. гл. 2).



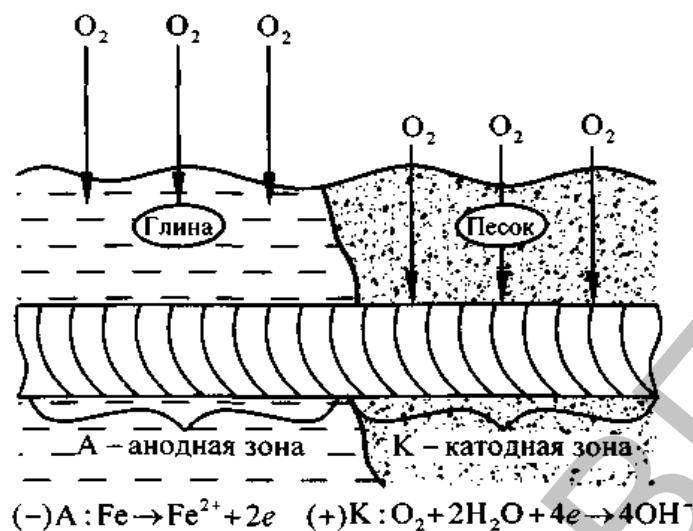


Рис. 1.9. Схема возникновения коррозионной пары из-за неравномерной аэрации почвы различной пористости

**Коррозия блуждающими токами (электрокоррозия)** является особым видом электрохимической коррозии в естественных условиях. **Блуждающими** называются токи, ответвляющиеся от своего пути. Их источником являются рельсовые пути трамвайных и электрических дорог, электросварочные аппараты, установки катодной защиты, электролизеры. Коррозия может вызываться как переменным, так и постоянным токами, однако действие последнего более опасно. Коррозионные разрушения обычно бывают в этом случае локального типа. Ток, ответвляющийся в почву, вызывает в месте ответвления коррозию рельса (анодный участок на рельсе). Входя в трубопровод, ток катодно поляризует участок входа. Пройдя определенное расстояние по трубопроводу, ток вновь возвращается в рельс. Место выхода тока — это анодный участок на трубопроводе, где идет интенсивное разрушение металла. Блуждающие токи могут иметь радиус действия, исчисляемый десятками километров. Для борьбы с коррозией блуждающими токами применяют комплекс защитных мер. Во-первых, стараются поддерживать в хорошем состоянии электрические контакты между рельсами; во-вторых, пытаются увеличить сопротивление между рельсами и почвой; в-третьих, коррозия блуждающими токами прекращается при соединении металлическим проводником с низким сопротивлением эксплуатируемой трубы с рельсами, так называемый **дренаж**. Если это оказывается малоэффективным, то используют катодную и протекторную защиты (см. гл. 2).

Коррозии в морской воде подвержены суда, металлические сооружения портов, нефтепромыслов, гидросамолеты и вертолеты. Морская вода обладает хорошей электрической проводимостью из-за содержания в ней растворенных солей и газов, ее pH колеблется от 7,2 до 8,6. Концентрация

растворенного кислорода может достигать до 8 мг/л. В ней содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций. Наиболее опасным является то, что она содержит значительное количество  $\text{Cl}^-$  ионов, являющихся ионами-активаторами, препятствующими образованию пассивных пленок на поверхности металла. Коррозия в морской воде протекает исключительно с катодным контролем и наиболее интенсивно развивается в зоне, располагающейся несколько выше ватерлинии, где происходит периодическое смачивание поверхности металла. Существенно ускоряет коррозию движение морской воды, когда возникает кавитационная коррозия. Для защиты корпусов морских судов применяют лакокрасочные покрытия на виниловой, фенолформальдегидной, каменноугольной и битумной основах. Подводную часть судов предохраняют специальными покрытиями, в состав которых входят токсичные для микроорганизмов вещества ( $\text{CuO}$ ,  $\text{HgO}$ , оловоорганические и другие соединения). Из металлических покрытий предпочтение отдают кадмиевым. Для борьбы с морской коррозией широко используют протекторную и катодную защиты (см. гл. 2).

## ГЛАВА II. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

*«Где железо подобно отцу,  
напоминающему братьям,  
что они еще братья, и  
останавливающему кровавую  
схватку...»*

**Велимир Хлебников**

Защита от коррозии — это комплекс мер, закладываемых на стадии конструирования, осуществляемых в процессе изготовления и проводимых в ходе эксплуатации различных машин и конструкций. В связи с этим защиту можно осуществлять путем воздействия либо на материал, либо на конструкцию, либо на саму коррозионную среду. Выбор способа защиты определяется его эффективностью и экономической целесообразностью. Все способы защиты можно условно подразделить на следующие направления. 1) рациональное конструирование изделий; 2) легирование металлических материалов; 3) изменение свойств коррозионной среды, 4) электрохимическая защита; 5) защитные покрытия и консервация.

### 2.1. Рациональное конструирование изделий

Первым и обязательным этапом защиты изделий является их рациональное конструирование. Оно относится к мерам борьбы с коррозией, направленным на воздействие на материал и саму конструкцию изделия и предусматривает учет следующих факторов:

а) правильный выбор материала изделия или конструкции. В-первых, материал должен быть стоек в данной коррозионной среде.

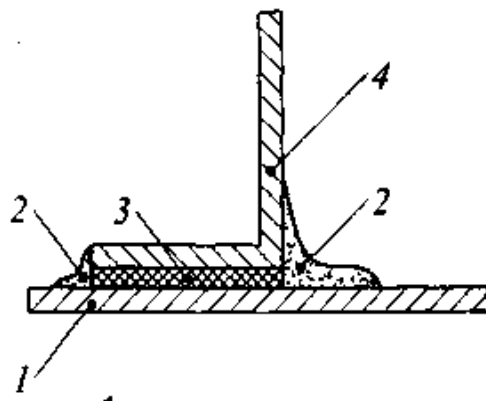


Рис. 2.1. Схема защиты изделия от контактной коррозии с помощью уплотнительной прокладки и герметика: **1** — лист из медного сплава, **2** — герметик, **3** — уплотнительная прокладка, **4** — уголок из алюминия

Во-вторых, исключить использование без пропитки или изоляции неметаллических материалов (войлок, древесина, асбест и др.), способных впитывать влагу и таким образом создавать условия для протекания электрохимической коррозии (рис. 2.1). В-третьих, отказаться от тех полимерных материалов, которые при старении, соприкасаясь с водой, выделяют коррозионно-активные агенты, усугубляющие коррозию;

б) рациональное сочетание и компоновка в одном узле деталей из различных материалов. Без изоляции или разделения диэлектриками соприкасающихся поверхностей нельзя сочетать в одном узле детали из металлов, сильно отличающихся по величине электродных потенциалов ввиду опасности возникновения.

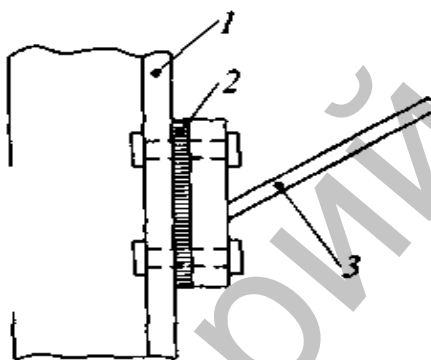


Рис. 2.2. Схема защиты изделия контактной коррозии от контактной коррозии с помощью металлической прокладки: *1* - уголок из никелированной стали; *2* - прокладка из свинца; *3* - кронштейн из купроникеля.

Все металлы разделяют на пять групп: I – **Mg**; II – **Zn, Al, Cd**; III – **Fe, Pb, Sn**, углеродистые стали; IV – **Ni, Cr**, хромистые стали, хромоникелевые стали; V – **Ag, Cu**, медно-никелевые сплавы. Допустимым считается контакт металлов, входящих в одну группу. Металлы каждой последующей группы усиливают коррозию металлов предыдущей;

в) оптимальная форма деталей (с проветриваемыми полостями и дренажными отверстиями). Отсутствие либо минимум коррозионно-опасных участков (канавок, углублений, пазов, узких щелей и др.), в которых скапливалась бы влага;

г) минимальная слитность сечения (отношение периметра сечения к его площади) у конструкций и характер соединения элементов в них. Слитность сечения характеризует поверхность, соприкасающуюся с коррозионной средой. Дешевизна изделий из углов и швеллеров находится в противоречии с их устойчивостью к коррозии. Сварные соединения предпочтительнее клепаных и болтовых, которые ведут к возникновению внутренних напряжений и пор;

д) возможность нанесения и возобновления различных покрытий в процессе эксплуатации изделия и при его ремонте.

## 2.2. Легирование металлических материалов

Легирование, или модифицирование металлических материалов является эффективным процессом повышения их стойкости к воздействию агрессивных сред как при обычных, так и при повышенных температурах. Однако он относительно дорог и применяется тогда, когда материал конструкции не позволяет использовать другие способы защиты. Сущность легирования состоит в том, что в сплавы или металлы, из которых изготавливаются изделия, вводят легирующие компоненты (металлы, неметаллы), вызывающие их пассивацию. Пассивацией называют процесс перехода металла или сплава в состояние, при котором резко замедляется коррозия.

Легирующие компоненты, обладая высокой диффузионной способностью, выходят на поверхность сплава и вместе с основным металлом окисляются кислородом воздуха, образуя устойчивые смешанные оксидные слои (пленки) со структурой шпинелей  $M(II)O \cdot M_2(III)O_3$ , препятствующие проникновению коррозионной среды. Шпинели – группа минералов подкласса оксидов:  $M(II)M_2(III)O_4$ , где  $M(II)$  – **Fe, Mg, Zn, Mn** и др.,  $M(III)$  – **Al, Fe, Cr, Ti, Mo, Ni** и др.

Различают объемное (металлургическое) и поверхностное (ионное) легирование. Легированию подвергают железо, алюминий, титан, медь, магний, кадмий, цинк, а также сплавы на их основе. Объемное легирование осуществляют на стадии выплавки конструкционных материалов. В результате чего получают сплавы с более высокой коррозионной стойкостью, чем сами металлы. Эти сплавы обладают одновременно жаростойкостью и жаропрочностью.

**Жаростойкость** – свойство материалов противостоять химическому разрушению под действием воздуха при высокой температуре.

**Жаропрочность** – способность конструкционных материалов выдерживать без существенных деформаций механические нагрузки при высоких температурах в инертной среде.

В качестве легирующих компонентов при объемном легировании используют металлы: хром, никель, молибден, медь, алюминий и др.

Повышенной коррозионной стойкостью обладают лишь сплавы с определенным содержанием легирующего компонента, т. е. каждый сплав имеет свою границу устойчивости:

Тип сплава .....	Co-Cr	Ni-Cr	Fe-Cr	Cu-Ni	Ni-Mo	Cr-Ni
Граница устойчивости (массовое содержание легирующего компо- нента, %)	8 Cr	14 Cr	12 Cr	35 Ni	15 Mo	30-40 Ni

Она определяется некоторым критическим значением содержания основного металла в сплаве, ниже которого начинается избирательная коррозия. При этом растворению подвергается легирующий компонент, а основной металл остается в виде «губки» или порошка. Легирование особенно эффективно тогда, когда при сплавлении компонентов образуется пассивный сплав.

Поверхностному легированию подвергают уже готовые изделия и осуществляют это методом ионной имплантации. Оно позволяет избежать излишних затрат ввиду легирования только поверхностного слоя. Легированный слой формируется в результате бомбардировки поверхности металла ионами легирующих компонентов. Ускоренные ионы, проникая в глубь металла, тормозятся при столкновении с его атомами, а затем нейтрализуются его свободными электронами. В результате ионы встраиваются в кристаллическую решетку металла, замещая узлы или междоузлия. Толщина легированного слоя зависит, в основном, от природы и энергии ионов, а также от природы легируемого металла и может составлять до 1 мкм. Данный метод позволяет вводить любую модифицирующую добавку в любой металл при низких температурах, точно регулируя толщину легированного слоя, что является его достоинством. На практике железо легируют хромом, никелем, алюминием, танталом, свинцом; различные сорта сталей — хромом, гелием, кислородом, фосфором, титаном, молибденом, никелем и др. К недостаткам поверхностного легирования относятся сложность и высокая стоимость оборудования, малая толщина легированного слоя.

**Железо и его сплавы.** Сплавы на основе железа — стали в зависимости от состава подразделяются на углеродистые, низколегированные (суммарное содержание легирующих компонентов около 3 %) и высоколегированные (нержавеющие), среди которых самые распространенные хромистые и хромоникелевые стали. На поверхности нержавеющей сталей образуются соединения  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (смешанные оксиды со структурой шпинелей), которые более коррозионностойки, чем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Медь и медные сплавы.** В промышленности применяют оловянистые (8...10% Sn), алюминиевые (до 10% Al) бронзы, латуни (сплавы Cu-Zn) и мельхиор (сплав Cu-Ni). Латунь с содержанием до 1 % Sn называют адмиралтейской.

**Алюминий и его сплавы.** Чистый алюминий коррозионностоек, но мягок и непрочен. Для повышения прочности его легируют медью, кремнием, магнием, цинком и марганцем. Наибольшее распространение получил сплав дуралюмин, %: 4 — Cu; 0,6 — Mg, 0,6 — Mn; 0,7 — Si; 0,7 — Fe. Свои высокие механические свойства он приобретает при естественном или искусственном старении.

**Никель и его сплавы.** Легирование никеля медью и хромом повышает его коррозионную стойкость в кислотах-окислителях. Сплав хастеллой С, %: 54 — Ni; 15 — Cr; 16 — Mo; 4 — W; 5 — Fe, стоек и в окислительных, и в восстановительных средах.

**Титан и его сплавы.** Введение в титан платины, палладия, рутения, рения повышает его коррозионную стойкость, а алюминия, молибдена, ванадия, марганца, хрома и олова — улучшает механические свойства.

В табл. 2.1 приведены области применения некоторых жаростойких сплавов на основе железа и никеля.

Таблица 2. 1

### Жаростойкие сплавы и области их применения

Тип сплава	Верхний температурный предел применения, °С	Область применения
<b>На основе железа</b> Железохромистые сплавы с содержанием Cr, % 4–6 9 17 27	650 750 850-950 1050-1100	Сплавы с содержанием 4-9% Cr используются в нефтеперерабатывающей промышленности. Из сплава, содержащего 12% Cr, изготавливают лопатки паровых турбин.
Железохромоалюминиевые сплавы: мегапир (30 Cr, 5 Al, 0,5 Si, %) кантал А (24 Cr, 5,5 Al, 2 Co, %)	1300 1300	Сплавы с содержанием 9-30% Cr идут на изготовление горелок и некоторых элементов печей. Применяют для изготовления спиралей и других деталей электронагревательных приборов и печей сопротивления.
<b>На основе никеля</b> Нихром (20% Cr) Инконель 600 (16 Cr, 7 Fe, %) Хромель Р (10% Cr) Алюмель (2 Al, 2 Mn, 1 Si, %)	1500 1100 » »	Изготавливают электрические трубчатые нагреватели и жаростойкую проволоку для термодпар, используют в качестве конструкционных материалов для печей цементации и азотирования.

### 2.3. Изменение свойств коррозионной среды

К коррозионным средам относятся вода и водные растворы кислот, щелочей, солей, органические жидкости, почва, атмосфера (см. гл. 1). Уменьшить их агрессивность можно путем изменения состава и свойств (введение в них ингибиторов — замедлителей коррозии, либо соответст-

вующей их обработкой).

**Введение в коррозионную среду ингибиторов.** Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды (например, в цистернах, котлах, химических аппаратах и т. п.).

**Ингибиторами** называют химические соединения или композиции на их основе, введение которых в небольших количествах (до 1 %) в коррозионную среду резко снижает скорость коррозии. По составу различают ингибиторы органические (для борьбы с атмосферной коррозией) и неорганические (для защиты металлов в жидких средах). По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии они подразделяются на катодные, анодные и экранирующие, по условиям применения — на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии. Так как эффективность действия ингибиторов сильно зависит от pH среды, то их условно делят на кислотные, щелочные и нейтральные. Практическое использование их определяется эффективностью, токсичностью, а также ущербом, наносимым окружающей среде промышленными сбросами, содержащими ингибиторы.

*Механизм защитного действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции их на коррелирующей поверхности и последующем торможении анодных (анодные ингибиторы) и катодных (катодные ингибиторы) процессов электрохимической коррозии, а также в образовании защитных и пассивирующих пленок (экранирующие ингибиторы).*

Наилучший ингибирующий эффект достигается при содержании ингибитора, превышающем определенное критическое значение (критическую концентрацию).

#### **Зависимость скорости коррозии от содержания $\text{NaNO}_2$ в водно-бензиновой коррозионной среде**

Содержание $\text{NaNO}_2$ , %.....	0,00	0,02	0,04	0,06	0,10
Скорость коррозии, мм/год	.....0,11	0,08	0,02	0,00	0,00

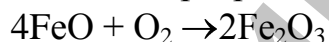
Ниже этого значения ингибиторы ведут себя как активные деполяризаторы, увеличивая при этом скорость коррозии. В связи с этим для поддержания концентрации ингибитора выше критического значения во всех частях системы используют перемешивание, высокие скорости потоков жидкостей, избегают присутствия жировых пленок и грязи на поверхности. Повышение температуры, а также присутствие хлорид-ионов в растворе ведет к увеличению критической концентрации ингибитора.

**Анодные ингибиторы**, часто называемые пассиваторами из-за пассивации анодных участков, — это неорганические соединения с окисли-



тельными свойствами, например хроматы, нитриты, молибдаты, вольфраматы и др. Адсорбируясь на корродирующей поверхности, они легко восстанавливаются на ее катодных участках. У вышеприведенных анодных ингибиторов критическая концентрация составляет  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  моль/кг для  $25^\circ\text{C}$ , которая возрастает до  $\sim 10^{-2}$  моль/кг для  $70 \dots 90^\circ\text{C}$ .

Такие соединения, как гидроксид и бензоат натрия, различные фосфаты и полифосфаты, силикаты, тетрабораты и другие, проявляющие щелочные свойства, косвенно также можно отнести к анодным ингибиторам. Все они сами не являются окислителями и их ингибирующее действие проявляется лишь при наличии кислорода. Они способствуют его адсорбции на корродирующей поверхности, приводящей к избыточному его количеству по сравнению с тем, которое может быть восстановлено в результате коррозионной реакции. Согласно адсорбционной и оксидно-пленочной теорий, избыток кислорода дополнительно окисляет пленку продукта коррозии с образованием другой пленки с лучшими защитными свойствами, служащей диффузионным барьером, например



Кроме того, ингибиторы, условно отнесенные к анодным, сами образуют защитные пленки, тормозящие анодный процесс растворения, и представляющие собой труднорастворимые продукты взаимодействия с ионами переходящего в раствор металла. Так, фосфаты, адсорбируясь на поверхности стали, образуют с ионами железа защитные пленки, состоящие из смеси  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ингибиторы подобного действия также можно отнести к экранирующим.

По защитному действию *катодные ингибиторы* хотя менее эффективны по сравнению с анодными, зато не вызывают усиления коррозии при их недостаточном содержании в коррозионной среде. Они снижают скорость протекания катодных процессов:

а) за счет уменьшения концентрации растворенного кислорода — при коррозии с кислородной деполяризацией;

б) вследствие повышения перенапряжения реакции восстановления водорода — при коррозии с водородной деполяризацией. Это достигается введением в коррозионную среду таких солей, как  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$  и др. На катодных участках в первую очередь происходит восстановление катионов этих солей, а не ионов водорода. Естественно эти ингибиторы неэффективны для коррозии, протекающей с кислородной деполяризацией;

в) за счет уменьшения площади катодных участков путем их экранирования. Некоторые неорганические соединения, например  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , в условиях местного подщелачивания превращаются в нерастворимые продукты ( $\text{CaCO}_3$ ), оседающие на катодных участках, изолируя их от коррозионной среды (экранирующие ингибиторы). Этим, например, объясняется меньшая коррозия стали в «жесткой» воде по сравнению с «мягкой».

В сильноокислотных растворах используют в качестве экранирующих

ингибиторов органические соединения, такие, как амины, альдегиды, фенолы, меркаптаны, соли ароматических карбоновых кислот и др. Они получили еще название *органических катодных замедлителей* или *ингибиторов травления*. Адсорбируясь по всей поверхности, т. е. как на катодных, так и на анодных участках, одни из них затрудняют протекание в большей степени катодной реакции ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ ), другие — анодной реакции ( $\text{M} \rightarrow \text{M}^{Z+} + \text{Ze}$ ). Адсорбция происходит либо за счет полярных групп, либо за счет неподеленных пар электронов у атомов O, S, N, входящих в состав этих ингибиторов. Эффективность их действия зависит в первую очередь от их природы (размера, ориентации и формы молекул, распределения электрического заряда в них), концентрации, температуры, вида аниона «травильной» кислоты, активности ионов водорода, а также от заряда поверхности металла. Так как анион «травильной» кислоты принимает непосредственное участие в формировании адсорбционного слоя (пленки), то одни и те же ингибиторы обладают различной эффективностью в растворах разных кислот (табл. 2.2).

Таблица 2. 2

**Скорость коррозии стали в растворах различных кислот с ингибитором и без него при 20 °С**

Коррозионная среда	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·сутки)	
	без ингибитора	с ингибитором (хинолин - 20 г/л)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 моль /л	36,0	26,0
HCl, 2 моль/л	24,0	4,8

Ингибиторы травления чаще всего представляют собой смесь веществ. Обычно их добавляют в количествах 0,01...0,1 %. Они в основном используются для кислотного травления горячекатаных сталей с целью удаления прокатной окалины.

Ингибированные разбавленные растворы соляной и серной кислот применяют для очистки от ржавчины стальных водопроводных труб, котлов, теплообменников от карбоната кальция и оксида железа, а также для защиты буровой нефтяной аппаратуры и химического оборудования при производстве кислот.

Одно из важнейших преимуществ использования травильных ингибиторов – это снижение водородной хрупкости обрабатываемого металла.

Для защиты от атмосферной коррозии также применяют ингибиторы. Поскольку она, как правило, протекает с кислородной деполяризацией, то для ее торможения пригодны все пассиваторы, используемые в качестве анодных замедлителей в нейтральных и щелочных растворах.

**Ингибиторы атмосферной коррозии** подразделяются на нелетучие — контактные, и летучие — парофазные.

Нелетучие ингибиторы применяют в основном при хранении изделий на складе. Их наносят либо на поверхность упаковочного материала, либо на поверхность изделий, при этом их действие ограничено местом контакта. Примером нелетучего ингибитора атмосферной коррозии может служить нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ .

Стальное изделие вначале погружают в горячий 25...30%-ный водный раствор  $\text{NaNO}_2$ , затем извлекают и сушат. При этом на поверхности изделия образуется пассивная пленка, обладающая высокими защитными свойствами, а также слой сухого  $\text{NaNO}_2$ , непрерывно возобновляющий пассивную пленку в случае ее механического повреждения.

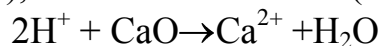
Летучие ингибиторы применяют для защиты как в сухой, так и во влажной атмосфере. Как правило, это нетоксичные вещества с невысоким, но достаточным для защиты давлением паров. Испаряясь, они быстро заполняют окружающую изделие воздушную среду. Последующая адсорбция их паров на поверхности металла приводит к образованию пленок с анодным и катодным механизмами защитного действия, а также обладающими гидрофобными свойствами. К летучим ингибиторам относятся нитриты и карбонаты замещенных аминов, сложные эфиры карбоновых кислот и другие соединения. Особенно эффективен среди них нитрит дициклогексиламмония, одним граммом которого можно насытить около  $550 \text{ м}^3$  воздуха, сделав его мало агрессивным по отношению к стали. При правильной упаковке и надлежащей концентрации ингибитора изделия могут храниться, не подвергаясь коррозии, более 10 лет.

Для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии используют также ингибированные смазки (нефтяные масла, воск, вазелин). В качестве ингибиторов в них применяют полярные органические соединения (амины, ланолин, продукты окисления нефти и др.), которые на поверхности металла образуют плотно упакованные ориентированные слои. Их механизм ингибирования аналогичен механизму защиты ингибиторами травления с той лишь разницей, что они эффективны в области pH, близкой к нейтральной. Антикоррозионные смазки относительно дешевы, достаточно стабильны при хранении и применении, их легко наносить, удалять, возобновлять. При нанесении не требуется тщательная подготовка поверхности, которая необходима при защите металлическими и лакокрасочными покрытиями. Единственное условие — она должна быть сухой, в противном случае под слоем смазки будет происходить коррозия.

**Обработка коррозионной среды.** В случае электрохимической коррозии она сводится к уменьшению содержания деполяризаторов в растворах электролитов. Это достигается путем нейтрализации кислотных растворов, вызывающих коррозию с водородной деполяризацией, или удалением кислорода из нейтральных и щелочных растворов, в которых она протекает с кислородной деполяризацией.

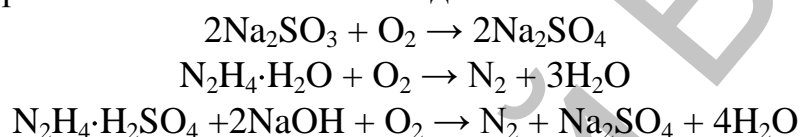
Кислотные растворы нейтрализуют добавлением в них щелочных

агентов: едкого натра (NaOH), негашеной извести (CaO) и др.:



Содержание кислорода в нейтральных и щелочных растворах уменьшают химической или термической деаэрацией, либо сорбционно-десорбционным способом.

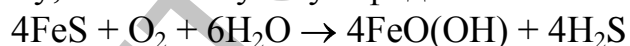
В основе *химической деаэрации* лежит окислительно-восстановительная реакция, протекающая между растворенным в коррозионной среде кислородом (окислитель) и добавляемым в нее восстановителем. В качестве восстановителей применяют сульфит, гидросульфит, дитионит натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), гидразинсульфат и гидразин гидрат ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и другие вещества. При этом кислород связывается ими в различные химические соединения:



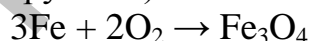
В случае использования дитионита натрия и гидразинсульфата одновременно снижается и щелочность коррозионной среды.

Скорость процесса химической деаэрации зависит от концентрации восстановителя, температуры, pH коррозионной среды и концентрации растворенного в ней кислорода.

Связывание растворенного кислорода происходит и при пропускании воды через колонну, заполненную сульфидом железа:



или стальной насадкой (стружкой):



В последнем случае пропускают горячую воду. При этом стальная насадка корродирует, в результате чего расходуется основная часть растворенного в воде кислорода.

*Термическая деаэрация* основана на зависимости растворимости газов от температуры и от их парциальных давлений. Ее осуществляют в паровых деаэраторах – стандартном оборудовании для этих целей. Воду, нагретую до кипения, противотоком пару подают в колонну деаэратора, в которой осуществляется их максимальный контакт, вследствие чего из нее испаряется кислород и большая часть других растворенных газов. Последнее является большим достоинством этого способа.

*Сорбционное обескислороживание* воды осуществляют пропусканием ее через ионообменную колонну, заполненную ионитом (ионообменной смолой) в виде гранул и шариков, в состав которого входят вещества, быстро реагирующие с кислородом (сульфиты металлов, гидроксиды железа (II), марганца (II) и др.).

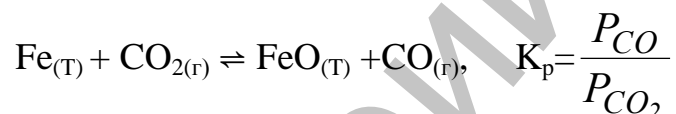
*Десорбционное обескислороживание* получило широкое распространение в промышленности. Оно осуществляется в газовой эжектор-

ре. Сущность его заключается в создании пониженного парциального давления кислорода над жидкостью, что достигается интенсивным перемешиванием воды с инертным газом, в ходе которого растворенный кислород, диффундируя в газ, покидает ее.

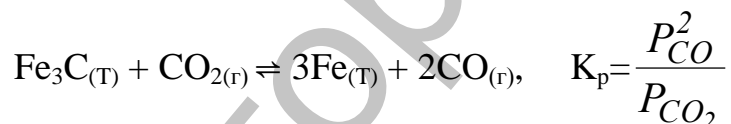
Выбор того или иного способа обескислороживания воды определяется конкретно поставленной задачей.

**Обработка газовой коррозионной среды** сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключающей термодинамическую возможность протекания химической реакции взаимодействия металлов с компонентами газовой среды. Такие атмосферы называются защитными. Для стальных изделий это атмосферы, не вызывающие окисления, обезуглероживания и науглероживания, а также наводороживания. Состав защитных атмосфер рассчитывают по константам равновесия, устанавливающегося в системе металл-газ. Рассмотрим это на конкретном примере.

При взаимодействии стали с углекислым газом протекают две реакции: окисления железа



и обезуглероживания стали

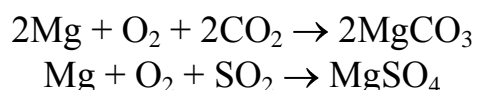


Константа равновесия при 900 °С первой составляет 2,2, второй — 9,2. Отсюда следует, что если соотношение парциальных давлений газов

для первой реакции  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} > 2,2$ , а для второй  $\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} > 9,2$ , то

равновесия обеих гетерогенных реакций смещены влево, т. е. окисления железа по первой реакции и обезуглероживания стали по второй реакции не происходит и наоборот.

В качестве защитных атмосфер обычно применяют газовые смеси: азот-оксид углерода (II)-водород; водород-водяной пар-оксид углерода (II)-азот; водород-водяной пар-азот и др. Вещества, входящие в состав защитных атмосфер, способствуют образованию на поверхности металлов защитных пленок. Так, окисление магния при ~550 °С резко уменьшается в присутствии  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  из-за образования защитных пленок карбоната и сульфата магния:



## 2.4. Электрохимическая защита

Метод эффективен в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью и основан на зависимости скорости коррозионных процессов от величины электродного потенциала. **Сущность его состоит в поляризации защищаемой конструкции постоянным током.** В зависимости от вида поляризации различают катодную и анодную защиты.

**Катодная защита.** Ее осуществляют двумя способами:

1) подключением защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока — так называемая **катодная защита с наложенным потенциалом** (рис. 2.3);

2) присоединением к защищаемой конструкции электрода («жертвенного» анода, протектора), изготовленного из более активного металла, т. е. имеющего более отрицательный электродный потенциал — так называемая **протекторная** или **гальваническая защита** (рис. 2.4).

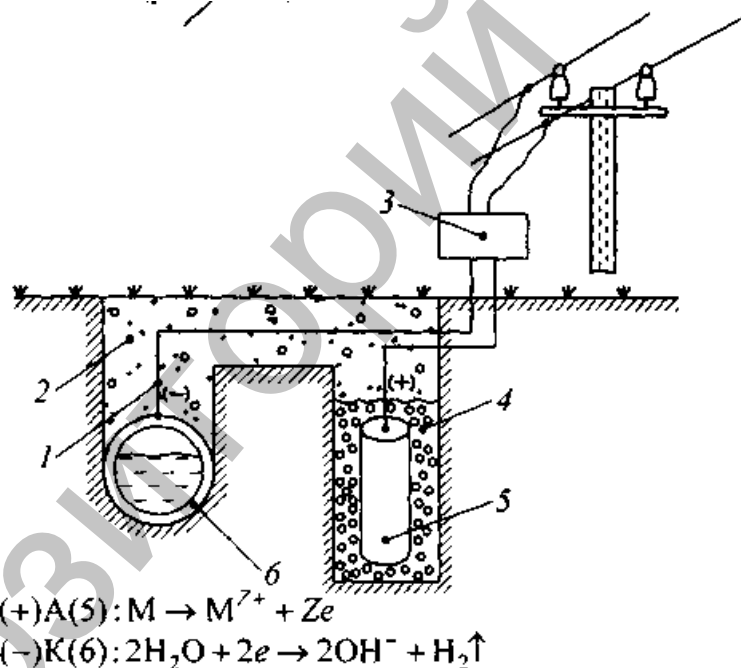


Рис. 2.3. Схема катодной защиты:

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

Для катодной защиты с наложенным потенциалом требуется его источник и вспомогательный анод, подключаемый к его положительному полюсу и располагаемый на некотором расстоянии от защищаемой конструкции, являющейся катодом (см. рис. 2.3). Ток от вспомогательного анода течет к катодным и анодным участкам защищаемой конструкции. Как только в результате поляризации потенциал катодных участков достигает значения потенциала анода, вся поверхность защищаемой конструкции

становится эквипотенциальной (катодный и анодный потенциалы равны), локальный ток больше не протекает и микрокоррозионные гальванические элементы не работают. Если в результате поляризации потенциал металла конструкции становится несколько выше потенциала анода, скорость коррозии все равно остается равной нулю. Суммарный ток на анодных участках течет из электролита в металл, вследствие чего ионы металла не могут перейти в раствор. Применение тока выше требуемого не дает положительных результатов, кроме как излишних затрат электроэнергии и возможности вспучивания органических покрытий из-за большого количества выделяемого водорода, а также связанное с этим водородное охрупчивание стали и ее растрескивание. Данные отрицательные явления называют эффектом «перезащиты».

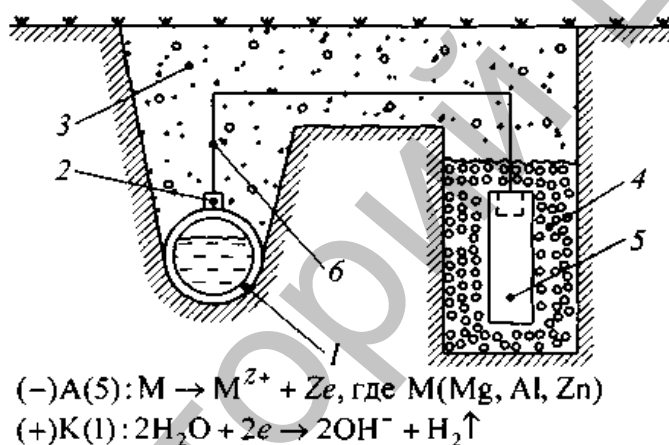


Рис. 2.4. Схема протекторной защиты:

1 — защищаемая конструкция (трубопровод), 2 — стальной накопчик, 3 — грунт, 4 — засыпка (суспензия бентонита и алебаstra); 5 — протектор («жертвенный» анод), 6 — стальной провод с изоляцией

В качестве материалов вспомогательных анодов применяют графит, чугун в виде лома, сталь в виде старых труб и рельсов и др. Для снижения сопротивления коррозионной среды, например грунта, непосредственно окружающего вспомогательный анод, последний помещают в так называемую токопроводящую засыпку (смесь кокса,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Защиту с наложенным потенциалом широко применяют для борьбы с коррозией меди и алюминия, для предотвращения коррозионного растрескивания и обесцинкования латуней, межкристаллитной коррозии и питтинга сталей в почвах и морской воде. Наибольшее применение данный способ нашел для защиты протяженных конструкций: трубопроводов, газопроводов, кабельных установок, металлоконструкций в морской и речной воде.

**Протекторная защита** (см. рис. 2.4). Ее преимущество состоит в том, что нет надобности во внешнем источнике постоянного тока, специ-

альное сооружение которого бывает иногда экономически нецелесообразно. Протектор, растворяясь, посылает электроны к защищаемому изделию, катодно поляризуя его. После полного растворения протектора его заменяют новым. В качестве материалов протекторов для гальванической защиты чаще всего используют магний и его сплавы, реже алюминий и цинк. Это связано с тем, что последние в воде и грунтах склонны к пассивации — образованию на поверхности плотных оксидных пленок, нарушающих токоотдачу. Для ее предотвращения в засыпку вводят хлориды или другие вещества, растворяющие их, а также компоненты, увеличивающие сопротивление грунта. Последнее приводит к уменьшению скорости растворения протектора. Эффективность этого вида защиты определяется радиусом действия протектора, т. е. максимально возможным его удалением от защищаемого изделия. Чем выше электрическая проводимость среды, тем выше радиус защитного действия протектора. Эффективность протекторной защиты возрастает при совместном ее использовании с защитными покрытиями, например битумными. В настоящее время протекторную защиту используют для борьбы с коррозией трубопроводов и металлоконструкций в воде, грунте и других нейтральных средах. Высокая скорость саморастворения протектора в кислотных средах ограничивает ее применение в них.

**Анодная защита.** В основе данного способа лежит анодная поляризация: потенциал защищаемого металла смещают в положительную сторону до значений, лежащих в пассивной области анодной поляризационной кривой, путем присоединения защищаемой конструкции к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода (катода) — к отрицательному.

Анодная защита применяется только для тех металлов и сплавов, которые легко пассивируются при анодной поляризации, т. е. покрываются пассивной пленкой оксида, например  $2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e$ , и имеют при этом невысокую плотность тока пассивации (большинство переходных металлов и сплавов на их основе, включая нержавеющие и углеродистые стали). Она не осуществима для **Mg, Cd, Ag, Cu** и медных сплавов. Скорость коррозии при анодной защите, в отличие от катодной, никогда не падает до нуля, зато защитная плотность тока значительно ниже, а следовательно, и потребление энергии невелико. Другим ее достоинством является высокая рассеивающая способность, т. е. возможность защиты на более удаленном от катода расстоянии, а также возможность защиты электрически экранированных поверхностей. Ее используют в химической промышленности для снижения скорости коррозии низкоуглеродистых сталей в серной кислоте, растворах аммиака и нитрата аммония.

## 2.5. Защитные покрытия и консервация



Нанесение защитных покрытий — самый распространенный метод борьбы с коррозией. Защитные покрытия не только предохраняют изделия от коррозии, но и придают поверхностям ряд ценных физико-химических свойств: износостойкость, электрическую проводимость, паяемость, отражательную способность и др. Они подразделяются на металлические и неметаллические. Последние в свою очередь делятся на неорганические, лакокрасочные, покрытия смолами и пластмассами. Общими требованиями для всех видов защитных покрытий являются высокая адгезионная способность, твердость, износостойкость, сплошность и непроницаемость для агрессивной среды.

**Металлические защитные покрытия.** По характеру поведения при электрохимической коррозии их подразделяют на катодные и анодные.

Металлы катодных или коррозионно-стойких покрытий в данной среде имеют более положительные значения электродных потенциалов по сравнению с потенциалом металла, на который они нанесены.

Это, например, серебро ( $\varphi^0_{\frac{Ag^+}{Ag}} = 0,799 \text{ В}$ ) или никель ( $\varphi^0_{\frac{Ni^{2+}}{Ni}} = -0,234 \text{ В}$ ) на железе ( $\varphi^0_{\frac{Fe^{2+}}{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ ). Они защищают

изделия лишь механически, изолируя их поверхность от окружающей среды. Основным требованием, предъявляемым к этому виду покрытий, является их герметичность (сплошность и беспористость). При повреждении покрытия или наличии пор, электролитная коррозионная среда, попадая в них, вызывает разрушение основного (защищаемого) металла вследствие возникновения микрокоррозионных гальванических пар, в которых металл покрытия выступает в качестве катода и на котором выделяется водород или поглощается кислород (рис. 2.5, а).

Металлы анодных или протекторных покрытий имеют более отрицательные потенциалы, чем потенциал основного (защищаемого) металла.

Поэтому цинк ( $\varphi^0_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} = -0,763 \text{ В}$ ) и алюминий ( $\varphi^0_{\frac{Al^{3+}}{Al}} = -1,70 \text{ В}$ ) на железе ( $\varphi^0_{\frac{Fe^{2+}}{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ ) являются анодными покрытиями. Анодные по-

крытия защищают изделия не только механически, но и электрохимически. При их повреждении или наличии в них пор, в коррозионной среде также образуются микрокоррозионные гальванические пары, в которых защищаемый металл выступает в роли катода и не корродирует. Разрушению в этом случае подвергается само покрытие (рис. 2.5, б). Поэтому требование герметичности (сплошности и беспористости) для анодных покрытий не существенно.

Потенциалы металлов зависят от вида и состава растворов, поэтому при их изменении может меняться и характер покрытия. Так, олово на железе в растворах неорганических кислот и солей ведет себя как катодное покрытие, а в растворах ряда органических кислот — как анодное покрытие.

Для повышения защитных свойств катодных покрытий, их часто пропитывают органическими лаками, которые заполняют имеющиеся в них поры.

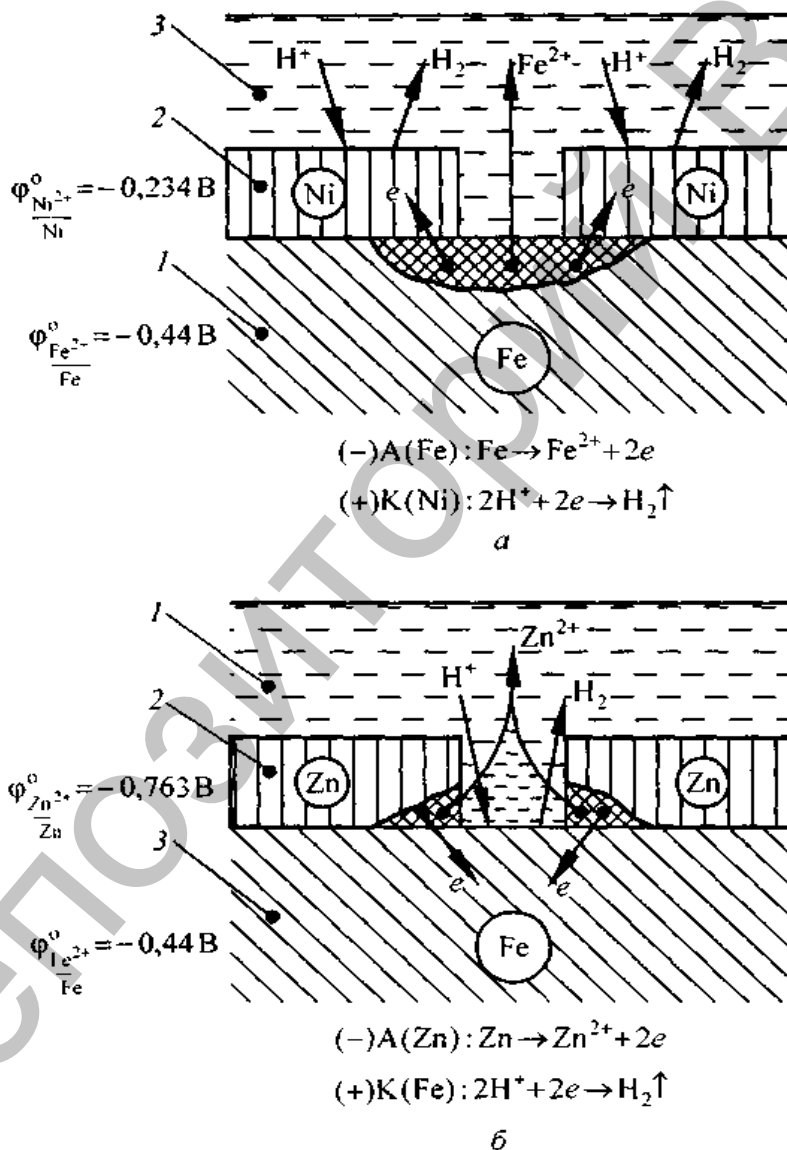


Рис. 2.5. Коррозия железа в кислотном растворе с катодным (а) и анодным (б) покрытиями : 1— основной металл, 2 — покрытие, 3 — раствор

Рассмотрим еще некоторые, сравнив их достоинства и недостатки.

**Металлизация.** Расплавленный металл с помощью газовой (воз-

душной или инертной) струи наносится на защищаемую поверхность из шприц-пистолета. Таким способом наносят покрытия на мосты, детали судов, большие баки и др. Основными недостатками являются большой расход металла, пористость и низкая адгезия покрытия к металлу.

**Плакирование.** Защитное покрытие наносится совместной прокаткой основного металла и металла покрытия. Метод применим для листов, лент и других профилей проката. Основным недостатком — нарушение сплошности плакированного слоя при обработке металла. Промышленно выпускается сталь, плакированная нержавеющей сталью, дюраль и сплав алюминия АМГ-6, плакированные чистым алюминием.

**Метод погружения в расплавленный металл – «горячий» метод.** Защищаемый металл, обработанный флюсом для растворения поверхностных оксидов, погружают в расплавленный металл покрытия. «Горячие» покрытия на изделии образуются после их извлечения из ванны. Они неравномерны по толщине, но практически беспористы. Это наиболее простой метод нанесения Zn, Sn, и Pb на стальные листы и проволоку.

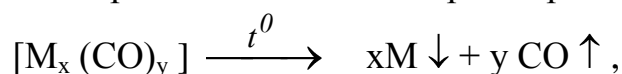
**Химический метод** основан на восстановлении металлов из растворов их солей с помощью восстановителей (водорода, гидразина, гипосульфита и др.). Медное покрытие, например, получают восстановлением формальдегидом:



Процесс получения никелевых защитных покрытий данным методом называют химическим никелированием. Покрытия имеют прочное сцепление с основным металлом.

**Термодиффузионным методом** получают жаростойкие покрытия из **Al, Si, Cr, Ti и Zn**. Они образуются в результате диффузии ионов металла из твердой или газообразной фазы в основной металл. В результате на поверхности, например, стали образуются сплавы оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) либо двойные сплавы ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Детали помещают в порошок наносимого металла или его порошкообразное соединение. Процесс проводят при высокой температуре в вакууме, нейтральной восстановительной атмосфере или в атмосфере хлора.

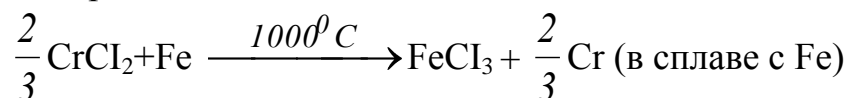
**Газофазный метод.** В его основе лежат различные газофазные реакции: разложения, окислительно-восстановительные и др. Примером первых является разложение карбониллов металлов при нагревании:



где M – W, Cr, Mo, Ni и др. При этом на подложку оседает слой металла, а газообразные продукты улетучиваются.

Пропускание газообразного  $\text{CrCl}_2$  над поверхностью стали при 1000 °C приводит к формированию на ней железохромистого сплава, содержащего до 30 % Cr. Процесс описывается следующей окислительно-

восстановительной реакцией:



Рассмотрим примеры некоторых видов металлических покрытий и области их применения.

Железо с оловянным покрытием, получаемым из расплава, называют *луженым*, а получаемым электроосаждением – *электролитической белой жестью*. Последняя широко используется при изготовлении тары для жидких и твердых пищевых продуктов.

Сталь со свинцовым покрытием, содержащим для улучшения адгезии до 30 % Sn, называют *луженой жестью* и используют в кровельных работах.

Алюминиевые покрытия из расплавов на таких изделиях, как отопительные устройства и выхлопные трубы автомобилей, повышают их устойчивость к окислению.

Сталь с комбинированным покрытием, состоящим из нижнего хромового слоя, затем слоя из его оксида и внешнего органического слоя, называют жестью и используют для изготовления консервной тары. Хромовые покрытия используют в основном как износостойчивые защитно-декоративные покрытия из-за их высокой твердости и эстетического вида.

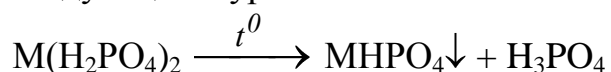
Никелевые покрытия (на Co, Al, Pd, стали, стекле, керамике, пластмассах) широко применяют как для защиты от коррозии, так и для декоративной отделки в машиностроении, приборостроении, автомобильной, медицинской и электронной промышленности.

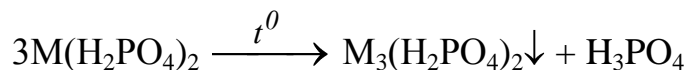
Цинковые покрытия применяют для защиты стальных листов, проволоки, водопроводных труб, резервуаров и трубопроводов в реакторах АЭС. В последнем случае используют цинк не природного изотопного состава, а очищенный от легко активирующихся изотопов, чтобы избежать впоследствии высокой наведенной радиации.

Среди неорганических покрытий можно выделить следующие группы: конверсионные, силикатные эмали, портландцементные. Защитное их действие сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды.

**Конверсионные покрытия.** Их получают химической или электрохимической обработкой поверхности металлов. К ним относятся фосфатные, оксидные, фторидные, сульфатные и хроматные покрытия.

**Фосфатные покрытия** получают фосфатированием — обработкой, например, стальных изделий горячим (96...98°C) раствором однозамещенных фосфатов марганца, железа, цинка ( $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ). При этом на поверхности образуется пористая кристаллическая пленка с высокой адгезией из нерастворимых двух- и трехзамещенных их фосфатов ( $\text{M}\text{HPO}_4$ ,  $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Процесс описывается следующими уравнениями:





Образованию фосфатной пленки предшествуют процессы ионизации железа на анодных участках ((-)А :  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ ) и выделения водорода на катодных ((+)К:  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$ ). Железо, переходящее в раствор, связывает фосфорную кислоту, сдвигая равновесие приведенных реакций вправо. Фосфатные покрытия не обеспечивают надежной коррозионной защиты, поэтому их используют преимущественно как грунт под лакокрасочные покрытия.

**Оксидные покрытия** получают оксидированием – окислением поверхности металлов и сплавов. Различают: а) термическое оксидирование – контролируемое высокотемпературное окисление на воздухе; б) химическое оксидирование – погружение в горячий концентрированный раствор щелочи, содержащий персульфаты, нитраты и хлораты; в) электрохимическое оксидирование. Термическое оксидирование используют редко из-за коробления деталей. Химическое оксидирование стали называют «воронением» из-за цвета оксидного покрытия (синего, коричневого или черного — цвета «воронова крыла»), состоящего в основном из  $Fe_3O_4$ . Электролитическое оксидирование алюминия и его сплавов называют анодированием. Защитные свойства оксидных пленок повышают пропиткой их маслом или обработкой растворами хроматов.

**Фторидное покрытие** на магнии в виде нерастворимой  $MgF_2$  получают анодированием металла в 10...30 %-ном раствор  $Mn_4HF_2$  при комнатной температуре. **Сульфатное покрытие** на свинце в виде нерастворимого  $PbSO_4$  образуется при его обработке разбавленной серной кислотой. **Хроматное покрытие** на цинке в виде нерастворимого  $ZnCr_2O_7$  получают, погружая изделие на несколько секунд в подкисленный  $H_2SO_4$  раствор бихромата натрия.

**Силикатные эмали.** По своему составу они являются соединениями кремния и представляют собой тонкие непрозрачные покрытия как на цветных, так и на черных металлах. Их получают погружением изделий в эмальную массу с последующей и термообработкой — сушкой и плавлением эмальной массы. Эмальная масса – это многокомпонентная водная суспензия содержащая  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  или  $Na_2SO_4$ , уголь и  $SnO_2$ . Изменяя ее состав, можно получить эмали, устойчивые кислотных и щелочных средах. Железо и его сплавы покрывают эмалью в несколько слоев.

Высокие защитные свойства эмалей обусловлены их практической непроницаемостью для воды и воздуха, даже при повышенных давлениях и температурах. Стекловидные, стеклянные фосфатные эмали — все это разновидности силикатных. Эмалированные металлы используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой про-

мышленностях Основной недостаток эмалей — хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

**Портландцементные покрытия.** Портландцемент представляет собой многокомпонентную порошкообразную смесь состоящую из основных ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и кислотных ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) компонентов, которая с водой образует пластическую массу. Используя центробежное литье, мастерок или напыление, ее наносят на изделия. Толстые слои, как правило, армируют проволоочной сеткой. Со временем смесь застывает, образуя покрытия до 25 мм толщиной. Достоинством портландцементных покрытий является низкая стоимость, близость коэффициента расширения к коэффициенту расширения стали, простота получения и ремонта, а также возможность широкого применения для труб, резервуаров, емкостей и др.

К органическим защитным покрытиям относятся покрытия красками, лаками, смолами, полимерными материалами, а также их композициями. Они обеспечивают полную изоляцию изделий от окружающей среды, для них характерны сплошность и высокая адгезия.

**Лакокрасочные покрытия.** Они известны давно и являются распространенным видом покрытий. Их легко наносить, при этом они хорошо сочетаются с другими способами защиты. Для получения высокой сплошности, их изготавливают многослойными, причем при нанесении последующих слоев каждый предыдущий высушивается. Перед нанесением покрытия поверхность подвергается специальной обработке; для достижения хорошей адгезии наносят фосфатный подслои.

Краска представляет собой суспензии частиц пигмента (оксида металла или его соли —  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  и др.) в органическом или водном связующем. Связующим служат натуральные растительные масла: льняное, ореховое, древесное и др. На воздухе они окисляются, полимеризуются и отверждаются. В настоящее время в качестве связующего используют и синтетические смолы, стойкие к кислотам, щелочам, воде, воздействию высокой температуры.

Лак — это раствор смолы (фенолформальдегидной, эпоксидной, кремнийорганической) в летучем растворителе, например спирте. Для придания цвета покрытиям из лака в них вводят пигменты. Покрытия из лаков используют в химической промышленности для защиты от коррозии емкостей, трубопроводов и деталей.

**Полимерные материалы (пластмассы).** Их применяют для футеровки, изоляции и защиты от коррозии. К ним относятся резина, неопрен, 1,1-полидихлорэтилен и др. Листами, толщиной до 3 мм, изготовленными из этих материалов, облицовывают металлические поверхности. Покрытия эффективны в кислотных и щелочных средах, в агрессивных жидкостях и газах.

Покрытия из винилпласта и полиэтилена в виде клейкой ленты успешно применяют для изоляции трубопроводов и оборудования, располо-

женных под землей.

Одним из наиболее стойких к химическим средам полимерных материалов является политетрафторэтилен (тефлон), незаменимый во многих химических производствах в виде футеровок, прокладок и мембранных клапанов.

**Консервация металлоизделий.** Большинство из рассмотренных способов защиты изделий используют и при их консервации — защите изделий на период хранения и транспортировки. Их консервируют на различные сроки: от нескольких часов до нескольких лет. Выбор способа определяется климатическими условиями, видом, габаритами и конструктивными особенностями металлоизделий. Все средства консервации подразделяют на: а) масла и смазки; б) осушители; в) инертные атмосферы; г) ингибиторы коррозии.

Масла и смазки применяют для хранения в течение 3...5 лет. Осушители (силикагель-индикатор, цеолиты и др.) используют для снижения влажности воздуха внутри барьерной упаковки (металлические герметичные контейнеры). Инертные атмосферы — дорогое средство консервации, применяемое в исключительных случаях (консервация авиатехники в странах с тропическим и морским климатом). В качестве инертных атмосфер часто используют азот или гелий, прошедшие глубокую осушку.

Ингибиторы коррозии — универсальные средства консервации. Возможны следующие способы их применения:

а) нанесение на поверхность металла из водных растворов или органических растворителей; б) конденсация их на поверхности из воздуха, насыщенного их парами; в) нанесение на поверхность изделия легко снимаемой полимерной пленки, содержащей ингибитор; г) упаковка в ингибирующую бумагу; д) внесение в замкнутое пространство пористого носителя с ингибитором.

Барьерными материалами могут служить парафинированная бумага, бумага с нанесенной полимерной или металлической пленкой, поливинилхлоридная и полиэтиленовая пленки и др.

## ГЛАВА III

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НА НЕЁ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Коррозия приводит к большим потерям в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских соединений и т.п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15% от ежегодного их выпуска. Однако во многих случаях косвенные убытки от коррозии могут значительно превышать прямые потери за счёт растворения металла. Замена прокорродировавшего котла или конденсатора на большой теплоэлектростанции может нанести энергосистеме существенный ущерб. Кроме того, к убыткам от коррозии можно отнести также стоимость потерянного продукта, например, масла, газа, воды из системы с прокорродированными трубами или антифриза через прокорродировавший радиатор. Выброс природного газа, пожаро- и взрывоопасных веществ через отверстия, образованные вследствие коррозии, может привести к экологическим катастрофам – пожарам и даже к мощным взрывам с огромными материальными потерями и человеческими жертвами.

В целом потери народного хозяйства от коррозии исчисляются миллиардами рублей ежегодно. Цель борьбы с коррозией – это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты от неё представляют теоретический интерес и имеют большое народно - хозяйственное значение.

**Цель работы:** изучение условий возникновения коррозионных микроэлементов, их моделей, а также влияния различных факторов на скорость электрохимической коррозии металлов и метода защиты их от коррозионных разрушений с помощью различных ингибиторов.

#### Приборы и материалы:

1. Эвдиометр или коррозиометр.
2. Стакан ёмкостью 300 мл - 2 шт.
3. Секундомер.
4. Нейлоновая леска.
5. Барометр, термометр, наждачная бумага, пинцет.
6. Пластинки цинка, железа, стали.
7. Линейка или штангенциркуль.
8. Растворы кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) различной концентрации.
9. Соли металлов  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Me} - \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ )
10. Растворы ингибиторов коррозии (уротропина, формалина).
11. Ацетон.



## **Последовательность выполнения работы.**

### **1. Подготовка к работе эвдиометра**

1.1. Наполнить эвдиометр водой так, чтобы в градуированном цилиндре (2) вода находилась бы на нулевом делении (нижний уровень мениска воды и нулевое деление цилиндра должна совпасть и быть на уровне глаза).

1.2. Уравнительный цилиндр (1) при этом должен быть почти пустым. В обоих цилиндрах вода должна остановиться на одинаковом уровне (по закону сообщающихся сосудов).

### **2. Проверка прибора на герметичность**

2.1. Для этого плотно вставить пробку (4) в реакционную колбу (5) и опустить уравнительный цилиндр (1) на 15 - 20 см ниже его первоначального положения.

2.2. При опускания уравнительного цилиндра (1) уровень воды в градуированном (2) несколько понизится.

2.3. Если через 1-2 мин. дальнейшего понижения не будет, прибор герметичен.

2.4. Если не герметичен, надо выявить причину и устранить её – проверить надежность всех соединений или заменить прибор.

2.5. После проверки герметичности прибора, уравнительный цилиндр (1) поднять в первоначальное положение, отсоединить реакционную колбу и установить уровень воды в градуированном цилиндре (2) на нулевом делении.

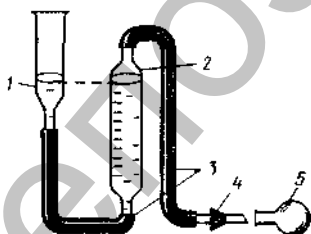


Рис. 1. Эвдиометр:

1 – уравнительный цилиндр; 2 – градуированный цилиндр; 3 – резиновые трубки; 4 – резиновая пробка со стеклянной трубкой и отверстием для закрепления металлической пластинки; 5 – реакционная колба.

### **3. Подготовка необходимых реактивов для опыта**

3.1. Приготовить исходные растворы кислот и солей металлов определенной концентрации ( укаывает преподаватель).

3.2. Пластинку металла зачищают наждачной бумагой, при помощи линейки или штангенциркуля измеряют длину, ширину и толщину пластинки.

3.3. Через отверстие в пластинке продевают петлю из лески, опускают в раствор ацетона, затем промывают последовательно водопроводной и дистиллированной водой (*не касаться пластинки пальцами*).

#### 4. Ход выполнения работы.

4.1. Измеряют скорость взаимодействия металла с кислотой (*какой металл, какая кислота, её объем и концентрацию указывает преподаватель*), для чего в реакционную колбу (5) с закрепленной металлической пластинкой наливают кислоту.

4.2. Включают секундомер и через каждую минуту отмеряют по градуированной бюретке и записывают объем выделившегося газа (какого?). Показания снимают в течение 10 – 30 минут.

**Внимание!** В процессе реакции воду в сообщающихся сосудах эвдиометра поддерживать на одном уровне (особенно в момент измерения объема газа).

4.3. Аналогичным образом исследуют коррозию металлической пластинки в присутствии веществ ускоряющих коррозию и/или ингибиторов коррозии.

**Внимание!** Перед выполнением пункта 4.3. металлическую пластинку подготавливают в соответствии с пунктом 3.2.

4.4. Для этого в раствор кислоты добавляют определенный объем (*указывает преподаватель*) активатора или ингибитора коррозии, опыт выполняют согласно пунктов 4.1. – 4.2.

В случае отсутствия в лаборатории эвдиометра работу можно выполнить с помощью **коррозиометра**, представляющего собой градуированную бюретку, снабженную расширением в нижней части, внутри которой подвешивается образец металлической пластинки (рис. 2).

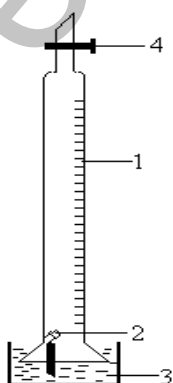


Рис. 2. Коррозиометр: 1 – градуированная бюретка с расширенной нижней частью; 2 – крючок для подвешивания металлической пластинки; 3 – стакан для раствора; 4 – соединительный кран.

После сборки коррозиометра в стакан (3) наливают приготовленный раствор кислоты и при помощи груши заполняют бюретку, перекрывают кран и отмечают начальное положение мениска в градуированной бюретке и далее работу выполняют в соответствии с пунктом 4.2.

### Обработка результатов измерений

1. Исходя из данных измерения пластинки вычисляют площадь её поверхности ( $S$ ) и объем ( $V$ ) и зная плотность металла находят начальную массу пластинки.

2. Для более точных расчетов объем выделившегося газа в каждый момент времени ( $V_{\tau}$ ) приводят к нормальным условиям (**н. у.**)  $V_n$ , при этом температуры газа и раствора условно принимают равной температуре окружающего воздуха (комнатная температура). Атмосферное давление измеряют с помощью барометра. Давление газа определяют по формуле:

$$P = P_{\text{атм.}} - P_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа ; оно может быть условно равно давлению пара над водой (см. таблица ).

Объем газа, приведенный к нормальным условиям в каждый момент времени вычисляют по формуле:

$$V_{n(\tau)} = \frac{273 \cdot (P_{\text{атм.}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\tau}}{(273 + t) \cdot 101,3},$$

где  $t$  – температура опыта,  $^{\circ}\text{C}$ .

3. Зная объем выделившегося газа приведенный к н. у. в каждый момент времени вычисляют массу металла ( $\Delta m$ ), которая подверглась коррозии ( по уравнению реакции).

4. По уравнению (1.1) (см. гл. 1) рассчитывают массовый показатель ( $K_{\text{масс.}}$ ) скорости в каждый момент времени, а также по формуле:

$$\Pi = \frac{K_{\text{масс.}} \cdot 365}{\rho}$$

рассчитывают глубинный показатель коррозии, где  $\rho$  – плотность металла в  $\text{кг}/\text{м}^3$ , 365 – число дней в году.

5. Одним из основных показателей процесса коррозии в присутствии ингибиторов является эффект торможения ( $A$ ), который определяется по

формуле:  $A = \frac{V_o}{V}$ , где  $A$  – эффект торможения;  $V_o$  – средний объем выделившегося водорода за 1 минуту в неингибированной среде;  $V$  – средний



	$V_{\tau}$ , мл	$V_{H(\tau)}$ , мл		времени $\Delta m$ , г	$г/м^2 \cdot сут$	
1						
2						
3						

в) взаимодействие металлической пластинки с кислотой в присутствии ингибитора коррозии

№ измерения	Время измерения $\tau$ , мин	Объем выделенного газа в момент времени $V_{\tau}$ , мл	Объем выделенного газа приведенный к нормальным условиям $V_{H(\tau)}$ , мл	Скорость коррозии $U$ , мл/час	Масса растворенного металла в момент времени $\Delta m$ , г	Массовый показатель скорости коррозии $K_{\text{масс.}}$ , $г/м^2 \cdot сут$	Глубинный показатель коррозии $\Pi$ , мм/год	Эффект торможения $A$
1								
2								
3								

2. Построить график зависимости объема выделившегося водорода от времени  $f(V_H) - f(V_{\tau})$ :

- без активатора или ингибитора;
- в присутствии активатора;
- в присутствии ингибитора.

По полученным данным сделать вывод о влиянии посторонних веществ на процесс коррозии металлической пластинки.

3. Используя значения стандартных потенциалов приведенных в приложении ( таблица 1 ), обоснуйте выбор активатора коррозионного процесса.

## ГЛАВА IV

### Примеры решения типовых задач

#### Задача 1

Чистый алюминий имеет плохие литейные свойства, трудно поддается резке и сварке, потому в промышленности в основном используется в виде сплавов с другими элементами. Порошок алюминия является компонентом твердых ракетных топлив, пиротехнических составов, лакокрасочных материалов. В ряде развитых стран алюминий разрешен к применению в качестве пищевой добавки (E-137).

В строительстве и транспортном машиностроении расходуется 24% чистого алюминия и его сплавов, которые в процессе эксплуатации постоянно контактируют с окружающей средой, которая приводит к их коррозии. Предложите протектор для защиты изделия из алюминиевой бронзы от коррозии во влажной атмосфере и приведите уравнения протекающих процессов.

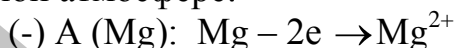
#### Решение.

1. Преимущество протекторной защиты состоит в том, что нет необходимости во внешнем источнике постоянного тока, специальное сооружение которого бывает иногда экономически нецелесообразно. Согласно принципу действия протектора, он должен иметь потенциал более отрицательной, чем потенциалы металлов защищаемых изделий.

2. Алюминиевая бронза - это сплав меди с алюминием. Стандартные электродные потенциалы соответствующих металлов находим из таблицы:  $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,338 \text{ В}$ ,  $\varphi^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,700 \text{ В}$ . Исходя из данных значений металл, выбранный в качестве протектора, должен иметь стандартный электродный потенциал меньше, чем потенциал алюминия. В ряду напряжений таким металлом может быть, например магний ( $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,370 \text{ В}$ ).

3. Таким образом, при контакте магния с алюминиевой бронзой создается гальванический элемент, в котором магний будет являться анодом, а само изделие катодом.

4. Следовательно, процессы протекающие на аноде и катоде во влажной атмосфере:



(+) К (Al-Cu):  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  (разрядка молекулы кислорода влажного воздуха)

5. Как видно из п. 4 протектор будет разрушаться, сохраняя изделие. Суммарное уравнение:

$2\text{Mg} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ , который является и продуктом коррозии.

## Задача 2.

Рассмотрите коррозию изделия из алюминиевой бронзы (сплав меди с алюминием):

- а) в дистиллированной воде,
- б) в сильнощелочной аэрированной среде (раствор NaOH).

Приведите уравнения электродных процессов. Какие вещества являются продуктами коррозии и насколько эти продукты экологически безопасны ?

### Решение

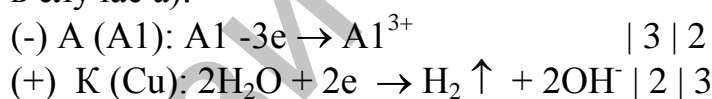
Так как алюминиевая бронза это сплав меди с алюминием, находим из справочника стандартные электродные потенциалы ( $\varphi^0$ ) этих металлов в водных растворах:

$$\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,338 \text{ В}; \quad \varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = - 1700 \text{ В}.$$

2. Как это видно из значений стандартных электродных потенциалов  $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > \varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$ , то кристаллиты меди в сплаве будут катодными участками (большой потенциал), а алюминия - анодными участками, которые и будут подвергаться разрушению в обоих случаях. Катодные процессы определяются характером (составом) коррозионной среды.

3. Напишем уравнение протекающих реакций на анодном и катодном участках:

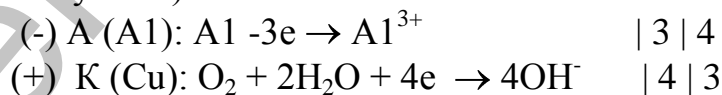
в случае а):



Суммарное уравнения коррозионного процесса



в случае б)



Суммарное уравнения коррозионного процесса



4. Как видно из приведённых суммарных реакций, продуктами коррозии являются в случае:

- а) водород и гидроксид алюминия, не растворяющийся в дистиллированной воде;
- б) гидроксид алюминия, растворяющийся в избытке щёлочи (среда

щелочная) по реакции:



С учётом этого, анодный процесс в случае б) может быть описан:



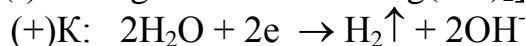
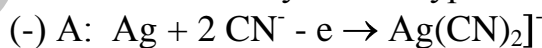
### Задача 3.

Большая часть производимого в мире серебра (30 - 40%) расходуется на производство кино- и фотоматериалов. Также серебро используют для производства высокоэнергетических элементов питания для оборонной и космической техники, для серебрения зеркал и в ювелирной промышленности. Из серебра во многих странах, в том числе в Республике Беларусь, изготавливают памятные и юбилейные монеты, с помощью серебра окрашивают дорогостоящие продукты питания (Е - 174). Объясните, будет ли серебро корродировать с водородной деполяризацией в деаэрированном растворе NaCN, pH которого равен 10, а активности ионов  $\text{CN}^-$  и  $[\text{Ag(CN)}_2]^-$  составляют соответственно 0,316 и  $10^{-4}$  моль/л, если стандартный электродный потенциал  $\varphi^{\circ} \frac{[\text{Ag(CN)}_2]^-}{\text{Ag}, 2\text{CN}^-} = -0,31\text{В}$ ?

### Решение.

1. Основным условием протекания коррозионных процессов, это положительное значение электродвижущей силы ( $E > 0$ ) коррозионного микрогальванического элемента.

2. В растворе NaCN диссоциирован по схеме:  $\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$ .  
Так как  $\varphi^{\circ} \frac{[\text{Ag(CN)}_2]^-}{\text{Ag}, 2\text{CN}^-} = -0,31\text{В} < 0$ , то электродные реакции в соответствии с условием можно описать следующими уравнениями:



3. Рассчитаем потенциал анода в соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi_{\frac{[\text{Ag(CN)}_2]^-}{\text{Ag}^+, 2\text{CN}^-}} = \varphi^{\circ} \frac{[\text{Ag(CN)}_2]^-}{\text{Ag}^+, 2\text{CN}^-} + 0,059 \lg \frac{a_{[\text{Ag(CN)}_2]^-}}{a_{\text{CN}^-}^2 \cdot a_{\text{Ag}}} = -0,487\text{В}$$

Катодный процесс - процесс лежащий в основе работы водородного электрода, потенциал которого зависит от pH и рассчитывается по уравнению:



$$\varphi_{\frac{2H_2O}{H_2, 2OH^-}} = -0,059pH = -0,059 \cdot 10 = -0,59V$$

4. Находим  $E$ , учитывая, что  $\varphi_K < \varphi_A$ .

$$E_{\varphi_K < \varphi_A} = \varphi_{\frac{2H_2O}{H_2, 2OH^-}} - \varphi^{\circ} \frac{[Ag(CN)_2]^-}{Ag, 2CN^-} = -0,59 - (-0,487) = -0,103V$$

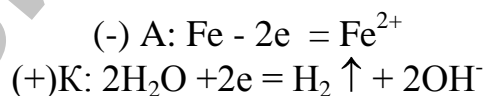
Так как  $E < 0$ , то коррозия серебра в этих условиях невозможна.

#### Задача 4

Вследствие широкого использования жира, его соединения в больших количествах попадают в окружающую среду. Соединения железа (II) являются высокотоксичными и приводят к тяжёлым поражениям печени, ацидозу, нарушению свёртываемости крови. Пыль железа и его оксидов при вдыхании приводит к поражениям лёгких. Коррозия железа в стандартных условиях в деаэрированной воде зависит от давления водорода. Рассчитайте давление водорода при  $25^{\circ}C$ , необходимое для подавления коррозии железа, а если процесс коррозии происходит с образованием гидроксида железа (II), произведение растворимости которого при  $25^{\circ}C$  составляет  $7,9 \cdot 10^{-16}$  (моль/л)<sup>3</sup>. Приведите уравнения протекающих процессов.

#### Решение

1. Так как коррозия происходит в деаэрированной воде (уменьшение содержания кислорода), напишем уравнения протекающих электродных процессов:



2. Коррозия будет прекращаться, когда потенциалы катодных и анодных участков будут равны. Исходя из значения произведения растворимости  $Fe(OH)_2$  рассчитываем предварительно активности ионов  $Fe^{2+}$ ,  $OH^-$

$$PP_{Fe(OH)_2} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2 \quad Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^- \quad (1)$$

как видно из уравнения (1)  $a_{OH^-} = 2a_{Fe^{2+}}$ , тогда

$$PP_{Fe(OH)_2} = a_{Fe^{2+}} \cdot (2a_{Fe^{2+}})^2 = 4a_{Fe^{2+}}^3, \text{ отсюда:}$$

$$a_{Fe^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{\Pi P_{Fe(OH)_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,9 \cdot 10^{-16}}{4}} = 5,82 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л.}$$

Активность ионов  $OH^-$  равна:

$$a_{OH^-} = 2a_{Fe^{2+}} = 2 \cdot 5,82 \cdot 10^{-6} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

3. Активность  $H^+$  находим из ионного произведения воды:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ;  $K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ ; из справочника находим что

$$K_W = 10^{-14}$$

$$a_{H^+} = \frac{K_W}{a_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{1,16 \cdot 10^{-5}} = 8,59 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л.}$$

4. Рассчитываем потенциал анода согласно уравнения Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_{Fe^{2+}/Fe} &= \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^o + \frac{0,059}{2} \lg a_{Fe^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 5,82 \cdot 10^{-6} = \\ &= -0,594 \text{ В} \end{aligned}$$

Стандартный электродный потенциал  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^o$  – табличные данные.

5. Напишем уравнение Нернста для катодного процесса:

$$\varphi_{\frac{2H_2O}{H_2, 2OH^-}} = \varphi_{\frac{2H_2O}{H_2, 2OH^-}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^2 \cdot P_{H_2}} = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \lg P_{H_2}$$

6. Учитывая, что коррозия будет прекращаться, когда электродные потенциалы (анода и катода) будут равны, приравняем эти значения:

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = \varphi_{\frac{2H_2O}{H_2, 2OH^-}}$$

$$-0,594 = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \lg P_{H_2}$$

Зная, что:  $\text{pH} = -\lg [H^+]$  определяем искомое давление водорода:

$$\lg P_{H_2} = \frac{0,594 - 0,059 \text{ pH}}{0,0295} = \frac{0,594 + 0,059 \lg (8,59 \cdot 10^{-10})}{0,0295} = 2,00$$

$$\lg P_{H_2} = 2,00$$

$$P_{H_2} = 10^2 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,013 \cdot 10^7 \text{ Па} = 10,13 \text{ МПа}$$

### Задача 5.

Цинк и медь корродируют в морской воде со скоростью  $1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ . Определите скорость коррозии в  $\text{мм}/\text{год}$ , если  $\rho_{\text{Zn}} = 7130 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $\rho_{\text{Cu}} = 8920 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

#### Решение.

1. Скорость коррозионных процессов выражают глубинным ( $\Pi$ ) и массовым ( $K_{\text{масс}}$ ) показателями и они связаны соотношением:

$$\Pi = \frac{K_{\text{масс}} \cdot 365}{\rho}$$

где  $\rho$  - плотность металла в  $\text{кг}/\text{м}^3$ , 365 - число дней в году.

2. Подставляя числовые значения, получаем:

$$\Pi_{\text{Zn}} = \frac{1 \cdot 365}{7130} = 0,051 \text{ мм}/\text{год}.$$

$$\Pi_{\text{Cu}} = \frac{1 \cdot 365}{8920} = 0,041 \text{ мм}/\text{год}.$$

### Задача 6.

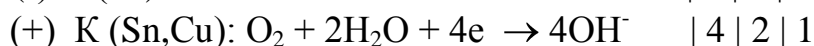
Две железные пластинки, частично покрытые одна - оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из них появится ржавчина? Ответ обоснуйте. Приведите уравнения электродных процессов и состав продуктов коррозии.

#### Решение.

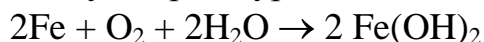
1. Из сравнения значений стандартных электродных потенциалов металлов ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}}^0 = -0,141 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,338 \text{ В}$ ) следует, что покрытия на обеих пластинках являются катодными.

2. Таким образом, оба покрытия будут подвергаться атмосферной коррозии с кислородной деполяризацией (катодный процесс определяется видом и составом коррозионной среды).

3. Напишем уравнения электродных процессов:



Суммарное уравнение:



4. Как видно, продуктом коррозии является  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который под действием кислорода воздуха окисляется до  $\text{FeO}(\text{OH})$ , вещества, отвечающему составу бурой ржавчины:



5. При всех прочих равных условиях и если нет кинетических затруднений, то ржавчина быстрее появится на пластинке, покрытой медью, потому, что, стандартная ЭДС ( $E^0$ ) пары Fe - Cu больше таковой величины для пары Fe - Sn.

$$E_{\text{Fe}-\text{Cu}}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,338 - (-0,44) = 0,778\text{В}$$

$$E_{\text{Fe}-\text{Sn}}^0 = \varphi_{\text{Sn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,141 - (-0,44) = 0,299\text{В}$$

### Задачи и вопросы для самоподготовки

При решении задач используйте данные таблицы 1 в приложении .

1. Морская вода обладает хорошей электрической проводимостью из-за содержания в ней растворённых солей и газов. В ней содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций.

Рассмотрите коррозию изделия из латуни (сплав Cu - Zn) в морской воде. Приведите уравнения электродных процессов и схему коррозионного микрогальванического элемента. Какие вещества являются продуктами коррозии?

2. Приблизительно 9% мирового производства никеля расходуется на получение гальванических покрытий. Никелевые покрытия обладают рядом свойств: высокой механической прочностью, стойкостью к воздействию щелочей, хорошо полируются, что позволяет использовать их в оптике. Кроме того, никелевые покрытия сообщают стальным изделиям красивый внешний вид. Запишите, какие процессы могут протекать в случае коррозии стального изделия, покрытого никелем в кислой и нейтральной средах. Каким покрытием, анодным или катодным, является никель по отношению к железу?

3. Раньше для протекторной защиты стальных изделий, эксплуатируемых в морской воде, использовали цинк. Однако, в последние годы для этих целей чаще применяют магний. Проанализируйте достоинства и недостатки каждого из этих металлов в качестве материала протектора. При ответе учитывайте значение стандартных электродных потенциалов, стоимость и возможные экологические последствия попадания соединений

цинка и магния в большом количестве в морскую воду. Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары магний - железо в кислой и нейтральной среде.

4. В какой части грунта начинается коррозия стальной детали, если часть её залегает в песке, а часть в глине? При ответе учтите, что глина значительно плотнее, чем песок, и подвод кислорода к этому участку детали затруднён. Запишите уравнения катодного и анодного процессов.

5. Магниево-цинковые сплавы (с Al, Zn, Mn) имеют высокую прочность, коррозионно стойки и имеют малую плотность (на 20-30% легче алюминиевых и на 50-75% легче чугуновых и стальных). В силу этого они находят широкое применение в авиационной и аэрокосмической промышленности. При выплавке сплавов магния стараются максимально снизить содержание в их составе вредных примесей и, прежде всего, железа, никеля и меди. Объясните, какое влияние оказывают эти металлы на коррозионную стойкость магния. Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары магний – никель в кислой и нейтральной среде.

6. Источниками поступления меди в окружающую среду являются металлургические и машиностроительные производства, сельское хозяйство (инсектициды, микроудобрения и т. д.) Определите возможна ли коррозия меди во влажном воздухе насыщенном углекислым газом по уравнению



Ответ подтвердите расчётом  $\Delta_f G_{298}^0$  ЭДС ( $E^0$ ) коррозионного микрогальванического элемента, если  $\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -237,23$  кДж/моль,  $\Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_2) = -394,37$  кДж/моль,  $\Delta_f G_{298}^0[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3] = -901,00$  кДж/моль. Приведите уравнения электродных процессов.

7. Рассмотрите термодинамическую возможность атмосферной коррозии меди и золота при стандартных условиях, протекающих по химическому и электрохимическому типам, если  $\Delta_f G_{298}^0$  для соединений CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au(OH)<sub>3</sub> равны соответственно -134,26; -358,77 и -318 кДж/моль. Приведите уравнения соответствующих реакций.

8. Важнейшими источниками поступления никеля в окружающую среду являются предприятия горнорудной промышленности, цветной металлургии, машиностроительные заводы. В больших количествах соединения никеля выбрасываются в атмосферу при использовании в качестве горючего ископаемых углеводородных топливных материалов (мазута, каменного угля и т. д.) Будет ли никель корродировать в дзаэрированной во-

де с  $\text{pH}=8$  с образованием водорода и гидроксида никеля (II), произведение растворимости (ПР) которого при  $25^{\circ}\text{C}$  составляет  $1,6 \cdot 10^{-14}$  (моль/л)<sup>3</sup>? Рассчитайте ЭДС коррозионного микрогальванического элемента, если  $\varphi_{\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}}}^0 = -0,234 \text{ В}$ .

9. Определите парциальное давление кислорода, ниже которого невозможна газовая коррозия серебра на воздухе при стандартных условиях с образованием  $\text{Ag}_2\text{O}$ , если  $\Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_2\text{O}) = -11,3 \text{ кДж/моль}$ .

10. Рассчитайте давление водорода, необходимое для подавления коррозии железа в растворе с активностью иона железа (II)  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,058$  моль/л и  $\text{pH}$  раствора равным 3. Приведите уравнения протекающих процессов.

11. Возможна ли коррозия железа с выделением водорода в растворе с  $\text{pH}=3$  в котором активность ионов железа (II)  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-3}$  моль/л? Приведите уравнения электродных процессов.

12. В результате 20-летних испытаний образцов никеля оказалось, что средняя скорость их атмосферной коррозии составила  $0,037 \text{ мм/год}$  для городской промышленной атмосферы и  $0,0020 \text{ мм/год}$  для сельской атмосферы. Рассчитайте скорость коррозии в  $(\text{г/м}^2 \cdot \text{сут.})$ , если  $\rho_{\text{Ni}} = 8,91 \text{ г/см}^3$ .

13. Какой металл может служить протектором для защиты железа от коррозии в водном растворе с  $\text{pH}=9$  в контакте с воздухом? Приведите уравнения протекающих процессов.

14. Статуя Свободы, установленная в Нью-Йорке состоит из медных листов, соединённых заклёпками со стальным каркасом. Чтобы предотвратить контакт двух металлов между ними находится слой изоляции из асбеста, пропитанного смолой. Однако, со временем изоляция разрушилась и металлы стали соприкасаться между собой. Запишите уравнения коррозионных процессов, которые протекают в месте контакта двух металлов. Какую экологическую опасность может иметь применение асбеста в качестве изолирующего материала?

15. В одной газетной публикации утверждается, что в районе падения Тунгусского метеорита обнаружено “затвердевшее пенообразное вещество”, состоящее из алюминия, меди, железа, цинка и 20% калия. Могло ли вещество такого химического состава сохраниться неизменным со времени падения метеорита в 1908 году до момента обнаружения в наши

дни ? Какие химические реакции протекали бы с веществом такого состава в природных условиях ?

### Проверьте свои знания.

1. Что представляет собой процесс коррозии ?
2. Какие виды коррозии вы знаете ?
3. Дайте определение электрохимической коррозии ?
4. Привести примеры протекания электрохимической коррозии в водных растворах ?
5. Что такое атмосферная коррозия ?
6. Что влияет на скорость атмосферной коррозии ?
7. Как возникает контактная коррозия ?
8. Что такое “производственная коррозия” ?
9. Какие основные методы борьбы с газовой коррозией ?
10. Как изолировать металл от агрессивной среды ?
11. Назовите электрохимические методы защиты от коррозии ?
12. Как можно подействовать на среду, окружающую металл ?
13. Каков характер действия ингибиторов ?
14. В контакте находятся металлы: Zn и Fe, Fe и Cu. Какие из этих пар металлов более энергично растворяться будут в серной кислоте ?
15. Что представляет собой процесс пассивации металлов ?
16. Чем ингибитор отличается от катализатора ?
17. Какое влияние оказывают соединения, используемые для защиты металла от коррозии, на организм человека и окружающую среду ?
18. Какое из изделий быстрее проржавеет в месте нарушения защитного покрытия ?
19. Какими свойствами должны обладать металлы, чтобы сопротивляться воздействию газов при высоких температурах ?

Приложение  
Таблица 1.

Электрохимический ряд напряжений металлов  
(стандартные электродные потенциалы)

Металл	$\varphi^0$ , в	Металл	$\varphi^0$ , в	Металл	$\varphi^0$ , в
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Be <sup>2+</sup> /Be	-1,847	2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	± 0,000
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,925	Al <sup>3+</sup> /Al	-1,700	Sb <sup>3+</sup> /Sb	+ 0,240
K <sup>+</sup> /K	-2,924	Ti <sup>3+</sup> /Ti	-1,208	Re <sup>3+</sup> /Re	+ 0,300
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923	Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,192	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+ 0,317
Ra <sup>2+</sup> /Ra	-2,916	Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,852	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+ 0,338
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,905	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763	Ru <sup>2+</sup> /Ru	+ 0,450
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,888	Ga <sup>3+</sup> /Ga	-0,560	Ag <sup>+</sup> /Ag	+ 0,799
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,864	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,441	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+ 0,852
Na <sup>+</sup> /Na	-2,711	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,404	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+ 0,915
Ac <sup>3+</sup> /Ac	-2,600	In <sup>3+</sup> /In	-0,338	Au <sup>+</sup> /Au	+ 1,691
La <sup>3+</sup> /La	-2,522	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,277		
Y <sup>3+</sup> /Y	-2,372	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,234		
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,370	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,141		
Sc <sup>3+</sup> /Sc	-2,077	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126		

Литература

1. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / Под ред. И.Н. Францевича. — Киев: Наукова думка, 1985.
2. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. — М.: Metallurgy, 1985.
3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
4. Люблинский Е. Я. Что нужно знать о коррозии. — Л.: Лениздат, 1980.
5. Люблинский Е. Я. Электрохимическая защита от коррозии. — М.: Metallurgy, 1987.
6. Томашев Н. Д., Чернов Г. П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. — м.: Metallurgy, 1993.
7. Улиг Г. Г., Ревя Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику/ Под ред. А. М. Сухотина. — Л.: Химия, 1989.



## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>ГЛАВА I. Коррозия</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1. Основные характеристики коррозионных процессов</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2. Химическая коррозия</b> .....	<b>11</b>
<b>1.3. Электрохимическая коррозия. Механизм электрохимической коррозии</b> .....	<b>16</b>
<b>ГЛАВА II. Защита от коррозии</b> .....	<b>33</b>
<b>2.1. Рациональное конструирование изделий</b> .....	<b>33</b>
<b>2.2. Легирование металлических материалов</b> .....	<b>35</b>
<b>2.3. Изменение свойств коррозионной среды</b> .....	<b>37</b>
<b>2.4. Электрохимическая защита</b> .....	<b>43</b>
<b>2.5. Защитные покрытия и консервация</b> .....	<b>46</b>
<b>ГЛАВА III. Лабораторная работа «Определение скорости кислотной коррозии металлов и изучение влияния на нее различных факторов»</b> .....	<b>54</b>
<b>ГЛАВА IV. Примеры решения типовых задач</b> .....	<b>60</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	<b>70</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>70</b>