

И.В. СЕМЕНОВА
Г.М. ФЛОРИАНОВИЧ
А.В. ХОРОШИЛОВ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

FeO

Fe

Fe_2O_3



И.В. СЕМЕНОВА, Г.М. ФЛОРИАНОВИЧ, А.В. ХОРОШИЛОВ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Под редакцией доктора технических наук,
профессора И.В. Семеновой

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению “Химическая технология неорганических веществ и материалов” и по специальности “Машины и аппараты химических производств” направления “Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии”



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2010

УДК 620.193.197 (075.8, 076)

ББК 34.437

С 30

Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. **Коррозия и защита от коррозии** / Под ред. И.В. Семеновой. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 416 с. — ISBN 978-5-9221-1234-5.

Настоящая книга является первым полномасштабным учебным изданием по коррозии для химико-технологических и машиностроительных специальностей высших учебных заведений (1-е изд. — 2002 г., 2-е изд. — 2006 г.).

В основу учебного пособия положены программы дисциплин «Коррозия и защита металлов» и «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии».

Изложены теоретические основы газовой и электрохимической коррозии, рассмотрены виды коррозии, коррозионные характеристики металлов, сплавов и неметаллических металлов. Приведены методы защиты машин и аппаратов от коррозии. В 3-е издание включен дополнительный материал по использованию современных приемов технологий защиты оборудования от коррозионных разрушений.

Для студентов высших учебных заведений химико-технологических и машиностроительных специальностей.

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химическая технология неорганических веществ и материалов» и по специальности «Машины и аппараты химических производств» направления «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор А.М. Сухотин,
кафедра «Технология электрохимических производств»
РХТУ им. Д.И. Менделеева (зав. кафедрой заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор В.Н. Кудрявцев,
доктор технических наук, профессор Т.Е. Цупак)

© ФИЗМАТЛИТ, 2010

© И.В. Семенова, Г.М. Флорианович,
А.В. Хорошилов, 2010

ISBN 978-5-9221-1234-5

Предисловие к третьему изданию

Второе издание учебного пособия «Коррозия и защита от коррозии» было выпущено в 2006 г. тиражом 2000 экземпляров и быстро реализовано.

Интерес к различным проблемам коррозии в последнее время возрос. Вопросы коррозии и защиты от нее рассматривают как часть большой технической проблемы создания ресурсосберегающих и малоотходных технологий. Увеличение срока службы промышленных материалов, организация рециклов по использованию отходов в производстве первичных ресурсов, разработка новых методов и технологий, способствующих снижению коррозии оборудования — основные вопросы, которые должны решаться на современном этапе развития науки и техники.

В третье издание книги включены дополнительные разделы. Железо является основным компонентом многих современных материалов. Учебное пособие дополнено материалом, описывающим химию железа, многообразные формы соединений железа и их коррозионную стойкость в водных средах. Приведены методы извлечения железа из природных и промышленных вод.

В качестве примера методов защиты оборудования от коррозионных разрушений приведен материал по использованию современных приемов и технологий, применяемых в теплотехнической и химической отраслях промышленности в России и зарубежных странах.

Профессор, д.т.н., академик АПЭ *И.В. Семенова*

Предисловие ко второму изданию

Первое издание учебного пособия «Коррозия и защита от коррозии» было выпущено в 2002 г. тиражом 3000 экземпляров.

Ко второму изданию учебника текст книги заново отредактирован и откорректирован, отдельные фрагменты переработаны. Книга дополнена разделом, посвященным экологической безопасности ингибиторов, а также разделом, в котором изложены современные методы исследования коррозионных процессов. Приведены характеристики современных приборов для коррозионных исследований.

Работа по подготовке и выпуску второго издания осуществлена профессором, д.т.н. И.В. Семеновой и с.н.с, к.х.н. А.В. Хошиловым.

Предисловие к первому изданию

Современное развитие производства предъявляет высокие требования к надежности и стойкости конструкционных материалов и совершенствованию методов их защиты.

В свете этого возрастает роль дисциплин коррозии в подготовке инженеров технологов и механиков.

В книге обобщен многолетний научный и педагогический опыт авторов. Современное состояние электрохимической и коррозионной науки во многом определяется трудами российских ученых, с которыми авторы на протяжении многих лет работали и сотрудничали.

Мы отдаем дань уважения и памяти нашим наставникам и учителям, соратникам и друзьям, известным российским ученым: *академику А.Н. Фрумкину, академику В.Е. Казаринову, профессору, д.х.н. Г.А. Тедорадзе, профессору, д.х.н. Н.Т. Кудрявцеву, академику Я.М. Колотыркину*, труды и научные концепции которых легли в основу этой книги.

На протяжении ряда лет руководство Московского государственного открытого университета (МГОУ) проводит плодотворную работу по организации процесса создания учебной литературы для кузов.

Выражаем глубокую благодарность *ректору МГОУ профессору А.Н. Ковшову* за внимательное и чуткое отношение к нашей работе, профессиональные советы и поддержку, что во многом способствовало изданию книги.

В настоящее время имеется дефицит учебной литературы по коррозии. Учебные издания в этом направлении практически отсутствуют или имеют 25–30-летний срок давности.

Предлагаемое учебное пособие является первым полномасштабным изданием для химико-технологических и машиностроительных специальностей. Оно построено по общесистемному принципу, носит достаточно универсальный характер и отвечает программе курсов коррозии, включенных в федеральный компонент государственных образовательных стандартов.

Курсы коррозии в качестве самостоятельных дисциплин введены в учебные планы ряда химико-технологических, металлургических и химико-машиностроительных специальностей. Учебные программы этих курсов близки и содержат много общих вопросов. Это определило возможность создания единого учебного пособия. Оно содержит четыре части.

Часть I посвящена теории коррозионных процессов, протекающих в газовых и жидких средах. Основой для изложения этих

вопросов являются знания, полученные при изучении физической химии, и в частности таких ее разделов, как электрохимия и адсорбционные процессы.

Часть II знакомит читателей с отдельными видами коррозии, имеющими место в природных и технологических средах. В ряде случаев решающее влияние на характер и скорость коррозионных разрушений оказывает кристаллическая и фазовая структура металлических материалов. Отмечается глубокая взаимосвязь науки о коррозии, физики металлов и металловедения.

Часть III учебного пособия посвящена изложению коррозионных характеристик ряда металлов и сплавов, а также неметаллических материалов. В части IV изложены основные методы защиты машин и аппаратов от коррозии.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов химико-технологических и политехнических институтов, академий и технических университетов очной и дистанционной форм обучения.

Оно будет полезно также студентам машиностроительных, энергетических, нефтехимических и других смежных специальностей, аспирантам, слушателям институтов повышения квалификации, работникам проектных организаций и промышленных предприятий.

Краткие сведения об авторах. Семенова Инна Владиславовна — профессор Московского государственного открытого университета (МГОУ), д.т.н., профессор, академик АПЭ. Автор около 200 публикаций, книг, авторских свидетельств и внедрений. Область научных интересов: физическая химия гетерогенных процессов, коррозионностойкие материалы в окислительном синтезе, природоохранные технологии.

Флорианович Галина Матвеевна — научный консультант при дирекции ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, д.х.н., профессор. Лауреат государственной премии СССР. Заслуженный химик РФ. Автор более 250 научных публикаций. Область научных интересов: электрохимическая кинетика, теория коррозии металлических материалов и практика их противокоррозионной защиты.

Хорошилов Андрей Владимирович — научный сотрудник лаборатории термодинамических основ неорганического материаловедения ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, к.х.н. Автор около 40 публикаций и книг. Область научных интересов: теоретические основы карбонатной коррозии сталей, синтез и свойства новых неорганических жаростойких материалов, термодинамика гетерогенных процессов.

Предисловие, главы 1, 2 (за исключением 2.2), 3, 6, 7 (за исключением 7.1.1 и 7.1.2), 9, 10 (за исключением 10.1.2 и 10.1.4) написаны И.В. Семеновой; глава 4 — Г.М. Флорианович и И.В. Семеновой (разд. 4.1–4.3, 4.4.1, 4.6, 4.7 и 4.17); глава 8 — А.В. Хорошиловым (разд. 8.1) и И.В. Семеновой (разд. 8.2). Приложение написано А.В. Хорошиловым. Подбор и оформление графического материала, компьютерная верстка проведены А.В. Хорошиловым. На начальном этапе работы частично материалы по разделам 2.2, 5.1, 5.3; 7.1.1–7.1.2; 10.1.2, 10.1.4 были представлены И.И. Реформатской в рамках выполнения договора с МГОУ. Литературная обработка, редактирование и оформление этих материалов проведены: 2.2; 7.1.1 и 7.1.2 — И.В. Семеновой и А.В. Хорошиловым; 5.1 и 5.3 — И.В. Семеновой и Г.М. Флорианович; 10.1.2 и 10.1.4 — И.В. Семеновой.

Рукопись книги прошла широкую апробацию. Авторы считают своим приятным долгом выразить признательность и благодарность своим рецензентам **члену-корр. РАН, профессору, д.х.н. Ю.М. Полукарову, профессору, д.х.н. А.М. Сухотину, профессору, д.х.н., засл. деятелю науки РФ В.Н. Кудрявцеву, профессору, д.т.н. Т.Е. Цупак, профессору, д.х.н. Ю.А. Попову, профессору, д.т.н. Н.П. Глазову** за положительную оценку нашего труда, ценные советы и пожелания, которые были учтены при ее окончательном оформлении.

Авторы с благодарностью примут критические замечания и предложения, способствующие улучшению настоящего учебного пособия.

ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

1.1. Методические рекомендации по изучению курса «Коррозия и защита от коррозии»

Настоящий учебник предназначен для студентов высших учебных заведений, изучающих дисциплины коррозии, введенные в Государственные образовательные стандарты по направлениям «Химическая технология неорганических веществ и материалов» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Основная цель курса — формирование у студентов системы знаний по обоснованию и реализации ресурсосберегающих решений при выборе конструкционных материалов и защите их от коррозии во всех сферах природной и производственной деятельности.

Несмотря на очевидную дифференциацию природных и промышленных условий, разнотипность организационно-управленческих структур, различие в специфике трудовых процессов, необходима разработка единой научной методологии, объединяющей следующие основополагающие направления инженерного противокоррозионного обеспечения:

- анализ обратимых и необратимых деградационных процессов, протекающих в материалах при различных условиях их эксплуатации;
- количественная оценка общих и локальных потерь; нормирование способов, средств и критериев получения информации о состоянии объектов;
- создание и выбор коррозионностойких материалов;
- разработка комплекса мероприятий по защите металлов от коррозии.

Курс «Коррозия и защита от коррозии» является комплексной дисциплиной и базируется на знаниях, полученных при изучении фундаментальных химических и общетехнических дисциплин.

В результате изучения дисциплины «Коррозия и защита от коррозии» студенты должны знать:

- основы теории коррозионных процессов в газовых и жидких электропроводящих средах;

- общие сведения о состоянии и изменении свойств конструкционных материалов под влиянием техногенных и антропогенных факторов;
- основные источники коррозионного воздействия на конструкционные материалы при строительной и производственной деятельности, их качественные и количественные характеристики, методы и способы прогнозирования надежности оборудования и последствий коррозионного воздействия;
- концепцию комплексного обеспечения защиты материалов от коррозии.

Используя эти знания, студенты должны уметь:

- оценить характер влияния окружающей или производственной среды на закономерности течения коррозионных процессов;
- выбрать конструкционный материал;
- обосновать конструкцию аппарата и комплекс мероприятий по защите оборудования и транспортных коммуникаций от коррозионного воздействия окружающей среды.

Курс «Коррозия и защита от коррозии» включает аудиторные и лабораторные занятия. Кроме того, раздел выбора оборудования, материала для его изготовления, а также способа защиты оборудования от коррозии входит в задание по дипломному проектированию для всех химико-технологических специальностей.

Ниже приводится список рекомендуемой литературы, находящийся в соответствии с видом учебной деятельности.

Литература для изучения курсов коррозии и защиты от коррозии:

1. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1976. 472 с.
2. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов: Учебник. – М.: Металлургия, 1968. 407 с.
3. *Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А.* Курс коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1981. 215 с.
4. *Клинов И.Я.* Коррозия химической аппаратуры. Коррозионностойкие материалы: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение, 1967. 462 с.
5. *Колотыркин Я.М.* Металл и коррозия. – М.: Металлургия, 1985. 88 с.
6. *Кеше Г.* Коррозия металлов. – М.: Металлургия, 1984. 400 с.
7. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов. – М.: Мир, 1990. 972 с.

8. Мамулова Н.С., Сухотин А.М., Сухотина Л.П., Флорианович Г.М., Яковлев А.Д. Все о коррозии: Справочник. – С-Пб.: Химиздат, 2000. 517 с.
9. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – М.: Химия, 1988. 455 с.
10. Флорианович Г.М. Теоретические основы коррозии металлов в растворах электролитов в активном состоянии. – М.: МХТИ, 1987. 48 с.
11. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. 590 с.
12. Скорцеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – М.: Химия, 1973. 263 с.

**Литература к дипломному проекту для
химико-технологических специальностей. Раздел: «Выбор
оборудования в коррозионностойком исполнении»:**

1. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. Т.1. 688 с.; Т.2. 784 с.
2. Коррозия конструкционных материалов: Справочник / Под ред. В.В. Батракова. – М.: Металлургия, 1990. Т.1. 344 с.; Т.2. 320 с.
3. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник. 5-е изд. – М.: Металлургия, 1990. 320 с.
4. Коррозия: Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981. 320 с.
5. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас: Справочник / Под ред. Е.А. Ульянина. – М.: Металлургия, 1989. 400 с.
6. Клинов И.Я., Удыма П.Г., Молоканов А.В., Горяинова А.В. Химическое оборудование в коррозионностойком исполнении: Справочник. – М.: Машиностроение, 1970. 589 с.

1.2. Социальные, экологические и экономические аспекты проблемы борьбы с коррозией металлов

Общество не может развиваться без потребления. Для удовлетворения своих потребностей люди организуют хозяйственную деятельность. Основой этой деятельности является производство. Для функционирования производства необходимы аппараты, вспомогательное оборудование, коммуникации.

В современном мире численность населения Земли быстро возрастает. В 1850 г. оно составляло 1,2 млрд человек, к 1950 г. увеличилось до 2,5 млрд человек, а к середине 1987 г. — до 5 млрд человек.

Соответственно растут и потребности людей, причем не пропорционально росту их численности, а более высокими темпами. Удовлетворить эти непрерывно умножающиеся потребности можно только за счет развития производства.

Так, если за последнюю четверть века население планеты возросло в 1,6 раза, то объемы основных производств — в 2–5 раз.

Необходимость в массовой транспортировке разнообразного сырья из районов добычи газо- и нефтепродуктов в районы потребления и переработки привело к строительству широкой сети коммуникаций.

Промышленность Российской Федерации имеет более 20000 предприятий с разнообразными технологиями производства.

Оборудование для них изготавливают на основе сплавов черных и цветных металлов, а также из природных или искусственных химически стойких материалов. Со временем оно стареет или разрушается вследствие коррозии. Это приносит не только большие экономические потери, но и приводит к глобальным экологическим катастрофам.

Экономический и экологический ущерб, наносимый нашей планете коррозией металлических изделий, оборудования и конструкций, неисчислим. В последние годы, например, только в Соединенных Штатах Америки ежегодные потери от коррозии составили 300 миллиардов долларов, что соответствует 6 % национального дохода всей страны.

В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30 % ежегодно производимого металла. Кроме столь огромных связанных с коррозией прямых потерь, существуют еще большие косвенные потери. К ним относятся расходы, обусловленные потерей мощности металлического оборудования, его вынужденными простоями из-за аварий, а также расходы на ликвидацию последствий аварий, часто носящих характер экологических катастроф.

Как правило, металлическое изделие, пришедшее в негодность вследствие коррозионных разрушений, отправляют на переплавку. В этом случае общие потери будут включать безвозвратные потери металла, перешедшего в продукты коррозии, стоимость изготовления металлических изделий и косвенные потери. По статистическим данным безвозвратные потери составляют 8–12 % от первоначальной массы металла. Стоимость изготовления металлических конструкций зачастую превосходит стоимость самого металла. К косвенным потерям относят расхо-

ды, связанные с отказом в работе металлического оборудования, с его простоями и ремонтом.

Суммарно в большинстве стран потери от коррозии составляют 4–6 % национального дохода.

Росту потерь от коррозии способствует постоянное интенсивное развитие наиболее металлоемких отраслей промышленности, например, энергетики (тепловой и атомной), транспорта (в том числе трубопроводного), металлургии, химической, нефтяной и нефтехимической промышленности и др., а также ужесточение условий эксплуатации металла как в промышленности, так и в городском хозяйстве. Все это указывает на исключительную важность проблемы борьбы с коррозией металлов, а следовательно, и на большую значимость развития научно-технических работ в данной области. Но главное, что определяет необходимость первоочередного решения проблемы научного подхода к поиску оптимальных путей противокоррозионной защиты металлов, связано с безвозвратностью затрат на борьбу с коррозией металлических изделий и конструкций и невосполнимостью израсходованных при этом земных ресурсов.

Химическая промышленность производит в настоящее время свыше 90 тысяч наименований разнообразных химических продуктов. Но лишь 1/5 от этого количества производится на основе всесторонних и действительно научных разработок. Технология производства около 80 % из них не оптимизирована.

Необходимо отметить, что создание самых совершенных машин и аппаратов не гарантирует их от разрушений. Повышение надежности, экологической безопасности технических систем предъявляет особо жесткие требования к качеству конструкций и монтажа.

В условиях несовершенства производства, нарушения технологий эксплуатации, износа оборудования вероятность «отказов» и аварий возрастает.

В настоящее время общий металлофонд Российской Федерации составляет 1,6 млрд т. Его распределение по отраслям промышленности представлено в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Распределение металлофонда Российской Федерации по отраслям (млн т)

Общий	1600
Промышленность	750
Транспорт	400
Сельское хозяйство	150
Прочие конструкции	300

При этом 40–50 % машин и сооружений работает в агрессивных средах, 30 % — в слабо агрессивных, и только около 10 % не требует активной антикоррозионной защиты.

Степень удовлетворенности страны основными средствами защиты металлоконструкций существенно ниже необходимой. В частности, потребность в лакокрасочных покрытиях и ингибиторах удовлетворяется на половину, а в защите готового металлопроката, например, в трубах с покрытиями — менее чем на 30 %.

Наибольшие потери от коррозии несут топливно-энергетический комплекс (ТЭК), сельское хозяйство, химия и нефтехимия. Так, потери металла от коррозии составляют: в ТЭК — 30 %, химии и нефтехимии — 20 %, сельском хозяйстве — 15 %, металлообработке — 5 %.

В настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью возобновляемости и реновации (реконструкции, ремонта) (таблица 1.2).

Таблица 1.2

Старение и ремонт металлоконструкций

Конструкции	В эксплуатации	Требуют ремонта или замены
Городские мосты, путепроводы, туннели	22 тыс. ед.	40 %
Водопроводные и канализационные сети	270 тыс. км.	> 30 %
Оборудование котельных и ТЭЦ		35 %
Магистральные:		
— нефтепроводы	49,6 тыс. км.	» объема вновь сооружаемых
— газопроводы	150 тыс. км.	
— резервуары	> 40 тыс. ед.	
Трубопроводные сети г. Москвы:		
— теплоснабжения	8 тыс. км.	> 50 %
— газоснабжения	6 тыс. км.	3 %

Большая часть из 800 млн тонн потенциально опасных сварных конструкций выработала свой ресурс на 50–70%. Значительная часть сооружений исчерпала свой плановый ресурс и вступает в период интенсификации отказов.

Нефтегазовые сооружения (трубопроводные, магистральные и промысловые системы, несущие конструкции нефтеперерабатывающих заводов и т.д.) эксплуатируются в условиях воздей-

ствия добываемых, транспортируемых, перерабатываемых углеводородных продуктов и агрессивных коррозионных сред.

Анализ причин отказов и аварий нефтегазовых сооружений свидетельствует о преобладающем влиянии коррозионного фактора. В нефтедобывающей промышленности и транспорте нефти 70% отказов произошло по причине коррозионных повреждений (таблица 1.3).

Таблица 1.3

Статистика отказов оборудования нефте-газовых систем

Система	Вид отказа				
	Коррозия	Брак строительно-монтажных работ	Брак материалов	Механические повреждения	Нарушение эксплуатации
Нефтеперерабатывающая промышленность и транспорт нефти	70 %	15 %	2 %	10 %	3 %
Газопроводы	36,7 %	10 %	13,3 %	13,9 %	26,1 %
Внутрипромысловые трубопроводы	95 %				

Для нахождения путей практического решения тех или иных задач, возникающих в результате коррозионного разрушения различных металлических объектов, необходимо, в первую очередь, знание законов такого разрушения, т.е. теории коррозии металлов. Это требует рассмотрения общих вопросов, к которым, кроме механизма коррозии металлов, следует отнести такие разделы, как:

- диагностика конструкций и оборудования потенциально опасных производств и объектов;
- оценка прочности и остаточного ресурса эксплуатируемых конструкций и оборудования объектов повышенной опасности;
- разработка ресурсосберегающих технологий сварки и смежных процессов для повышения надежности работы конструкций;
- сертификация и нормирование, как основа обеспечения качества оборудования;

- экологические и социально-экономические проблемы обеспечения надежности эксплуатации потенциально опасных объектов.

Целевым назначением описываемых в учебнике материалов указанных направлений является изложение научных основ коррозии металлов и способов практического использования этих основ при выборе и реализации оптимальных путей противокоррозионной защиты металлических изделий и конструкций.

1.3. Термины и стандарты

Машины и аппараты, изготовленные из металлов и сплавов, при эксплуатации в природных или технологических средах, подвержены коррозии. Коррозия происходит от латинского слова «corrodere» — разъедать. *Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их взаимодействия с окружающей средой.* В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, а иногда и механическое воздействие внешней среды. *Способность металлов сопротивляться воздействию среды называется коррозионной стойкостью или химическим сопротивлением материала.* Металл, подвергающийся коррозии, называют корродирующим металлом, а среда, в которой протекает коррозионный процесс — коррозионной средой. В результате коррозии изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение его функциональных характеристик.

Металл при коррозии может частично или полностью разрушаться. Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды, называют продуктами коррозии. Продукты коррозии могут оставаться на поверхности металла в виде оксидных пленок, окалина или ржавчины. В зависимости от степени адгезии их с поверхностью металла наблюдаются различные случаи. Например, ржавчина на поверхности железных сплавов образует рыхлый слой, процесс коррозии распространяется далеко в глубь металла и может привести к образованию сквозных язв и свищей. Напротив, при окислении алюминия на поверхности образуется плотная сплошная пленка оксидов, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения.

Коррозия является физико-химическим процессом и закономерности ее протекания определяются общими законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем. Различают внутрен-

ние и внешние факторы коррозии. Внутренние факторы характеризуют влияние на вид и скорость коррозии природы металла (состав, структура и т.д.). Внешние факторы определяют влияние состава коррозионной среды и условий протекания коррозии (температура, давление и т.д.).

Противокоррозионной защитой называют процессы или средства, применяемые для уменьшения или прекращения коррозии металла. Основные понятия, термины и определения в области коррозии стандартизированы (ГОСТ 5272-68.). В системе государственных стандартов единой системы защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕСЗКС) вопросы коррозии выделены в класс под номером «9». Следующая цифра, отделенная точкой от цифры «9», соответствует определенной классификационной группе стандарта:

- 1 — Организационно-методические правила и нормы;
- 2 — Общие требования к выбору конструкционных материалов и комплексной защите;
- 3 — Металлические и неметаллические неорганические покрытия;
- 4 — Лакокрасочные, полимерные покрытия;
- 5 — Временная противокоррозионная защита;
- 6 — Электрохимическая защита;
- 7 — Защита от старения;
- 8 — Защита от биоповреждений;
- 9 — Общие вопросы коррозии и защиты металлов.

1.4. Классификация коррозионных процессов

Коррозионные процессы классифицируют по механизму взаимодействия металлов с внешней средой; по виду коррозионной среды и условиям протекания процесса; по характеру коррозионных разрушений; по видам дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

Химическая коррозия — это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента среды протекают одновременно в одном акте. Продукты взаимодействия пространственно не разделены.

Электрохимическая коррозия — это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой (раствором электролита), при

которой ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала.

По виду коррозионной среды и условиям протекания различают несколько видов коррозии.

Газовая коррозия — это химическая коррозия металлов в газовой среде при минимальном содержании влаги (как правило не более 0,1 %) или при высоких температурах. В химической и нефтехимической промышленности такой вид коррозии встречается часто. Например, при получении серной кислоты на стадии окисления диоксида серы, при синтезе аммиака, получении азотной кислоты и хлористого водорода, в процессах синтеза органических спиртов, крекинга нефти и т.д.

Атмосферная коррозия — это коррозия металлов в атмосфере воздуха или любого влажного газа.

Подземная коррозия — это коррозия металлов в почвах и грунтах.

Биокоррозия — это коррозия, протекающая под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов.

Контактная коррозия — это вид коррозии, вызванный контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите.

Радиационная коррозия — это коррозия, обусловленная действием радиоактивного излучения.

Коррозия внешним током и коррозия блуждающим током. В первом случае — это коррозия металла, возникающая под воздействием тока от внешнего источника. Во втором случае — под воздействием блуждающего тока.

Коррозия под напряжением — коррозия, вызванная одновременным воздействием коррозионной среды и механических напряжений. Если это растягивающие напряжения, то может произойти растрескивание металла. Это очень опасный вид коррозии, особенно для конструкций, испытывающих механические нагрузки (оси, рессоры, автоклавы, паровые котлы, турбины и т.д.).

Если металлические изделия подвергаются циклическим растягивающим напряжениям, то можно вызвать коррозионную усталость. Происходит понижение предела усталости металла. Такому виду коррозии подвержены рессоры автомобилей, каналы, валки прокатных станов.

Коррозионная кавитация — разрушение металла, обусловленное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды.

Фреттинг-коррозия — это коррозия, вызванная одновременно вибрацией и воздействием коррозионной среды.

Устранить коррозию при трении или вибрации возможно правильным выбором конструкционного материала, снижением коэффициента трения, применением покрытий и т.д.

По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (рис. 1.1).

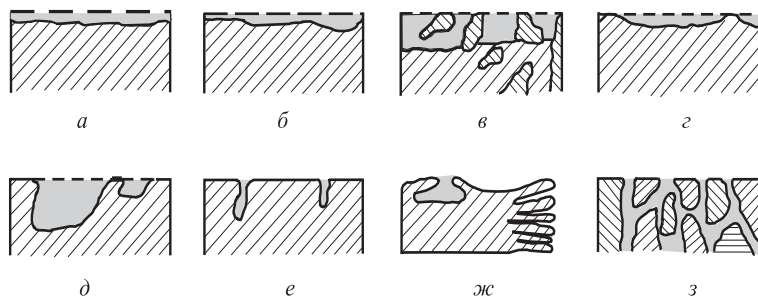


Рис. 1.1. Виды коррозии:

a — сплошная равномерная; *б* — сплошная неравномерная; *в* — структурно-избирательная; *г* — пятнами; *д* — язвами; *е* — точками (питтинговая); *ж* — подповерхностная; *з* — межкристаллитная

Коррозия называется *сплошной* (рис. 1.1, *a* и *б*), если она охватывает всю поверхность металла. *Сплошная коррозия* может быть *равномерной* (рис. 1.1, *a*), если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и *неравномерной* (рис. 1.1, *б*), когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии железных труб на воздухе.

При *избирательной коррозии* (рис. 1.1, *в*) разрушается одна структурная составляющая или один компонент сплава. В качестве примеров можно привести графитизацию чугуна или обесцинкование латуни.

Местная (локальная) коррозия охватывает отдельные участки поверхности металла (рис. 1.1, *г*, *д*, *е*). Местная коррозия может быть выражена в виде отдельных пятен, не сильно углубленных в толщу металла (рис. 1.1, *г*); язв — разрушений, имеющих вид раковины, сильно углубленной в толщу металла (рис. 1.1, *д*), или точек (питтингов), глубоко проникающих в металл (рис. 1.1, *е*).

Первый вид наблюдается, например, при коррозии латуни в морской воде. Язвенная коррозия отмечена у сталей в грунте,

а питтинговая — у аустенитной хромоникелевой стали в морской воде.

Подповерхностная коррозия (рис. 1.1, ж) начинается на поверхности, но затем распространяется в глубине металла. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в полостях металла. Этот вид коррозии вызывает вспучивание и расслоение металлических изделий.

Межкристаллитная коррозия (рис. 1.1, з) характеризуется разрушением металла по границам зерен. Она особенно опасна тем, что внешний вид металла не меняется, но он быстро теряет прочность и пластичность и легко разрушается. Связано это с образованием между зернами рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Этому виду разрушений особенно подвержены хромистые и хромоникелевые стали, никелевые и алюминиевые сплавы.

Щелевая коррозия вызывает разрушение металла под прокладками, в зазорах, резьбовых креплениях и т.д.

1.5. Показатели коррозии

Скорость коррозии может быть определена по изучению зависимости изменения какого-либо показателя процесса во времени. Истинная или мгновенная дифференциальная скорость коррозии в момент времени τ_1 равна первой производной от величины показателя (y) от времени, т.е. $dy/d\tau$ при $\tau = \tau_1$. Чаще на практике определяют среднюю интегральную скорость процесса за время τ , т.е. $\Delta y/\Delta \tau$. Наиболее употребительными показателями процесса коррозии являются: глубинный, изменение массы, объемный, механический и др.

Глубинный показатель ($K_{\text{г}}$) оценивает глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени (например, мм/год). Возможно также измерение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии в единицу времени.

Массовый показатель (K_m^{\pm}) характеризует изменение массы (m) образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени τ (например, г/м²·ч):

$$K_m^{\pm} = \frac{m}{S \cdot \tau} \quad (1.1)$$

Этот показатель может быть отрицательным, если масса металла за время испытания τ после удаления продуктов коррозии уменьшилась. Он может быть и положительным, если масса образца за время испытаний увеличилась.

Если известен состав продуктов коррозии металла, то можно сделать пересчет положительного показателя изменения массы в отрицательный по формуле:

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_{\text{OK}} \cdot A_{\text{Me}}}{n_{\text{Me}} \cdot A_{\text{OK}}}, \quad (1.2)$$

где K_m^- и K_m^+ — соответственно отрицательный и положительный массовый показатель коррозии; A_{Me} — атомная масса металла; A_{OK} — атомная масса окислителя; n_{Me} — валентность металла; n_{OK} — валентность окислителя.

В случае равномерной коррозии металла можно сделать пересчет от отрицательного показателя изменения массы (K_m^- , г/м²×ч) к глубинному показателю K_{Π} (мм/год):

$$K_{\Pi} = \frac{K_m^- \cdot 8,76}{\rho_{\text{Me}}}, \quad (1.3)$$

где ρ_{Me} , г/см³ — плотность металла.

Объемный показатель коррозии (K_V) указывает объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа ΔV , приведенного к нормальным условиям, и отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени (например, см³/см²·ч):

$$K_V = \frac{\Delta V}{S \tau}. \quad (1.4)$$

Используется также *механический показатель коррозии* $K_{\text{мех}}$. Он характеризует изменение какого-либо механического свойства металла за время коррозионного процесса, выраженное в процентах. Например, *прочностной показатель* (K_{σ}):

$$K_{\sigma} = \frac{\Delta \sigma_{\tau}}{\Delta \sigma_{\tau_0}}, \quad (1.5)$$

где σ_{τ} — изменение предела прочности при растяжении за время τ коррозии; σ_{τ_0} — предел прочности при растяжении до коррозии.

Существуют также *показатель изменения электрического сопротивления*, применяемый при исследовании коррозии тонкого листового материала, очаговый показатель (K_N), характеризующий число очагов коррозии, отнесенное к единице поверхности металла и к единице времени, и др.

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте динамику роста численности населения Земли.
2. Какие факторы характеризуют увеличение потребностей людей в промышленном производстве?

3. Назовите основные показатели ущерба, наносимого коррозией. Какие виды потерь Вы знаете?
4. Охарактеризуйте состояние металлофонда Российской Федерации.
5. Назовите причины выхода из строя оборудования и транспортных коммуникаций. Приведите цифровые данные.
6. Какова цель и задачи курса «Коррозия и защита металлов»?
7. Что должен знать и уметь студент после изучения дисциплины «Коррозия и защита металлов»?
8. Дайте определение термина «коррозия».
9. К какому типу процесса — гомогенному или гетерогенному — относится коррозия?
10. Приведите определение химической и электрохимической коррозии.
11. Перечислите основные виды коррозии.
12. Как можно классифицировать процесс коррозии по виду разрушений?
13. Охарактеризуйте основные показатели коррозионного процесса.

Литература

1. Мазур И.И., Молдаванов О.И., Шишов В.Н. Инженерная экология. — М.: Высшая школа, 1996. Т 1. 636 с.; Т 2. 655 с.
2. ГОСТ 5272-68. Коррозия металлов. Термины: Курс коррозии и защиты металлов. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам.

Часть I

**Основы теории коррозии
металлов**

ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

2.1. Общая характеристика процессов газовой коррозии

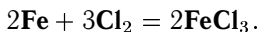
Газовая коррозия протекает при контакте металлов с газами в отсутствии электропроводящих растворов.

В природных условиях газовая коррозия встречается редко, а в технологических процессах, особенно в металлургических и химических производствах, — достаточно часто.

Как правило, газовая коррозия протекает по химическому механизму.

Химическая коррозия металлов — это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, подчиняющийся законам гетерогенных химических реакций, которые осуществляются одновременно в одном акте в точке взаимодействия металла с компонентом агрессивной среды. Металл в процессе химической коррозии выступает в роли восстановителя, он отдает электроны и окисляется. Компонент агрессивной среды выступает в роли окислителя, акцептора электронов. В процессе реакции он восстанавливается. В роли окислителей могут быть: O_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , CO_2 и т.д.

Пример. В промышленности синтез хлористого водорода из хлора и водорода осуществляют при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Если при этом применяют металлические печи, то внутренняя поверхность печи подвержена газовой коррозии. В зависимости от содержания хлора и водорода в смеси газов протекают реакции:



Железо выступает в качестве восстановителя, хлор — окислителя, а на поверхности металла образуется солевая пленка.

Наиболее часто химический механизм реализуется в процессах газовой коррозии и в жидкой среде неэлектролитов.

Для большинства процессов основным условием осуществления химической коррозии является отсутствие на поверхности металла пленки воды. Это требование может быть достигнуто при соблюдении одного из трех условий:

- реагирующие газы содержат минимальное количество влаги (как правило, не более сотых долей процента);

- контакт металла и газов осуществляется при высоких температурах, превышающих «точку росы», когда конденсация влаги на поверхности металла не происходит;
- металл находится в среде неполярных органических соединений.

В технологических процессах часто вводят стадию осушки газов для снижения их коррозионной активности.

Пример. **Влажный хлор является коррозионноактивной средой. В нем стойки только титан или графитовые материалы. Поэтому заключительной стадией производства хлора является осушка газа серной кислотой, что позволяет снизить содержание влаги до 0,003–0,04 % . При соблюдении этих условий скорость коррозии резко снижается и возможно применение стальной аппаратуры и трубопроводов. Аналогичную операцию проводят при получении брома, понижая на последних стадиях процесса содержание влаги до 0,003–0,01 %.**

Академик П.А. Ребиндер классифицировал формы связи воды с материалом в зависимости от энергии связи. Вода в адсорбционных слоях (физико-химическая связь) отличается от свободной воды как по химическим, так и по термодинамическим свойствам. Диэлектрическая постоянная адсорбированной воды в 40 раз меньше, чем у свободной воды, а температура замерзания на несколько десятков градусов ниже. Предполагают, что при контакте металла с газами, содержащими до 0,05 % H_2O , на поверхности металла находится только физико-химически связанная вода.

Область существования высокотемпературной газовой коррозии определяется интервалом температур. Нижняя граница соответствует температуре конденсации пара на поверхности металла. Это состояние, называемое «точкой росы», зависит от парциального давления паров воды. Для воздуха при атмосферном давлении оно оценивается температурой, равной 240–250 °С, а для отходящих газов теплоэлектростанций — 90–100 °С.

При температурах, превышающих «точку росы», начинается область химической газовой коррозии.

Верхняя температурная граница определяется такими свойствами металла, как *жаростойкость* и *жаропрочность*.

Жаростойкость характеризует способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высокой температуре.

Жаропрочность определяет способность материала в условиях высокотемпературного воздействия сохранять хорошие ме-

ханические свойства, длительную прочность и сопротивление ползучести.

Металл может быть жаростоек, но не жаропрочен, и наоборот — жаропрочен, но не жаростоек.

Так, например, жаропрочные стали на основе железа можно эксплуатировать при температурах до 700°C , алюминиевые и медные сплавы — до $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$, свинец — до 150°C . Эффективное сочетание жаропрочности и жаростойкости достигается в сплавах системы никель–хром — до 1000°C .

Высокотемпературное взаимодействие металлов с окислительной средой имеет место при многих химических процессах.

Примеры. При производстве серной кислоты стадия обжига серосодержащего сырья протекает при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$, а контактное окисление диоксида серы SO_2 при $420\text{--}550^{\circ}\text{C}$. При получении азотсодержащих соединений конверсия метана CH_4 осуществляется при температуре $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$, синтез аммиака NH_3 при давлении $35\text{--}40$ МПа и 400°C , окисление аммиака при производстве азотной кислоты при $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$, синтез хлористого водорода HCl при $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$, хлорирование метана при $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$, получение метилового спирта CH_3OH при $375\text{--}400^{\circ}\text{C}$, крекинг нефтепродуктов выше 450°C .

Во всех приведенных примерах поверхность аппаратов подвергается воздействию агрессивной газовой среды, что должно привести к образованию на металле оксидных или солевых соединений.

2.2. Структура металлов и ее влияние на коррозионные процессы

Механизм образования поверхностных соединений, их адгезия к металлу и свойства влияют на процесс коррозии. В свою очередь эти показатели во многом определяются структурой и составом металла.

Большинство металлов за исключением металлических стекол имеют кристаллическую структуру. В узлах кристаллической решетки расположены положительно заряженные ионы, а электроны свободно перемещаются в металле.

Наименьшая часть пространственной решетки, которой присущи все свойства симметрии решетки в целом, называется элементарной ячейкой. Если эта ячейка является кубом, то и соответствующая ей решетка будет кубической. Простой кубической решеткой называется такая решетка, у которой атомами

или ионами заняты лишь вершины ее элементарных ячеек. Такой тип решетки имеют, например, кристаллы поваренной соли NaCl.

Решетка, у которой кроме вершин атомом или ионом занят центр, называется объемноцентрированной. Такое кристаллическое строение имеют литий, натрий, калий, ванадий, хром, α -железо (при температурах до 900 °С).

Гранецентрированной называется такая решетка, у которой материальными частицами заняты центры граней. Такой тип кристаллической решетки имеют алюминий, никель, медь, свинец, серебро, золото, платина, γ -железо (в интервале температур 900–1400 °С).

Гексагональная ячейка имеет в основании шестиугольник. По такому принципу кристаллизуются бериллий, марганец, кадмий, титан и др.

Различают также плотноупакованные кристаллографические плоскости и решетки.

В ряде случаев кристаллографическая структура определяет коррозионную устойчивость металлов и их сплавов.

Реальные металлические материалы, как правило, являются поликристаллическими, то есть состоят из множества отдельных кристаллов, которые в общем случае имеют неправильную форму и называются кристаллитами или зернами. В отличие от идеальных кристаллов, в которых атомы кристаллической решетки расположены строго периодически, реальные кристаллы всегда имеют нарушения регулярности структуры (разупорядоченность), которые называются дефектами. Основными причинами отсутствия у реальных конструкционных металлических материалов идеального кристаллического состояния являются неравновесные условия кристаллизации металла, присутствие в его составе легирующих и примесных элементов, деформация кристаллической решетки вследствие воздействия на нее в процессе изготовления изделий механических, термических, радиационных и других факторов.

В настоящее время существует несколько способов классификации дефектов металлических конструкционных материалов:

- по морфологическим признакам — наружные, внутренние, внедрения, в сочленениях и др.;
- по происхождению (генетическим признакам) — литейные, сварочные, термические, деформационные, коррозионные и др.;
- по структурным признакам — трещины, поры, избыточные фазы, неметаллические включения, границы зерен и др.;

- по геометрическим размерам — макро- (> 1 мм), микро- ($\sim 200\text{--}1000$ мкм) и субмикро- ($\sim 0,1\text{--}200$ мкм) дефекты;
- по геометрическим признакам — точечные, линейные, двухмерные.

Дефекты кристаллических решеток изменяют заданные свойства металлов, влияют на его химические и электрохимические характеристики. Дефекты структуры, выходящие на поверхность металла, обладают повышенной реакционной способностью и они являются первыми очагами коррозии. Посторонние примеси концентрируются у линейных дислокаций и дырок по границам зерен. Эти сегрегации могут увеличивать окисление металла, облегчать образование питтингов. Любой вид неоднородности усиливает как химическую, так и электрохимическую коррозию.

Существует четыре основных типа точечных дефектов — вакансии, примесные атомы замещения и внедрения, дислоцированные атомы, дефекты Френкеля. Вакансии (рис. 2.1, *а*) являются наиболее часто встречающимися точечными дефектами и представляют собой свободные узлы в кристаллической решетке.

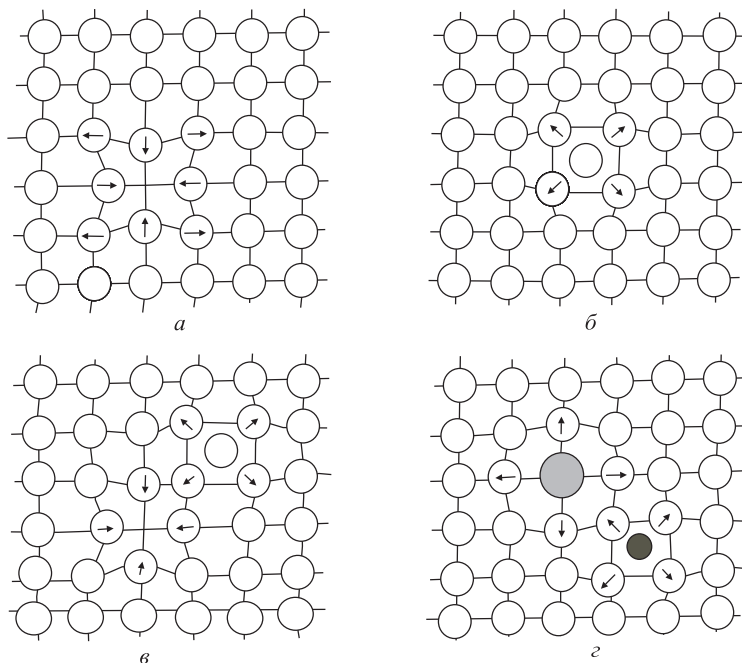


Рис. 2.1. Точечные дефекты в кристаллах:

а — вакансии; *б* — дислоцированный атом; *в* — дефект Френкеля; *г* — примесные атомы внедрения. Стрелками указаны направления смещения атомов в кристаллической решетке

Образованию вакансий, в первую очередь, способствуют тепловые колебания атомов. Вакансии возникают также при воздействии на металл механических напряжений, радиоактивного излучения и др. При образовании вакансий кристаллическая решетка искажается, и ближайшие к ней соседние атомы смещаются от своего равновесного положения. Например, для металлов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой такое смещение для ближайших соседних атомов составляет 0,84 % межатомного расстояния (в сторону вакансии), для второго слоя атомов — 0,25 % (в сторону от вакансии), для третьего слоя — 0,03 % (в сторону вакансии).

Технически чистые металлы, к которым относятся конструкционные материалы, всегда содержат в структуре примесные атомы внедрения и/или замещения (рис. 2.1, *з*), являющиеся дефектами не только физической, но и химической природы. Примесные атомы замещения располагаются в узлах кристаллической решетки, замещая атомы основного металла. Примесные атомы внедрения располагаются в междоузлиях кристаллической решетки (рис. 2.1, *з*). При образовании сплавов атомы внедрения появляются в том случае, если отношение атомных диаметров растворенного и основного металлов не превышает 0,59.

К подобным дефектам относятся дислоцированные атомы (рис. 2.1, *б*) — атомы основного металла, смещенные из своих равновесных положений в междоузельные пространства. Преимущественными местами расположения дислоцированных атомов являются пустоты наибольшего объема, поскольку в этом случае искажения решетки будут минимальны.

Образование вакансий и дислоцированных атомов может происходить одновременно. В этом случае образуются парные дефекты, называемые дефектами Френкеля (рис. 2.1 *в*). Энергия, необходимая для их образования, существенно выше, чем энергия, необходимая для образования индивидуальных вакансий или дислоцированных атомов, вследствие чего концентрация дефектов Френкеля в металлических материалах гораздо ниже, чем остальных точечных дефектов.

Точечные дефекты играют существенную роль в процессах диффузии ионов металла при образовании поверхностных оксидных пленок.

При легировании ионы легирующего компонента могут входить в решетку основного металла, образуя твердые растворы замещения или вытеснения.

Линейными (одномерными) дефектами кристаллической решетки являются дислокации. Дислокации возникают как в про-

цессе затвердевания охлаждающегося металла, так и при механических или иных воздействиях на металл. В конструкционных материалах дислокации образуют сплошные сетки. В зависимости от условий изготовления металлических изделий плотность дислокаций в них может изменяться от 10^3 – 10^4 см $^{-2}$ (в хорошо отожженных материалах) до 10^9 – 10^{10} см $^{-2}$ (в пластически деформированных материалах). Средняя плотность дислокаций в поликристаллических материалах составляет 10^6 – 10^8 см $^{-2}$.

В реальных металлических материалах количество дислокаций таково, что они образуют сплошную трехмерную сетку с узлами, в которых происходит пересечение отдельных дислокаций. Расстояние между узлами сетки дислокаций оценивается как $\sim 10^{-4}$ см.

К плоскостным и поверхностным дефектам кристаллической решетки (рис. 2.2 и 2.3) относятся границы, разделяющие различно ориентированные области — границы зерен (рис. 2.2, а, в, г), блоков (разориентированных под малыми угла-

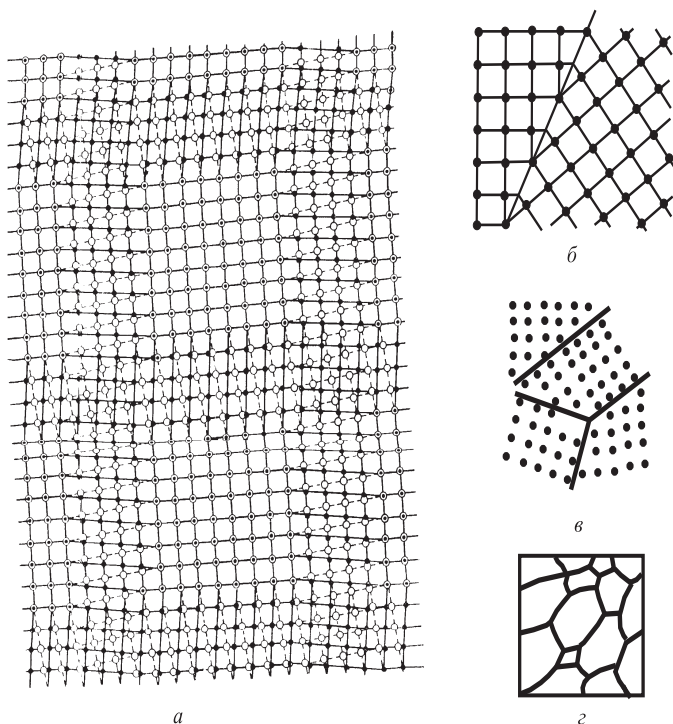


Рис. 2.2. Строение границ в простой кубической решетке:

а — граница скручивания; б — двойник с когерентной границей; в, г — границы зерен, разориентированные под большим углом (г — общий вид)

ми областей одного зерна, рис. 2.3, б), двойников (кристаллов, решетки которых являются зеркальным отражением друг друга, рис. 2.2, б), а также границы, разделяющие участки решетки с различной упаковкой атомных слоев. Типы границ различаются углом разориентировки Ω (рис. 2.3, а). Величина Ω для блоков обычно составляет 0,01 рад ($\sim 1^\circ$), для зерен эта величина может достигать десятков градусов. В этом случае границы представляют собой широкие полосы нарушения кристаллической структуры, обеспечивающие плавный переход от одной ориентации решетки к другой. Чем больше величина Ω , тем выше энергия кристаллической решетки. Во всех случаях энергия решетки, содержащей поверхностные дефекты, выше, чем содержащей линейные дефекты. Граница, все атомы которой одновременно принадлежат обоим соприкасающимся кристаллам (зернам), называются когерентными (рис. 2.2, б), в противном случае граница некогерентна.

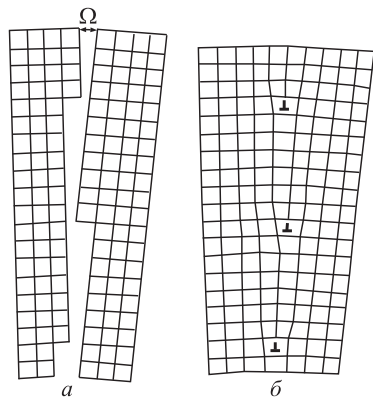


Рис. 2.3. Образование малоугловой границы:

а — расположение двух кристаллов с углом разориентировки Ω ;
б — малоугловая граница

Дефекты кристаллической решетки способствуют протеканию в металле процессов диффузии и фазовых превращений. Так, например, хорошо известен вакансионный механизм диффузии, когда атомы легирующих или примесных элементов перераспределяются в металле вследствие последовательного перемещения в вакантные узлы. Взаимодействие дефектов, приводящее к снижению энергии кристаллической решетки, является распространенным для металлических материалов явлением.

Основная часть металлических конструкционных материалов производится путем выплавки, технологии осуществления которой многоступенчаты и определяются требуемыми свойствами производимого материала. Общей чертой процессов выплавки металлов и сплавов является нагрев рудных материалов и полуфабрикатов до высоких температур, превышающих температуру плавления наиболее тугоплавкого компонента, и последующее охлаждение до температуры затвердевания и далее до комнатной температуры. Зависимость температур плавления элементов от их номера в периодической системе Менделеева приведена на рис. 2.4.

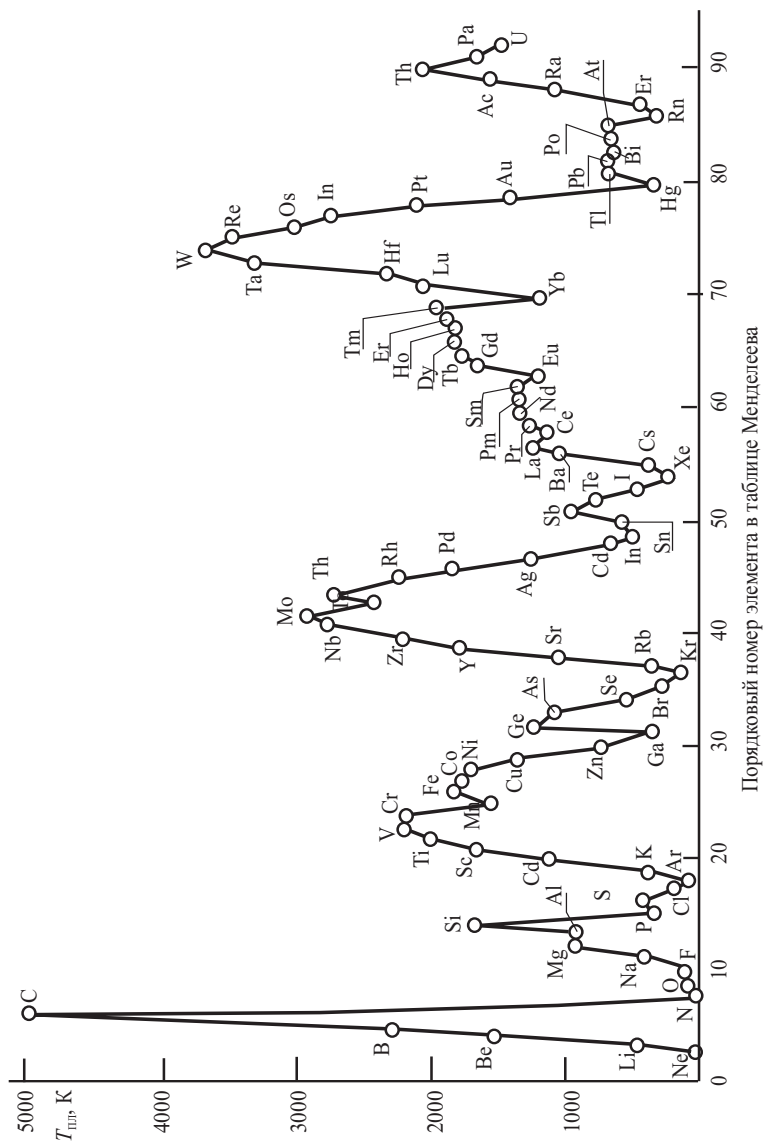


Рис. 2.4. Зависимость температур плавления элементов от их номера в периодической системе Менделеева

Процесс затвердевания жидкого металла сопровождается изменением его агрегатного состояния с жидкого на твердое. Структура ближнего порядка, когда упорядоченное расположение атомов распространяется только на наиболее близких соседей (характерно для жидких тел или твердых тел, находящихся в аморфном состоянии), изменяется при этом на структуру дальнего порядка, когда практически во всем объеме материала соблюдается регулярное расположение атомов (характерно для кристаллических твердых тел).

Объем тела при его затвердевании уменьшается на 2–6 %, что является следствием уменьшения межатомных расстояний. Эффект тем больше, чем более компактная решетка характерна для затвердевшего металла.

Вследствие уменьшения объема металла при его затвердевании в структуре реального слитка, как правило, присутствуют макродефекты — трещины, раковины, полости. Кроме макродефектов затвердевший металл содержит большое количество микродефектов — вакансий, дислокаций, дефектов упаковки, границ раздела.

Любой вид неоднородности, как то по составу, наличию примесей, очагов остаточного напряжения, электропроводности отдельных участков, приводит к увеличению скорости коррозии. Для того, чтобы устранить или уменьшить эти явления, проводят такие технологические операции как закалка, отжиг и др.

В подавляющем большинстве металлические конструкционные материалы являются многокомпонентными сплавами, в состав которых входят легирующие (вводимые специально для придания материалу необходимых свойств) и примесные (попадающие в материал с рудными материалами в процессе выплавки и металлургических переделов) элементы. Вступая друг с другом во взаимодействие компоненты сплавов могут образовывать фазы — однородные по структуре (кристаллическому строению) и составу (концентрации компонентов) области, ограниченные поверхностями раздела. Конструкционные материалы, как правило, содержат несколько фаз, относительное количество которых может существенно различаться.

Фазы постоянного состава называют химическими соединениями или интерметаллоидами.

Многие металлы испытывают аллотропическое превращение. Аллотропическим или полиморфным превращением называют изменение решетки кристаллического тела. Такое изменение происходит изотермически и характеризуется температурой фазового равновесия (T_0) двух аллотропических разновидностей.

Например, железо при температурах до 910°C и при $1401\text{--}1539^{\circ}\text{C}$ образует α -фазу и кристаллизуется в виде кубической объемно-центрированной решетки, а в интервале температур $910\text{--}1401^{\circ}\text{C}$ образует γ -фазу в виде кубической гранецентрированной решетки.

В сплавах могут существовать твердые растворы. Твердые растворы называются непрерывными, если они образуются при любом соотношении компонентов.

Различают твердые растворы замещения и внедрения. В растворах замещения атомы компонентов могут замещать друг друга в любом узле решетки. В растворах внедрения атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях решетки растворителя.

Для описания сплавов используют диаграмму состояния или диаграмму равновесия, представляющую собой зависимость фазового строения, химического состава от температуры.

Простейшим примером является сплав, имеющий в своем составе два химических элемента (компонента). Согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы (число независимых переменных, действующих на систему, которые можно изменять, не нарушая количество и состав существующих фаз) равновесной системы ($C_{\text{св}}$) определяется количеством ее компонентов ($K_{\text{ком}}$), количеством фаз (Φ) и количеством переменных параметров P . Для металлических материалов внешними независимыми параметрами чаще всего являются температура T и давление P , т.е. $P_{\text{пар}} = 2$. В общем случае:

$$C_{\text{св}} = K_{\text{ком}} - \Phi + P. \quad (2.1)$$

2.3. Основы термодинамики процессов коррозии металлов

Многие реакции, протекающие при коррозии, являются обратимыми. Законы термодинамики дают возможность определить вероятность образования соединения в тех или иных условиях.

На целенаправленном смещении равновесия основан один из методов защиты металлов от газовой коррозии — создание защитных атмосфер.

Для определения состояния вещества в термодинамике используют такие понятия, как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), изобарно-изотермический потенциал (G), химический потенциал (μ).

Изменение внутренней энергии в процессе связано с количеством выделяемой теплоты (Q) и величиной совершаемой

системой работы (A):

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.2)$$

В случае химической реакции, протекающей при постоянном объеме системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции.

Энергия вещества при постоянном давлении характеризуется энтальпией (H). Последняя больше внутренней энергии на величину работы, которую может совершить система при постоянном давлении:

$$H = U + PV. \quad (2.3)$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения

$$A = P\Delta V \quad \text{или} \quad (2.4)$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.5)$$

Сравнивая уравнение (2.2) с уравнением (2.3) видим, что

$$\Delta H_p = -Q, \quad (2.6)$$

где ΔH_p — энтальпия при постоянном давлении.

Равновесие связано не только с различием в энергии молекул, но и с вероятностью состояний исходных веществ и продуктов реакции, с возможностью протекания реакций.

Величина, которая позволяет количественно определить вероятность состояния, называется энтропией, ее изменение обозначается ΔS , а размерность — Дж/моль·град.

В химических реакциях, идущих при постоянном давлении, одновременно изменяются и энтальпия и энтропия, а процесс протекает в направлении, при котором уменьшается общая движущая сила реакции.

Движущая сила называется свободной энергией или изобарным потенциалом (ΔG). По международному соглашению 1961 г. изобарный потенциал назван «свободной энергией Гиббса». Его размерность — Дж/моль. Изобарный потенциал является свойством вещества, выражающим одновременно как его энтальпию (энергию), так и присущую ему энтропию (степень беспорядка).

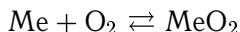
Основное уравнение термодинамики, связывающее эти величины, имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.7)$$

Изобарный потенциал связан с константой равновесия простым соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (2.8)$$

Рассмотрим реакцию окисления металла:



В газовой атмосфере, содержащей кислород, уравнение для изобарно-изотермического потенциала будет иметь вид:

$$\Delta G = -RT \ln K - RT \ln a_{\text{O}_2}. \quad (2.9)$$

Выражая изменение энергии Гиббса через величины равновесного P'_{O_2} и парциального P_{O_2} давлений кислорода, получим:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{P'_{\text{O}_2}} - RT \ln P_{\text{O}_2} = -RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}}. \quad (2.10)$$

Уравнение позволяет оценить возможность протекания процесса окисления. Если $P_{\text{O}_2} > P'_{\text{O}_2}$, то процесс окисления возможен, так как в этих условиях $\Delta G < 0$. Если $P_{\text{O}_2} < P'_{\text{O}_2}$, то окисление невозможно, ибо при этом $\Delta G > 0$.

Этот принцип используют для предотвращения газовой коррозии в ряде технологических операций, например, в металлургии. Снижая парциальное давление P_{O_2} в газовой среде, предохраняют металл от окисления при высоких температурах.

2.4. Коррозия металлов в неэлектролитах

Коррозия в неэлектролитах — это коррозия в жидкостях, не проводящих электрический ток. К неэлектролитам относятся, например, бром, расплавленная сера, многие органические вещества (бензол, хлороформ, фенол и т.д.), жидкое топливо (нефть, керосин, бензин), смазочные масла.

Коррозия металлов и сплавов в безводных растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, и преимущественно по химическому механизму. Однако все же приводит к значительным разрушениям металлической аппаратуры.

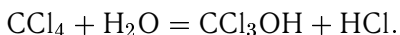
Расплавленная сера химически активна и реагирует почти со всеми металлами. В ее присутствии сильно корродирует медь, олово, свинец, в меньшей степени — углеродистая сталь и титан, и незначительно — алюминий.

Влажный хлор вызывает сильную коррозию аппаратуры. В его среде стоек только титан и неметаллические материалы. При снижении концентрации влаги до 0,04 % возможно применение стальной аппаратуры. Для увеличения коррозионной стойкости стальных поверхностей при возможных проскоках недо-

статочного осушенного хлора рекомендуется покрывать стальные детали защитным слоем никеля. Так, при толщине никелевого слоя 30 мкм такие детали сохраняют коррозионную стойкость при 20 °С в хлоре, влажность которого составляет 0,3 %.

Жидкий бром взаимодействует при комнатной температуре со многими металлами. К ним относятся медь, серебро, алюминий, олово, титан, хром, железо, углеродистые стали и т.д. Для хранения жидкого брома предложены стальные емкости, гомогенно оцинкованные внутри. Применяют также покрытия из чистого никеля.

Большинство органических жидкостей, не содержащих воды и других примесей, инертны по отношению к стали. Но присутствие влаги, даже в незначительных количествах, создает агрессивную среду, химическая коррозия переходит в электрохимическую, и процесс окисления металла ускоряется. Так, сталь в тетрахлориде углерода является коррозионнстойкой. При падении следов влаги происходит гидролиз CCl_4 :



Образуется агрессивная электропроводная среда, которая вызывает сильную коррозию стали.

Коррозионная активность нефти и продуктов ее переработки определяется содержанием в ней соединений серы — сероводорода, и меркаптанов (тиоспиртов с общей формулой (R-SH)). Эти соединения вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца, олова, меди и других металлов за счет образования на поверхности сульфидов и меркаптидов металла типа RS-Me-SR .

Чем больше в жидких продуктах серы, тем сильнее коррозия. Так, в мазуте, содержащем 3,7 % серы, скорость коррозии стали (0,12 % С) в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5 % серы.

Сталь может корродировать при соприкосновении с бензинами, так как углеводороды бензинов окисляются под действием кислорода воздуха, образуя органические кислоты.

Металлические изделия, работающие в растворах неэлектролитов, готовят из материалов, устойчивых в данной среде. Высокохромистые стали используют при изготовлении аппаратуры для переработки нефти. Широко применяют нанесение на поверхность стали защитных покрытий.

Вопросы для самопроверки

1. Укажите условия, при которых протекает газовая коррозия.
2. Что называется жаростойкостью и жаропрочностью металла?

3. Приведите определение химического механизма коррозии. При каких условиях он реализуется в газовой фазе?
4. Какие типы кристаллических решеток вам известны?
5. Какие вы знаете дефекты кристаллических решеток?
6. Какие изменения структуры металла происходят при его затвердевании?
7. Приведите основное уравнение термодинамики.
8. Проанализируйте влияние парциального давления кислорода (P_{O_2}) на возможность протекания реакции окисления металла.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

3.1. Термодинамическая вероятность образования продуктов окисления на поверхности металла

В природных условиях большинство металлов находятся в связанном состоянии в виде оксидов или солей. Следовательно, для них это состояние является термодинамически наиболее устойчивым. Для того, чтобы из природных соединений получить металлы или сплавы, которые используются как конструкционные материалы, нужно затратить энергию. Таким образом, в промышленных условиях большинство металлов и сплавов находятся в термодинамически неустойчивом состоянии.

Стремление металлов перейти из металлического в ионное состояние характеризуется величиной уменьшения свободной энергии (ΔG^0) и составляет сущность процессов химической коррозии.

Ниже (табл. 3.1) приводятся данные по изменению энергии Гиббса для реакций перехода металла в ионное состояние при взаимодействии их с кислородом.

Таблица 3.1

**Изменение свободной энергии для реакций окисления металлов
в атмосферных условиях (25°С; 0,1 МПа)**

Реакция	Изменение свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв.	Реакция	Изменение свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв.
$K \rightleftharpoons K^+$	-360,9	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+}$	-102,6
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+}$	-356,3	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+}$	-91,8
$Na \rightleftharpoons Na^+$	-340,3	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+}$	-90,9
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+}$	-307,3	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+}$	-46,14
$Al \rightleftharpoons Al^{3+}$	-239,5	$Hg \rightleftharpoons 1/2Hg_2^{2+}$	-9,42
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+}$	-192,2	$Ag \rightleftharpoons Ag^+$	-8,51
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}$	-153,6	$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+}$	+16,54
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+}$	-150,3	$Ir \rightleftharpoons Ir^{3+}$	+17,84
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+}$	-127,3	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+}$	+36,0
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+}$	-117,2	$Au \rightleftharpoons Au^{3+}$	+65,73
$Co \rightleftharpoons Co^{2+}$	-105,5		

В начале таблицы расположены наименее коррозионноустойчивые металлы (K, Ca, Na, Mg). Реакция ионизации этих металлов сопровождается убылью свободной энергии и вероятность перехода их в окисленное состояние тем больше, чем значительнее уменьшение ΔG^0 . Эти металлы в природе встречаются в виде руд и солей.

В конце таблицы находятся наиболее коррозионноустойчивые металлы (Pd, Ir, Pt, Au). Положительное значение изменения свободной энергии системы указывает на невозможность самопроизвольного протекания реакций ионизации. В природных условиях золото, платина, иридий и палладий являются термодинамически устойчивыми. Они, как правило, встречаются в самородном состоянии.

Таблица 3.1 дает общую приближенную характеристику. В зависимости от условий эксплуатации устойчивость металла может в значительной степени меняться. Например, в растворах азотной кислоты алюминий и хром устойчивее меди. А в растворах щелочей магний более стоек, чем алюминий или цинк, что объясняется образованием поверхностных защитных пленок.

На равновесие реакций ионизации оказывает влияние температура и давление. Для заключения о возможности осуществления коррозионного процесса при изменении внешних параметров необходимо определить знак изменения изобарного потенциала.

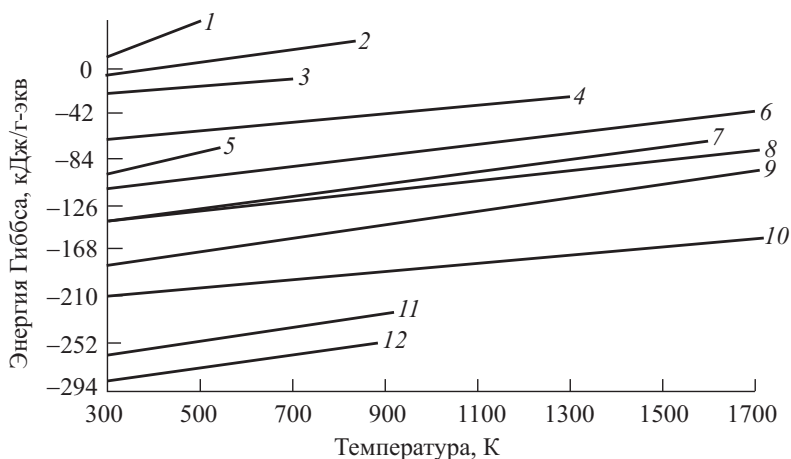


Рис. 3.1. Влияние температуры на ΔG^0 образования некоторых оксидов металла:

1 — Au₂O₃; 2 — Ag₂O; 3 — PtO; 4 — CuO; 5 — PbO; 6 — NiO; 7 — FeO; 8 — Fe₂O₃; 9 — Cr₂O₃; 10 — TiO₂; 11 — Al₂O₃; 12 — MgO

При изучении влияния давления исходят из примерных границ технически возможного применения парциального давления кислорода P_{O_2} от 10^{-5} до 10^9 Па.

Как показывают справочные данные (рис. 3.1) для значительного количества металлов с повышением температуры термодинамическая вероятность процесса окисления металла снижается. Это же относится и к образованию солей.

3.2. Основные стадии газовой коррозии металлов

Образование продуктов коррозии осуществляется в результате протекания ряда последовательных и параллельных реакций. На рис. 3.2 представлена схема образования сплошной оксидной пленки при окислении металла кислородом из газовой фазы.

Процесс окисления металла протекает в несколько стадий:

1. ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;
2. перемещение ионов металла Me^{n+} и электронов в слое оксида;
3. перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;
4. адсорбция кислорода на поверхности;
5. превращение адсорбированного кислорода в ион O^{2-} ;
6. перемещение ионов кислорода O^{2-} в слое оксида;
7. реакция образования оксида.

В некоторых случаях отдельные стадии процесса могут выпадать или трансформироваться. Но в общем все стадии процесса взаимосвязаны и протекают последовательно. Суммарная скорость процесса определяется скоростью самой медленной реакции. Например, если медленно протекает стадия (3), то процесс лимитируется внешней диффузией, если (1), (2) или (6) — имеет место внутридиффузионный контроль процесса.

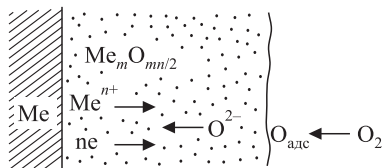


Рис. 3.2. Схема процесса образования оксидной пленки на металле

Отличительной особенностью газовой коррозии металла является в отдельных случаях затухание процесса во времени. Это происходит тогда, когда на поверхности металла образуется защитная пленка. Если эта пленка является сплошной и имеет

хорошую адгезию с поверхностью, то она изолирует металл от контакта с агрессивной средой и коррозия прекращается.

Первым этапом этого процесса должна быть адсорбция окислителя на поверхности, закономерности которой будут рассмотрены ниже.

3.3. Адсорбция газов на поверхности металлов

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбционное равновесие, т.е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничащими фазами, является динамическим и быстро устанавливается.

Частицы, которые находятся на поверхности твердого тела, обладают избыточной энергией.

За счет этого молекулы окружающей среды притягиваются к металлу и концентрируются на его поверхности. Этот процесс протекает всегда самопроизвольно и с положительным тепловым эффектом.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую.

Физическая адсорбция обусловлена вандер-ваальсовскими силами. Энергия связи между молекулами адсорбата и поверхностью металла невелика (порядка 40–50 кДж/моль). Равновесие устанавливается быстро. Адсорбированные вещества могут быть легко удалены с поверхности. Физическая адсорбция наиболее отчетливо проявляется при низких температурах, близких к температуре конденсации адсорбата.

Хемосорбцией называется процесс адсорбции, сопровождающийся химической реакцией между молекулами адсорбированного вещества и металлом. Энергия связи между атомами оценивается величинами 150–160 кДж/моль. Связь, возникающая между металлом и окислителем, имеет ионный характер. Металл отдает атому адсорбированного вещества электроны. Процесс хемосорбции протекает очень быстро (доли секунды). Внешняя поверхность адсорбированной пленки при этом заряжается отрицательно, а внутренняя — положительно.

Количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице поверхности, зависит от температуры среды и концентрации адсорбата в газовой или жидкой фазе.

Функциональная зависимость между равновесным количеством адсорбата на поверхности твердого тела и концентрацией или давлением P (если адсорбат является газом) при $T = \text{const}$ называется изотермой адсорбции.

Впервые теоретическое обоснование изотермы адсорбции было дано Ленгмюром. Им было сделано несколько допущений, упрощающих модель процесса.

Предполагалось, что:

- поверхность адсорбента энергетически однородна;
- частицы адсорбата на поверхности никак не взаимодействуют друг с другом;
- на один активный центр поверхности приходится одна частица адсорбированного вещества;
- может образовываться только мономолекулярный адсорбционный слой.

Скорость процесса адсорбции $v_{ад}$ будет прямо пропорциональна давлению газа P и величине свободной поверхности металла $(1 - \Theta)$:

$$v_{ад} = K_{ад} P (1 - \Theta), \quad (3.1)$$

где $K_{ад}$ — константа, характеризующая скорость процесса адсорбции.

Скорость обратного процесса — десорбции — будет прямо пропорциональна поверхности, занятой реагирующими молекулами:

$$v_{дес} = K_{дес} \Theta, \quad (3.2)$$

где $K_{дес}$ — константа, характеризующая процесс десорбции, а Θ — доля поверхности металла, занятая частицами адсорбата.

При установлении равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции:

$$v_{ад} = v_{дес}. \quad (3.3)$$

Приравнявая правые части уравнений (3.1) и (3.2), получаем:

$$K_{ад} P (1 - \Theta) = K_{дес} \Theta. \quad (3.4)$$

Решая уравнение (3.4) относительно Θ , получим:

$$\Theta = \frac{K_{ад} P}{K_{дес} + K_{ад} P}. \quad (3.5)$$

Разделив числитель и знаменатель на $K_{дес}$ и обозначив $K_{ад}/K_{дес} = b$, получим:

$$\Theta = \frac{bP}{1 + bP}, \quad (3.6)$$

где b — адсорбционный коэффициент.

Уравнение (3.6) носит название изотермы. Ее графическое выражение дано на рис. 3.3.

При $\Theta = 1$ получается горизонтальный участок, отвечающий образованию заполненного монослоя.

При слабой адсорбции (Θ мала) или при низком давлении газа (мало P) можно принять, что $1 + bP \cong 1$ и тогда из (3.6) получим:

$$\Theta = bP. \quad (3.7)$$

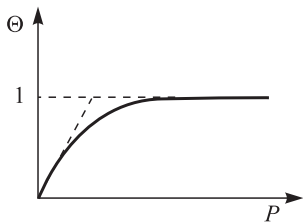


Рис. 3.3. Изотерма Ленгмюра

При этих условиях степень заполнения поверхности мала и пропорциональна давлению.

Выражение (3.7) отражает закон распределения и носит название изотермы Генри.

При высоком давлении справедливо допущение $1 + bP \cong bP$ и мы получаем из уравнения (3.6):

$$\Theta = 1.$$

Это означает, что все активные центры на поверхности металла полностью заполнены адсорбированным веществом и дальнейшее увеличение его парциального давления в газовой фазе не влияет на количество вещества, адсорбированного на поверхности твердого тела. Этому состоянию отвечает правый участок на кривой изотермы, т.е. прямая линия (рис. 3.3).

Если на поверхности металла адсорбируется смесь газов, то степень заполнения поверхности i -м газом рассчитывается по уравнению

$$\Theta = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_n b_i P_i}, \quad (3.8)$$

где сумма берется по всем « n » компонентам газовой смеси.

В большинстве случаев поверхность твердого металла энергетически неоднородна. Она представляет собой серию элементарных площадок, обладающих различной теплотой адсорбции.

Экспериментальные данные более точно описываются уравнением:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln a_0 P, \quad (3.9)$$

где f — коэффициент, отражающий функцию распределения, а a_0 — адсорбционный коэффициент при наибольшей теплоте адсорбции.

Выражение (3.9) получило название логарифмической изотермы адсорбции. Экспериментально она впервые была описана в

работах А.Н. Фрумкина и А.И. Шлыгина. Теоретический вывод уравнения этой изотермы сделан М.И. Темкиным.

Адсорбция может быть мономолекулярной и полимолекулярной. В последнем случае на поверхности адсорбента образуется несколько слоев. Первый мономолекулярный слой обусловлен силами взаимодействия между поверхностью твердого тела и адсорбатом. Второй и последующие слои удерживаются ван-дер-ваальсовскими силами. Слои адсорбата распределяются по поверхности неравномерно. На некоторых участках их может быть два или три слоя. Одновременно могут остаться участки, закрытые монослоем или совсем свободные от адсорбата (рис. 3.5).

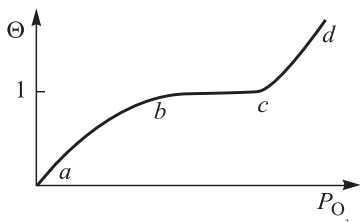


Рис. 3.4. Изотерма адсорбции

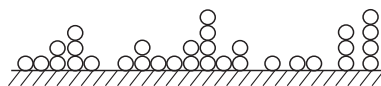


Рис. 3.5. Схема заполнения поверхности адсорбента при многослойной адсорбции

На рис. 3.4 представлена изотерма адсорбции кислорода. Участки ab и bc отвечают мономолекулярной адсорбции, участок cd — полимолекулярной. На рис. 3.5 представлена схема заполнения поверхности металла адсорбированным веществом по теории Брунауэра.

3.4. Адсорбция кислорода на поверхности металла и образование оксида

Молекулы O_2 адсорбируются на поверхности металла обратимо. Количество адсорбата на единицу поверхности возрастает с увеличением соотношения P_{O_2}/P_s , где P_{O_2} — давление кислорода над адсорбатом, а P_s — давление насыщенного пара кислорода при изучаемой температуре. Как видно из рис. 3.6 вид экспериментальной зависимости сходен с изотермой на рис. 3.4.

Первоначально происходит мономолекулярная адсорбция, а начиная с некоторого значения P_{O_2}/P_s , имеет место многослойная физическая адсорбция.

Скорость адсорбции, как правило, возрастает во времени и происходит тем быстрее, чем выше температура. На рис. 3.7 приведены кинетические кривые адсорбции кислорода на серебре.

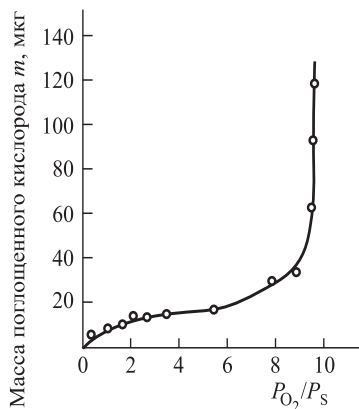


Рис. 3.6. Изотерма адсорбции кислорода на алюминии при 77 К (по данным Скорчеллетти)

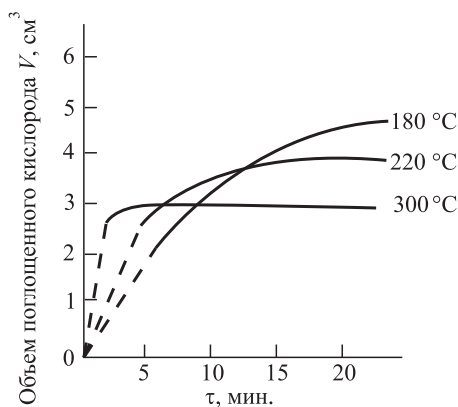


Рис. 3.7. Кинетика адсорбции кислорода на серебре при различных температурах ($P_{O_2} = 200$ мм рт. ст.)

Существует мнение, что первоначально образуется адсорбционный слой, который позже превращается в слой оксида.

Первые порции кислорода поглощаются с выделением значительного количества теплоты и, следовательно, с понижением изобарного потенциала, т.е. самопроизвольно. Тепловой эффект адсорбции кислорода имеет тот же порядок, что и теплота образования оксида. Поэтому адсорбцию кислорода можно рассматривать как химическое взаимодействие O_2 с поверхностью металла. Последующие порции кислорода поглощаются с меньшим тепловым эффектом.

Химическая связь между адсорбированным кислородом и металлом имеет ионный характер. Электроны металла притягиваются к атомам кислорода. Последние превращаются в отрицательные частицы O_2^- . Пока на поверхности имеется только монослой кислорода, образование оксида как новой фазы не происходит. Оксид будет сформирован в том случае, когда взаимное расположение катионов металла и анионов O^{2-} будет отвечать структуре кристаллической решетки оксида. Существует мнение, что переход от хемосорбированного слоя кислорода к оксиду происходит легче, если существует кристаллохимическое соответствие между решетками металла и оксида и расстояние между ионами металла в оксиде и в решетке металла близки.

Адсорбированные ионы O^{2-} могут проникать под поверхность металла и формировать оксид в глубине. Схемы строения хемосорбированного слоя и оксида металла представлены на рис. 3.8.

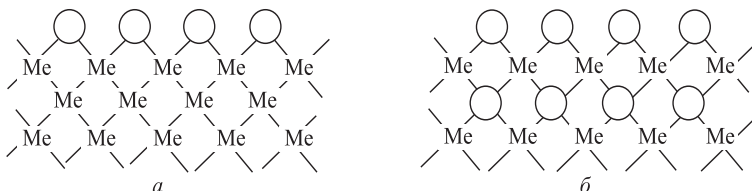


Рис. 3.8. Схема строения слоя хемосорбированного кислорода на металле (а) и строения оксида (б).

Me — металл; O — кислород

Образование хемосорбированного слоя кислорода происходит быстро. Стадия проникновения ионов кислорода вглубь и формирование оксида протекает обычно в 10^4 – 10^5 раз более медленно.

Тонкий слой оксида (в несколько десятков ангстрем) имеет мелкокристаллическую структуру. При повышении температуры на нем возникают отдельные более крупные зародыши. С течением времени зародыши захватывают всю поверхность металла и первичная мелкокристаллическая пленка оксида нацело перекристаллизовывается в более крупные кристаллы.

В атмосферных и промышленных условиях большинство металлов покрыто пленкой продуктов коррозии. Жаростойкость металлов во многом определяется свойствами пленок.

3.5. Пленки на поверхности металлов

Поверхностная пленка, которая образуется на металле, определяет его коррозионную устойчивость в агрессивной среде. Пленки классифицируют в зависимости от их толщины. Различают:

- тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- средние пленки (видимые благодаря интерференционному окрашиванию как цвета побежалости), имеющие толщину 40–500 нм;
- толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм.

Толщина образуемых пленок во многом определяется условиями окисления. В табл. 3.2 приведены данные значений толщины пленок и оксидных слоев на железе в зависимости от условий их образования.

Таблица 3.2

Толщина пленок на железе

Металл	Условия получения		Толщина пленки, нм	Классификация
Железо (0,04 % С)	Выдержка несколько дней в сухом воздухе при комнатной температуре		1,5–2,0	Тонкие пленки
Железо	Нагревание на воздухе при 400 °С		46 52 58 68 72	Пленки средней толщины
	Время нагрева, мин	Цвет пленки		
	1	желтый		
	1,5	оранжевый		
	2,0	красный		
	2,5	фиолетовый		
	3,0	синий	72	
	Нагревание на воздухе в течение 7 суток при 900 °С		≈ 600 мк	Толстые пленки

Продукты коррозии, которые образуются на поверхности металла, могут тормозить дальнейший процесс коррозии.

Одним из основных условий, характеризующих эту способность, является сплошность получаемой пленки.

Критерий сплошности впервые был сформулирован Пиллингом и Бедворсом. Условие сплошности выполняется тогда, когда молекулярный объем химического поверхностного соединения (например, оксида) больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида. Соотношение объемов образованного оксида и исходного металла может быть легко подсчитано.

Предположим, что окисляется 1 грамм-атом металла. Его объем можно определить по формуле:

$$V_{\text{Me}} = \frac{A_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}}} \quad (3.10)$$

где A_{Me} — атомная масса металла; ρ_{Me} — плотность металла.

Объем полученного оксида будет равен:

$$V_{\text{OK}} = \frac{M_{\text{OK}}}{n \cdot \rho_{\text{OK}}} \quad (3.11)$$

где M_{OK} — молекулярная масса оксида; n — число атомов металла в молекуле оксида; ρ_{OK} — плотность оксида.

Соотношение между объемом оксида и объемом металла:

$$\frac{V_{\text{OK}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{OK}} \rho_{\text{Me}}}{n \cdot A_{\text{Me}} \cdot \rho_{\text{OK}}} \quad (3.12)$$

Очевидно, что при $V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} > 1$ образуется сплошная пленка, при $V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} < 1$ пленка не получается сплошной.

Значения указанного соотношения для некоторых оксидов металлов приведены в табл. 3.3. На основании данных таблицы можно определить металлы, оксиды которых не образуют сплошной пленки.

Таблица 3.3

Соотношение объемов оксида и исходного металла

Металл	Оксид	$V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$	Металл	Оксид	$V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$
K	K_2O	0,45	Al	Al_2O_3	1,28
Na	Na_2O	0,55	Zn	ZnO	1,55
Li	Li_2O	0,59	Ag	Ag_2O	1,58
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Cu	CuO	1,74
Mg	MgO	0,79	Cr	Cr_2O_3	2,07
Ba	BaO	0,73	Fe	Fe_2O_3	2,14
Cd	CdO	1,21	W	WO_3	3,35

Пример. Металлы K, Na, Li, Ca, Sr, Mg, Ba — представители щелочных и щелочноземельных металлов, — имеют отношение $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} < 1$. По условию сплошности Пиллинга и Бедворса они образуют рыхлые пористые пленки.

Сплошность пленки является необходимым, но недостаточным условием для проявления защитных свойств. Реально, когда $V_{\text{ок}} \times V_{\text{ме}}^{-1} \gg 1$, может происходить такое возрастание внутренних напряжений, которое приводит к вспучиванию и отслаиванию пленки, что снижает ее защитные свойства.

Ориентировочно можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают пленки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$2,5 > V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} > 1.$$

Дополнительными условиями, обеспечивающими защитные свойства пленки, являются их хорошая адгезия к металлу и физико-химические свойства. Так, например, при окислении меди при 500°C образуется пленка, которая легко отслаивается от металла. Поэтому медь не используется как жаростойкий материал.

Поверхностная пленка должна быть прочной, эластичной и иметь близкий с основным металлом коэффициент термического расширения.

3.6. Кинетика газовой коррозии металлов

Скорость коррозии определяют количественно, изучая во времени изменение какого-либо показателя коррозионного процесса. Наиболее часто при изучении коррозии используют следующие показатели:

- изменение толщины образующейся пленки продуктов коррозии (глубинный показатель K_p , мм/год);
- изменение массы образца металла (массовый показатель K_m^\pm , г/(м²·ч);
- объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа (объемный показатель K_V , см³/(см²·ч).

В процессе изучения кинетики устанавливают функциональную зависимость между выбранным показателем процесса и временем:

$$\text{ПОКАЗАТЕЛЬ} = f(\tau).$$

Полученное уравнение называют кинетическим. Скорость газовой коррозии наиболее часто выражают через скорость роста оксидной пленки:

$$v = dh/d\tau,$$

где v — скорость процесса; h — толщина оксидной пленки; τ — время процесса.

Существует несколько вариантов зависимости скорости роста пленки во времени.

3.6.1. Линейный закон роста пленки

Рассмотрим случай, когда пленки не образуют сплошного и плотного слоя ($V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} < 1$), не являются защитными, и окисляющий газ может свободно проникать через них к поверхности металла и вступать с ним в химическую реакцию. Схематически такой процесс представлен на рис. 3.9.

Скорость реакции в этом случае не зависит от толщины пленки и может быть выражена уравнением:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_c C_0 \quad (3.13)$$

где h — толщина пленки на металле; τ — время коррозии металла; k_c — константа скорости химической реакции; C_0 — концентрация окислителя на поверхности металла.

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$h = K_1 \tau + A_h, \quad (3.14)$$

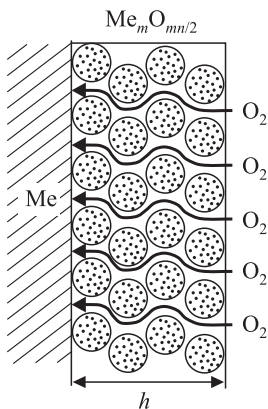


Рис. 3.9. Схема процесса образования пористой оксидной пленки на металле

где $K_1 = k_c \cdot C_0$ — величина, постоянная для данной концентрации окислителя; A_h — постоянная интегрирования, численно равная толщине пленки перед опытом.

В большинстве опытов значение постоянной A_h близко к нулю, и тогда уравнение (3.14) принимает вид:

$$h = K_1 \tau. \quad (3.15)$$

Таким образом, рост пористой (незащитной) пленки контролируется скоростью химической реакции окисления (кинетический контроль) и протекает во времени по линейному закону.

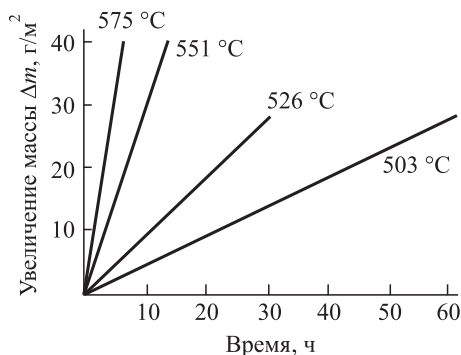


Рис. 3.10. Окисление магния в кислоте при различных температурах

Линейный закон наблюдается при высокотемпературном окислении на воздухе щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов, оксиды которых возгоняются при высоких температурах (например вольфрам, молибден). В качестве примера на рис. 3.10 приведены экспериментальные кривые окисления магния.

3.6.2. Параболический закон роста пленок.

Параболический закон окисления металлов впервые был установлен Г. Тамманом для случая взаимодействия серебра с парами йода.

Если на поверхности металла образуется сплошная защитная пленка ($V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} > 1$), то процесс коррозии во времени будет замедляться. На скорость коррозии будет влиять диффузия компонента через слой пленки и в этом случае следует

воспользоваться уравнением Фика:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{dC}{dh} \quad (3.16)$$

где K_d — коэффициент диффузии.

Если принять, что в процессе окисления устанавливается стационарный режим диффузии, т.е. не происходит накопления диффундирующего вещества в каком-либо сечении пленки, то производную $\frac{dC}{dh}$ можно заменить соотношением:

$$\frac{dC}{dh} = \frac{C_0 - C_1}{h}, \quad (3.17)$$

где C_0 — концентрация кислорода на внешней поверхности пленки на границе с воздухом; C_1 — концентрация кислорода на внутренней поверхности пленки на границе с металлом.

Тогда скорость коррозии на единицу площади сечения будет равна:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{C_0 - C_1}{h}. \quad (3.18)$$

Если внутренняя диффузия лимитирует скорость всего процесса, то весь кислород, достигший металла, успевает вступить в реакцию и $C_1 \rightarrow 0$. Тогда:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{C_0}{h}. \quad (3.19)$$

После интегрирования получим

$$h^2 = K_2 \tau. \quad (3.20)$$

В этом уравнении

$$K_2 = 2K_d C_0. \quad (3.21)$$

Уравнение (3.21) характеризует параболический закон роста пленок.

В качестве примера на рис. 3.11 приведены экспериментальные зависимости скорости окисления железа при различных температурах.

Параболический закон роста оксидной пленки за исключением начальных участков, наблюдается при окислении вольфрама, меди, железа, никеля, а также при образовании галогенидных пленок на серебре.

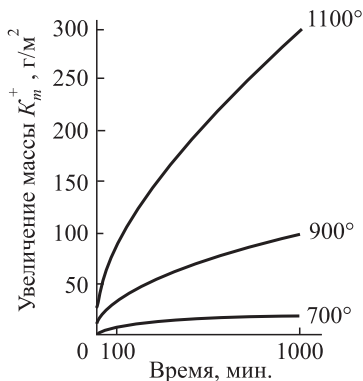


Рис. 3.11. Параболические кривые окисления железа на воздухе при повышенных температурах

3.6.3. Сложные законы роста пленок

Диффузионно-кинетический контроль кинетики процесса имеет место в том случае, когда скорости диффузии и химической реакции окисления соизмеримы.

Уравнение, описывающее такой процесс, носит название уравнения Эванса и имеет вид:

$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{k_c} = C_0\tau. \quad (3.22)$$

С введением принятых обозначений $K_1 = k_c C_0$ и $K_2 = 2K_d C_0$ имеем:

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau. \quad (3.23)$$

Уравнение отражает сложно-параболический закон роста пленок.

Если пленка очень тонкая, что отвечает начальной стадии окисления, то первый член уравнения значительно меньше второго. Поэтому можно пренебречь первым членом уравнения, и тогда получаем линейный закон роста пленки.

Если же толщина пленки велика, то, пренебрегая вторым членом уравнения, получаем уравнение параболического закона роста пленки.

Иногда рост пленки по толщине происходит медленнее, чем это должно следовать из диффузионного механизма процесса окисления. Затухание процесса коррозии в таких случаях объясняют уплотнением пленки или появлением дефектов, которые тормозят диффузию.

Для ряда металлов установлена логарифмическая зависимость скорости окисления от времени, которая описывается уравнением:

$$h = \ln(k\tau), \quad (3.24)$$

где k — константа.

Логарифмический закон роста пленки установлен экспериментально для окисления на воздухе алюминия и цинка в интервале 25–225 °С, никеля до 650 °С, железа до 375 °С, меди до 100 °С.

Проанализируем приведенные зависимости. Щелочные и щелочноземельные металлы, которые имеют отношения объема оксида к объему металла V_{OK}/V_{Me} меньше единицы, окисляются по линейному закону. По уменьшению скорости окисления эти металлы располагают в ряд:

$$K > Na > Ba > Ca > Mg.$$

Линейный ход кинетической зависимости характерен и для металлов, оксиды которых летучи при высоких температурах. К этой группе относятся металлы Mo, Os, Ru, Ir, V, W.

Для ряда технически важных металлов наблюдается параболическая зависимость скорости окисления во времени. Приближенно по возрастанию устойчивости к газовой коррозии в атмосфере воздуха можно расположить в ряд следующие металлы: $W < Fe < Co < Cu < Ni$. К этой же группе относятся и Mn, Be, Zn, Ti.

В группу металлов, дающих пленки с наиболее высокими защитными свойствами и окисляющихся по логарифмическому закону, входят Si, Al, Cr. Они расположены в ряд по возрастанию устойчивости.

Нужно отметить, что окисление некоторых металлов (Fe, Ni, Cu, Al, Zn, Ti, Ta) с изменением внешних условий происходит по разным законам.

Можно определить общую тенденцию к снижению самоторможения окисления металлов с ростом температур.

3.7. Оксидные пленки на поверхности железа

При высоких температурах на железе возможно образование следующих соединений: закись железа FeO, закись-окись железа Fe_3O_4 и оксид железа $\alpha-Fe_2O_3$. Все эти соединения обнаружены в окалине. Непосредственно к металлу примыкает закись железа FeO, далее следуют Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Соотношение толщин оксидов $FeO: Fe_3O_4: Fe_2O_3$ близко к 100:10:1.

Закись железа FeO носит название вюстит и имеет кубическую решетку. Кристаллографическая ячейка содержит четыре иона Fe^{2+} и четыре иона O^{2-} . Оксид устойчив при температурах выше 570–575 °C. В окалине вюстит находится в метастабильном переохлажденном состоянии. В этом оксиде содержится кислород в количествах, превышающих стехиометрические. Растворяющийся в оксиде кислород ионизируется, отбирая электроны у части двухвалентных ионов железа Fe^{2+} , которые переходят в трехвалентные ионы Fe^{3+} . Как показали рентгенографические исследования, при таком процессе образуется большое количество вакансий в кристаллической решетке. Это создает благоприятные условия для диффузии Fe^{2+} и перемещения электронов посредством перехода $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$.

Как будет показано далее, вюстит не обладает защитными свойствами.

Закись-окись железа Fe_3O_4 носит название магнетит и имеет кристаллографическую решетку типа шпинели. В решетке на каждый ион Fe^{2+} приходится два иона Fe^{3+} в правильном

кристаллографическом чередовании. Fe_3O_4 обладает электронной проводимостью. Это объясняется тем, что строгое чередование ионов $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ в структуре оксида обеспечивает легкость перехода электрона от одного катионного узла к другому. Магнетит устойчив во всем интервале температур от комнатной до точки плавления железа (1538°C). Защитные свойства выше, чем у вюстита.

При нагревании в окислительной среде до 220°C магнетит переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В этом случае изменяется состав оксида с Fe_3O_4 на Fe_2O_3 без изменения кристаллографической структуры. При нагревании до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ образуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Оксид железа (III) — Fe_2O_3 — носит название гематит и имеет структуру ромбоэдрической решетки. Гематит существует в широком интервале температур, но выше 1100°C частично диссоциирует.

3.8. Механизм химической коррозии

В процессе образования защитных пленок участвуют частицы Me^{n+} , O^{2-} и электроны. Электрически заряженные частицы и электроны перемещаются в кристаллической решетке продуктов коррозии. Зона роста пленки связана со скоростью движения частиц. Если превалирует скорость диффузии ионов или атомов металла, то образование оксида происходит на внешней поверхности пленки. Наоборот, если сквозь пленку диффундирует главным образом кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом. В большинстве случаев скорости диффузии частиц соизмеримы, и тогда зона роста находится внутри пленки. Схематично это положение изображено на рис. 3.12.

Принято считать, что для большинства случаев основным направлением диффузии является движение атомов или ионов металла через пленку наружу, и, в меньшей степени, диффузия кислорода в обратном направлении.

Оксидные и солевые пленки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру. Они обладают, как правило, ионной, а в некоторых случаях, и электронной проводимостью.

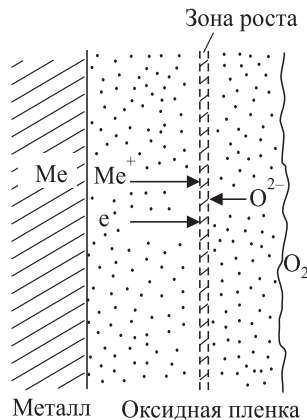


Рис. 3.12. Схема процесса окисления металла по Вагнеру

Металлы (электронные проводники) имеют величину удельной проводимости при обычной температуре от 10^6 до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Проводимость определяется движением свободных электронов.

Полупроводники имеют величину удельной проводимости при обычной температуре от 10^5 до $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Движение электронов может быть обусловлено тепловой флуктуацией (n -проводимость) или перемещением связанных ковалентных электронов по вакантным местам (дыркам) валентной зоны (p -проводимость).

Носителями зарядов являются также положительно или отрицательно заряженные ионы. Ионная проводимость обозначается как $n_k + n_a = 1$, где n_k и n_a — числа переноса катионов и анионов.

Ионные кристаллы обладают различными типами проводимости: ионной ($n_k + n_a = 1$), электронной ($n_e = 1$) и смешанной ($n_k + n_a + n_e = 1$). Здесь n_e — число переноса электронов.

Следует различать два типа направленного перемещения частиц в пленке:

- движение ионов в сторону их меньшей концентрации, т.е. процесс диффузии;
- перемещение ионов под влиянием электрического поля, или миграцию.

В таблице 3.4 приведены атомные и ионные радиусы некоторых элементов. Как показывают данные таблицы, ион металла имеет меньший радиус, чем соответствующий атом металла. Следовательно, от металла сквозь пленку будут двигаться, в основном, ионы металла и электроны (см. рис. 3.12). Диффузия ионов кислорода происходит навстречу ионам металла. Ионизация кислорода при этом осуществляется на внешней поверхности пленки.

Радиус ионов металлов меньше, чем радиус иона кислорода. Поэтому металлические ионы имеют большую подвижность при диффузии и зона роста пленки сдвинута к внешней границе.

Диффузия в твердом теле при температурах ниже температуры плавления кристаллов может осуществляться по одному из двух механизмов:

- 1) движением атомов или ионов между узлами кристаллической решетки;
- 2) движением атомов или ионов через пустые узлы в решетке или по дислокациям и границам зерен.

Таблица 3.4

Атомные и ионные радиусы (по Паулингу)

Название элемента	Символ атома	Атомный радиус, Å	Ион	Ионный радиус, Å
Водород	H	–	H ⁺	1,27
Алюминий	Al	1,43	Al ³⁺	0,50
Магний	Mg	1,62	Mg ²⁺	0,65
Калий	K	2,23	K ⁺	1,33
Кальций	Ca	1,97	Ca ²⁺	0,99
Титан	Ti	1,49	Ti ³⁺	0,69
Хром	Cr	1,25	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	0,65 0,52
Железо	Fe	1,26	Fe ²⁺ Fe ³⁺	0,75 0,67
Кобальт	Co	1,25	Co ²⁺	0,82
Никель	Ni	1,25	Ni ²⁺	0,78
Медь	Cu	1,28	Cu ⁺	0,96
Цинк	Zn	1,31	Zn ²⁺	0,74
Молибден	Mo	1,39	Mo ⁶⁺	0,62
Серебро	Ag	1,44	Ag ⁺	1,26
Свинец	Pb	1,74	Pb ²⁺	1,21
Кислород	O	0,6	O ^{2–}	1,40
Сера	S	1,04	S ^{2–}	1,84
Хлор	Cl	1,07	Cl [–]	1,81

Первый механизм (рис. 3.13) реализуется при образовании оксидов, ионы металлов которых имеют небольшие размеры по сравнению с параметрами решетки. По такому принципу образуются пленки AgCl, ZnO, Al₂O₃.

Второй механизм более вероятен в том случае, когда возможно образование оксидов с пустыми узлами в кристаллической решетке. По такому механизму образуются пленки Cu₂O, FeO (рис. 3.14). При этом превалирует диффузия катионов металла и электронов через пленку наружу.

В соответствие с приведенными механизмами различают два типа оксидов:

- оксиды с избытком ионов металла по сравнению со стехиометрическим составом; эти оксиды увеличивают свою электропроводимость при нагреве в восстановительной атмосфере;

- оксиды с избытком ионов кислорода по сравнению со стехиометрическим составом; эти оксиды увеличивают электропроводимость при нагреве в окислительной атмосфере.

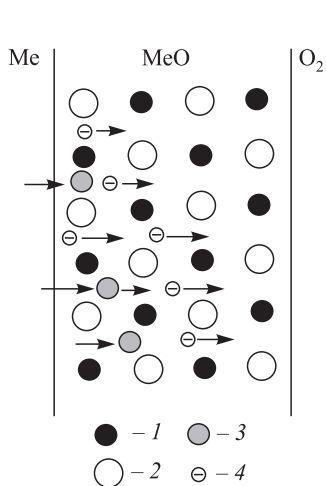


Рис. 3.13. Схема диффузии при росте пленки типа ZnO . Избыточные катионы Zn и эквивалентные им электроны находятся в междоузельном пространстве и могут в нем перемещаться: 1 — катионы металла в узле решетки; 2 — анион кислорода; 3 — катион металла в междоузельном пространстве; 4 — электрон

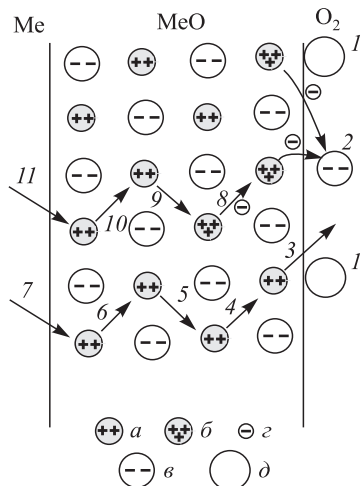


Рис. 3.14. Схема диффузии при росте пленки Cu_2O :

1 — адсорбированный атом кислорода; 2 — атом кислорода, ассимилируя от соседних ионов металла два электрона, превращается в ион; 3, 4, 5, 6, 7 — катион металла перемещается по пустым местам; 8, 9, 10, 11 — электрон переходит от катиона меньшей валентности к катиону большей валентности; а, б — двух- и трехвалентный катион металла; в — анион кислорода; г — электрон; д — атом кислорода

Ионно-электронная теория окисления металлов, которая сейчас наиболее признана, была разработана Вагнером. Им был выдвинут постулат о том, что в пленке происходит не только диффузия ионов за счет градиента концентраций, но осуществляется, главным образом, направленная миграция ионов в электрическом поле, создаваемом разницей потенциалов на внешней и внутренней поверхностях оксида.

Предполагалось, что процесс роста пленки — результат работы своеобразного гальванического элемента, у которого поверхность металла на границе с пленкой является анодом, т.е. поставляет катионы и электроны, а поверхность пленки на границе с реагентом — катодом, на котором атомы кислорода принимают

электроны. Пленка, обладая смешанной ионно-электронной проводимостью, работает одновременно как внутренняя и внешняя цепь замкнутой ячейки.

Образовавшиеся на поверхности металла положительные ионы и электроны перемещаются в пленке раздельно.

Электроны перемещаются с большей скоростью. Диффузия ионов протекает в результате перемещения их по дефектным местам кристаллической решетки оксида.

Адсорбированные из газовой фазы молекулы кислорода диссоциируют на внешней поверхности оксида. Атомы кислорода, принимая электроны, превращаются в ионы O^{2-} , которые начинают двигаться навстречу ионам металла. Таким образом, внешняя поверхность пленки, на которой кислород принимает электроны, является катодной поверхностью.

Встречная диффузия ионов металла и кислорода протекает в электрическом поле. Это означает, что уравнения кинетики и ее основные константы могут быть выведены, исходя из электрических параметров и закономерностей: величин ионной и электронной проводимости, чисел переноса ионов и электронов, закона Ома.

Соответствующие расчеты приведены в специальной литературе. Рассчитанные по Вагнеру и экспериментально полученные значения констант скорости реакции при газовой коррозии некоторых металлов обнаруживают большую сходимость. Например при окислении Cu до Cu_2O при $1000^\circ C$ $K_{расч} = 6,6 \cdot 10^{-9}$, а $K_{опыт} = 6,2 \cdot 10^{-9}$. Для образования $AgBr$ при взаимодействии с газообразным Br — соответственно $2,7 \cdot 10^{-11}$ и $3,8 \cdot 10^{-11}$.

Константа скорости окисления тем больше при прочих равных условиях, чем больше изменение свободной энергии и чем выше удельная электропроводимость материала пленки. Если оксид обладает электроизолирующими свойствами, дальнейшее окисление не происходит. Этим объясняется, например, стойкость алюминия к процессам окисления.

3.9. Влияние внутренних и внешних факторов на скорость газовой коррозии

3.9.1. Влияние состава пленки

Защитные свойства поверхностных пленок зависят от природы и состава сплава.

При высоких температурах (выше $800^\circ C$) скорость окисления стали уменьшается по мере повышения содержания в ней углеро-

да. Обезуглероживание сталей при этом также уменьшается. Это связано с интенсификацией процесса образования оксида углерода (II) — CO. Сера, фосфор, никель и марганец, присутствующие в сплаве, практически не влияют на высокотемпературное окисление железа, а титан, медь, кобальт и бериллий незначительно снижают скорость газовой коррозии. Хром, алюминий и кремний

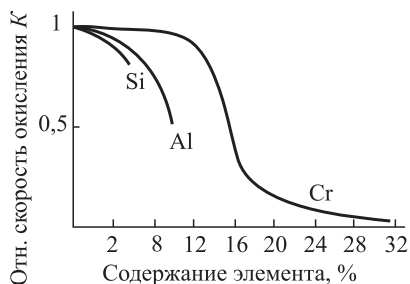


Рис. 3.15. Влияние легирующих элементов на относительную скорость газовой коррозии стали

своим свойством обладает кремний при введении его в сталь в количестве до 5 %. Однако стали с высоким содержанием алюминия и кремния обладают повышенной хрупкостью и твердостью, что затрудняет их обработку. Поэтому основой жаростойкого легирования является система Fe—Cr с добавочным введением кремния и алюминия в количестве до 4–5 %.

Ванадий, вольфрам и молибден сильно ускоряют окисление стали при высокой температуре. Это обусловлено летучестью и легкоплавкостью образуемых ими оксидов.

При высокой температуре более жаростойкой является аустенитная структура стали. С увеличением содержания феррита жаростойкость двухфазных сталей уменьшается, а степень окисления повышается. Это объясняется тем, что на двухфазных сталях образуются пленки с большими внутренними напряжениями, что приводит к их разрушению.

Деформация металла также способствует разрушению пленки и увеличивает скорость коррозии.

3.9.2. Влияние температуры

Температура оказывает значительное влияние на процессы газовой коррозии. Как было показано ранее, термодинамическая вероятность осуществления большинства реакций, которые при-

сильно замедляют окисление железа из-за образования прочных защитных оксидных пленок. Эти элементы широко применяют для легирования стали с целью повышения ее жаростойкости (рис. 3.15). Хром, введенный в сталь в количестве до 30 %, значительно повышает ее жаростойкость.

Алюминий вводят в сталь в количестве до 10 %, что еще больше повышает ее жаростойкость. Аналогичным

водят к образованию защитных пленок, с повышением температуры падает. В то же время рост температуры способствует увеличению скорости реакции. Поэтому в пределах термодинамической возможности (когда значение энергии Гиббса ΔG^0 меньше нуля) с увеличением температуры скорость коррозии возрастает (рис. 3.16).

Температура оказывает влияние на константу скорости химической реакции и на коэффициент массопередачи в процессе диффузии.

Для обоих случаев имеет место экспоненциальная зависимость:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3.25)$$

где k — константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии; A — постоянная, формально равная k при экстраполяции на $1/T = 0$; E — энергия активации химической реакции или процесса диффузии; R — газовая постоянная, равная 8,32 кДж/моль; T — абсолютная температура.

Если прологарифмировать уравнение (3.25), то получим:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2,3RT}. \quad (3.26)$$

Таким образом, температурная зависимость в координатах $1/T - \lg k$ выражается прямой линией, для которой $E/2,3RT$ равно тангенсу угла наклона.

При окислении металлов могут наблюдаться случаи, когда при невысоких температурах процесс идет в кинетической области, т.е. лимитируется скоростью химической реакции. При повышении температуры коэффициент скорости химической реакции возрастает в несколько раз быстрее, чем коэффициент диффузии. Это приводит к тому, что при определенной температуре (для многих металлов — 800–900 °С) скорость химической реакции уравнивается со скоростью диффузии, а потом и превышает ее. Процесс начинает контролироваться стадией диффузии.

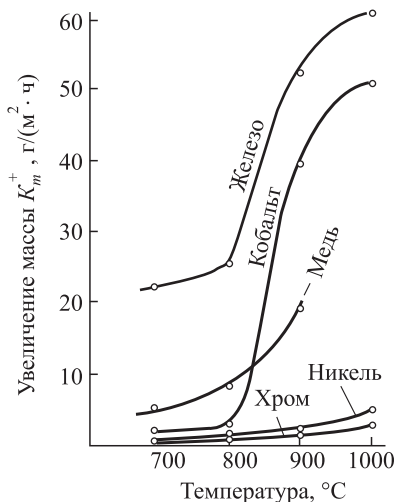


Рис. 3.16. Скорость окисления некоторых металлов в атмосфере кислорода

На зависимости $\lg k - 1/T$ этот эффект будет отмечен изломом, изменением наклона прямой линии.

Температура может оказывать также влияние на состав образующихся пленок. На рис. 3.17 приведена температурная зависимость окисления железа на воздухе, а в табл. 3.5 — состав образующихся пленок.

Таблица 3.5

Состав оксидных пленок на железе в зависимости от температуры

Температура, °C	Состав пленки	Закон роста
< 400	Fe_2O_3	Логарифмический
400–575	Fe_3O_4 ; Fe_2O_3	Параболический
575–730	FeO ; Fe_3O_4 ; Fe_2O_3	Параболический

Как показывают экспериментальные данные (рис. 3.17), в координатах $\lg K_m^+ - 1/T$ отмечено четыре участка (ограничены штриховой линией) с изменением наклона. Три нижние участка отвечают изменению состава оксидной пленки и кинетическому

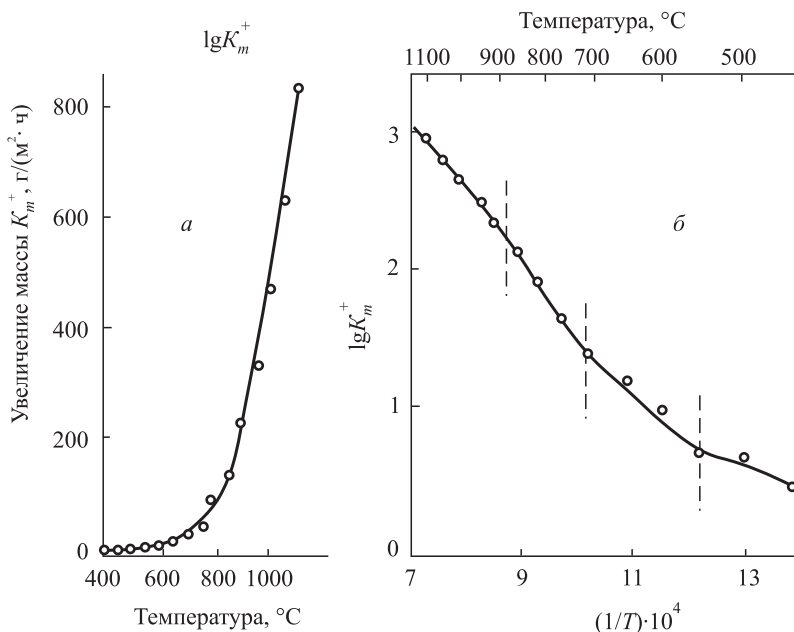


Рис. 3.17. Температурная зависимость окисления железа в координатах K_m^+ — температура (а) и $\lg K_m^+ - 1/T$ (б).

Вертикальными линиями отмечено изменение наклона

закону роста. Верхний участок, при температуре более 800 °С может быть связан с изменением лимитирующей стадии процесса.

Колебания температуры при нагреве металла, попеременные нагрев и охлаждение увеличивают скорость окисления металлов. В оксидной пленке возникают термические напряжения, образуются трещины и она начинает отслаиваться от металла.

3.9.3. Влияние давления и состава газа

Если парциальное давление окислителя ниже давления диссоциации образующего соединения, то, как было показано ранее, термодинамически окисление металла прекращается.

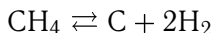
Если окисление металла лимитируется химической реакцией, то скорость коррозии увеличивается пропорционально корню квадратному от величины давления кислорода.

Если скорость реакции определяется процессом диффузии в защитной пленке, то четкой зависимости от давления газа не наблюдается.

Существенное увеличение скорости окисления металла с повышением содержания и концентрации кислорода в газовой среде наблюдается только при невысокой концентрации кислорода в какой-либо нейтральной атмосфере. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода в газовой смеси не сопровождается пропорциональным увеличением скорости газовой коррозии. Например, скорость окисления железа и меди при 800–1000 °С в чистом кислороде примерно вдвое больше, чем на воздухе, хотя парциальное давление кислорода меняется в пять раз. Скорость окисления металлов в рассматриваемых случаях контролируется диффузией катионов в защитной пленке. На лимитирующую стадию парциальное давление кислорода непосредственного влияния не оказывает.

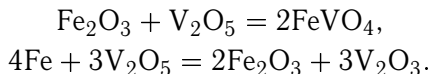
Большое влияние оказывают примеси. Загрязнение воздуха CO_2 , SO_2 , парами воды вызывает повышение скорости газовой коррозии низкоуглеродистой стали в 1,3–2,0 раза. При увеличении содержания оксида углерода (II) — CO — скорость окисления стали понижается. Это явление связывают с тем, что при большом содержании CO на границе сталь–газ устанавливается равновесие: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$. Образующийся при этом атомарный углерод диффундирует в сталь с образованием карбида железа — цементита. Происходит науглероживание стали. Аналогичный процесс при высоких температурах может иметь место и в атмосфере углеводородов. Например, в среде метана устанавливается

равновесие

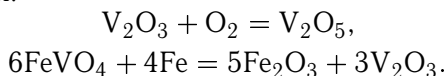


и также отмечается науглероживание стали.

В процессе горения топлива возможно образование оксида ванадия. Зола с V_2O_5 попадает на поверхность стальных деталей и способствует повышению скорости окисления стали. Явление получило название *ванадиевой коррозии*. Причина ванадиевой коррозии заключается в легкоплавкости V_2O_5 и способности растворять железо и оксидные пленки на железе с образованием соединений ванадия:

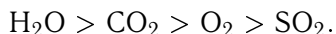


Образующиеся V_2O_3 и FeVO_4 принимают участие в последующих реакциях:



Аналогичным образом оксид пятивалентного ванадия V_2O_5 реагирует с оксидами никеля и хрома. При этом защитная пленка разрушается, в ней образуются поры и скорость коррозии металла увеличивается.

В технике аппаратура, изготовленная из стали и чугуна, часто подвергается воздействию температуры и других газов: CO_2 , SO_2 , паров воды. Проведенные исследования показали, что при 900°C скорость окисления железа изменяется в ряду:



Влияние состава газовой среды на примере O_2 , H_2O , CO_2 и SO_2 и температуры на коррозию отдельных металлов показано на рис. 3.18.

Железо обнаруживает достаточно высокую коррозию во всех исследованных газовых средах, которая значительно увеличивается в интервале $700\text{--}900^\circ\text{C}$.

Хром обладает высокой жаростойкостью во всех четырех атмосферах.

Никель относительно устойчив в среде O_2 , H_2O и CO_2 , но сильно корродирует в атмосфере SO_2 .

Кобальт наибольшую скорость коррозии имеет в среде SO_2 , которая значительно возрастает при переходе от температуры 700°C к 900°C .

Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в среде SO_2 .

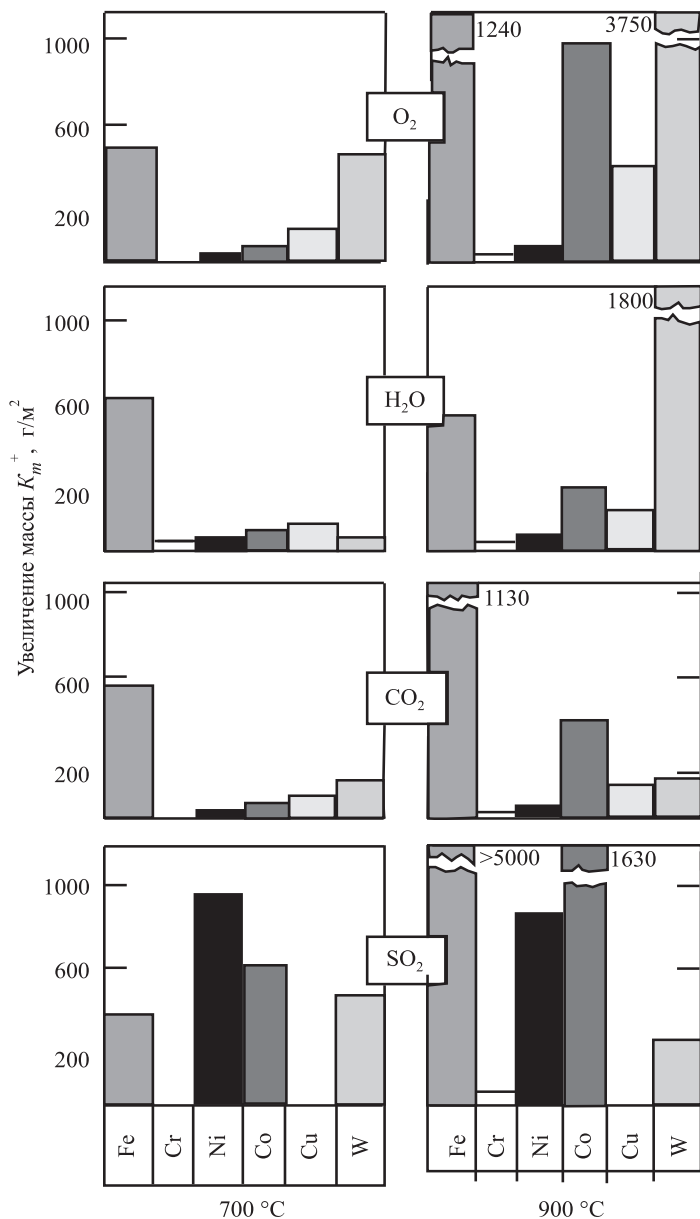


Рис. 3.18. Скорость газовой коррозии некоторых металлов в атмосферах:

O₂, H₂O, CO₂ и SO₂ за 24 часа при 700 °C и 900 °C

Принято считать, что различия в скорости коррозии металлов в различных газах в значительной степени определяются защитными свойствами образующихся на металле пленок продуктов коррозии.

3.10. Теории жаростойкого легирования

Во многих химических процессах металлические конструкции и изделия эксплуатируются в жестких условиях, при повышенных температурах, больших давлениях, высокой агрессивности среды.

Чистые металлы, как правило, являются коррозионнотойкими и требуют дополнительных мер защиты.

Современная техника противокоррозионной защиты располагает рядом эффективных способов для увеличения стойкости металлов и сроков их эксплуатации. Применительно к условиям газовой коррозии одним из наиболее часто используемых способов является жаростойкое легирование с целью получения сплавов, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью.

В настоящее время существует три наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования, которые не противоречат, а скорее дополняют друг друга.

Согласно первой теории, разработанной Вагнером и Хауффе, *небольшая добавка легирующего элемента окисляется и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшает число дефектов в кристаллической решетке основного металла.* Это приводит к упорядочиванию структуры и снижает скорость диффузии ионов в защитной пленке.

Данная теория имеет довольно ограниченную область применения. Если скорость окисления металла определяется не диффузией ионов или при легировании в оксидной пленке образуется новая фаза, то изложенные выше предположения жаростойкого легирования неприменимы.

Согласно второй теории, разработанной А.А. Смирновым, Н.Д. Томашовым и др., *на поверхности металла образуется защитный оксид легирующего элемента, который препятствует окислению основного металла.*

Применительно к этой теории легирующий компонент должен обладать перечисленными ниже основными свойствами.

1. Оксид легирующего элемента должен удовлетворять условию сплошности, т.е. отношение объемов оксида и металла должно быть больше единицы: $V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} > 1$. В табл. 3.6

приведены обобщающие данные по некоторым свойствам оксидов хрома, алюминия и кремния. Эти элементы являются основными добавками для повышения жаростойкости железа. Как показывают данные таблицы это условие для вышеназванных элементов выполняется.

2. Легирующий элемент должен образовывать оксид с высоким электрическим сопротивлением. Большое омическое сопротивление (низкая электропроводимость) является одним из основных условий для формирования защитных свойств пленки, так как при этом движение ионов в слое оксида затрудняется.

Таблица 3.6

Некоторые свойства оксидов элементов, повышающих жаростойкость железа

Свойства	Оксид				
	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Отношение V_{OK}/V_{Me}	–	2,14	1,28	2,07	1,9
Электропроводимость, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ при 1000 °C (порядок значения)	10 ²	–	10 ⁻⁷	10 ⁻¹	10 ⁻⁶
Ионный радиус металла в оксиде, Å	0,75	–	0,54	0,6	0,41
Теплоты образования:					
кДж/моль	269,2	801,8	1674,7	1122,0	818,2
кДж/атом	269,2	400,9	837,4	561,0	818,2

3. Энергия образования оксида легирующего элемента должна быть больше энергии образования оксида основного металла, т.е.

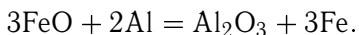
$$(\Delta G_T^0)_{Me'_m O_{mn/2}} < (\Delta G_T^0)_{Me_m O_{mn/2}},$$

где Me' — легирующий компонент; Me — основной металл.

Это условие обеспечивает стойкость оксида легирующего компонента в присутствии основного металла. Оксид компонента добавки оказывается более устойчивым, чем оксид основного металла. Если это условие не соблюдается, то оксид легирующего элемента будет восстанавливаться основным металлом.

Приведенные в таблице 3.6 данные по теплотам образования оксидов железа, Al₂O₃, Cr₂O₃ и SiO₂ подтверждают сформулированное выше правило. Более того, если перво-

начально образуется смешанный оксид, то в дальнейшем в соответствии с условиями термодинамического равновесия, он переходит в чистый оксид легирующего компонента. Например, при окислении железа легированного алюминием, имеет место образование оксида железа FeO. Но далее возможен процесс:



4. Размер ионов легирующего элемента должен быть меньше, чем размер иона основного металла (см. табл. 3.6). Это облегчает диффузию легирующего элемента к поверхности сплава, на котором образуется защитная пленка.
5. Оксиды легирующих компонентов должны иметь высокие температуры плавления и возгонки и не образовывать низкотемпературных эвтектик. Это требование обеспечивает сохранение оксида при высоких температурах в твердой фазе. Переход оксида в жидкое состояние облегчил бы протекание в нем диффузионных процессов. Частичная возгонка оксида увеличила бы пористость пленки, что способствует снижению ее защитных свойств.
6. Легирующий компонент и основной металл должны образовывать твердый раствор при данном составе сплава. Только при этом условии удастся обеспечить сплошную пленку оксида легирующего компонента по всей поверхности сплава.

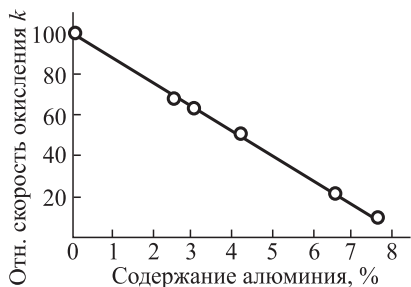


Рис. 3.19. Влияние легирования железа алюминием на относительную скорость окисления на воздухе при 900 °C.

Скорость окисления чистого железа (k) принята за 100

Эта теория жаростойкого легирования находится в хорошем согласии с целым рядом практических данных.

Экспериментально было установлено наличие защитного слоя оксида, преимущественно образованного легирующим компонентом сплава (хрома или алюминия) для ряда жаростойких железных сплавов. На рис. 3.19 показано значительное снижение скорости окисления железа от концентрации легирующей добавки — алюминия.

Третья теория жаростойкого легирования основана на постулате об образовании двойных оксидов, обладающих высокими защитными свойствами.

Эта теория применительно к сплавам железа была наиболее полно сформулирована В.И. Архаровым. Повышение жаростойких свойств железных сплавов может быть достигнуто при соблюдении двух условий:

- устранение при окислении железа на поверхности соединений со структурой вюстита;
- образование на поверхности сплава оксидов типа шпинели с возможно меньшими параметрами кристаллической решетки.

Как известно, при окислении железа образуются различные оксиды, отличающиеся по составу и защитным свойствам. Оксиды со структурой вюстита (FeO) обладают меньшим защитным действием при газовой коррозии, чем другие оксиды железа со структурой шпинели (Fe_3O_4 , Fe_2O_3).

Пониженные защитные свойства вюстита объясняются тем, что в структуре FeO легко осуществляется диффузия ионов металла. Скорость окисления железа заметно возрастает при температурах 500–600 °С. Этот эффект совпадает с началом образования вюститной фазы.

Если в состав железа ввести легирующие элементы, способствующие образованию двойных оксидов типа FeCr_2O_4 , FeAl_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 и др., то возможность возникновения вюститной фазы будет затруднена. Экспериментально это выражается в повышении температуры образования вюстита, фиксируемого рентгенографическими методами (табл. 3.7).

Данные таблицы показывают, что даже при низкопроцентном легировании основные легирующие компоненты жаростойких железных сплавов заметно повышают температуру начала появления вюститной фазы.

Более высокие защитные свойства наблюдают у оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, характеризующихся структурой шпинели. Эта структура имеет более плотную решетку с меньшими расстояниями между отдельными узлами и характеризуется отсутствием дефектов. Поэтому шпинельная структура препятствует диффузии ионов.

Установлено, что железо в пассивном состоянии, а также легированные стали имеют поверхностные слои с кристаллографической решеткой шпинельного типа.

Еще более высокими защитными свойствами обладают поверхностные сложные оксиды типа $\text{FeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO}$,

если легирующий компонент имеет меньший ионный радиус по сравнению с железом (см. табл. 3.6).

Таблица 3.7

Минимальная температура образования вюстита при легировании железа

Состав	Температура в °С, при которой рентгенографически замечены первые следы FeO в оксиде
Чистое Fe (Армко)	575
Fe + 1,03 % Cr	600
Fe + 1,5 % Cr	650
Fe + 1,0 % Co	650
Fe + 10 % Co	700
Fe + 1,14 % Si	750
Fe + 0,4 % Si + 1,1 % Al	800
Fe + 0,5 % Si + 2,2 % Al	850

Отмечают закономерную связь между уменьшением параметров кристаллической решетки и эффектом повышения жаростойкости. Очевидно, что внедрение в структуру шпинели новых катионов с меньшим ионным радиусом будет уменьшать параметры решетки и затруднять диффузию ионов кислорода и основного металла.

Установлено, что слой оксидной пленки, примыкающий к поверхности высокохромистой стали, имеет состав $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, а внешний слой — $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$.

На хромоникелевых сплавах при высоких температурах образуется защитная пленка шпинельной структуры — $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, а на хромоалюминиевых железных сплавах — сложные оксиды: $m(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) + n(\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Методические рекомендации к главе 3

Вопросы для самопроверки

1. Какой термодинамической функцией характеризуется вероятность перехода металлов в ионное состояние?
2. Укажите наиболее и наименее коррозионноустойчивые металлы.
3. Перечислите основные стадии газовой коррозии металлов.
4. Какой процесс называется адсорбцией?
5. Что называется изотермой адсорбции? Приведите уравнения.
6. Каким образом происходит образование оксида на поверхности металла?

7. Охарактеризуйте свойства поверхностных пленок на металле.
8. Какие показатели определяют защитные свойства пленок?
9. Какие кинетические законы роста пленок Вам известны?
10. Охарактеризуйте состав и свойства оксидных пленок на железе.
11. Как описывается процесс диффузии ионов в поверхностной пленке?
12. Разберите влияние внутренних и внешних факторов (состава сплава, температуры, давления и состава газовой среды) на закономерности газовой коррозии.
13. Укажите металлы, стойкие в среде SO_2 , CO_2 , H_2O (пары) и O_2 .

Темы самостоятельных работ к главам 2 и 3

1. Дефекты кристаллических решеток и их влияние на коррозионное поведение металлов.
2. Оксидные пленки на железе. Их структура. Защитные свойства.
3. Влияние температуры и давления на термодинамическую вероятность образования оксидных поверхностных соединений.
4. Влияние технологических параметров (температура, давление, состав атмосферы) на коррозионную устойчивость металлов.

Литература к главам 2 и 3

1. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. 590 с.
2. *Эванс Ю.Р.* Коррозия и окисление металлов. – М.: Машгиз, 1962. 380 с.
3. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. – М.: Химия, 1973. 263 с.
4. *Соколовская Е.М., Гузей Л.С.* Металлохимия. – М.: Изд. Московского университета, 1986. 264 с.
5. *Дамаск А., Динс Дж.* Точечные дефекты в металлах. / Под ред. Б.Я. Любова. – М.: Мир, 1966. 282 с.
6. *Жуков А.П., Малахов А.И.* Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высшая школа, 1991. 169 с.
7. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.Л., Кабанов Б.Н.* Кинетика электродных процессов. – М.: Изд. МГУ, 1952.
8. *Шлыгин А.И., Фрумкин А.Н.* Acta physicochemica. UPSS. 1935. V. 3. P. 791.
9. *Темкин М.И.* // ЖФХ. 1941. Т. 15. С. 296.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Обязательным условием реализации электрохимического вида коррозии является наличие электропроводящей среды — растворов кислот, щелочей или солей.

В природных условиях электрохимическая коррозия встречается повсеместно. Это, например, атмосферная, морская, подземная коррозия и др.

Такому виду разрушений подвержены магистральные трубопроводы по транспортировке нефти и газа.

В промышленности электрохимический вид коррозии реализуется в тех случаях, когда процессы протекают в водных технологических средах. Например производство неорганических кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , процессы получения минеральных удобрений, хлора, щелочей и т.д.

4.1. Явления на границе раздела фаз металл–электролит

Процессы электрохимической коррозии протекают в водных растворах. При соприкосновении металлической поверхности с раствором электролита происходит взаимодействие металла с заряженными частицами раствора и переход ионов металла в раствор. По представлениям А.Н. Фрумкина и его школы в этом случае протекают два сопряженных процесса:

- переход ионов из металла в раствор с образованием сольватированных (в водных растворах — гидратированных) ионов (окислительный или анодный процесс):



- и переход этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (восстановительный или катодный процесс).

Скорости прямого и обратного перехода в общем случае неодинаковы. Если растворение металла происходит быстрее, чем его осаждение, то металл по отношению к электролиту заряжается отрицательно. В результате скорость растворения металла уменьшается, а скорость его осаждения растет. Сдвиг

потенциала в отрицательную сторону продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение потенциала (E_p). При равновесном состоянии устанавливается динамическое равновесие между скоростями растворения металла и осаждения его ионов, то есть плотность анодного тока (i_a) становится равной плотности катодного тока (i_k):

$$i_a = i_k = i_0, \quad (4.1)$$

где i_0 — плотность тока обмена, которая характеризует скорость процесса постоянного обмена ионами между металлом и раствором.

При равновесном потенциале одновременно должны осуществляться два условия:

- на фазовой границе отсутствуют электрохимические и химические превращения;
- потенциал самопроизвольно переходит к одной и той же величине как от более высоких, так и от более низких его значений.

Возникновение разности потенциалов между металлом и раствором означает, что на границе раздела фаз (металл / электролит) должны появиться на некотором расстоянии друг от друга положительно и отрицательно заряженные слои, которые и образуют двойной электрический слой — ДЭС (рис. 4.1).

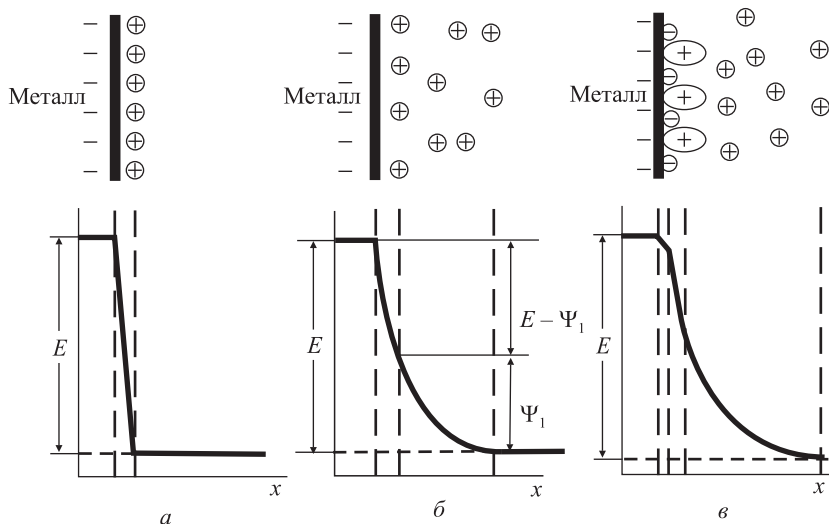


Рис. 4.1. Распределение зарядов и изменение потенциала в двойном слое:
а — по Гельмгольцу (плотная часть ДЭС); *б* — по Гуи и Чапмену (диффузная часть ДЭС); *в* — по Штерну (при адсорбции ионов)

При переходе катионов металла в раствор поверхность металла заряжается отрицательно. К ней притягиваются положительно заряженные анионы. Возникает двойной электрический слой (ДЭС), который подобен структуре плоского конденсатора (рис. 4.1, *а*). Такие представления о строении ДЭС были выдвинуты немецким ученым Гельмгольцем. Одна из обкладок конденсатора совпадает с плоскостью, проходящей через поверхностные заряды в металле, а другая — с плоскостью, соединяющей центры тяжести зарядов ионов, находящихся в растворе, но притянутых электростатическими силами к поверхности металла.

Толщина ДЭС принимается равной радиусу гидратированного иона σ_r , и весь скачок потенциала E происходит в этой области (рис. 4.1, *а*).

Гуи развил представления Гельмгольца о структуре ДЭС, приняв, что слои не плотные, а размытые, поскольку плотный ДЭС будет постоянно разрушаться тепловым движением ионов (рис. 4.1, *б*). В этом случае ДЭС состоит из плотной и диффузной частей этого слоя.

Соответственно скачок потенциала разбивается на две части: Ψ_1 (пси-прим) — изменение потенциала в диффузной части двойного электрического слоя и $E - \Psi_1$ — изменение потенциала в плотной части ДЭС. Толщина диффузного слоя в растворах средних концентраций оценивается как 10^{-7} – 10^{-6} см.

Штерн ввел еще одно дополнение в картину о структуре двойного слоя. По его представлениям наряду с образованием плотной части этого слоя в результате максимального приближения ионов к поверхности электрода необходимо учитывать и специфическую адсорбцию дипольных молекул и ионов (рис. 4.1, *в*).

4.2. Термодинамика электрохимической коррозии

Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в среде электролита.

Величина равновесного потенциала зависит от температуры и активности реагирующих веществ и может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}, \quad (4.2)$$

где E_0 — стандартный потенциал металла; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $a_{Me^{n+}}$ — активность ионов металла в г-ион/л; a_{Me} — активность металла, которую принимают равной 1; n — число электронов, участвующих в

реакции. Если представить все константы при температуре 298 К и выразить зависимость в десятичных логарифмах, то

$$E_p = E_0 + \frac{0,059}{n} \ln a_{Me^{n+}}. \quad (4.3)$$

Если активность ионов металла в растворе равна единице, то второй член уравнения Нернста превращается в нуль. Электродный потенциал при этом становится равным стандартному потенциалу. Таким образом стандартный электродный потенциал представляет собой частный случай равновесного потенциала. Значение стандартных потенциалов для некоторых металлов приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Стандартные потенциалы металлов

Реакция	Потенциал, В	Реакция	Потенциал, В
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,925	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2,900	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0,037
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,370	$H^+ + e \rightleftharpoons 1/2H_2$	0,000
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,660	$Sn^{4+} + 4e \rightleftharpoons Sn$	+0,007
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,630	$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	+0,215
$Ti^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ti$	-1,210	$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb$	+0,240
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,180	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0,913	$Co^{3+} + 3e \rightleftharpoons Co$	+0,418
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,762	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0,521
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,740	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,854
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,402	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	+0,987
$Mn^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mn$	-0,283	$Ir^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ir$	+1,150
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,190
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,500
$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,200	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	+1,690
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,136		

В реальных условиях коррозии металла в реакциях обмена участвуют не только ионы металла, но и другие компоненты раствора.

В этих случаях устанавливаются стационарные или необратимые значения потенциалов. Необратимые потенциалы не могут быть отнесены к прямой и обратной реакциям одного и того же процесса и их нельзя вычислить по уравнению Нернста.

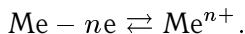
Измерить абсолютное значение потенциала в настоящее время технически невозможно, он может быть замерен только по отношению к какому-то электроду сравнения. В качестве основного электрода сравнения принят стандартный водородный электрод. Наиболее часто в качестве электрода сравнения применяют каломельный и хлор-серебряный электроды.

Существуют и другие виды электродов сравнения, с которыми можно более подробно познакомиться в учебниках по физической химии и электрохимии.

В настоящей книге в таблицах и на графиках потенциалы приведены по отношению к стандартному водородному электроду (с.в.э.).

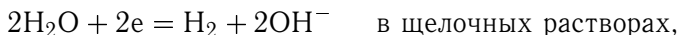
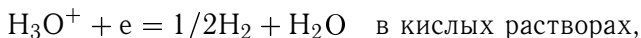
Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих реакций.

Металл является донором электронов и на его поверхности протекает анодная реакция:

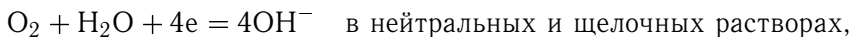


Катодная реакция, которую называют катодной деполяризующей реакцией, протекает с участием компонентов электропроводящей среды. В качестве последней чаще всего выступают водные растворы кислот, щелочей или солей.

Акцепторами электронов могут быть либо ионы H^+ или молекулы H_2O (водородная деполяризация):



либо кислород O_2 (кислородная деполяризация):



pH влияет на величину равновесного потенциала.

Запишем уравнение Нернста для водородной деполяризации:

$$E_{\text{p}(\text{H}^+/\text{H}_2)} = E_{\text{o}(\text{H}^+/\text{H}_2)} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (4.4)$$

Если учесть, что стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, а десятичный логарифм активности водородных ионов есть величина pH, взятая с обратным знаком, то получим:

$$E_{\text{p}(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0,059\text{pH}. \quad (4.5)$$

Это означает, что при изменении pH на единицу потенциал водородного электрода уменьшается на 59 мВ.

Потенциал кислородного электрода положительнее водородного электрода на 1,23 В, т.е.

$$E_{\text{p}(\text{O}_2/\text{OH}^-)} = 1,23 - 0,059\text{pH}. \quad (4.6)$$

В кислой среде при $\text{pH} = 0$ и при $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л: $E_{\text{p}(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$, а $E_{\text{p}(\text{O}_2/\text{OH}^-)} = +1,23$ В. В нейтральной среде при $\text{pH} = 7$ и при $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ моль/л: $E_{\text{p}(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0,415$ В, а $E_{\text{p}(\text{O}_2/\text{OH}^-)} = +0,815$ В.

Для электрохимических реакций свободная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E, \quad (4.7)$$

где F — число Фарадея, n — число электронов, участвующих в реакции, ΔE — разность равновесных потенциалов катодной и анодной реакции:

$$\Delta E = E_{\text{pk}} - E_{\text{pa}}. \quad (4.8)$$

4.3. Диаграммы Пурбе

Бельгийский ученый Пурбе предложил метод изучения равновесий в системах элемент–вода. Суть метода состоит в исследовании всех возможных равновесий в системе и в представлении результатов в виде табличных данных и в виде графических зависимостей в координатах потенциал– pH . Последние получили название диаграмм Пурбе.

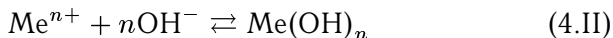
Диаграммы используют для определения границ термодинамической устойчивости соединений и заключений о возможности протекания реакций. В последнее время получили распространение комплексные исследования, в том числе и с использованием диаграмм Пурбе, для разработки отдельных моделей коррозионных процессов. При построении диаграмм учитывают три типа равновесий в системе металл–вода.

1. Равновесный обмен электрическими зарядами:



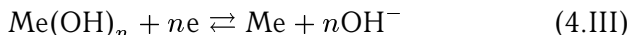
Эти равновесия не зависят от pH , а зависят только от потенциала. Линии, которые характеризуют этот процесс, параллельны оси pH .

2. Ионно-молекулярные равновесия, не связанные с величиной потенциала. Они зависят только от величины pH :



На диаграмме Пурбе им отвечают линии, параллельные оси потенциалов.

3. Равновесия, которые зависят как от потенциала, так и от pH:



Потенциал такого электрода определяется уравнением:

$$E_{\text{p}(\text{OH}^-/\text{Me})} = E_{0(\text{OH}^-/\text{Me})} - 0,059\text{pH} \quad (4.9)$$

Линия равновесия имеет наклон относительно двух осей.

Примеры. Рассмотрим фрагмент диаграммы E –pH для воды (рис. 4.2). Основные реакции и соответствующие им уравнения приведены в таблице 4.2. Линии 2 и 3 соответствуют электрохимическим равновесиям воды с продуктами ее восстановления — водородом (линия 2) и окисления — кислородом (линия 3). При потенциалах, лежащих выше линии 3, вода окисляется, а при потенциалах ниже линии 2 — восстанавливается.

Кривые 2 и 3 приведены для случая, когда активности ионов равны 1.

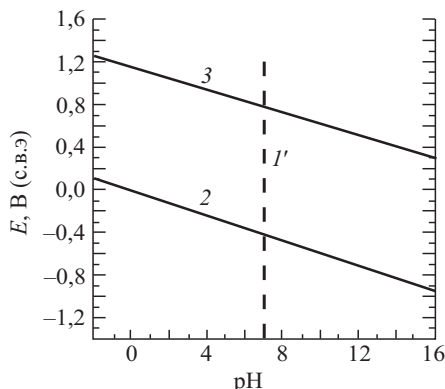


Рис. 4.2. Диаграмма E –pH для воды при 25 °С

Таблица 4.2

Данные о равновесиях в воде при 25 °С и 0,1 МПа

Обозначение на рис. 4.2	Реакция	Уравнение
1 (на рисунке не приведено)	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\lg[\text{OH}]^- = -14 + \text{pH}$
I'	H^+/OH^-	$\text{pH} = 7$
2	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$	$E = 0,00 - 0,059\text{pH} - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2}$
3	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	$E = 1,228 - 0,059\text{pH} + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2}$

Кривая I' соответствует равенству активности ионов H^+ и OH^- , находящихся в равновесии друг с другом. В таблице 4.2 это обозначается как H^+/OH^- .

Часто линию 2 обозначают буквой «б», а линию 3 буквой «а». Их наносят в виде пунктира на диаграммы Пурбе системы элемент–вода для выделения области устойчивости воды.

Более сложный случай равновесий наблюдают в системе $Zn-H_2O$, в которой возможно образование нескольких различных ионов (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Данные о равновесиях в системе $Zn-H_2O$ при $25^\circ C$

Обозначение линии на рис. 4.3	Реакция	Уравнение равновесия
1	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	$E = 0,763 + 0,0295$
2	$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+$	$\lg [Zn^{2+}] = 12,26 - 2pH$
3	$Zn + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	$E = -0,400 - 0,059pH$
4	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons HZnO_2^- + H^+$	$\lg [HZnO_2^-] = -15,37 + pH$
5	$Zn + 2H_2O \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$	$E = 0,441 - 0,1182pH + 0,0295 \lg [ZnO_2^{2-}]$
6	$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HZnO_2^- + 3H^+$	$\lg \frac{[HZnO_2^-]}{[Zn^{2+}]} = -27,63 + 3pH$
6'	$Zn^{2+} / HZnO_2^-$	$pH = 9,21$
7	$HZnO_2^- \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + H^+$	$\lg \frac{[ZnO_2^{2-}]}{[HZnO_2^-]} = -13,11 + pH$
7'	$HZnO_2^- / ZnO_2^{2-}$	$pH = 13,11$

Диаграмма имеет четыре области (рис. 4.3):

I — область термодинамической устойчивости Zn (область катодной защиты);

II и IV — области растворения Zn (области коррозии);

III — область пассивности.

Линия 1 отвечает условию равновесия процесса ионизации цинка. Ниже этой линии находится область термодинамической устойчивости металла, выше происходит растворение Zn .

При значениях pH , соответствующих левой части диаграммы (область II), образуются катионы Zn^{2+} , в области IV — анионы $HZnO_2^-$. Между ними находится зона III (область пассивации), где происходит образование нерастворимого гидроксида $Zn(OH)_2$.

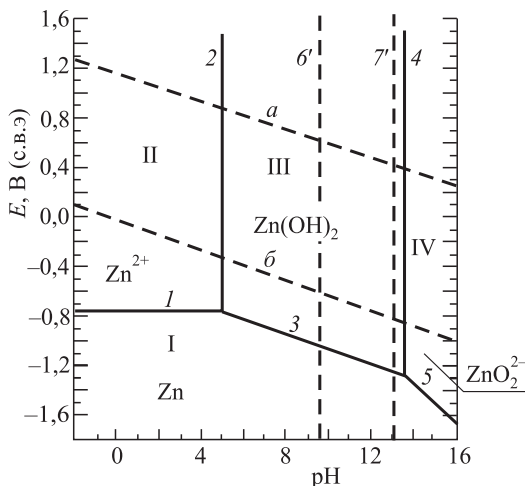


Рис. 4.3. Диаграмма E - pH для системы $Zn-H_2O$

Линии $6'$ и $7'$ определяют значения pH , отвечающие равновесию между Zn^{2+} , $HZnO_2^-$ и ZnO_2^{2-} для частного случая равенства активностей ионов: $Zn^{2+}/HZnO_2^-$ при $pH = 9,21$ (кривая $6'$); $HZnO_2^-/ZnO_2^{2-}$ при $pH = 13,11$ (кривая $7'$). Слева от линии $6'$ находится область преобладания ионов Zn^{2+} , справа — область преобладания $HZnO_2^-$. Аналогично, слева от линии $7'$ — область преобладания $HZnO_2^-$, справа — ZnO_2^{2-} .

Линии 2 и 4 отвечают равновесию химических реакций и поэтому не зависят от потенциала.

Линии 3 и 5 отвечают равновесиям электрохимических реакций растворения Zn до $Zn(OH)_2$ и ZnO_2^{2-} , которые зависят от потенциала и pH .

При разработке термодинамической модели пассивного состояния хрома в кислых растворах использовали комплексный метод исследования. Он включал термодинамические расчеты и построение диаграммы Пурбе, экспериментальные электрохимические исследования и определение свойств поверхностных пленок методами *in situ* (в месте нахождения) и *per se* (само по себе), т.е. после отделения пленки от поверхности металла.

На рис. 4.4 линии, обозначенные цифрами, отражают состояние равновесия и получены расчетным путем для реакций, приведенных в табл. 4.4. Кривые A и B построены по экспериментальным данным резистометрических поляризационных кривых, т.е. при определении местной скорости коррозии в условиях, когда из-за наложения катодного тока выделения H_2 скорость анодного растворения металла не эквивалентна измеряемой анодной плотности тока.

Линия **1** отвечает равновесию реакции образования гидрида хрома CrH . Выше этой линии находится металлический хром, а ниже — поверхность хрома покрытая пленкой CrH . Электронно-спектральным методом было подтверждено образование CrH на поверхности металлического хрома.

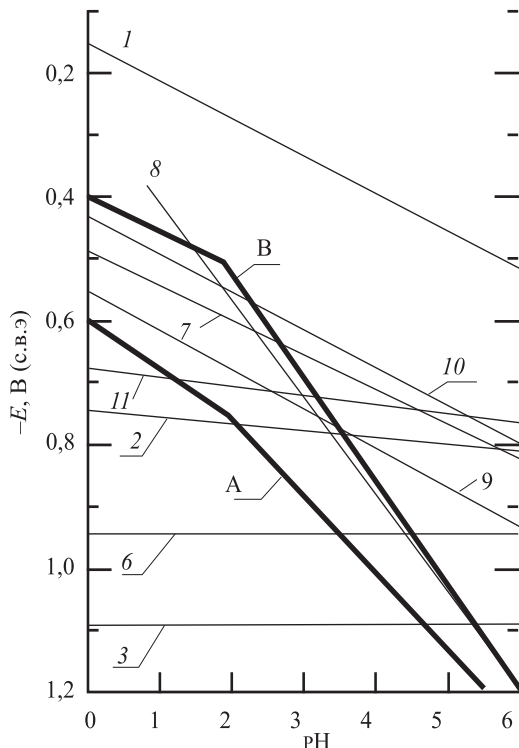


Рис. 4.4. Диаграмма E - pH для системы $\text{Cr}-\text{H}_2\text{O}$ для $pH < 6$ и $E < 0$

Кривая **A** отражает зависимость изменения потенциала E_A — начало области активного растворения хрома — от pH . Активное растворение хрома определяется кинетикой окисления гидридной пленки по реакциям **2** и **11**. Кривая **A** пересекает линию **2** при $pH \approx 1,8$, после чего круто падает с ростом pH . При $pH > 5,2$ растворение хрома в виде Cr^{2+} прекращается и начинается реакция гидратообразования.

Потенциал E_B отвечает началу процесса пассивации на хrome. Кривая **B** на рис. 4.4 описывает зависимость изменения E_B от pH . В области пассивации происходит образование оксидной пленки на поверхности гидрида CrH по реакциям **7**, **9** и **10**. Электронно-спектральным и эллипсометрическим методами было показано, что оксид является гидратирован-

Таблица 4.4

Данные о химических и электрохимических реакциях с участием Cr и его соединений ($E < 0,0 \text{ В}$, $\text{pH} < 6$)

Обозначение линии на рис. 4.4	Реакция	Уравнение
1	$\text{Cr} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{CrH}$	$E = -0,09 - 0,059\text{pH}$
2	$\text{Cr}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{CrH}$	$E = -0,64 - 0,019\text{pH} + 0,019 \lg [\text{Cr}^{2+}]$
3	$\text{Cr}^{2+} + 0,5\text{H}_2 + 2\text{e} = \text{CrH}$	$E = 0,95 + 0,031 \times \lg [\text{Cr}^{2+}]$
4	$\text{CrH} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 1,5\text{H}_2$	
5	$\text{CrH} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2$	
6	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	$E = -0,91 + 0,03 \lg [\text{Cr}^{2+}]$
7	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{CrH} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = -0,45 - 0,059\text{pH}$
8	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = -0,14 - 0,177\text{pH} - 0,059 \lg [\text{Cr}^{2+}]$
9	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = -0,51 - 0,059\text{pH}$
10	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{CrH} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = -0,40 - 0,059\text{pH}$
11	$\text{Cr}^{3+} + \text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{CrH}$	$E = -0,58 - 0,015\text{pH} - 0,059 \lg [\text{Cr}^{2+}]$
Примечание. $[\text{Cr}^{2+}]$ и $[\text{Cr}^{3+}]$ — активность ионов		

ным, с внедрением в фазу некоторого количества H^+ , он отвечает структуре двойной пленки $\text{Cr}|\text{CrH}|\text{Cr}_2\text{O}_3$, обладающей n -проводимостью и представляет собой толстый фазовый слой ($\approx 23 \text{ нм}$).

Начиная с $\text{pH} = 2,25$ наклон кривой $E_{\text{В}} - \text{pH}$ изменяется со значения $0,059 \text{ В/рН}$ на значение $0,177 \text{ В/рН}$. Положение этого перегиба совпадает с пересечением линий 7 и 10 с линией 8. Это отвечает процессу осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$, предшествующему образованию Cr_2O_3 . При потенциалах $E \geq 0,1 \text{ В}$ анодное осаждение $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и Cr_2O_3 становится одинаково возможным.

По мере увеличения потенциала в области пассивации происходит дегидрирование пленки и она становится однослойной $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Эта пленка обладает p -типом проводимости. На границе $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ реализуется n - p -контакт, обладающий вентильным действием и затрудняющий протекание анодного процесса.

При росте потенциала в пленке появляется примесь $\text{Cr}(\text{VI})$, что приводит к улучшению ее защитных свойств. Степень

гидратации пленки уменьшается. Дальнейшее повышение потенциала приводит к образованию высших оксидов хрома. Эти оксиды анодно или химически образуют хроматы, переходящие в раствор.

4.4. Закономерности кинетики электродных реакций

Если электрод находится при равновесном потенциале E_p , то ток в электрической цепи равен нулю. Если потенциал электрода смещается относительно равновесного значения, например, становится равным $E_p + \Delta E$, то начинается направленный переход электронов или ионов через границу фаз и ток в цепи становится отличным от нуля. Возможен и другой вариант: если пропускать через электрод ток, например, от внешнего источника постоянного тока, то потенциал электрода отклонится от равновесного значения на величину ΔE . Сдвиг потенциала $\Delta E = E - E_p$ при прохождении тока через электрод называется поляризацией электрода.

Изучение кинетики электродного процесса состоит в установлении связи между поляризацией электрода ΔE и скоростью электрохимической реакции i .

Графическую зависимость плотности тока от потенциала называют поляризационной кривой и широко используют при изучении коррозионных процессов.

Для экспериментального определения зависимостей $E - \lg i$ используют трехэлектродные ячейки с основным (исследуемым) электродом, вспомогательным (обычно платиновым) электродом и электродом сравнения. Через основной и вспомогательный электроды пропускают ток (измеряя его соответствующим прибором), для чего накладывают на основной и вспомогательный электроды напряжение от внешнего источника, и при этом измеряют потенциал основного электрода относительно электрода сравнения. Такие измерения производят при различных плотностях тока, и в результате получают совокупность точек, что позволяет построить кривые $E - \lg i$. В отличие от этого, так называемого гальваностатического метода измерений, существует метод потенциостатический, при котором задают постоянные во времени значения потенциала основного электрода по отношению к электроду сравнения (с помощью специальных приборов – потенциостатов) и измеряют токи в цепи основной–вспомогательный электроды.

Важным признаком электрохимических реакций является эквивалентность их скорости плотности тока i . Такая экви-

валентность следует из закона Фарадея. Сущность этого закона состоит в том, что, например, для реакции растворения металла величина потери массы металла в течение определенного времени позволяет рассчитать скорость его растворения, а из нее — плотность анодного тока:

$$i_a = \frac{nF\Delta m}{SA_m\tau}, \quad (4.10)$$

где A_m — атомная масса металла, Δm — убыль массы металла за время τ , S — площадь электрода, n — число электронов, F — число Фарадея, τ — время.

В форме, наиболее удобной для практического использования, в уравнении для скорости электрохимической реакции, принято выражать эту скорость через плотность тока i (например, в A/cm^2).

Любой электродный процесс состоит из ряда стадий. К ним относятся:

- подвод реагирующих веществ к поверхности электрода из объема раствора;
- перенос заряженных частиц (электронов или ионов) через границу раздела фаз;
- отвод продуктов реакции в объем раствора.

Скорость электродного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей.

Если скорость электрохимической реакции определяется стадиями массопереноса, то возникает концентрационная поляризация. Кинетика процесса в этом случае лимитируется диффузией, основные закономерности которой будут рассмотрены ниже.

4.4.1. Диффузионная кинетика. Концентрационная поляризация

Перенос вещества при электродных процессах может осуществляться несколькими путями.

При прохождении тока вблизи электрода концентрация веществ меняется, так как одни компоненты раствора вступают в электродную реакцию, а другие образуются в результате реакции. Возникает разница концентраций в приэлектродном слое и в объеме раствора. Это приводит к молекулярной диффузии.

Вторым способом массопереноса служит перемещение частиц под действием электрического поля. Электростатическими силами ионы притягиваются к противоположно заряженным электродам. Это явление вызывает миграцию ионов.

Перенос вещества с потоком движущейся жидкости называют конвекцией. Этот перенос можно создать искусственно, применяя размешивание. В естественных условиях к конвекции может привести местное разогревание электролита в зоне реакции, образование газа и отрыв его пузырьков от электрода и т.д.

Чаще всего процессы диффузии изучают в двух вариантах: в перемешиваемых электролитах в стационарных условиях или при контролируемом конвективном режиме.

Если изменение концентрации реагирующего вещества ($C_0 - C$) происходит в диффузионном слое толщиной δ , то, согласно первому закону Фика:

$$\frac{dm}{d\tau} = K_D \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (4.11)$$

где $\frac{dm}{d\tau}$ — число грам-ионов, переносимых диффузией в единицу времени к (или от) 1 см^2 поверхности электрода; K_D — коэффициент диффузии; C и C_0 — концентрации потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода и в объеме раствора соответственно.

Если все ионы, которые подходят к электроду, сразу разряжаются, то по закону Фарадея имеем:

$$i = \frac{dm}{d\tau} nF, \quad (4.12)$$

где n — заряд частицы, а F — число Фарадея.

Если в это уравнение подставить значение $dm/d\tau$ из уравнения (4.11), то получим:

$$i = K_D \frac{C_0 - C}{\delta} nF. \quad (4.13)$$

Наибольший ток, который называют предельным диффузионным током, наблюдается когда $C \approx 0$, т.е. когда каждый приближающийся к электроду ион немедленно вступает в электрохимическую реакцию. Соответственно имеем:

$$i_D = K_D \frac{C_0}{\delta} nF. \quad (4.14)$$

Таким образом, предельная плотность тока диффузии не зависит от потенциала (рис. 4.5).

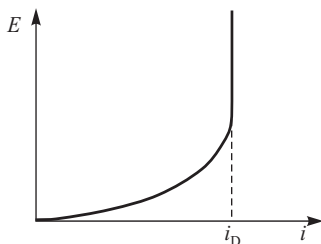


Рис. 4.5. Зависимость концентрационной поляризации от плотности тока

Замедленность диффузионной стадии электрохимического процесса приводит к возникновению концентрационной поляризации, значение которой определяют по уравнению:

$$\Delta E = 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{C}{C_0}. \quad (4.15)$$

Из уравнений (4.13) и (4.14) имеем:

$$\frac{i}{i_D} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (4.16)$$

и тогда

$$\Delta E = 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_D} \right). \quad (4.17)$$

График этой зависимости приведен на рис. 4.5.

В коррозионных процессах для анодной стадии растворения металла концентрационная поляризация наблюдается редко. В сопряженных катодных реакциях диффузионные ограничения часто имеют место.

4.4.2. Стадия замедленного разряда — ионизации

Если самой медленной стадией электрохимического процесса является переход заряженных частиц через границу раздела фаз, то имеет место замедленная стадия разряда — ионизация.

Теория, описывающая кинетические закономерности переноса заряда через границу раздела фаз, называется теорией замедленного разряда. Впервые в качественной форме она была сформулирована М. Фольмером и А.Н. Фрумкиным.

Основная причина влияния скачка потенциала на скорость электрохимических реакций заключается в том, что скорость таких реакций лимитируется стадией переноса заряда, энергия активации которого является функцией потенциала на границе металл–раствор. В подобных случаях количественная связь между скоростью электрохимического процесса и электродным потенциалом описывается уравнением, носящим название уравнение Фольмера–Фрумкина. Применительно к реакции (4.1) для простейшего случая протекания процесса в одну стадию, т.е. при одновременном отщеплении n электронов, это уравнение имеет вид:

$$i_a = k a_m \exp [\beta n F (E - E_p) / RT]. \quad (4.18)$$

Здесь i_a — скорость анодной реакции, выраженная в единицах плотности тока; a — активность реагента (в данном случае — металла); β — коэффициент переноса для анодной реакции, E — электродный потенциал металла в данных условиях; E_p — рав-

новесный электродный потенциал реакции (4.1). Индекс «а» показывает, что речь идет об анодном процессе, индекс «м» — что речь идет о металле, $\exp[\beta n F (E - E_p) / RT] = e^{\beta n F (E - E_p) / RT}$, где e — основание натурального логарифма.

Таким образом, скорость электрохимической реакции зависит от потенциала, изменяясь по экспоненциальному закону. Это — особенность любого электрохимического процесса, в том числе и процесса растворения металла. Для последнего случая следует учитывать, что активность металла (a_m), как правило — величина постоянная, так что уравнение (4.18) следует переписать в виде:

$$i_a = k \exp[\beta n F (E - E_p) / RT]. \quad (4.19)$$

В форме, наиболее удобной для практического использования, уравнение (4.19) целесообразно прологарифмировать:

$$\ln i_a = \ln k + \beta n F (E - E_p) / RT,$$

или после перевода натуральных логарифмов в десятичные:

$$\lg i_a = k' + \beta n F (E - E_p) / 2,3 RT, \quad (4.20)$$

где $k' = \frac{\ln k}{2,3}$.

Введение обозначения:

$$2,3 RT / \beta n F = b \quad (4.21)$$

приводит к уравнению

$$E = a' + b \lg i_a, \quad (4.22)$$

где a' — постоянная, а

$$b = d \lg i_a / dE \quad (4.23)$$

— характеристика скорости растворения металла.

Поскольку закон, лежащий в основе зависимости i_a от E , выражающейся уравнением (4.22), был сформулирован ученым Тафелем, уравнение это называется уравнением Тафеля. Величину b соответственно называют тафелевым наклоном (имея ввиду наклон линейных кривых в координатах $E - \lg i_a$, широко используемых при решении научных и прикладных задач, связанных с исследованием электрохимического растворения металлов).

Понятие «наклон» означает, что при изменении плотности тока в 10 раз, что эквивалентно изменению логарифма этой величины на единицу, потенциал электрода, выраженный в мВ, изменяется на величину b .

Величина наклона b является важной характеристикой и в ряде случаев служит аргументом для заключений о кинетике электрохимических реакций.

Например, наклон поляризационных кривых в координатах $E - \lg i$ позволяет сделать заключение о числе электронов, участвующих в реакции. Рассмотрим случай, когда происходит растворение металла в одну стадию:



Предположим, что металл может переходить в раствор как в форме одновалентных Me^+ , так и двухвалентных Me^{2+} катионов. В любом случае для описания скорости реакции применимо уравнение (4.22), где наклон $b = \frac{2,3RT}{\beta nF}$. Поскольку, как правило, $\beta \approx 0,5$, то при температуре 20°C при подстановке численных значений констант R и F получаем:

для случая $n = 1$ величина $b = 118 \text{ мВ}$;

для случая $n = 2$ величина $b = 59 \text{ мВ}$.

При анализе уравнения (4.18) было показано, что в области малых значений поляризации, когда $\Delta E = E - E_p \ll \frac{RT}{F}$ (чаще всего, когда ΔE не превышает 25 мВ), можно разложить экспоненту в ряд и тогда получается:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}, \quad (4.24)$$

где i_0 — плотность тока обмена.

Таким образом, вблизи равновесного потенциала должна наблюдаться линейная зависимость между E и i . Тогда поляризационная кривая в общем случае имеет вид, изображенный на рис. 4.6 в координатах $E - \lg i$.

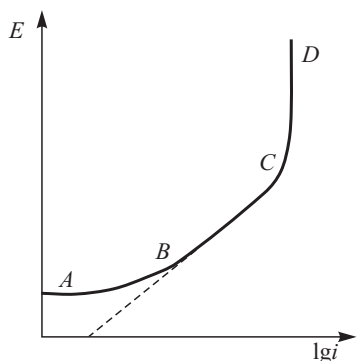


Рис. 4.6. Общий вид поляризационной кривой

Участок AB отвечает малому значению поляризации и линейной зависимости E от i . На участке BC наблюдается тафельская зависимость между E и $\lg i$. И, наконец, CD — это область предельного диффузионного тока.

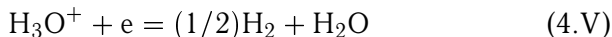
Основные закономерности, разобранные в этом разделе, применимы при анализе реакций, лежащих в основе процесса электрохимической коррозии.

4.5. Общая характеристика электрохимического коррозионного процесса

В простейшем случае коррозии металлов с образованием их растворимых продуктов (т.е. ионов Me^{n+}) коррозионные процессы принято называть *процессами растворения* металлов. Образование ионов металла из его атомов, например, в кислом растворе электролита можно представить совокупностью реакций:



в которой электроны освобождаются, и



в которой электроны, освободившиеся в реакции (4.IV), присоединяются к ионам водорода. В результате на металле одновременно протекают две реакции — анодная (4.IV) и катодная (4.V).

Перенос электронов осуществляется на поверхности металла, а перемещение ионов — в электролите. Явления, которые при этом происходят, изображены на рис. 4.7.

При протекании электрохимического процесса анодный и катодный потенциалы E_a и E_k выравниваются и принимают значение потенциала $E_{ст}$. Этот потенциал называют стационарным или смешанным (компромиссным) потенциалом.

При $E_{ст}$ соблюдается равенство катодного и анодного токов, т.е.

$$i_a = i_k = i_{кор}, \quad (4.25)$$

где $i_{кор}$ — скорость коррозии или саморастворения металла.

Если бы при этом электродные процессы не протекали, то потенциалы электродов сравнялись бы и наступила полная поляризация.

В действительности анодный и катодный процессы продолжают. Присутствие в растворе деполяризаторов обеспечивает протекание реакций, в результате которых образуется H_2 или OH^- . Таким образом, если из двух реакций противоположенного направления, одновременно протекающих на металле в отсутствие внешнего тока, одна является реакцией растворения,

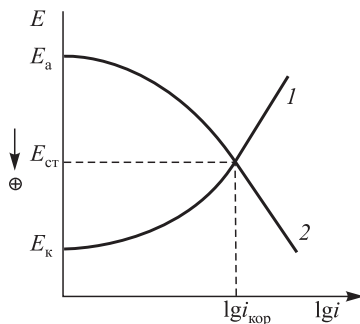


Рис. 4.7. Зависимость скоростей реакций разряда деполяризатора (1) и ионизации металла (2)

а другая — реакцией восстановления какого-либо окислительно-го компонента раствора, например, ионов водорода, то это и есть коррозионный процесс.

Под коррозией, таким образом, понимают самопроизвольный процесс, идущий на металле в условиях, когда металл погружен в раствор и ток от внешнего источника через него не проходит.

Изучать процессы коррозии можно и при наложении внешнего тока. Для получения информации о скорости коррозии нужно пропускать через металл ток (*поляризовать* его) и использовать принцип построения поляризационных кривых.

Если электрод подключить к отрицательному полюсу источника тока, то его потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Подключение электрода к положительному полюсу дает возможность сдвигать потенциал в положительную сторону. Если фиксировать при этом одновременно значения тока и потенциала, то можно получить катодную и анодную поляризационные кривые.

В соответствии с принятым при рассмотрении коррозионных процессов правилом знаков анодное направление реакции рассматривается как прямое и анодный ток — как положительный, а катодный ток — как отрицательный. Суммирование токов приводит к получению величины внешнего тока, протекающего через электрод и фиксируемого приборами при измерениях. При одновременном протекании на электроде одного катодного и одного анодного процессов со скоростями соответственно i_k и i_a внешний ток имеет знак тока, большего по абсолютной величине. Так, при $|i_k| > |i_a|$ внешний ток $i_{вн.}$ отрицателен и по абсолютной величине равен $|i_k| - |i_a|$.

Если токи различного направления сильно различаются друг от друга, внешний ток практически совпадает с большим из них. Так, при $|i_k| \gg |i_a|$ внешний ток $i_{вн} = |i_a| - |i_k|$ практически равен i_a , так как током i_k в последнем равенстве можно пренебречь.

На рис. 4.8 приведены поляризационные катодная (CBA) и анодная (CDE) кривые выделения H_2 и растворения металла.

Для определения тока коррозии следует проэкстраполировать линейные участки кривых CBA и CDE до пересечения их друг с другом в точке К. Соответствующие этой точке потенциал $E_{кор}$ и плотность тока $i_{кор}$ называются *потенциалом коррозии* и *скоростью коррозии*. Потенциал коррозии часто называют также стационарным или коррозионным потенциалом. Иногда применяют термин потенциал свободной коррозии. Прямые АК

и КЕ выражают зависимость от потенциала истинных скоростей парциальных процессов выделения водорода и растворения металла.

При катодной поляризации скорость выделения водорода возрастает, а скорость растворения металла уменьшается. Таким образом, при помощи катодной поляризации можно защитить металл от коррозии. Это явление называется протект-эффектом и используется при защите металлических конструкций. Оно может быть осуществлено или при помощи соединения защищаемого металла с другим металлом, имеющим более отрицательное значение равновесного потенциала, или при помощи внешней катодной поляризации.

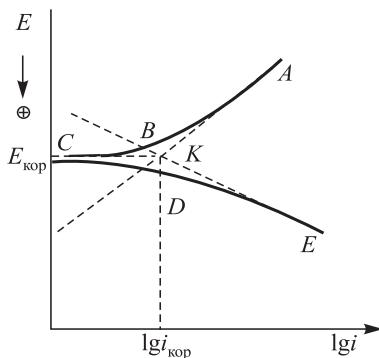


Рис. 4.8. Катодная (CBA) и анодная (CDE) поляризационные кривые, измеренные на металле при протекании на нем реакций выделения водорода и растворения металла

Предложенное описание коррозионных процессов справедливо лишь в том случае, если поверхность металла равнодоступна как для анодной, так и для катодной реакций. Для металла с идеально однородной поверхностью (например, для жидкого металла) выполнение такого условия не подлежит сомнению. Для обычных твердых (даже очень чистых) металлов из-за неизбежной неоднородности их поверхности выполнение указанного условия неочевидно. Это явилось причиной появления на первых этапах развития учения об электрохимической коррозии металлов представлений, получивших название теории микроэлементов. Теория предполагала, что катодное восстановление окислителя (например, выделение водорода) может происходить только на некоторых участках поверхности корродирующего металла, а растворение металла возможно на других участках, так что существует пространственное разделение катодной и анодной реакций, позволяющее рассматривать коррозионный процесс как функционирование большого числа «короткозамкнутых гальванических элементов».

Теория микроэлементов, оказав в целом положительное влияние на развитие науки о коррозии, не позволяла проводить количественную оценку процессов общей коррозии. Академиком Я.М. Колотыркиным было показано, что коррозионное поведение твердых металлов в растворах электролитов можно объяснить,

не прибегая к представлениям о локальных элементах. Напротив, следует принять, что поверхность металла равнодоступна и для катодной, и для анодной реакций, составляющих коррозионный процесс. Это, в частности, было экспериментально подтверждено следующим опытом.

На примере растворения в H_2SO_4 никеля было показано, что реакция разряда ионов H_3O^+ не влияет на скорость растворения металла (рис. 4.9). Анодная поляризационная кривая 3 на этом рисунке при потенциалах вблизи потенциала коррозии отклоняется от тафелевой прямой вследствие снижения анодного тока в результате протекания катодной реакции выделения водорода (2 на рис. 4.9) с соизмеримой скоростью. Внесение поправки на эту реакцию путем алгебраического суммирования внешнего анодного тока и скорости выделения водорода (найденной газометрически и выраженной в единицах плотности тока) приводит к получению линейного отрезка поляризационной кривой (4 на рис. 4.9), проходящего через точки анодной поляризационной кривой, лежащие при достаточно положительных потенциалах. Приведенные данные показывают, что кинетика анодного растворения металла остается одной и той же как в присутствии, так

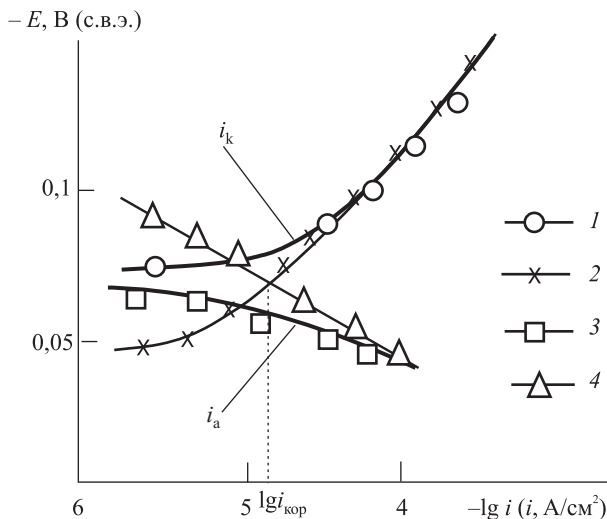


Рис. 4.9. Катодная (1) и анодная (3) поляризационные кривые, измеренные на никеле в 1 н. H_2SO_4 ;

2 — полученная газометрически парциальная кривая выделения водорода, 4 — найденная алгебраическим сложением кривых (3) и (2) парциальная кривая растворения никеля

и в отсутствие параллельно протекающего процесса выделения водорода.

Описанные работы составили основу современной теории растворения металлов. Из них вытекала правомерность приложения к коррозионным процессам, протекающим на твердых металлах, количественных законов электрохимической кинетики.

Таким образом, *можно считать, что даже на неоднородных металлах катодные и анодные реакции, составляющие в совокупности процесс коррозии, не являются пространственно разделенными; при коррозии имеет место статическое распределение во времени и в пространстве этих двух процессов.*

В этом случае анализ электрохимических коррозионных процессов состоит в изучении физико-химических закономерностей отдельно катодных и анодных реакций и условий их совместного осуществления.

4.6. Коррозионный процесс с водородной деполяризацией

Коррозию металлов, при которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называют коррозией металлов с водородной деполяризацией.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место:

- при высокой активности ионов H^+ , т.е. в растворах кислот, например, кислотное растворение железа, цинка и других металлов;
- при достаточно отрицательных значениях потенциала ионизации металла, например, коррозия магния в воде или растворах солей.

На практике с такими явлениями сталкиваются при хранении и перевозке кислот, при кислотном травлении металлов, при получении кислот на стадии абсорбции.

Термодинамически протекание коррозии с выделением водорода возможно, если $E_a < E_k$.

Значения равновесного потенциала водородного электрода в зависимости от рН для парциального давления водорода $p_{H_2} = 0,1$ МПа и $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-8}$ МПа (последнее отвечает парциальному давлению H_2 в атмосфере) представлены в табл. 4.5.

Катодный процесс выделения водорода состоит из стадий:

- массопереноса гидратированных ионов водорода к поверхности металла;

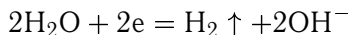
- электрохимической стадии разряда H_3O^+ и образования H_2 ;
- отвода H_2 от поверхности металла.

Таблица 4.5

Равновесный потенциал водородного электрода при 25 °С в зависимости от pH среды

Давление водорода p_{H_2} , МПа	E_p , В при pH среды:		
	0	7	14
$5 \cdot 10^{-8}$	+0,186	−0,228	−0,641
0,1	0	−0,415	−0,828

В щелочных растворах концентрация ионов H_3O^+ крайне мала и выделение водорода происходит за счет восстановления молекул воды:



В большинстве случаев коррозия металлов происходит в растворах с высокой концентрацией H_3O^+ и поэтому концентрационная поляризация по H_3O^+ не наблюдается.

Главными причинами катодной поляризации является замедленная стадия электрохимического разряда или концентрационная поляризация по молекулярному водороду, связанная с отводом газообразного продукта.

Кинетика и механизм выделения H_2 являются большим и самостоятельным вопросом, в изучение и развитие которого значительный вклад внесли работы ученых научной школы академика А.Н. Фрумкина. Эти работы широко освещаются в учебниках по электрохимии. Мы приведем только краткие, основные сведения.

В широком интервале плотностей тока скорость реакции выделения H_2 описывается уравнением Тафеля. При плотностях тока меньших, чем 10^{-4} – 10^{-5} А/см², зависимость изменения потенциала от плотности тока является линейной.

Для многих металлов наклон b в координатах $E - \lg i$ равен 118 мВ, что отвечает механизму замедленной стадии разряда с переносом одного электрона, хотя не исключены и другие механизмы.

Константа a в уравнении Тафеля (4.22) зависит от материала катода или материала инородных катодных включений в составе сплавов и численно определяется как величина перенапряжения при плотности тока, равной 1 А/см². Наиболее высокое перенапряжение наблюдается на свинце, ртути, кадмии, цинке.

Поляризация вследствие замедленной диффузии молекулярного водорода носит название газовой концентрационной поля-

ризации. Она сопровождает процесс водородной деполяризации, начиная с самых низких плотностей катодного тока.

В большинстве случаев поляризационная кривая выделения H_2 имеет вид, изображенный на рис. 4.6 (участки АВ и ВС).

На некоторых металлах выделение H_2 сопровождается процессом наводороживания. При образовании водорода адсорбированный атом водорода $H_{адс}$ поглощается металлом и диффундирует в его объем. Атомы $H_{адс}$ скапливаются внутри плоскостей и вакансий кристаллической решетки и там рекомбинируются в молекулы H_2 . внутри металла увеличивается и происходит разрыв сплошности металла.

Таким образом, коррозия металлов с водородной деполяризацией характеризуется:

- большой зависимостью скорости коррозии металла от рН раствора;
- большой зависимостью коррозионной стойкости сплавов от их природы и содержания в них катодных примесей;
- увеличением скорости коррозии во времени, что связано с ростом посторонних примесей на поверхности металла в результате его растворения;
- возможностью появления водородной хрупкости металлов.

4.7. Коррозионный процесс с кислородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых катодная реакция осуществляется с участием растворенного в электролите кислорода, называются коррозией с кислородной деполяризацией.

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или соприкасающиеся с водой и растворами солей. Это могут быть обшивка судов в речной или морской воде, оборудование охлаждающих систем химических заводов, магистральные трубопроводы и т.д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

В таблице 4.6 приведены зависимости значений равновесного потенциала кислородного электрода от рН. Зависимости представлены для значений давления кислорода 0,1 и 0,021 МПа (парциальное давление O_2 в атмосфере).

Значения $E_{p(O_2/OH^-)}$ очень положительны, поэтому этот процесс наблюдается во многих случаях.

Таблица 4.6

**Равновесный потенциал кислородного электрода при 25 °С
в зависимости от рН среды**

Давление кислорода p_{O_2} , МПа	$E_{p(O_2/OH^-)}$, В при рН среды:		
	0	7	14
0,021	+1,218	+0,809	+0,381
0,1	+1,229	+0,815	+0,400

Катодный процесс восстановления O_2 включает следующие последовательные стадии:

- растворение кислорода воздуха в электролите;
- перенос растворенного кислорода в объеме электролита к поверхности металла;
- ионизация кислорода;
- массоперенос ионов OH^- от металла в глубь электролита.

В большинстве случаев наиболее медленными стадиями катодного процесса являются в спокойных электролитах диффузия кислорода, а при перемешивании раствора — ионизация кислорода.

В перемешиваемом электролите перенапряжение кислорода при небольших отклонениях от равновесного потенциала находится в линейной зависимости от плотности тока. При более высоких значениях поляризации наблюдается тафелевская зависимость между E и $\lg i$.

Величина a зависит от материала катода. Для ряда металлов (Fe, Cu, Au, Pt) постоянная b равна $0,10 \div 0,13$. Это свидетельствует о том, что причиной перенапряжения кислорода является замедленность стадии ассимиляции первого электрона ($n = 1$).

Однако процесс разряда кислорода осложняется концентрационной поляризацией. Она возникает вследствие затруднения транспортировки кислорода к катоду. Следствием этого, как было разобрано ранее (см. 4.4.1), является появление предельного диффузионного тока, не зависящего от потенциала.

В действительности рост потенциала не может продолжаться безгранично. При достаточном смещении потенциала в сторону отрицательных значений начнется процесс выделения водорода, который будет наложен на кислородную деполяризацию. Таким образом, общий вид поляризационной кривой в координатах $E - i$ представлен на рис. 4.10. Участок ABC отвечает восстановлению O_2 . Отрезок $CKD = i_D$ — предельный диффузионный ток. Отрезок СК характеризует восстановление O_2 на предель-

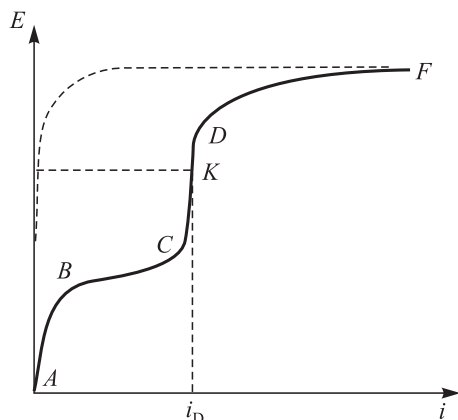


Рис. 4.10. Общая поляризационная кривая для процесса кислородно-водородной деполяризации

ном диффузионном токе. Участок KDF отвечает совместному процессу ионизации O_2 и выделения H_2 . Пунктиром обозначена парциальная кривая выделения H_2 .

4.8. Анодная реакция растворения металлов

На рис. 4.11 представлен *общий вид поляризационной кривой анодного растворения металла. Можно различить несколько участков — активное растворение, пассивация и нарушение пассивности.*

В условиях активного растворения скорость процесса при сдвиге потенциала E в положительном направлении закономерно возрастает. По достижении же некоторого определенного потенциала скорость растворения резко снижается. Потенциал, при котором это происходит, называют потенциалом пассивации ($E_{\text{пас}}$). В этой области вопреки уравнению электрохимической кинетики скорость растворения металла снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону, что может быть вызвано образованием оксидных или гидроксидных пленок.

При смещении E от потенциала $E_{\text{пас}}$ в положительном направлении скорость растворения металла, как правило, практически не изменяется. Металл в этом интервале потенциалов пассивен. Следует отметить, что хотя величина тока полной пассивации может быть ничтожна мала, она никогда не достигает нулевого значения.

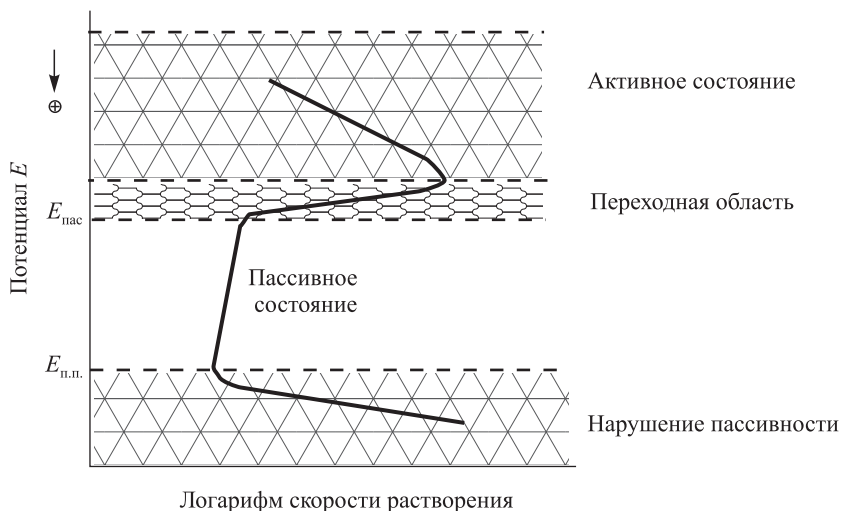


Рис. 4.11. Зависимость скорости растворения металла от потенциала.

Переходная область соответствует неустойчивому пассивному состоянию металла

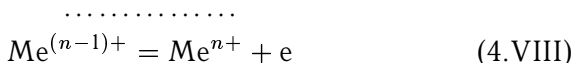
По достижении определенного потенциала ($E_{\text{п.п.}}$ на рис. 4.11) снова имеет место рост скорости растворения металла при сдвиге E в положительную сторону: происходит нарушение пассивного состояния металла, которое принято называть его активацией или перепассивацией. Скорость растворения вновь растет с увеличением положительного значения потенциала. При этом отличие от области активного состояния состоит в том, что металл растворяется с образованием ионов высшей степени окисления. Так, железо в активной области переходит в раствор в виде двухзарядных ионов, а в области перепассивации — в виде трехзарядных ионов.

4.9. Закономерности растворения металлов в активном состоянии

Растворение металлов в области активного состояния характеризуется линейной зависимостью между потенциалом E и логарифмом плотности тока.

При рассмотрении механизма анодной реакции растворения металлов возникает вопрос: связан ли переход металла из кристаллической решетки в раствор с одновременным (в одном акте) отщеплением всех n валентных электронов, участвующих в реакции (4.IV), или такое отщепление осуществляется через ряд

последовательных, например, одноэлектронных стадий:



К настоящему времени однозначно установлено, что в подавляющем большинстве случаев процессы растворения металлов многостадийны.

Тогда возникает вопрос о том, какая из стадий определяет суммарную скорость. Ответ на этот вопрос можно проиллюстрировать на примере двухстадийного процесса растворения металла Me , протекающего с образованием ионов Me^{2+} (т.е. при $n = 2$). Такой процесс можно представить в виде схемы:



В этом случае возможны два варианта:

1. Стадия (4.IX) протекает заметно медленнее следующей за ней стадии (4.X) и поэтому лимитирует суммарную скорость процесса. Из тафелевой зависимости для первой стадии

$$i_a = k \exp [\beta F (E - E_p) / RT] \quad (4.26)$$

коэффициент b будет определяться уравнением $b = 2,3RT/\beta F$ (где $\beta = 0,5$) и окажется, таким образом, равным 118 мВ (см. раздел 4.4.2)

2. Лимитирующей является стадия (4.X). В этом случае образующиеся в стадии (4.IX) ионы Me^+ будут накапливаться у поверхности металла до тех пор, пока не будет достигнута их концентрация, обеспечивающая возможность протекания обратного процесса (восстановления Me^+ до металла). Тогда на металле установится равновесие



Соответствующий этому равновесию потенциал будет определяться уравнением:

$$E = E_p + (2,3RT/F) \lg a_{\text{M}^+}, \quad (4.27)$$

где E_p — равновесный потенциал реакции (4.XI). Если подставить E из уравнения (4.27) в уравнение (4.20), то после

преобразований получим уравнение:

$$E = K' + \frac{2}{3} \frac{RT}{nF} \lg i, \quad (4.28)$$

где K' — константа. При $n = 1$, получим:

$$b = \frac{2}{3} \frac{RT}{F} = \frac{2}{3} 0,059 \approx 0,04 \text{ В}. \quad (4.29)$$

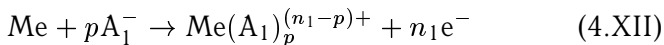
Такой «нестандартный» наклон прямолинейной зависимости $\lg i_a$ от E может служить одним из признаков электрохимической реакции растворения металла до двухзарядных ионов Me^{2+} по двухстадийному механизму с замедленной стадией отщепления второго электрона.

4.10. Анодное растворение металлов с участием компонентов раствора

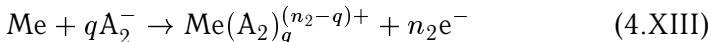
Изложенные в предыдущих разделах вопросы механизма коррозионных процессов относились к случаям, когда скорости собственно анодных реакций растворения металлов не зависели от состава раствора. В действительности же нередко на скорости процессов растворения, явно лимитирующимися электрохимическими стадиями, влияет не только потенциал, но (при постоянном потенциале) и концентрации некоторых компонентов раствора, чаще всего анионов электролита. Эти эффекты нашли объяснения на основе развитого Я.М. Колотыркиным учения, согласно которому электрохимические реакции ионизации атомов металла, как правило, включают стадии химического или адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с компонентами среды. Такое взаимодействие приводит к образованию устойчивых или промежуточных комплексов металла с компонентами раствора непосредственно в электрохимической стадии. При хемосорбции компонента, участвующего в реакции растворения металла, реализуется определенная прочность связи между адсорбированной частицей и электродом и определенная степень заполнения поверхности, возрастающие по мере смещения потенциала в положительном направлении и определяющие скорость растворения металла.

В качестве участников реакции при растворении металлов могут выступать различные анионы, а также молекулы растворителя. При одновременном нахождении в растворе нескольких компонентов различной природы возможно их участие либо в параллельных, либо в последовательных стадиях.

При параллельном протекании двух реакций растворения металла с участием анионов A_1^- и A_2^- :



и



эти анионы могут либо не мешать друг другу (при малых степенях заполнения Θ), так что каждая из реакций будет протекать на всей поверхности электрода, либо может иметь место конкурирующая адсорбция указанных анионов, при которой идет их «борьба» за место на электроде и соответственно за участие в электродной реакции. В первом случае скорость растворения металла выражается уравнением:

$$i_a = k_1 a_{A_1}^p \exp(\beta_1 n_1 F E / RT) + k_2 a_{A_2}^q \exp(\beta_2 n_2 F E / RT), \quad *) \quad (4.30)$$

где a — активность анионов, β_1 и β_2 — коэффициенты переноса.

Из (4.30) следует, что при определенных соотношениях между активностями анионов A_1^- и A_2^- одним из слагаемых в выражении для i_a можно пренебречь. В этих условиях суммарная скорость процесса практически определяется скоростью одной из реакций (4.XII) или (4.XIII). При «промежуточных» значениях активностей анионов A_1^- и A_2^- и потенциалов, когда оба слагаемых в уравнении (4.30) соизмеримы, зависимость i_a от a_{A_1} , a_{A_2} и E заметно отличается от той, которая имеет место в растворах, содержащих ионы только одного вида.

Указанный механизм независимого, параллельного протекания двух реакций реализуется сравнительно редко. Чаще же адсорбция одного из анионов приводит к изменению условий и закономерностей адсорбции другого аниона. Например, возможно выполнение уравнения:

$$i_a = k_1 \Theta_1 \exp(\beta_1 n_1 F E / RT) + k_2 \Theta_2 \exp(\beta_2 n_2 F E / RT), \quad (4.31)$$

где Θ_1 и Θ_2 — степени заполнения поверхности электрода анионами A_1^- и A_2^- .

Взаимное влияние частиц, адсорбирующихся на металле при его растворении, может иметь и иной характер. А именно, возможно, что адсорбция одного из компонентов будет способствовать адсорбции другого компонента с образованием комплекса, включающего обе адсорбированные частицы.

*) Здесь и ниже величина E_p в уравнении для i_a включена в константу

В результате конкурирующей адсорбции двух находящихся в растворе частиц — участников реакции растворения металла, одна из них может вызвать замедленное растворение. Это может быть в тех случаях, когда частица A_1 , растворение с участием которой происходит медленнее, чем с частицей A_2 , обладает большей адсорбционной способностью. Вытесняя с поверхности кинетически более активный компонент A_2 , частица A_1 будет тормозить растворение. По такому механизму замедляется, например, растворение железа в серной кислоте под действием добавок ионов хлора.

Адсорбированные на металле частицы могут тормозить растворение и в отсутствие в растворе второй адсорбирующей частицы. По теории Колотыркина, функции адсорбирующегося компонента (стимулирование или замедление растворения) определяются соотношением прочностей связи адсорбированного компонента с металлом и с сольватирующими его молекулами. Для проявления частицей ускоряющего действия на растворение металла она должна быть достаточно прочно связана и с металлом, и с раствором. Если связь с сольватной оболочкой относительно слаба, а с металлом очень прочна, частица утрачивает связь с раствором, остается на поверхности металла и замедляет его растворение.

При оценке роли компонентов среды в процессе растворения металла необходимо принимать во внимание, что его поверхность обычно энергетически неоднородна, т.е. адсорбция даже одной и той же частицы на одних участках поверхности может быть стимулирующей, а на других — ингибирующей. То же относится и к частицам разной природы при их совместном нахождении в растворе. Существенно при этом, что прочность связи адсорбированной частицы с металлом, а, следовательно, и производимый ею эффект, зависит от потенциала. Это, в частности, может приводить к отклонению кривой $E - \lg i$, характеризующей электрохимическое поведение металла, от обычной прямолинейной зависимости, что наблюдается, например, при растворении железа в солянокислых растворах. Стимулирующая адсорбция — процесс очень быстрый по сравнению с адсорбцией ингибирующей.

4.11. Коррозионные диаграммы

Отдельно полученные анодные и катодные поляризационные кривые еще не описывают скорость коррозионного процесса. Последняя определяется скоростью протекания самой медленной, лимитирующей стадии. Эту стадию называют контролирующим

фактором. Для его определения наибольшее распространение получил графический метод.

По этому методу анализ коррозионных систем принято проводить с помощью диаграмм, на которых графически отражена кинетика анодной и катодной реакций. Наиболее удобную форму диаграмм предложил английский коррозионист Эванс. На этих диаграммах значение потенциала откладывается по ординате, а по оси абсцисс откладывают величины и анодного, и катодного токов, вне зависимости от того, что они имеют противоположенное направление (рис. 4.12).

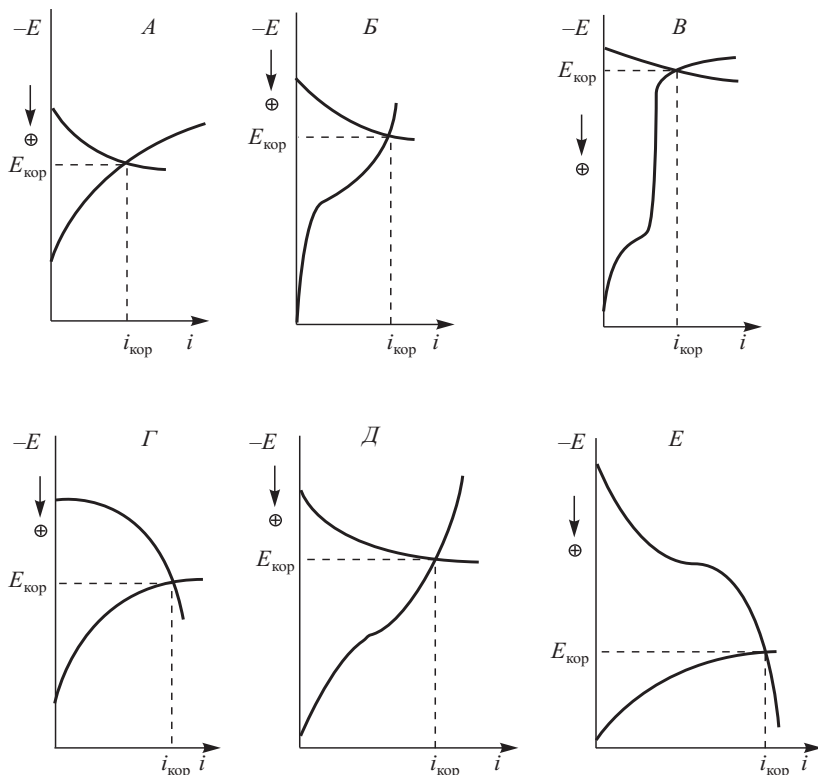


Рис. 4.12. Виды контроля коррозионного процесса

Вверх по ординате откладывают отрицательные значения потенциала. Отмечают стационарное значение E_a и E_k и снимают анодную и катодную поляризационные кривые. Точка пересечения этих кривых указывает на максимальную плотность тока коррозии $i_{\text{мах}}$. При этом устанавливается общий потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$.

Коррозионные диаграммы позволяют определить тормозящий (контролирующий) фактор процесса коррозии. Это очень важно при выборе метода защиты от коррозии, так как, как правило, наиболее эффективно воздействовать на лимитирующую стадию процесса.

Значительная поляризация процесса видна из большой величины наклона соответствующей поляризационной кривой. Пологая кривая указывает на малую затрудненность реакции. Например, при значительной анодной поляризации и малой величине катодной поляризации потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ близок к катодному потенциалу $E_{\text{к}}$ до прохождения тока.

Если $\Delta E_{\text{а}} \gg \Delta E_{\text{к}}$, то коррозия протекает с анодным торможением, если $\Delta E_{\text{к}} \gg \Delta E_{\text{а}}$, то коррозия протекает с катодным контролем. Если $\Delta E_{\text{к}} \approx \Delta E_{\text{а}}$ — имеет место смешанный контроль.

Н.Д. Томашов определил, что в практических условиях встречаются шесть основных случаев контроля коррозии, которые представлены на рис. 4.12.

Катодный контроль ($\Delta E_{\text{к}} \gg \Delta E_{\text{а}}$):

А. Тормозящий фактор — трудность реакции восстановления молекул O_2 . Встречается в нейтральных растворах при хорошем перемешивании.

Б. Тормозящий фактор — диффузия кислорода. Диаграмма характерна для коррозии в неперемешиваемых нейтральных растворах. Так корродируют железо, цинк и некоторые другие металлы.

В. Лимитирующий фактор — трудность реакции разряда ионов водорода. Характерна для процесса коррозии железа и цинка в кислых растворах.

Г. *Смешанный катодно-анодный контроль ($\Delta E_{\text{к}} \approx \Delta E_{\text{а}}$).* Диаграмма характерна для коррозии железа, сталей, алюминия и других металлов в пассивном состоянии.

Д. *Смешанный катодно-омический контроль ($\Delta E_{\text{к}} \gg \Delta E_{\text{а}}$, $R \neq 0$).* Коррозия протекает в среде с низкой электропроводностью. Например, коррозия подземных трубопроводов.

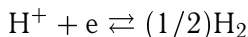
Е. *Смешанный катодно-анодно-омический контроль ($\Delta E_{\text{к}} \approx \Delta E_{\text{а}}$, $R \neq 0$).* Наблюдается этот вид контроля у металлов, склонных к пассивации при большом омическом сопротивлении электролита, например, при атмосферной коррозии сталей.

4.12. Зависимость скорости коррозии от состава раствора

Если известны зависимости парциальных скоростей двух реакций, составляющих коррозионный процесс, от потенциала и от состава раствора, то можно получить выражения для потенциала коррозии и скорости коррозии в зависимости от состава раствора. В качестве примера ниже рассмотрен случай коррозии металла с водородной деполяризацией. При этом принято, что процесс коррозии определяется реакциями:



и



Скорости парциальных анодной и катодной реакций суммарного коррозионного процесса выражаются в этом случае уравнениями:

$$i_a = k_a \exp [2\beta F(E - E_p)/RT] \quad \text{и} \quad (4.32)$$

$$i_k = k_k a_{\text{H}^+} \exp [\alpha F(E - E_p)/RT], \quad (4.33)$$

где a_{H^+} — активность ионов H^+ , β и α — коэффициенты переноса для анодной и катодной реакций.

Условием протекания коррозионного процесса в отсутствие внешнего тока является равенство скоростей i_a и i_k . Из этого равенства следует:

$$k_a \exp [2\beta F(E_{\text{кор}} - E_p)/RT] = k_k a_{\text{H}^+} \exp [\alpha F(E_{\text{кор}} - E_p)/RT]. \quad (4.34)$$

Значение $E_{\text{кор}}$ вместо E в этом уравнении подставлено потому, что равенство (4.34) реализуется только при потенциале коррозии.

Решение уравнения (4.34) относительно $E_{\text{кор}}$ приводит (после логарифмирования обеих его частей) к выражению:

$$E_{\text{кор}} = K'' + \frac{2,3RT}{(2\beta + \alpha)F} \lg a_{\text{H}^+}, \quad (4.35)$$

или

$$E_{\text{кор}} = K'' - \frac{2,3RT}{(2\beta + \alpha)F} \text{pH}, \quad (4.36)$$

где K'' — константа.

Из уравнения (4.36) следует, что с ростом pH раствора потенциал коррозии линейно смещается в отрицательном направлении, причем наклон прямой $E_{\text{кор}} - \text{pH}$ равен:

$$dE_{\text{кор}}/d\text{pH} = 2,3RT/(2\beta + \alpha)F. \quad (4.37)$$

Если принять $\beta = \alpha = 0,5$, то $dE_{\text{кор}}/d\text{pH} \approx 40$ мВ.

Полученное выражение (4.36) для потенциала коррозии можно использовать для вывода уравнения зависимости скорости коррозии от pH раствора. Для этого в уравнения (4.19) следует вместо E подставить $E_{\text{кор}}$ из (4.36), а i_a заменить на $i_{\text{кор}}$. Такая подстановка с учетом того, что E_p включено в константу, приводит к следующему выражению для $i_{\text{кор}}$:

$$i_{\text{кор}} = k \exp \left[K'' - \frac{2,3RT}{(2\beta + \alpha)F} \text{pH} - \frac{2\beta F}{2,3RT} \right]. \quad (4.38)$$

Уравнение (4.38) в логарифмической форме имеет вид:

$$\lg i_{\text{кор}} = K + K'' - \frac{2,3RT}{(2\beta + \alpha)F} \text{pH} - \frac{2\beta F}{2,3RT}. \quad (4.39)$$

Объединение констант приводит к уравнению:

$$\lg i_{\text{кор}} = K''' - \frac{2}{2\beta + \alpha} \text{pH}. \quad (4.40)$$

Уравнение (4.40) показывает, что в случае, если коррозионный процесс описывается реакциями (4.VI) и (4.VII), причем металл растворяется до Me^{2+} , логарифм скорости коррозии линейно снижается с ростом pH раствора. Наклон прямой, выражающей такую зависимость, при $\alpha = \beta = 0,5$ равен $d \lg i_{\text{кор}}/d\text{pH} = -1,33$.

Рассмотренный пример показывает, что, зная зависимости от состава раствора (в частности от pH) скоростей парциальных реакций, составляющих коррозионный процесс, можно установить, как с изменением состава раствора меняется скорость коррозии. С другой стороны, этот пример показывает, как важно располагать информацией о зависимости скоростей парциальных реакций от состава раствора.

4.13. Растворение двух металлов при их контакте

Если образцы двух разных металлов (M_1 и M_2) находятся в растворе в контакте друг с другом, для описания коррозионного поведения каждого из них можно использовать те же подходы,

что и при рассмотрении коррозии одного металла. А именно, построить зависимости $E - \lg i_k$ и $E - \lg i_a$ для того и другого металлов (в расчете на единицу поверхности каждого из металлов) и проанализировать эти зависимости. Ниже рассмотрен случай коррозии с водородной деполяризацией. Для простоты принято, что поверхности обоих образцов одинаковы.

Указанные зависимости в схематическом виде приведены на рис. 4.13. В соответствии с данными этого рисунка, в отсутствие контакта M_1 и M_2 корродируют со скоростями соответственно $i_{\text{кор}}^{M_1}$ и $i_{\text{кор}}^{M_2}$ (при $E_{\text{кор}}^{M_1}$ и $E_{\text{кор}}^{M_2}$). При контакте M_1 и M_2 зависимости от потенциала суммарных скоростей катодного и анодного процессов для системы в целом характеризуются штриховыми прямыми 5 и 6. Условие равенства этих скоростей выполняется при $E = E_{\text{кор}}^{M_1-M_2}$ (см. рис. 4.13). Таким образом, на обоих контактирующих металлах в отсутствие внешнего тока устанавливается потенциал $E_{\text{кор}}^{M_1-M_2}$. При этом потенциале на M_1 с большой скоростью выделяется водород (эта скорость равна $i_{\text{H}_2}^{M_1(M_1-M_2)}$), в то время как сам металл растворяется с очень низкой скоростью, равной $i_{\text{кор}}^{M_1(M_1-M_2)}$. На другом металле, напротив, водород выделяется медленно (со скоростью $i_{\text{H}_2}^{M_2(M_1-M_2)}$), а процесс растворения идет быстро (его скорость равна $i_{\text{кор}}^{M_2(M_1-M_2)}$).

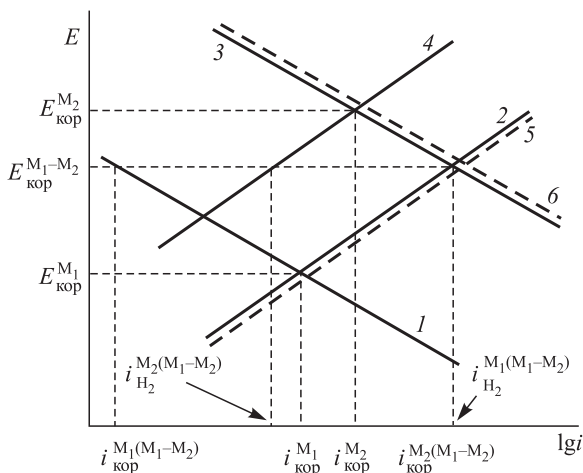


Рис. 4.13. Схематические зависимости $E - \lg i_a$ (1, 3) и $E - \lg i_k$ (2, 4) для M_1 (1, 2) и M_2 (3, 4), а также зависимость от потенциала суммарных плотностей катодного (5) и анодного (6) тока, характеризующих систему, состоящую из контактирующих металлов M_1 и M_2

4.14. Растворение железа в кислых растворах

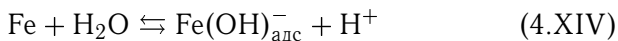
Для иллюстрации практического применения изложенных выше методов исследования электрохимических реакций рассмотрим механизм коррозии железа.

Стандартный электродный потенциал железа равен $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, а $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,037 \text{ В}$. Поэтому при коррозии железа в раствор переходят катионы Fe^{2+} .

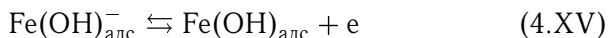
Здесь рассматривается механизм, предложенный Бокрисом и получивший широкое распространение. Этот механизм не учитывает участия анионов раствора в процессе растворения и поэтому требует внесения существенных поправок, что будет показано ниже.

Рассмотрим растворение железа в кислых растворах. Анодное растворение этого металла ускоряется с ростом pH раствора: тафелевы прямые для растворов с постоянной концентрацией сульфата, но переменной кислотностью, с ростом pH раствора закономерно смещаются в направлении, соответствующем сдвигу потенциала в отрицательную сторону. Наклон тафелевых прямых, независимо от pH, составляет 40 мВ (рис. 4.14), а эффект ускорения растворения характеризуется десятикратным увеличением i_a (при $E = \text{const}$) при увеличении pH на единицу (рис. 4.15). Другими словами, порядок анодной реакции растворения железа по ионам водорода равен -1 . Это с учетом найденного тафелевого наклона дает возможность принять следующую схему процесса.

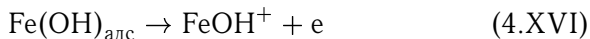
На поверхности железа адсорбируются молекулы H_2O , подвергаясь при этом диссоциации. Такая диссоциативная адсорбция приводит к образованию поверхностного комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}^-$



За адсорбционной стадией (4.XIV) следует электрохимическая реакция отщепления первого электрона от атома железа, связанного с частицей OH^- :



причем стадия (4.XV) предшествует замедленной стадии отщепления второго электрона и поэтому является равновесной. Стадия, лимитирующая скорость всего процесса, имеет вид:



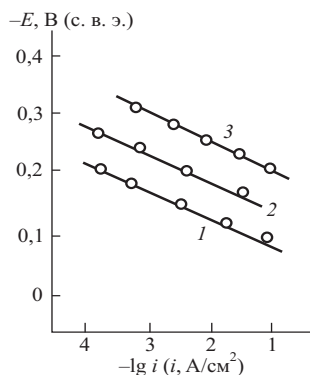


Рис. 4.14. Анодные поляризационные кривые для железа в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при 1 н. концентрации сульфата и различных pH: 1 — 0,2; 2 — 1,2; 3 — 2,3

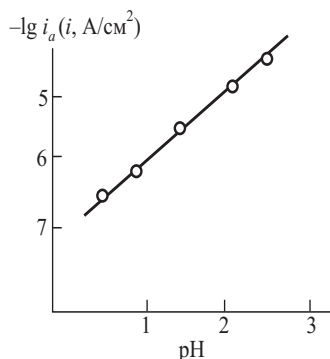
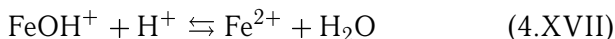


Рис. 4.15. Зависимость скорости растворения железа в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при $E = -0,2 \text{ В}$ от pH при $C_{\text{so}_4^{2-}} = 1 \text{ н.}$

и сопровождается диссоциацией комплекса FeOH^+ в растворе:



То, что схема (4.XIV)–(4.XVII) соответствует приведенным экспериментальным данным, вытекает из уравнения для скорости реакции, отвечающего этой схеме. С учетом замедленности стадии (4.XVI) для скорости растворения железа справедливо уравнение:

$$i_a = k a_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}} \exp(\beta F E / RT). \quad (4.41)$$

Величину $a_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}}$ можно найти с помощью уравнения Нернста для стадии (4.XV):

$$E = E_p + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}}}{a_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}}^-}, \quad (4.42)$$

подставив в него $a_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}}^-$ из уравнения диссоциации для стадии (4.XIV):

$$a_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}}^- = K / a_{\text{H}^+}. \quad (4.43)$$

Совместное решение уравнений (4.42) и (4.43) приводит к выражению:

$$a_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}} = k' a_{\text{H}^+}^{-1} \exp(F E / RT). \quad (4.44)$$

Подстановка (4.44) в (4.41) дает уравнение для скорости растворения железа:

$$i_a = k' a_{\text{H}^+}^{-1} \exp[(1 + \beta) F E / RT]. \quad (4.45)$$

Как видно, требуемые уравнением (4.45) тафелев наклон $dE / d \lg i_a = 2,3 RT / (1 + \beta) F$ (при $\beta = 0,5$ равный 40 мВ)

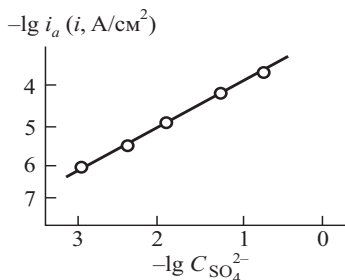
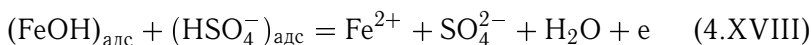


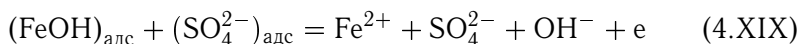
Рис. 4.16. Зависимость скорости растворения железа в растворах $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ при $E = -0,2 В$ от $C_{SO_4^{2-}}$ при $pH = 3,0$

и порядок реакции по ионам H^+ $\partial \lg i_a / \partial \lg a_{H^+} = -1$ при $E = \text{const}$ действительно совпадают с соответствующими экспериментальными значениями.

Растворение этого металла ускоряется не только с ростом pH , но (при постоянных pH) и с ростом концентрации анионов раствора, например сульфата (рис. 4.16), причем порядок реакции по анионам близок к единице. Такой результат согласуется с предположением о том, что за рассмотренными выше стадиями (4.XIV) и (4.XV) следуют стадии



или



которые лимитируют скорость всего процесса. При этом совокупности последовательных реакций (4.XIV), (4.XV), (4.XVIII), а также (4.XIV), (4.XV), (4.XIX) протекают параллельно, так что для суммарной скорости растворения железа можно записать:

$$i_a = k' a_{(FeOH)_{\text{адс}}} a_{HSO_4^-} \exp(\beta F E / RT) + k'' a_{(FeOH)_{\text{адс}}} a_{SO_4^{2-}} \exp(\beta F E / RT). \quad (4.46)$$

Если принять, что константы скоростей реакции с участием ионов обоих видов близки по величине ($k = k' \approx k''$), то уравнение (4.46) можно переписать в виде:

$$i_a = k a_{(FeOH)_{\text{адс}}} (a_{HSO_4^-} + a_{SO_4^{2-}}) \exp(\beta F E / RT), \quad (4.47)$$

или, обозначая сумму $(a_{HSO_4^-} + a_{SO_4^{2-}})$ через a_c , а также учитывая (4.XIV) и (4.XV) и логарифмируя, в виде:

$$\lg i_a = k''' + pH + \lg a_c + (1 + \beta) F E / 2,3 RT. \quad (4.48)$$

С последним уравнением хорошо согласуется найденная экспериментально зависимость скорости растворения железа от состава кислых сульфатных растворов, показавшая, что $\lg i_a$ при $E = \text{const}$ линейно связан с суммой $\lg a_c + pH$ (a_c — суммарная аналитическая концентрация сульфата).

4.15. Механизм анодного растворения сплавов

В предыдущих разделах были рассмотрены законы растворения индивидуальных металлов. При этом было показано, что эти законы применимы и для описания коррозионного поведения систем, состоящих из двух разных металлов, находящихся в растворе в контакте друг с другом. Иначе обстоит дело со сплавами, представляющими собой твердые растворы. Простое приложение к ним представлений, развитых для индивидуальных металлов, оказывается недостаточным. Ряд особенностей коррозионно-электрохимического поведения сплавов может быть объяснен только при дополнительном привлечении некоторых новых представлений.

Действительно, составляющие сплав металлы из-за различия их природы имеют разные скорости растворения и различаются по другим кинетическим характеристикам. В то же время в подавляющем большинстве случаев в стационарных условиях сплавы растворяются равномерно, т.е. их компоненты переходят в раствор с близкими скоростями. Объяснить это можно несколькими причинами.

Предположим, что имеется сплав, состоящий из разных металлов (более активного компонента А и более благородного компонента Б). Механизм растворения, предложенный В. Мюллером, а также Н.Д. Томашовым, пока нашел подтверждение лишь для растворения очень небольшого числа сплавов. Суть его сводится к следующему. Принимается, что непосредственно в первый момент соприкосновения сплава с раствором каждый из компонентов сплава растворяется с той же скоростью, с какой он растворяется в индивидуальном состоянии, т. е. А — очень быстро, а Б — медленно. Это приводит к обогащению поверхности компонентом Б, что, в свою очередь, вызывает снижение скорости перехода в раствор А (в расчете на единицу видимой поверхности электрода) и увеличение скорости выхода из сплава Б (так как А теперь растворяется с меньшей, а Б — с большей доли поверхности). Изменение степени покрытия электрода Θ компонентами А и Б происходит до тех пор, пока Θ_A и Θ_B не достигнут значений, удовлетворяющих условию равномерного и стационарного растворения сплава. В этом случае соотношение концентраций ионов обоих металлов в растворе то же, что отношение масс этих металлов в сплаве.

Степень «неравномерности» растворения компонентов сплава характеризуют коэффициентом избирательности, или коэффициентом селективности Z . Это — величина, показывающая,

во сколько раз отношение количеств А и Б в растворе отличается от отношения количеств этих металлов в сплаве. Например, для компонента А

$$Z_A = \frac{i_A^{(C)} N_A / i_B^{(C)} N_B}{C_A / C_B}, \quad (4.49)$$

где $i_A^{(C)}$ и $i_B^{(C)}$ — скорости растворения в расчете на единицу видимой поверхности сплава, C_A и C_B — концентрации А и Б в сплаве.

В нестационарном режиме растворения сплава АБ $Z_A > 1$ (относительное содержание А в растворе больше, чем в сплаве). В стационарных условиях $Z_A = Z_B = 1$.

Следует иметь в виду, что последний из рассмотренных механизмов предполагает сохранение i_A и i_B при растворении сплава (в расчете на единицу поверхности, занимаемой данным компонентом) такими же, какими они были при растворении соответствующих индивидуальных металлов.

В отличие от этого другой механизм — замедленная диффузия более активного компонента в объеме сплава — предполагает отличие $i^{(C)}$ от $i^{(M)}$ ($i^{(M)}$ — скорость растворения индивидуального металла). В согласии с этим механизмом, первоначально также имеет место преимущественный переход в раствор компонента А и обогащение поверхности компонентом Б. Однако, по этой теории изменение состава сплава распространяется и в глубь твердой фазы. В течение нестационарного периода толщина δ поверхностного слоя измененного состава возрастает, причем в этом слое существует градиент концентраций А и Б: содержание А меняется практически от нуля на границе сплав–раствор до объемной концентрации C_A в сплаве на глубине δ от его поверхности; содержание Б на тех же границах меняется примерно от 100 % до C_B . В соответствии с этим происходит встречная диффузия компонента А из объема сплава к его поверхности и Б — от поверхности в глубь сплава. Скорость перехода А в раствор определяется величиной δ , снижаясь при ее увеличении. Эта скорость зависит и от коэффициента диффузии D компонента А в слое δ .

Стационарный режим растворения сплава достигается тогда, когда соотношение скоростей диффузии А в сплаве и растворения Б с поверхности обеспечивает равномерное растворение сплава. Это условие выполняется при определенной толщине поверхностного слоя измененного состава $\delta = \delta_{\text{СТ}}$ (обычно составляющей 10^{-6} – 10^{-5} см). Скорость растворения сплава

в стационарном режиме лимитируется, таким образом, диффузией А в объеме сплава.

Растворение сплавов по механизму замедленной диффузии А в твердой фазе, исследованное в работах В.В. Лосева и других ученых, доказано для латуней, сплавов олово–цинк, индий–цинк и многих других.

Растворение сплавов в условиях, когда скорость процесса достаточно велика, так что поверхностный слой измененного состава конечной толщины образоваться не может, происходит по механизму Колотыркина. Согласно этому механизму, один из компонентов сплава растворяется по кинетике, свойственной этому компоненту в индивидуальном состоянии, а переход в раствор второго компонента определяется поведением первого и потому описывается той же кинетикой. Поясним это.

Пусть $C_A \gg C_B$. Поскольку для чистых А и Б $i_A^{(M)} \gg i_B^{(M)}$, А в начальной стадии растворения переходит в раствор с большей скоростью, оставляя на поверхности атомы Б. Лишенные связей с соседями, атомы Б приобретают способность переходить в раствор со скоростью, превышающей скорость растворения Б в индивидуальном состоянии. По причине некоторого снижения поверхностной концентрации А в этих условиях, скорость растворения А, напротив, понижается по сравнению со скоростью растворения А из чистой металлической фазы. Скорость выхода Б в раствор определяется скоростью растворения А, поскольку чем эта последняя выше, тем больше вероятность потери атомами Б соседей и тем больше скорость их выхода из решетки.

Если же $C_A \ll C_B$ при $i_A^{(M)} \gg i_B^{(M)}$, поверхность в начальных стадиях процесса сильно обогащается компонентом Б. Скорость растворения сплава в целом определяется кинетикой растворения этого компонента, в то время как компонент А растворяется сразу после его попадания на поверхность (что возможно после растворения Б, который, таким образом, лимитирует скорость растворения А). Компонент Б в этих условиях играет определяющую роль, причем скорость его растворения хотя и слабо, но повышена по сравнению со скоростью растворения чистого металла. Компонент же А растворяется значительно медленнее, чем чистый металл, и по кинетике, предписываемой компонентом Б.

В соответствии с механизмом Колотыркина, существуют граничные составы сплавов, характеризующие переход от сплавов, кинетика растворения которых определяется одним из компонентов, к сплавам, растворяющимся по кинетике, свойственной второму компоненту.

Изложенные представления можно иллюстрировать на примере коррозионно-электрохимического поведения сплавов железо-хром. Механизмы растворения составляющих эти сплавы металлов заметно отличаются друг от друга. Растворение железа, как указывалось выше, ускоряется с ростом pH раствора. Скорость того же процесса для хрома от кислотности не зависит.

На рис. 4.17–4.20 показано влияние кислотности сернокислых растворов на стационарные парциальные скорости активного растворения железа и хрома из сплавов различного состава. На рис. 4.17 представлены зависимости от потенциала парциальных скоростей растворения железа и хрома из сплава Fe-0,85% Cr в растворах различной кислотности. Отношение количеств железа и хрома, переходящих в раствор, как это следует из сравнения токов на парциальных кривых для железа и хрома, хорошо согласуется с отношением этих элементов в исходном сплаве, что говорит о равномерном растворении сплавов. С ростом pH раствора скорость растворения железа из сплава при всех потенциалах возрастает. То же наблюдается и для растворения хрома из сплава.

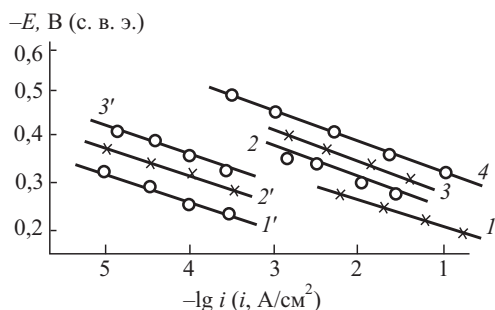


Рис. 4.17. Зависимость от потенциала парциальных скоростей растворения железа (1–4) и хрома (1'–3') из сплава Fe-0,85% Cr при различных pH: 1, 1' – 0,03; 2, 2' – 1,84; 3, 3' – 3,01; 4 – 3,91

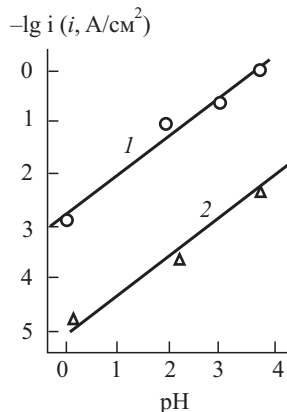


Рис. 4.18. Влияние pH раствора на парциальные скорости растворения железа (1) и хрома (2) из сплава Fe-0,85% Cr в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при $E = -0,34 \text{ В}$

Результаты, представленные на рис. 4.17, суммированы на рис. 4.18. Последний показывает, что закономерности влияния pH на кинетику активного растворения железа и хрома из их сплавов с 0,85% хрома аналогичны соответствующим закономер-

ностям для чистого железа ($\partial \lg i_a^{\text{Fe,Cr}} / \partial \text{pH} = 1$). Иная картина наблюдается для сплава с 13% Cr. В этом случае, как следует из рисунков 4.19 и 4.20, указанные закономерности совпадают с известными для хрома.

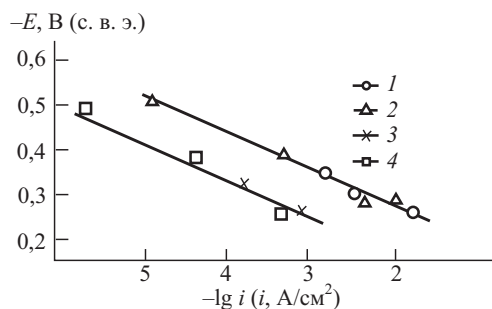


Рис. 4.19. Зависимость от потенциала парциальных скоростей растворения железа (1, 2) и хрома (3, 4) из сплава Fe-13% Cr в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при различных pH: 1, 3 — 0,0; 2, 4 — 1,78

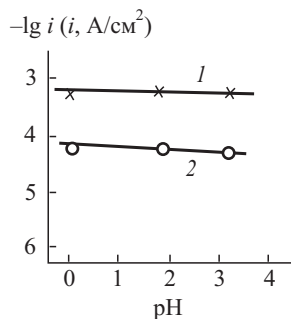


Рис. 4.20. Влияние pH раствора на парциальные скорости растворения железа (1) и хрома (2) из сплава Fe-13% Cr в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при $E = -0,4 \text{ В}$

Рис. 4.17–4.20 показывают, что сплавы Fe-Cr можно разделить на две группы: сплавы, растворяющиеся по кинетике, свойственной железу, и сплавы, кинетические характеристики которых совпадают с соответствующими характеристиками хрома. Граничному составу сплава, разделяющим сплавы Fe-Cr на эти две группы, отвечает сплав Fe-12% Cr.

Все рассмотренные выше механизмы растворения сплавов объясняют равномерный характер этих процессов в стационарных условиях. В некоторых случаях сплавы даже в стационарном режиме растворяются не равномерно, а избирательно, т.е. с преимущественным переходом в раствор более активного компонента (это имеет место, например, при коррозии латуни в морской воде, когда наблюдается эффект обесцинкования латуни). В таких случаях обычно первоначально в растворе обнаруживается избыток компонента А, затем относительное содержание А и Б в растворе становится таким же, как в сплаве (что соответствует условию $Z = 1$), и наконец опять А оказывается в избытке, причем избыток А (т.е. $Z_A > 1$) сохраняется в течение всего последующего периода растворения сплава. Причина такого явления заключается в том, что, перейдя в раствор в заметных количествах, компонент Б снова осаждается на электроде. Осаж-

дение происходит электрохимически и возможно потому, что состав поверхностного слоя на электроде становится отличным от исходного состава сплава. В этом случае на поверхности сплава удастся наблюдать нарастание толстого пористого осадка чистого металла Б. Растворение сплавов по механизму такого обратного осаждения более благородного компонента называется *псевдоизбирательным*.

4.16. Аномальные явления при растворении металлов

Наряду с многочисленными данными, подтверждающими электрохимический механизм растворения металлов, иногда получают результаты, не согласующиеся с этими представлениями.

Это относится, например, к явлению ускорения выделения водорода на некоторых металлах при смещении их потенциала от $E_{\text{кор}}$ в положительном направлении. По законам электрохимии в этих условиях объем выделяющегося водорода должен уменьшаться. В действительности же выход по току H_2 возрастает. Например, для алюминия в некоторых растворах выход по току этой реакции превышает 100 % в 10 раз.

Из большого числа аномальных явлений едва ли не первое место занимает эффект независимости скорости растворения металла, находящегося в активной области, от потенциала E . Это относится к растворению амальгам щелочных металлов, железа,

никеля, хрома, цинка, алюминия и его сплавов, кобальта, марганца, титана, германия, меди, сплавов на основе железа. Для этих металлов было установлено, что выход по току реакций их растворения в определенных условиях превышает 100 %.

На рис. 4.21 представлены кривые растворения железа, хрома и никеля при смещении потенциала активной области в отрицательную сторону. Как видно из приведенных данных при отрицательных значениях потенциала не реализуются свойственные электрохимическим реакциям тафелевые зависимости между скоростью растворения металла и потенциалом.

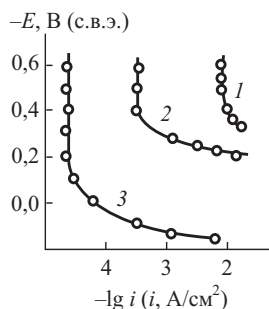


Рис. 4.21. Зависимость от потенциала скоростей растворения

хрома (1), железа (2) и никеля (3) в 1 н. серной кислоте при 50 °С

Описанные эффекты отклонения в поведении металлов от законов электрохимической кинетики имеют место в самых разных

условиях и носят систематический характер. Для этих эффектов был установлен термин «аномальные явления» при растворении металлов.

Аномальное растворение железа при катодной поляризации усиливается при введении в раствор окислителей, в частности H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ускорение этого процесса в кислых средах наблюдается при переходе от чистого железа к сплавам на его основе. Увеличение скорости растворения металла при переходе от анодной поляризации к катодной установлено и для платинированного титана в морской воде, содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Вызывает несомненный интерес и то, что процессы аномального растворения тормозятся по достижении потенциалов пассивации.

При рассмотрении этого явления наибольшее внимание исследователей привлекли представления о возможном растворении металлов по химическому механизму наряду с процессом электрохимического растворения. Первым эту мысль сформулировал А.Н. Фрумкин, указавший на возможность снижения энергии активации удаления атомов металла из кристаллической решетки за счет энергии, освобождающейся при разряде ионов водорода.

При истолковании химического растворения необходимо принимать в расчет реакции протекания процесса через стадии комплексообразования металла с компонентами раствора. Поскольку в качестве таких комплексообразователей способны выступать компоненты, обладающие окислительными свойствами, растворение можно рассматривать как процесс непосредственной передачи электрона от металла лиганду в адсорбированном промежуточном комплексе металл–окислитель.

Такая физическая картина явлений не противоречит экспериментально установленной независимости скорости химического растворения металлов от потенциала.

Правомерность сказанного определяется и полученными результатами измерений с применением метода спектроскопии электроосаждения. Из этих результатов следует, что при потенциалах, соответствующих аномальному растворению металла, адсорбция молекул воды на его поверхности может сопровождаться заметным переносом заряда в поверхностном комплексе, усиливающимся при сдвиге потенциала в положительном направлении. В связи с этим возможно, что в указанных условиях ускорение электрохимического растворения может полностью компенсироваться снижением реакционной способности такого комплекса.

4.17. Пассивность

Пассивность — это состояние высокой коррозионной стойкости металлов и сплавов, находящихся в агрессивной среде, в определенной области потенциалов (рис. 4.11).

Скорость процесса растворения металла в области пассивации становится и может сохраняться сколь угодно долго на несколько порядков величины (в отдельных случаях до 10 порядков) более низкой, чем в области активного растворения.

С точки зрения термодинамики смещение потенциала электрода в положительную сторону должно приводить к увеличению термодинамической вероятности протекания электрохимической реакции растворения металла. В действительности этого не происходит.

Явление пассивации наглядно показывает, как на практике зачастую трудно бывает реализовать термодинамическую возможность.

Открытие пассивации более 150 лет назад связывают с именем английского физика М. Фарадея, хотя первое описание этого явления встречается в трудах М.В. Ломоносова (1738 г).

Обратимся к рис. 4.22, на котором на примере железного электрода изображена поляризационная кривая в растворе сер-

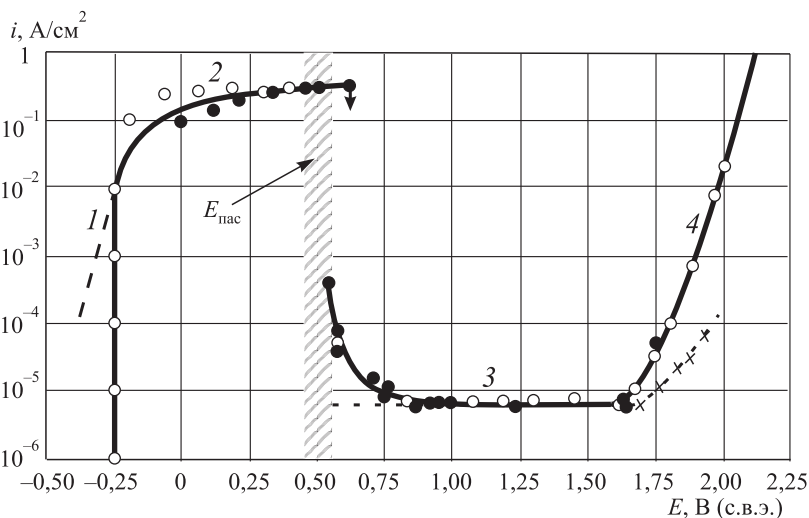


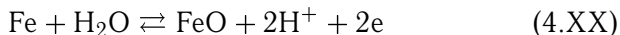
Рис. 4.22. Стационарная анодная поляризационная кривая железа в деаэрированном растворе 0,5 М H_2SO_4 при 25 °С по данным различных авторов:

● — Франк; ○ — Франк и Вайль; × — Херслеб и Энгель

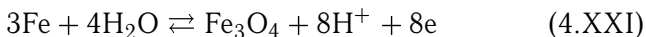
ной кислоты. Как видно, при анодной поляризации первоначально (участок 1) наблюдается рост плотности тока, который характеризует область активного растворения металла. Зависимость плотности тока от потенциала хорошо описывается тафелевской кривой. При более положительных потенциалах (участок 2) происходит отклонение от прямолинейной зависимости и появляется область, где значения тока мало зависят от потенциала. Это явление связывают с образованием на поверхности металла солевой пленки из FeSO_4 . Пленка образуется из-за недостаточно быстрого отвода от поверхности ионов растворяющегося металла. Вблизи электрода создается высокая концентрация ионов Fe^{2+} , так что произведение активностей ионов Fe^{2+} и SO_4^{2-} превышает величину произведения растворимости соли, и образуется осадок. Величина тока зависит от интенсивности перемешивания электролита, т.е. от скорости отвода образующихся ионов Fe^{2+} .

При переходе через $E_{\text{пас}}$, который часто называют Фладе-потенциалом, наблюдается резкое, на несколько порядков, снижение плотности тока и металл переходит в область пассивного состояния. Здесь величина тока не зависит от потенциала и скорости размешивания электролита.

В области потенциалов отрицательнее $\sim +0,5$ В (с.в.э.) железо растворяется в виде Fe^{2+} . При потенциалах от $+0,5$ до $+0,8$ В (с.в.э.) в раствор одновременно переходят ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . При потенциалах положительнее $+0,8$ В ($0,8-1,7$ В) растворение железа происходит с образованием ионов Fe^{3+} . Равновесные потенциалы образования окислов железа (вюстита FeO , магнетита Fe_3O_4 и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при 25°C имеют следующие значения:



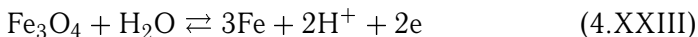
$$E_{\text{Fe}/\text{FeO}} = -0,04 - 0,059\text{pH} \quad (4.50)$$



$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4} = -0,09 - 0,059\text{pH} \quad (4.51)$$



$$E_{\text{Fe}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = -0,05 - 0,059\text{pH} \quad (4.52)$$



$$E_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = -0,24 - 0,059\text{pH} \quad (4.53)$$

Равновесный потенциал образования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не известен.

Наиболее высокими защитными свойствами обладает оксид $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, однако поверхностные пленки на железе состоят из смеси оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различным соотношением количества компонентов, меняющимся по толщине пленки. Вслед-

ствие этого, как отмечалось ранее, защитная способность пассивирующих пленок на поверхности железа не велика. Толщина пассивирующих пленок, образующихся на железе, зависит от кислотности раствора и потенциала металла.

Область пассивности при дальнейшем смещении потенциала электрода в положительную сторону сменяется областью перепассивации, в которой вновь наблюдается рост тока (участок 4 на рис. 4.22). Подобная картина зависимости плотности тока от потенциала характерна не только для железа в серной кислоте, но и для многих других металлов.

Переход металла в пассивное состояние большинством исследователей до сих пор связывается с образованием на поверхности металла защитных гидратированных оксидных пленок. Вероятность их устойчивости с очевидностью определяется величиной рН раствора. В полном соответствии с этим в многочисленных исследованиях было установлено, что потенциалы пассивации металлов с ростом кислотности агрессивной среды сдвигаются в положительном направлении. Это демонстрируют, в частности,

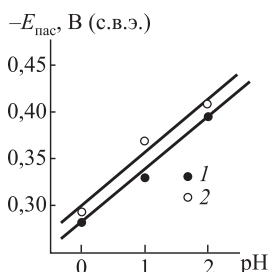


Рис. 4.23. Зависимость потенциала пассивации ($E_{\text{пас}}$) хрома от рН среды в растворах:

$\text{HCl} + \text{KCl}$ (1) и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (2) при постоянных (1 н.) суммарных концентрациях анионов

данные рис. 4.23. На нем представлена зависимость потенциала пассивации хрома от рН в сернокислых и солянокислых растворах. Рисунок показывает, что с ростом рН $E_{\text{пас}}$ этого металла смещается в отрицательном направлении (в данном случае на 58 мВ при изменении рН на единицу).

Такой же эффект способны вызывать и окислительные компоненты среды, например, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$.

В настоящее время не вызывает сомнения, что в водных растворах электролитов пассивирующими частицами являются и молекулы воды. Действующим началом в них с очевидностью является кислород молекул H_2O . С учетом этого обстоятельства можно заключить, что кислородсодержащие окислители (как пассиваторы) могут рассматриваться в качестве частиц, обладающих кислорододonorной способностью по отношению к металлам.

Однако определяющая роль в формировании пассивного состояния принадлежит потенциалу. В работах Я.М. Колотыркина и Н.Я. Бунэ по изучению коррозии никеля в 0,5 М H_2SO_4 в присутствии различных окислителей было показано, что роль

добавок сводится к изменению потенциала электрода, который и определяет электрохимические и коррозионные свойства металла, в том числе и переход его в область пассивации.

Закономерности поведения металла в пассивном состоянии во многом определяются свойствами пассивирующих пленок. Так, если пленка медленно взаимодействует с электролитом, имеет полупроводниковую проводимость, то практически вся приложенная разность потенциалов падает внутри пленки, и тогда область пассивации может наблюдаться до очень высоких значений потенциала. При этом практически весь протекающий через систему ток будет расходоваться на прирост толщины оксидной пленки. Подобный вид зависимости наблюдается на титане, тантале, ниобии.

Если поверхностные пленки обладают высокой электронной проводимостью, то при анодной поляризации на границе пленка–раствор может возникнуть разность потенциалов, достаточная для протекания процесса разложения молекул воды с образованием кислорода, или возникнет процесс перепассивации. В любом случае этим явлениям будет отвечать рост тока (участок 4 на рис. 4.22). Перепассивация связана с изменением свойств пассивирующей пленки, результатом чего являются локальные разрушения и образование питтингов.

Для рассматриваемого примера коррозии железа в сернокислых растворах рост плотности тока отвечает одновременному протеканию двух процессов — питтингообразованию и выделению кислорода.

Одна из признанных теорий, нашедших экспериментальное подтверждение, была предложена в 80-х годах Макдональдом и сотрудниками. Она объясняет природу поведения металла и пленок в области пассивного состояния и достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Модель базируется на представлении об оксидной пленке на металле как кристаллической структуре с большим количеством точечных дефектов — кислородных и катионных вакансий (см. гл. 2). Вакансии кислорода образуются на границе металл–пленка и поглощаются на границе пленка–раствор. Именно их движение в пленке в направлении от границы с металлом к границе с раствором приводит к росту толщины оксидной пленки. Здесь можно привести аналогию с механизмом образования оксидных пленок при газовой коррозии.

Другой взаимосвязанный процесс — это движение катионных вакансий в пленке от границы раствор–пленка к границе пленка–металл, который и обуславливает растворение металла.

В целом процесс формирования оксидного слоя сопровождается параллельным процессом растворения металла. В зависимости от толщины пленки меняются закономерности ее роста. С уменьшением толщины пленки логарифмический закон роста переходит в параболическую зависимость.

4.18. Поведение железа в природных и промышленных водах

Железо является важнейшим элементом в жизнедеятельности людей. Оно встречается в природных и промышленных водах, входит в состав ряда минералов. Из сплавов железа с различными металлами изготовлено большинство машин и механизмов. Коррозия сплавов железа в природных и промышленных условиях является причиной экологических аварий. Поэтому представляется целесообразным и полезным рассмотреть более подробно некоторые аспекты поведения железа в водных средах.

В природных средах повышенные концентрации железа в воде обусловлены растворением веществ, входящих в состав почв.

Значительные количества железа находятся в сточных водах промышленных предприятий, которые образуются в процессах травления и обработки железных сплавов, при промывке и консервации оборудования.

В питьевой и химически умягченной воде железо может присутствовать вследствие использования в процессах очистки железосодержащих коагулянтов, либо из-за коррозии водопроводных труб.

Природные и промышленные воды часто содержат повышенные концентрации железа. Например, концентрация железа в отдельных пробах артезианской воды, полученной в Подмосковье, превышала значения ПДК в 3–19 раз. Следует учесть, что при транспортировке воды по трубопроводам концентрация железа многократно увеличивается за счет попадания в воду продуктов коррозии.

Многообразные формы соединений железа в воде могут быть классифицированы как по химическому составу, так и по агрегатному состоянию.

По химическому составу следует различать:

- двухвалентное железо (Fe^{2+}) и его соединения в виде солей и гидроксидов;
- трехвалентное железо (Fe^{3+}) в виде солей и гидроксидов;

- химические соединения, в состав которых железо входит в виде аниона (FeO_2^-);
- органические соединения железа — комплексы, которые ионы железа образуют с органическими веществами, присутствующими в воде (гуминовые кислоты, танины, лигнин и т.д.);
- бактериальное железо, которое входит в состав особого вида бактерий.

По агрегатному состоянию железо может присутствовать в воде в виде:

- растворенных соединений;
- взвесей;
- коллоидных растворов.

В природной воде соединения железа находятся в растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии. Например, двухвалентное железо (Fe^{2+}) почти всегда находится в воде в растворенном состоянии. Гидроксид трехвалентного железа — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — нерастворим в воде, кроме случаев очень низкого значения pH. Существует еще одна форма соединений железа в воде — это органическое железо. Оно встречается в природных водах в разных агрегатных состояниях и в составе различных комплексов. Органические соединения железа имеют, как правило, коллоидную структуру и очень трудно поддаются удалению. Эти соединения обуславливают мутность и цветность воды. Все вышеперечисленные формы железа по разному обнаруживают себя в воде. Так, если первоначально вода чиста и прозрачна, но через некоторое время в процессе отстаивания образуется красно-бурый осадок, то это признак наличия в исходной воде двухвалентного железа. При выдерживании воды в течение определенного времени на воздухе происходит окисление двухвалентного железа до трехвалентного железа, которое в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок. Если изначально вода имеет желтовато-бурю окраску и при отстаивании образует осадок, то этот факт свидетельствует о наличии в воде трехвалентного железа. Коллоидное железо окрашивает воду изначально, но не образует осадка при длительном отстаивании. Бактериальное железо, которое образуется в процессе жизнедеятельности железобактерий, проявляет себя радужной опалесцирующей пленкой на поверхности воды или желеобразной массой, накапливаемой внутри труб.

Трехвалентное железо присутствует в поверхностных и промышленных водах в форме неорганических солей и органических коллоидов. Количество оксидного железа редко превышает

ет несколько мг/л. При достижении концентрации 4,2–4,5 мг/л появляются коллоидные растворы, а при концентрации более 6,0 мг/л образуются взвешенные частицы.

Закисное железо в природных водах встречается в концентрациях более высоких, чем оксидное железо. В гидратно-карбонатных водах его содержание достигает несколько десятков мг/л, а в кислых водах — десятков г/л. При концентрациях железа выше 0,3 мг/л вода способна вызвать появление ржавых потеков на сантехнике и пятен на белье при стирке. При содержании железа выше 1 мг/л вода становится мутной, окрашивается в желто-бурый цвет, у нее ощущается характерный металлический привкус. Такая вода непригодна для применения в быту или промышленности.

В поверхностных источниках воды — реках и озерах — содержится обычно от 0,05 до 1 мг/л железа, и эта вода прозрачна. В болотной воде железа много, и она имеет коричневый «ржавый» оттенок.

В промышленных водах железо находится в виде растворенных солей или комплексов. Содержание железа в этих системах значительно превышает ПДК. Соединения железа, которые присутствуют во многих промышленных водах, не могут быть переработаны биологическим путем в безвредные продукты, и требуют применения специальных методов очистки.

Железо отнесено к разряду токсичных элементов и нормативными документами ряда стран и организаций установлены значения предельных концентраций элемента в воде (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Предельно допустимые концентрации железа (мг/л) в питьевой воде и в водоемах рыбохозяйственного назначения по стандартам ряда стран и организаций

Элемент	ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН 2.1.1074-01.	ПДК
Железо (суммарно)	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1
Примечание. ВОЗ — Всемирная организация здравоохранения. U.S.EPA — Агентство по охране окружающей среды США (U.S. Environments Protection Agency). ЕС — Европейское сообщество (European Community, ЕС) СанПиН 2.1.1074-01 — норматив для питьевой воды (Россия) ПДК — предельно допустимая концентрация для воды рыбохозяйственных водоемов (Россия).					

Для того чтобы обеспечить выполнение экологических стандартов, требуется проводить очистку воды от соединений железа.

Выбор методов очистки воды от соединений железа определяется формой его существования в растворе. Отмечают существенное различие в поведении соединений двух- и трехвалентного железа. Например, произведение растворимости (ПР) для гидроксида железа (II) — $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — равно $1 \cdot 10^{-14}$, а для гидроксида железа (III) — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — соответственно $3,8 \cdot 10^{-39}$ (см. табл. 11.2). Это означает, что растворимость в водных растворах двухвалентного железа намного выше, чем растворимость трехвалентного железа. Так, при $\text{pH} = 10$ остаточная концентрация Fe^{2+} будет составлять порядка 10^{-2} мг/л, а остаточная концентрация Fe^{3+} — около 10^{-17} мг/л. Эти цифры нужно принимать как ориентировочные. Для более точного определения необходимо учитывать состав раствора, а также характер образующегося соединения.

Оксиды железа отличаются по составу и защитным свойствам. Оксиды двухвалентного железа имеют структуру вюстита и обладают меньшим защитным действием от коррозии. Повышенные скорости коррозии объясняются тем, что в структуре FeO легко осуществляется диффузия ионов металла. Более высокие защитные свойства наблюдаются у оксидов Fe_2O_3 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для этих оксидов характерна структура шпинели, которая имеет плотную решетку с малым расстоянием между отдельными узлами (см. раздел 3.10).

Установлено, что железо в пассивном состоянии имеет поверхностные слои с кристаллографической решеткой шпинельного типа. В области активного растворения железа в раствор переходят, в основном, ионы Fe^{2+} , а в области пассивного состояния — ионы Fe^{3+} (см. раздел 4.17).

Таким образом, для увеличения защитных свойств металла на его поверхности необходимо формировать пленки, содержащие соединения трехвалентного железа, а для более полного выделения железа из раствора необходимо соединения двухвалентного железа перевести в растворе в трехвалентное состояние.

В промышленности используют несколько методов очистки воды от соединений железа. Фильтрация и мембранные методы предназначены для выделения из растворов взвешенных, коллоидных и диспергированных, в основном, трехвалентных соединений железа. Методом ионного обмена можно очистить воду от ионов двухвалентного железа. Существует несколько разно-

видностей реагентного (химического) метода очистки. Возможно проведение процессов окисления для перевода Fe^{2+} в Fe^{3+} с использованием различных химических окислителей (кислород воздуха, хлор, озон, перманганат калия). В другом варианте в раствор вводят реагенты, которые образуют с катионами железа труднорастворимые соединения. В некоторых случаях применяют комбинированные методы очистки. Рассмотрим методы очистки водных растворов от соединений железа более подробно.

Фильтрацию применяют в тех случаях, когда соединения железа находятся во взвешенной или коллоидной форме. Для очистки от взвешенных частиц используют осветлительные фильтры с зернистым материалом в виде кварцевого песка или антрацита. Отечественные и зарубежные фирмы предлагают многообразные марки гидроантрацитов с различными фильтрующими свойствами.

Мембранные технологии имеют ограниченное применение в процессах удаления соединений железа. Мембранные системы предназначены для глубокой очистки воды и их основное назначение — удаление бактерий, коллоидных соединений, простейших организмов и вирусов. Микрофильтрационные мембраны пригодны для удаления окисленного трехвалентного железа. Нанофильтрационные мембраны способны удалять коллоидное и бактериальное железо, а обратноосмотические мембраны дополнительно удаляют растворенное органическое и неорганическое железо. При ультрафильтрации раствор воды пропускают через мембрану, имеющую отверстия размером 0,01–0,1 мкм. Из воды извлекаются макромолекулы, имеющую молекулярную массу более 1000, в том числе комплексы железа с гуминовыми кислотами и бактериями.

Однако, мембраны очень чувствительны к зарастанию поверхностной пленкой и забиванию поверхности нерастворимыми частицами (чаще всего ржавчиной). Поэтому мембранные технологии могут быть применены только на заключительной стадии, предварительно вода должна быть очищена другими методами.

Мембранные системы очень недешевы. Особенно это относится к ультрафильтрационным и нанофильтрационным мембранам. На практике мембранные системы рентабельны там, где требуется высокая степень очистки воды. В высокопроизводительных компактных системах используют комплексные установки, сочетающие операции окисления и фильтрации. Окисление проводят с целью перевода двухвалентного железа в трехвалентное железо, которое обладает меньшей растворимостью.

Контактное окисление с последующей фильтрацией.

Новым направлением в исследовании процессов извлечения железа из природных и промышленных вод является способ каталитического окисления железа с последующей фильтрацией. Суть метода заключается в том, что окисление железа происходит на поверхности гранул фильтрационного слоя аппарата. Гранулы обладают свойствами катализатора. Железо в водах часто присутствует вместе с марганцем. При применении контактного окисления происходит совместное удаление из растворов соединений железа и марганца.

Существует два способа контактного окисления железа: растворенным в воде окислителем на катализаторе или расходуемым регенерированным твердым окислителем. В первом случае помимо катализатора в растворе необходимо присутствие окислителя, которым может быть растворенный в воде кислород, озон, активный хлор, перманганат калия. Во втором варианте сам материал фильтрующей засыпки является источником окисляющего агента.

Существует несколько марок каталитических фильтрующих материалов, которые предлагают зарубежные и российские фирмы.

Birm — является одним из эффективных и экономичных загрузок для очистки растворов от железа и марганца. Он является катализатором реакций окисления соединений двухвалентного железа растворенным в воде кислородом. Образующиеся нерастворимые соединения трехвалентного железа осаждаются в слое загрузки и отфильтровываются. Фильтр очищается от осажденных частиц методом обратной промывки.

Пиролюзит (Pyrolox) — природный материал на основе диоксида марганца. Железо, марганец, сероводород, содержащиеся в растворе, окисляются и задерживаются на поверхности фильтрующего материала. Присутствие в растворе окислителей ускоряет реакцию катализа. Дополнительных химических материалов при регенерации не требуется. Задержанные примеси удаляют обратной промывкой.

МЖК — фильтрующий гранулированный материал, обладающий каталитической активностью в реакциях окисления железа растворенными в воде окислителями — кислородом, озоном, перманганатом калия или гипохлоритом натрия. Для производства этого материала используется минеральная порода осадочного происхождения, состоящая из смеси минералов кремния, алюминия, кальция и фтора. В результате ее обработки получают гранулированный пористый материал с развитой поверхностью,

содержащий в порах высокодисперсный каталитически активный диоксид марганца. Одновременно с железом МЖК эффективно удаляет сероводород, органические загрязнения и соли тяжелых металлов.

МТМ (зарубежный аналог **MZ Greensand**) — глауконитовый песок, обогащенный оксидами марганца. Активная поверхность гранул осаждает растворенное железо. Осадок удаляют при обратной промывке. Регенерацию загрузочного материала проводят слабым раствором перманганата калия.

Все системы, работающие на основе каталитического окисления, имеют большой удельный вес, требуют больших расходов воды для регенерации и имеют ряд общих недостатков. Одним из них является неэффективность в отношении органического железа, так как при наличии в воде любой из его форм, на поверхности гранул фильтрующего материала со временем образуется пленка, изолирующая катализатор и прерывающая процесс окисления. В этом случае способность установки к обезжелезиванию резко падает. Предельное содержание железа в воде при использовании каталитического окисления не должно превышать 10–15 мг/л.

Метод ионного обмена является одним из наиболее известных методов, применяемых для очистки природных и промышленных вод.

Особенность метода заключается в том, что катионообменные смолы способны комплексно удалять из воды катионы кальция, магния и других металлов, в том числе и ионы двухвалентного железа и марганца. Первоначально в качестве катионообменных смол использовали неорганические цеолиты и сульфоуголь. В настоящее время на рынке предлагается много новых марок синтетических ионообменных смол, в том числе и зарубежными фирмами. Наиболее известны из них: амберлит (JRA-67 и JRA-96) фирмы «ROHM end HAAS», леватит МР-62 и леватит МР-64 фирмы «BAYER».

На практике возможность применения ионообменных смол для очистки растворов от соединений железа затруднена. Это объясняется несколькими причинами.

- *Применение ионного обмена* целесообразно в тех системах, где очистку от железа совмещают со снижением жесткости воды. Если такая задача не стоит, то применение ионного обмена для удаления только железа не рационально.
- *Методом ионного обмена могут быть очищены только растворы, содержащие катионы двухвалентного железа.*

Современные органические катионнообменные смолы очень чувствительны к наличию в воде трехвалентного железа, а также окислителей, которые могут привести к образованию Fe^{3+} в процессе сорбции. Трехвалентное железо забивает поры сорбента и не вымывается из него при регенерации. Катионит при этом быстро теряет свою очищающую способность. Причиной накопления железа в смоле является образование $\beta\text{-FeOON}$, которое обладает малой реакционной способностью и инертно к обработке смолы различными реагентами в процессе регенерации. В связи с этим извлечение из смолы железа практически невозможно, и процесс отравления носит необратимый характер. Увеличение содержания абсорбированных соединений железа на поверхности смолы приводит к растрескиванию и разрушению ее гранул.

- *Метод ионного обмена затруднен в применении при наличии в растворах высокой концентрации железа.* В таких системах возрастает вероятность образования трехвалентного железа, а также происходит быстрое истощение емкости смолы.

В литературе приводятся данные по исследованию различных марок современных отечественных и зарубежных смол. Характер поведения ионов железа на ионитах зависит от марки смолы. Степень сорбции железа в зависимости от выбранной марки смолы составляет от 50 до 90 %. При этом содержание железа в очищаемой воде независимо от марки смолы не должно превышать 0,05–0,1 мг/л. Большинство природных и промышленных вод имеют более высокие значения содержания железа. Поэтому при проведении процессов ионообменной очистки следует предусмотреть предварительную стадию предочистки для снижения содержания железа в растворе до концентраций не более 0,1 мг/л.

Способ реагентной очистки основан на образовании соединений железа, которые имеют малую растворимость и вследствие этого выпадают в осадок. Наиболее часто в раствор вводят реагенты, которые повышают значение pH. При этом образуются гидроксиды железа, которые имеют более низкую растворимость, чем соли железа. Наиболее распространенный способ извлечения из растворов двухвалентного железа заключается в их окислении и переводе в нерастворимую форму с последующей фильтрацией.

Рассмотрим реакцию:



константа равновесия которой равна:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{e}]} = 3,4 \cdot 10^{13}. \quad (4.54)$$

При использовании окислителей повышается окислительно-восстановительный потенциал системы и при этом концентрация ионов двухвалентного железа снижается. Например, возьмем раствор, в котором концентрации двух- и трехвалентного железа в среде, не содержащей кислород, будут одинаковыми. Если этот раствор поместить в среду, содержащую кислород, то под воздействием кислорода окислительно-восстановительный потенциал системы возрастает, и содержание двухвалентного железа снижается примерно до 10^{-4} от общей концентрации железа в растворе.

На этом явлении основан процесс очистки воды от ионов железа при обработке растворов окислителями.

Для окисления ионов железа в растворе могут быть использованы различные окислители. Их характеристика приведена ниже (табл. 4.8).

Таблица 4.8

**Окислительно-восстановительный потенциал некоторых
промышленных окислителей**

№ п/п	Вещество	Реакция	Потенциал при 25 °С, В
1	Озон	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,87
2	Перекись водорода в кислой среде	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
3	Перманганат	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
4	Хлорноватистая кислота	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
5	Хлор	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,39
6	Диоксид хлора	$\text{ClO}_2 + \text{e} \rightarrow \text{ClO}_2^-$	1,15
7	Бром	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,07
8	Гипохлорит	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,90
9	Перекись водорода в щелочной среде	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$	0,87
10	Кислород	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40

Важнейшие окислители, применяемые в промышленности

В качестве окислителей в промышленности при очистке воды (в том числе и от соединений железа) используют кислород воздуха, хлор и его соединения, озон, перекись водорода, перманганат калия.

Рассмотрим окислительно-восстановительные реакции, которые протекают в водной среде с участием некоторых окислителей.

Кислород (№10) из всех представленных окислителей имеет наименьшее значение потенциала, и, следовательно, обладает наименьшей окислительной способностью. С помощью кислорода можно провести окисление Fe^{2+} , если концентрация железа в растворе достаточно высокая, более 5 мг/л. Воду подвергают аэрации (насыщают воздухом) и выдерживают в емкости 60–90 минут. За это время образуется трехвалентное железо, которое выпадает в осадок. При окислении ионов Fe^{2+} и выделении их в виде гидроксида железа образуются ионы H^+ , т.е. раствор подкисляется. Растворимость гидроксида железа в кислой среде возрастает и процесс постепенно затухает. Поэтому необходимо проводить корректировку pH. Если концентрация железа в растворе менее 5 мг/л, то для его осаждения нужен более сильный окислитель.

Озон (№ 1) является самым сильным окислителем из всех веществ, представленных в таблице. Для окисления ионов Fe^{2+} озонозвоздушную смесь вводят в воду, в которой озон диссоциирует. В слабощелочной среде озон диссоциирует очень быстро, в кислотной среде проявляет большую стойкость. Озон получают в генераторах из кислорода воздуха под действием электрического разряда. Преимуществом применения озона является тот факт, что после осуществления реакции с использованием O_3 образуется кислород, и вода не загрязняется побочными веществами. Широкое применение озона сдерживает его высокая стоимость.

Перекись водорода (№2 и №9) является сильным и чистым окислителем и может быть применена для окисления двухвалентных ионов железа. При разложении пероксида водорода в воде не образуется побочных веществ и раствор не загрязняется вторичными продуктами. Следует учитывать различную окислительную способность этого вещества в зависимости от pH среды.

Перманганат (№3) используют в виде его соли перманганата калия. Это широко известный окислитель, обладающий высокой окислительной способностью, которая проявляется только в кислой или нейтральной среде. В щелочных средах перманганат

калия окислительных свойств не проявляет. KMnO_4 находит применение в процессах очистки водных растворов от соединений железа.

Различные соединения хлора могут быть использованы в качестве окислителей. Это — хлор Cl_2 (№5), хлорноватистая кислота HClO (№4), соли хлорноватистой кислоты — гипохлорит натрия NaClO или гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (№ 8) и диоксид хлора ClO_2 (№6).

Хлор является сильным окислителем. Для борьбы с биологическими обрастаниями сооружений его используют в качестве биоцида. Хлор достаточно широко применяют для очистки воды от железа, если концентрация последнего в растворе менее 5 мг/л. При этом pH среды увеличивают до 8,5.

На каждый миллиграмм Fe для окисления требуется 0,64 миллиграмма Cl_2 .

Хлор поступает на производство в жидком виде. По ГОСТ 6718-86 он содержит не менее 99,5% Cl_2 . Хлор — высокотоксичный газ. Он обладает способностью накапливаться и концентрироваться в небольших углублениях. С ним достаточно трудно работать. При попадании в воду происходит гидролиз хлора с образованием соляной кислоты. С некоторыми органическими веществами, которые присутствуют в растворе, Cl_2 может вступать в реакции хлорирования. В результате будут образовываться вторичные хлорорганические продукты, которые обладают высокой степенью токсичности. Поэтому применение хлора стремятся ограничить.

Хлорноватистая кислота HClO обладает такой же окислительной способностью как и хлор. Однако ее окислительные свойства проявляются только в кислой среде. Кроме того хлорноватистая кислота является нестабильным продуктом. Со временем и на свету она разлагается.

Широкое применение получили соли хлорноватистой кислоты. Гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ выпускается трех сортов с концентрацией активного хлора от 32 до 35 %. На практике используется также двухосновная соль $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее устойчива соль гипохлорита натрия $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ее получают при химическом взаимодействии газообразного хлора с раствором щелочи или при электролизе поваренной соли в ванне без диафрагмы.

Диоксид хлора ClO_2 (№6) — газ зеленовато-желтого цвета. Хорошо растворяется в воде. Сильный окислитель. Его получают взаимодействием хлорита NaClO_2 с хлором, соляной кислотой или озоном. При взаимодействии диоксида хлора с водой не

протекают реакции хлорирования, что исключает образование хлорорганических веществ. В последнее время проводятся широкие разработки по выяснению условий замены хлора на диоксид хлора в качестве окислителя. На ряде российских заводов внедрены передовые технологии с использованием ClO_2 .

Бром Br_2 (№7) также может быть использован в качестве окислителя. В ряде зарубежных работ его рассматривают как альтернативную замену хлора. В России в настоящее время подобные работы не проводятся.

После окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} производят осаждение гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ щелочными реагентами. Чаще всего для этих целей применяют щелочь или известь.

Сложный состав сточных промышленных вод создает дополнительные трудности для выделения железа. Условия осаждения железа определяются формой его существования в растворе. Если в сточной воде не содержится комплексных соединений железа, то осаждение железа происходит при $\text{pH} = 10,5\text{--}11,0$. При этих же значениях pH будут разрушены трилонатные комплексы трехвалентного железа (трилон — комплексообразователь, который часто применяется в промышленности в качестве ингибитора). В случае присутствия в растворах трилонатного комплекса двухвалентного железа последний начинает разрушаться только при $\text{pH} = 13$. Таким образом, для того чтобы выделить металлы из промышленных стоков, содержащих трилон, необходимо провести окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и добавить щелочь до значений $\text{pH} = 11,5\text{--}12,0$. Для цитратных растворов достаточно добавление щелочи до $\text{pH} = 11\text{--}11,5$.

Железо может быть выделено в осадок также в виде сульфида железа при pH более 5,7. Достаточно высокую степень осаждения можно получить только при некотором избытке сульфида натрия.

Химические методы обработки промышленных растворов от соединений железа технически сложны, дороги и экологически опасны. Хлор и озон — токсичные газы. Применение кислорода в качестве окислителя не всегда возможно.

Поэтому для вод, содержащих повышенные концентрации железа, важно определение условий проведения реагентной обработки.

Одним из путей для решения этого вопроса может быть использование диаграммы Пурбе (см. раздел 4.3).

На рис. 4.24 приведена диаграмма Пурбе, полученная при исследовании состава соединений железа в воде при осаждении его гидроксидных форм при общем содержании железа $2 \cdot 10^{-4}$ М.

В настоящем изложении диаграмма представлена в упрощенном виде.

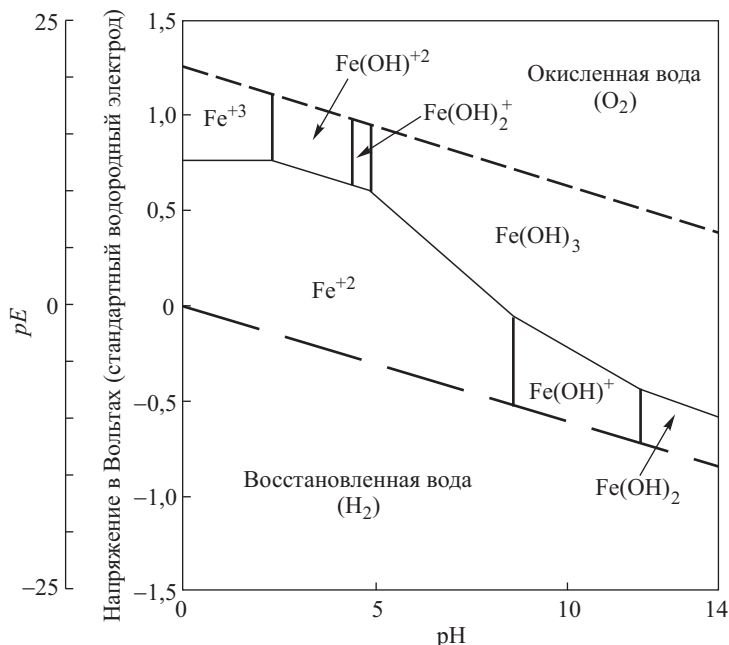


Рис. 4.24. Диаграмма Пурбе для определения состава соединений железа в воде. Общая концентрация железа — $2 \cdot 10^{-4}$ М

Диаграмма состоит из областей, разграниченных между собой кривыми равновесия. Если в системе возможно образование нескольких ионов, то приводятся уравнения, описывающие равновесия между этими ионами. Они решаются для того частного случая, когда активности ионов, находящихся в равновесии друг с другом, равны между собой. Пунктирные линии отмечают область устойчивого состояния воды. Выше пунктирной линии в верхней части диаграммы происходит разложение воды с образованием кислорода. Ниже пунктирной линии в нижней части диаграммы происходит разложение воды с выделением водорода.

Диаграмма Пурбе может служить химико-термодинамическим основанием при решении вопроса об устойчивости того или иного состояния системы и о возможности протекания в ней какой-либо реакции. Диаграмма состояния железо — вода охватывает широкую область потенциалов от +1,5 В до -1,5 В.

Как видно из представленного рисунка форма существования соединений железа определяется величинами окислительно-восстановительного потенциала pE (ОВП) и pH .

Окислительно-восстановительный потенциал pE (ОВП) является мерой химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением зарядов ионов в растворе.

Значение pE (ОВП) представляет собой $-\ln$ числа электронов, участвующих в обмене в ходе окислительно-восстановительной реакции. ОВП является мерой химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворе.

В природных водах значение потенциалов чаще всего колеблется от -400 мВ до $+700$ мВ, что определяется совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов. В условиях равновесия значения ОВП характеризуют водную среду, и его величина позволяет делать некоторые выводы о химическом составе воды.

Значение ОВП более $+(100-150)$ мВ отвечают присутствию в воде свободного кислорода, а также ряда элементов в высшей форме окисленности (например, Fe^{3+}). Эта ситуация наиболее часто наблюдается в поверхностных природных водах.

При значениях ОВП от 0 до $+100$ мВ отмечается неустойчивый гидрохимический режим. В этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление ряда металлов.

При показателях ОВП менее $0,0$ мВ водная среда характеризуется как восстановительная. Она типична для подземных вод, где присутствуют металлы низкой валентности (например, Fe^{2+}).

Рассмотрим более подробно диаграмму Пурбе.

Ионы двухвалентного железа (на диаграмме область с символом Fe^{+2}) могут существовать в широком диапазоне pH от 2 до $10,5$ и значениях ОВП от $+0,77$ В до $-0,5$ В.

При низких значениях ОВП Fe^{+2} могут восстанавливаться до металлического железа.

При потенциалах более положительных, чем $+0,77$ В, двухвалентное железо окисляется. Продукт окисления двухвалентного железа определяется величиной pH . При значениях pH менее $3,0$ оно переходит в ион Fe^{3+} , а в интервале pH от $3,0$ до $10,5$ — в гидратированные формы трехвалентного железа. На рис. 4.24 они обозначены как $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$ и $Fe(OH)_3$.

Переход двухвалентного железа в трехвалентный ион железа возможен только в кислых растворах. В промышленных водах

процесс может иметь место, но для большинства природных вод такое значение рН не характерно.

При значениях рН менее 3,0 твердых осадков не образуется. Основная масса железа находится в виде двухвалентных ионов. В этих условиях наблюдается интенсивная скорость коррозии железа и его сплавов. В этой области значений рН возможна ионообменная очистка растворов. Однако, на практике трудно реализовать выбор ионообменной смолы.

В области рН = 3,0–6,0 происходит окисление Fe^{+2} до гидроксидных форм трехвалентного железа.

Примечательно, что непосредственного окисления Fe^{2+} в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не происходит. Образование гидроксида железа (III) протекает через ряд последовательных реакций. Промежуточные продукты окисления могут переходить в устойчивые формы сложных оксидно-гидроксидных соединений типа FeOON . Состав осадков будет сложным и состоять из смеси оксидов и гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Эти соединения осаждаются на поверхности смол и забивают поры мембран. Они мало растворимы и инертны в химическом отношении. С этим связаны трудности при проведении очистки воды от соединений железа методом ионного обмена.

По-видимому, будет осложнено и применение мембранных методов. Вероятность загрязнения и забивки мембран велика, что и отмечается на практике.

В области рН = 3,0–6,0 особое значение приобретает величина ОВП. По мере повышения значений рН окислительно-восстановительный потенциал падает и становится соизмеримым со значениями, которые наблюдают в промышленных условиях и в природных водах.

При рН = 6,5–10,5 и при значениях ОВП менее 0,0 В происходят реакции с участием двухвалентного железа и образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В этих условиях возможна повышенная коррозия железных сплавов.

В правой части диаграммы при высоких значениях рН находится область ОВП, которая часто реализуется на практике и где возможно образование гидроксида трехвалентного железа (на рис. 4.24 область с символом $\text{Fe}(\text{OH})_3$). По мере повышения рН величина ОВП снижается. Эта область наиболее удобна для проведения реагентной обработки растворов.

Таким образом, при осуществлении реагентных методов очистки необходимо контролировать такие показатели, как величины рН и ОВП.

При ОВП менее 0,6 В при высоких значениях рН находится область образования ферритов.

Традиционно на практике проводят осаждение железа путем окисления двухвалентного железа с применением окислителей. В этом случае повышают значение окислительного потенциала, т.е. переводят процесс в верхнюю часть диаграммы, незначительно изменяя величину рН. В качестве окислителей используют кислород, озон или хлор. Установки громоздки, процесс требует длительного времени для своего проведения, продукты окисления дополнительно загрязняют воду.

Можно предложить другой вариант проведения процесса осаждения железа: без применения окислителей, а с помощью повышения величины рН. При этом должен образовываться гидроксид трехвалентного железа.

И.В. Семенова с сотрудниками, которые исследовали этот вариант процесса, назвали его «безокислительным методом» выделения железа из природных и промышленных растворов. Предположим, мы будем проводить процесс при $\text{pH} \geq 10,0$. В этом случае в равновесии (см. рис. 4.24) могут находиться четыре соединения: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и FeOH^+ . Соотношение концентраций этих соединений будет зависеть от величины ОВП, которая может оказаться достаточной для проведения реакций осаждения без введения в раствор окислителя. В твердую фазу будет выпадать осадок — смесь гидроксидов двух- и трехвалентного железа и оксида трехвалентного железа, а в жидкой фазе — присутствовать остаточные количества двухвалентного железа. Дополнительным стимулом для смещения реакций в сторону образования гидроксида трехвалентного железа является образование осадка.

Была проведена экспериментальная проверка предложенного метода.

В ходе эксперимента изучали возможность выделения железа из раствора в зависимости от температуры, наличия коагулянтов и флокулянтов, из различных видов природных и промышленных вод. Было установлено, что выделение железа в твердую фазу возможно при изменении температуры от 20 °С до 98 °С. Величина температуры оказывает слабое влияние на степень извлечения железа. Образование осадков происходит при рН более 9,5. При $\text{pH} > 9,5$ осадки железа находятся в трудно извлекаемой из раствора коллоидной форме. При обработке растворов щелочью в течение 30–60 минут выделение осадка не происходит. Образуются очень мелкие частицы, которые диспергированы в жидкой фазе.

На втором этапе эксперимента коррекцию величины pH проводили с помощью препарата «Hudro-X» (см. табл. 10.1), который производится датской фирмой и известен сбалансированным составом коагулянтов и флокулянтов. В течение 10–20 минут происходило выделение осадка, который затем отфильтровывали. Обязательным условием выделения железа в осадок являлось хорошее перемешивание. При соблюдении этих условий остаточное содержание железа в растворе колебалось в интервале 0,02–0,08 мг/л.

На рис. 4.25 в качестве примера приведены экспериментальные данные, полученные при проведении процесса безокислительного осаждения железа в природных водах подземных источников городов Электростали и Фрязино Московской области и поверхностного источника — воды реки Печора.

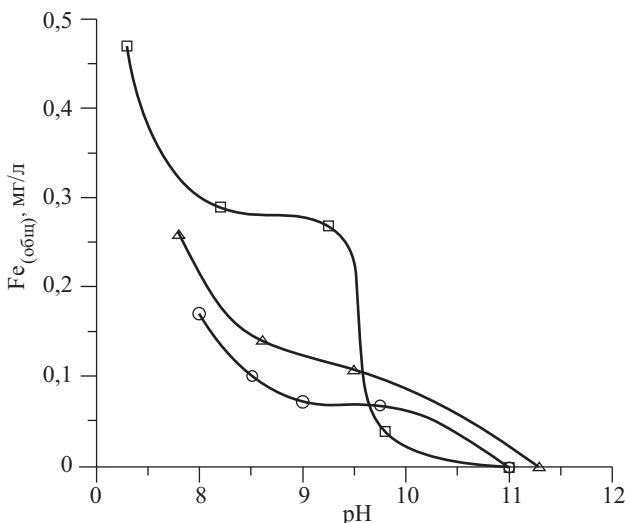


Рис. 4.25. Зависимость содержания железа от pH воды (20 °C):

○ — вода г. Фрязино, △ — вода г. Электросталь, □ — вода реки Печора

Были выбраны пробы воды с изначальной невысокой концентрацией ионов железа. Обработку проводили щелочью в присутствии реагента «Hudro-X» при температуре 20 °C. Во всех исследованных водах при $pH > 9,5$ происходит снижение содержания железа в воде, а при $pH > 11,0$ оно достигает своего минимального значения.

Можно констатировать, что полностью очистить воду от соединений железа не удалось. Однако остаточная концентрация железа была получена на уровне 0,02–0,08 мг/л, что удовлетво-

ряет требованиям экологической безопасности. Такие растворы могут быть подвергнуты дальнейшей очистке на ионообменных фильтрах.

Методические рекомендации к главе 4

В результате изучения материала этой главы *студенты должны знать*:

- сущность физико-химических явлений на границе металл–электролит и их влияние на закономерности электродных реакций;
- основные характеристики электрохимического коррозионного процесса;
- термодинамические и кинетические закономерности катодных и анодных реакций, составляющих основу коррозионного процесса;
- особенности электрохимического поведения металлов в активном и пассивном состояниях.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите известные вам примеры из технологической практики, которые сопровождаются электрохимической коррозией аппаратуры.
2. Как образуется двойной электрический слой? Опишите его строение.
3. На основании каких термодинамических величин можно сделать заключение о возможности протекания коррозии?
4. Что представляют собой диаграммы Пурбе?
5. Что называется концентрационной поляризацией? Приведите основные уравнения.
6. Приведите основное уравнение кинетики электрохимической реакции с замедленной стадией разряда–ионизации.
7. Приведите уравнение Тафеля. В каких координатах реализуется прямолинейная зависимость между плотностью тока и потенциалом.
8. Охарактеризуйте коррозионный процесс с водородной деполяризацией.
9. Охарактеризуйте коррозионный процесс с кислородной деполяризацией.
10. Изобразите поляризационную кривую растворения металла. Какие участки выделяют на ней?
11. Каковы закономерности ионизации металла в активном состоянии?

12. Охарактеризуйте влияние компонентов раствора на растворение металлов в активном состоянии.
13. Что называется коррозионной диаграммой? Как она строится? Какие виды контроля коррозионного процесса вам известны?
14. Какие аномальные явления наблюдаются при растворении металлов?
15. Чем характеризуется пассивация металла? Каковы закономерности поведения металла в пассивном состоянии?

Задания для самостоятельных и контрольных работ

1. Строение двойного электрического слоя. Определите его роль в возникновении скачка потенциала на границе металл–раствор и влияние на кинетику электродных процессов.
2. Термодинамика электродных процессов. Термодинамическое условие возможности протекания коррозионного процесса.
3. Основные закономерности электрохимической кинетики. Понятие о концентрационной поляризации и предельном токе диффузии.
4. Электродные реакции с замедленной стадией разряда–ионизации. Основные уравнения. Физический смысл констант « a » и « b » в уравнении Тафеля.
5. Основные характеристики коррозионного процесса. Сопреженные реакции. Коррозионные процессы с водородной и кислородной деполяризацией.
6. Анодная реакция ионизации металлов. Основные стадии реакции. Закономерности растворения металлов в активном состоянии.
7. Виды коррозионного контроля. Принцип построения коррозионных диаграмм.
8. Поведение металлов в пассивной области. Причины возникновения пассивности. Способы перевода металла в пассивное состояние.

Литература к главе 4

1. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983. Гл. IV. § 68–70. С. 347–382.
2. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. Гл. 8, С. 182–192; Гл. 18, С. 386–394; Гл. 23, Гл. 24.

3. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. – М.: Химия, 1973. 263 с.
4. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие материалы. – М.: Металлургия, 1986. 359 с.
5. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Пассивность и защита металлов от коррозии. – М.: Наука, 1965. 208 с.
6. *Сафонов В.А.* Инженерно-химическая наука для передовых технологий: Труды пятой сессии. / Под ред. В.А. Махлина. – М.: 1999. Т. 1. С. 207.
7. *Фрумкин А.Н.* Избранные труды. Электродные процессы. – М.: Наука, 1977. 335 с.
8. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. – М.: Химия, 2001. С. 624.

Часть II

Виды коррозии. Влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений машин и аппаратов

Понятие «химическое сопротивление материалов» охватывает широкий круг явлений, сопровождающих взаимодействие материала с окружающей средой. Простейший вид коррозии — равномерное поверхностное разрушение металла. Однако, как правило, коррозия на разных участках оказывается более или менее неравномерной. В случае, например, точечной коррозии на фоне почти неповрежденной поверхности с большой скоростью развиваются глубокие точечные поражения — питтинги — быстро приводящие к перфорации стенок и выходу аппаратов из строя. Иногда коррозия металлов носит «ножевой» или «канавочный» характер: вдоль сварных швов образуются узкие глубокие канавки.

Часто преимущественному разрушению подвергаются границы зерен металла, связь между зернами ослабевает, что резко ухудшает механические свойства металла и может привести к растрескиванию аппарата. Этот вид коррозии называется межкристаллитной (МКК). Опасность растрескивания особенно велика, если аппарат находится под действием динамических и механических нагрузок. В некоторых случаях воздействие среды приводит к глубоким изменениям состава и свойств материала. Например, наводороживание, обезуглероживание, азотирование — эти явления наиболее часто наблюдаются при газовой коррозии.

Разнообразие коррозионных процессов и явлений свидетельствует о необходимости их систематизации.

ЛОКАЛЬНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ КОРРОЗИИ

5.1. Локальные виды коррозии

Несмотря на многообразие форм проявления коррозионных процессов на металлических материалах, существует классификация, позволяющая более или менее четко относить каждое из наблюдаемых на практике коррозионных поражений к определенному классу. В один класс выделены так называемые локальные коррозионные процессы, общей чертой которых является то, что все они протекают на сравнительно небольших по площади участках поверхности металла и развиваются с крайне высокой скоростью. В результате происходит быстрая потеря металлическими конструкциями эксплуатационных свойств из-за разрушения их сравнительно небольших участков. Повышенная опасность локальных коррозионных процессов связана с тем, что из-за малых размеров пораженных ими площадей поверхности и высоких скоростей растворения металла в них существование самого очага зачастую обнаруживается только в момент выхода оборудования из строя. Постоянное ужесточение условий эксплуатации металлического оборудования и вовлечение в промышленную сферу все новых металлических конструкционных материалов приводит к тому, что с течением времени доля локальных коррозионных поражений неуклонно возрастает.

К основным видам локальной коррозии относится питтинговая, язвенная, щелевая, межкристаллитная, селективное вытравливание и контактная коррозия.

Питтинговая коррозия (ПК) является одним из наиболее опасных видов локальной коррозии. Ей подвержены многие пассивирующиеся металлы и сплавы.

Язвенная коррозия по характеру своего развития очень напоминает ПК, однако локализация коррозионного процесса при этом менее острая, и диаметр очагов язвенной коррозии гораздо больше, чем при ПК. Диаметр язв, как правило, существенно больше их глубины. Язвенная коррозия протекает как на пассивных, так и на активно растворяющихся металлах. Повышен-

ной склонностью к язвенной коррозии обладают углеродистые и низколегированные стали.

Щелевая коррозия проявляется в условиях, когда из-за близости расположения двух поверхностей (то есть в местах застоя раствора) возникают узкие зазоры или щели. При этом не имеет большого значения, что явилось причиной образования щели — особенности металлической конструкции или свойства структуры металла. Щелевой коррозии подвержены многие металлы и металлические изделия.

Межкристаллитная коррозия (МКК) возникает в поликристаллических материалах, преимущественно сплавах железа, алюминия и меди, протекает на границах зерен и является следствием различия химического состава тела зерна и его зернограничных областей.

Селективное вытравливание характерно для конструктивных материалов, состоящих из двух или более фаз, сильно отличающихся по своим свойствам, вследствие чего одна из них подвергается преимущественному растворению, тогда как другие растворяются с гораздо более низкими скоростями. Это приводит к образованию в металле полостей различной глубины и конфигурации, вследствие чего металл теряет свою сплошность, а следовательно, и эксплуатационные качества. Характерен этот вид растворения для нержавеющей сталей, когда селективному растворению подвергаются выделяющиеся по границам их зерен карбиды.

Контактная коррозия развивается при возникновении контакта между двумя или более разнородными металлами.

Отличительной чертой процессов локальной коррозии является поражение ими малых участков поверхности металлических конструкций, скорость растворения металла в которых существенно превышает скорость растворения основной доли поверхности. Скорость проникновения очагов локальной коррозии в глубь металла может достигать десятков см/год. Большинство процессов локальной коррозии (за исключением селективного растворения и контактной коррозии) носит вероятностный характер. Указанные черты хотя и являются общими, но не раскрывают особенностей механизма локальных коррозионных процессов. Более важны сходства, наблюдаемые при рассмотрении механизма процессов локальной коррозии металлов.

Как правило, все локальные коррозионные процессы протекают через несколько последовательно сменяющих друг друга стадий, каждой из которых соответствует свой лимитирующий процесс. Основными являются:

- стадия зарождения, соответствующая нарушению равномерного протекания коррозии и переходу процесса к стационарному развитию очагов локальной коррозии; стадия имеет достаточно высокую продолжительность и называется индукционным периодом $\tau_{\text{инд}}$;
- стадия устойчивого функционирования очага локальной коррозии, в течение которой происходит катастрофически быстрое разрушение локально активированных участков металла;
- завершающая стадия развития — залечивание (репассивация) очагов локальной коррозии.

В процессе развития локальных коррозионных процессов часто происходит переход одного вида в другой. Так, например, начальной стадией развития язвенной, межкристаллитной и щелевой коррозии, а также ряда коррозионно-механических повреждений при коррозионно-усталостных процессах или при статической коррозии под напряжением, часто является питтинговая коррозия. Вид коррозии, подобный питтинговой, развивается в местах несплошности и отслоения покрытий различного типа.

5.1.1. Питтинговая коррозия

К питтинговой коррозии склонно подавляющее большинство металлов (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Ti, Al, Mg, Zr, Nb, Ta, Cu, Zn и др.) и конструкционных материалов на их основе. Питтинговая коррозия возникает в морской воде, растворах солей, в охлаждающих системах холодильных машин, в системах оборотного водоснабжения химических предприятий. Термин «питтинг» применяют для описания как точечной коррозии, так и специфических коррозионных поражений (рис. 5.1). Название питтинг обычно используют применительно к глубоким точечным поражениям.

В зависимости от условий формирования и развития (температура, кислотность, химический состав раствора) форма питтингов может быть различной. Питтинги бывают полусферические, цилиндрические, полиэдрические, открытые, закрытые и т.д. На внутренней поверхности питтингов сосуществуют области пассивного состояния и активного растворения. Для железа и никеля, например, в кислых растворах разность между потенциалами дна питтинга и пассивной поверхности образца может достигать 1 В.

Полусферическую форму имеют так называемые полированные питтинги. Их внутренняя поверхность блестяща, что свидетельствует об изотропном, не зависящем от структуры, растворе-

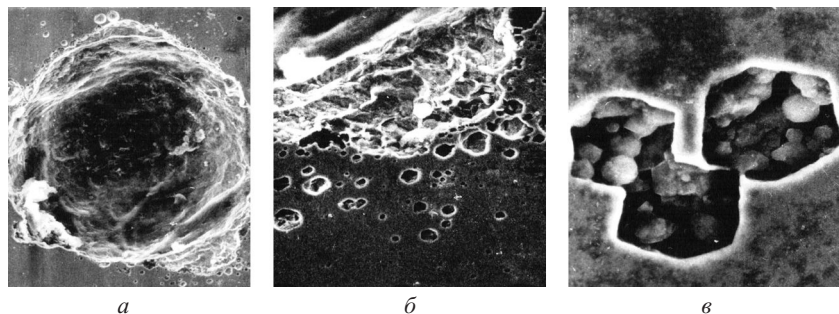


Рис. 5.1. Крупный питтинг на поверхности нержавеющей стали 03X18N11.
а — $\times 300$; *б* — $\times 1000$; *в* — $\times 8000$

нии, близком по механизму к электрополировке. Такие питтинги наблюдались на железе, нержавеющей сталях, алюминии, тантале, сплавах на основе никеля, титана, кобальта.

Огнанные (кристаллографические) питтинги и питтинги неправильной формы (анизотропно растущие в различно ориентированных зернах металла), как правило, являются травленными. Они обнаружены на железе, углеродистых, низколегированных и нержавеющей сталях, никеле, алюминии, цинке, хrome. Форма кристаллографических питтингов соответствует правильным пирамидам, призмам, и сложным многогранникам, как правило, ограниченным низкоиндексными плоскостями кристаллической решетки, а тип огранки определяется пустотами кристаллической решетки, образовавшимися на начальных стадиях зарождения питтингов.

Часто крупные (полусферические) питтинги возникают в результате слияния множества более мелких кристаллографических (рис. 5.1).

Для протекания питтинговой коррозии необходимо выполнение ряда условий:

- питтинг образуется на поверхности металлов, находящихся в пассивном состоянии (см. рис. 4.11);
- развитию питтинга способствуют дефекты пассивирующей пленки (структурные неоднородности, посторонние включения, поры). Особенно уязвимы для питтинга ребра, риски, границы лакокрасочных покрытий;
- в растворе должны одновременно присутствовать активаторы питтинговой коррозии и пассиваторы металла.

Стимуляторами питтинговой коррозии металлов в водных средах являются ионы Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SO_4^{2-} . Анионы-активаторы в тех или иных количествах присутствуют в по-

давлиющем большинстве природных и технологических сред, в которых эксплуатируется металлическое оборудование и конструкции.

Относительная эффективность действия анионов-активаторов располагается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Однако в зависимости от конкретных условий (температуры среды, концентрации аниона-активатора, природы металла) она может изменяться.

Основными требованиями к анионам-активатором должны быть их высокая адсорбируемость на поверхности металла и способность образовывать с компонентами металла растворимые комплексы.

Пассиваторами металла могут быть различные анионы, как правило, содержащие кислород (OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-), но наиболее универсальным пассиватором является вода. Образование питтингов протекает по электрохимическому механизму.

Электрохимическими критериями питтингостойкости металлов являются граничные потенциалы питтинговой коррозии — питтингообразования $E_{\text{по}}$, репассивации $E_{\text{рп}}$ и критический потенциал $E_{\text{кр}}$.

Потенциал питтингообразования $E_{\text{по}}$ характеризует нарушение пассивного состояния. Он является наименьшим потенциалом, при достижении которого начинается стабильный процесс образования питтингов.

Потенциал репассивации $E_{\text{рп}}$ характеризует переход из области образования питтингов в пассивное состояние.

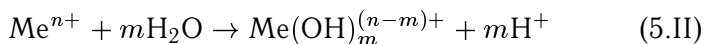
Для каждой конкретной системы металл/раствор существует определенный критический потенциал $E_{\text{кр}}$, разграничивающий области устойчивого пассивного состояния (отрицательнее $E_{\text{кр}}$) и области питтинговой коррозии (положительнее $E_{\text{кр}}$). При сколь угодно долгом пребывании металла в области потенциалов отрицательнее $E_{\text{кр}}$ металл будет сохранять пассивное состояние, не подвергаясь питтинговой коррозии. При потенциалах положительнее $E_{\text{кр}}$ возможно возникновение ПК. Длительность пребывания металла в квазипассивном состоянии при потенциалах положительнее $E_{\text{кр}}$ будет определяться разностью между фактическим потенциалом металла E и величиной $E_{\text{кр}}$. Чем она больше, тем скорее произойдет нарушение пассивности и на поверхности металла разовьется питтинг, то есть тем меньше будет $\tau_{\text{инд}}$.

Потенциалы $E_{\text{рп}}$ и $E_{\text{кр}}$ практически не зависят от исходного состояния металлической поверхности (степени окисленности, шероховатости и т.д.). Их можно рассматривать как объек-

тивную характеристику коррозионной системы металл–раствор, определяемую физико-химическими параметрами обеих составляющих. Потенциал $E_{\text{по}}$, напротив, чувствителен к состоянию поверхности металла, условиям аэрации, небольшим колебаниям температуры и состава раствора, то есть не является объективной характеристикой питтингостойкости металла, но может служить косвенной характеристикой величины $\tau_{\text{инд}}$.

Основными практическими критериями питтингостойкости металлических материалов являются базисы питтингостойкости $\Delta E_{\text{пк}}$, $\Delta E_{\text{по}}$, и $\Delta E_{\text{рп}}$, определяемые как разность между граничными потенциалами питтинговой коррозии ($E_{\text{пк}}$, $E_{\text{по}}$, и $E_{\text{рп}}$) и потенциалом свободной коррозии $E_{\text{кор}}$ металла. Базисы питтингостойкости $\Delta E_{\text{пк}}$ и $\Delta E_{\text{рп}}$ являются наиболее надежной характеристикой склонности металла к питтинговой коррозии. Чем они больше, тем меньше вероятность возникновения стабильных питтингов. Базис питтингостойкости $\Delta E_{\text{по}}$ является дополнительным.

Условия растворения металла в полости питтинга существенно отличаются от наблюдаемых на поверхности металла. Внутрипиттинговый раствор обогащен анионом-активатором, имеет пониженную, по сравнению с объемной, кислотность и, в ряде случаев, обезвожен. Это обеспечивается миграционным подводом анионов-активаторов, затрудненным диффузионным отводом продуктов растворения из полости питтинга и гидролизом солей растворяющихся металлов, протекающим по реакциям:



Константа равновесия реакции (5.II) равна:

$$K = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+}] \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m}. \quad (5.1)$$

С другой стороны величину K можно определить из стандартной энергии Гиббса:

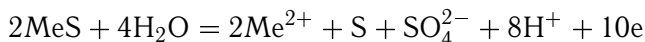
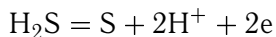
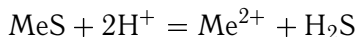
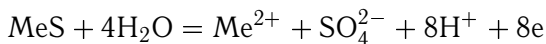
$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (5.2)$$

Подставляя из (5.2) в (5.1) величину K , можно определить $[\text{H}^+]$ — кислотность образующегося в питтинге раствора. Подробные расчеты носят оценочный характер, поскольку из-за высокой концентрации солей во внутрипиттинговом растворе использование коэффициентов активности возможно только с известной долей приближения.

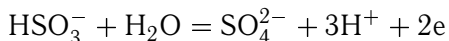
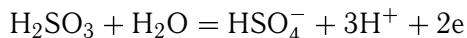
pH внутрипиттингового раствора зависит от материала, подвергающегося питтинговой коррозии. Для сталей расчетные и измеренные (путем замораживания и последующего определения pH) кислотности внутрипиттинговых растворов составляют от $\sim 3,5$ до 0. Такое различие определяется тем, что при растворении металла в питтинге на нержавеющей стали в раствор наряду с ионами Fe^{2+} переходят и ионы легирующих элементов — Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , степень гидролиза которых выше, чем железа.

Основной причиной возникновения питтингов является дефектность (неоднородность) структуры реальных металлических материалов. Эффективность действия дефектов структуры металла как стимуляторов питтинговой коррозии различна и убывает в ряду: вторичные фазы > сегрегации примесей > дислокации > точечные дефекты. Среди вторичных фаз наиболее опасными промоторами питтинговой коррозии многих металлических конструкционных материалов являются сульфидные (окисодисульфидные) неметаллические включения. Облегчение зарождения питтингов сульфидными включениями вызвано ухудшением защитных свойств пассивирующей пленки, образующейся в местах их выхода на поверхность металла, и образованием микротрещин на границе металл/сульфидное включение.

Затруднение репассивации и увеличение скорости растворения металла в очаге локальной коррозии обусловлено накоплением в нем и его окрестностях высокоэффективных стимуляторов коррозии — H_2S и (или) HS^- , образующихся при растворении сульфидного включения по реакциям:



Кроме того, при растворении сульфидных включений раствор в питтинге еще более подкисляется в соответствии с реакциями:



Термическая обработка и холодная деформация металлов могут оказывать влияние на их склонность к питтинговой коррозии

вследствие изменения дефектности структуры, причем степень и направление влияния могут быть различными и зависят как от свойств самого металла, так и от конкретного типа его обработки. Так, например, слабые деформации могут приводить к росту склонности металлов к питтинговой коррозии вследствие повышения плотности дислокаций, появления линий скольжения и т.п., а сильные деформации, повышающие однородность его структуры, могут, напротив, способствовать увеличению питтингостойкости.

Интенсификацию питтинговой коррозии, как правило, вызывает рост температуры, однако интервалы ее наиболее сильного влияния для материалов различной природы различны.

Увеличение концентрации аниона-активатора $S_{ак}$ (в рассматриваемом случае Cl^- и Br^-) при постоянной температуре также способствует смещению рассматриваемых потенциалов в отрицательном направлении. Последнее обнаружено для нержавеющей и углеродистых сталей.

Изменение pH раствора при постоянной величине $S_{ак}$ практически не влияет на величину $E_{рп}$. При определенной критической величине pH происходит изменение электрохимического состояния металла — реализуется возможность его самопассивации. В последнем случае (в средах от слабокислых до слабощелочных) $E_{кор}$ сталей также слабо зависит от pH раствора, то есть их базисы $\Delta E_{рп}$ и $\Delta E_{пк}$, а, следовательно, и питтингостойкость, практически не зависит от pH среды.

Изменение условий аэрации коррозионной среды оказывает влияние на питтингостойкость металлических материалов посредством изменения $E_{кор}$ за счет изменения скорости катодной реакции.

Наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрировано на примере Fe и его сплавов. Введение в железо Cr, Ni, а также Ni и Mo соответственно в сплавы Fe-17Cr-Ni и Fe-17Cr-14Ni-Mo приводит к росту граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для каждого из рассматриваемых элементов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее сильное влияние на питтингостойкость сплава.

5.1.2. Язвенная коррозия

Язвенная коррозия, как правило, протекает на поверхности активно растворяющихся металлов (в некоторых случаях коррозионные язвы могут образовываться и при слиянии питтин-

гов, растущих на пассивном металле) и по характеру своего развития напоминает питтинговую коррозию, вследствие чего четкая квалификация локального коррозионного процесса часто бывает затруднена. Склонностью к язвенной коррозии обладают углеродистые и низколегированные стали, эксплуатирующиеся в водных хлоридсодержащих средах, например, водоводы, водопроводы, теплоэнергетическое оборудование.

Стойкость углеродистых и низколегированных сталей против язвенной коррозии в значительной степени зависит от их структурных и структурно-фазовых составляющих. Резкое снижение стойкости сталей против язвенной коррозии происходит при выделении в их структуре сульфидных неметаллических включений на основе кальция. Существенно меньшую и имеющую практическое значение только для углеродистых сталей опасность представляют включения сульфида марганца. Для сталей с феррито-перлитной структурой склонность к язвенной коррозии возрастает при образовании непрерывной сетки тонкодисперсных перлитных выделений.

Механизм действия сульфидов на основе кальция подобен описанному ранее для питтинговой коррозии нержавеющей стали. Их более высокая, по сравнению с сульфидами марганца, коррозионная опасность объясняется более высокой скоростью растворения в электролитах.

Механизм действия перлитных фаз следующий. Перлит имеет слоистую пластинчатую структуру с соотношением толщин ферритной и цементитной пластинчатых фаз (7–8):1. Толщина пластин в зависимости от условий термической обработки может меняться примерно в 10 раз, в частности для феррита — от 0,1 до 1,0 мкм, причем чем тоньше пластины, тем более они искривлены. В нейтральных средах феррит растворяется на 1–2 порядка величины быстрее, чем цементит. С усилением кислотности раствора скорость растворения феррита возрастает еще на несколько порядков величины, а скорость растворения цементита если и изменяется, то не более, чем в 10 раз.

При коррозии в нейтральном растворе локальная среда в микрозазоре, оставленном растворяющейся ферритной пластиной, подкисляется, скорость растворения феррита еще более возрастает. Чем тоньше пластины в перлитовой колонии, тем быстрее закисляется среда в первых образовавшихся зазорах и тем выше скорость дальнейшего растворения ферритных пластин. Скорость же растворения феррита матрицы металла при этом будет оставаться неизменной. Потерявшие связь с металлом цементитные пластины выкрашиваются, образуя коррозионные

язывы. Рассмотренный механизм имеет общие черты с питтинговой и щелевой коррозией, поскольку локальное подкисление раствора стимулирует коррозионный процесс. Видна общность с МКК, поскольку в обоих процессах происходит вытравление потерявшей связь с металлической матрицей карбидной фазы.

5.1.3. Щелевая коррозия и влияние конструктивных факторов на этот процесс

Щелевая коррозия возникает в тех случаях, если конструкция содержит узкие щели, зазоры, застойные места, или если металлический материал обладает технологическими дефектами

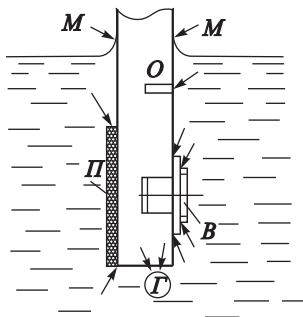


Рис. 5.2. Благоприятные места для развития щелевой коррозии (показаны стрелками).

П — изолирующее покрытие; *Г* — газовый пузырек; *О* — узкое отверстие; *В* — резьбовое соединение с шайбами, фланцами, прокладками; *М* — граница соприкосновения раствора с металлическим изделием

типа микрощелей или микротрещин (рис. 5.2). Часто началом щелевой коррозии является развитие в указанных дефектах коррозионных питтингов. Интенсификации щелевой коррозии способствует изменение свойств раствора в щелях и зазорах — с течением времени он подкисляется, становится более концентрированным по агрессивным анионам.

Если коррозионный процесс на основной поверхности изделия протекает с кислородной деполяризацией, то вследствие диффузионных затруднений доставки кислорода в места щелей и зазоров раствор в них будет обеднен кислородом. Это особенно важно для случая коррозии оборудования, находящегося в пассивном состоянии, например, для коррозии оборудования химической промышленности, изготовленного из нержавеющей сталей. Снижение скорости катодной реакции вследствие уменьшения концентрации кислорода в растворе может привести к переводу металла в активное состояние, то есть к резкому (на несколько порядков величины) возрастанию скорости его растворения.

Склонность к щелевой коррозии снижается с увеличением степени легированности сталей, однако, как и в случае питтинговой коррозии, стали одного марочного состава могут обладать резко различной стойкостью против рассматриваемого вида локальной коррозии. Наиболее стойкими материалами являются

Склонность к щелевой коррозии снижается с увеличением степени легированности сталей, однако, как и в случае питтинговой коррозии, стали одного марочного состава могут обладать резко различной стойкостью против рассматриваемого вида локальной коррозии. Наиболее стойкими материалами являются

суперсплавы, содержащие повышенные количества хрома, никеля и молибдена, а также сплавы на основе никеля.

5.1.4. Межкристаллитная коррозия

Границы зерен являются двухмерными дефектами, имеющими макроскопические (до микронов) размеры двух измерений. Вследствие высокой дефектности металла зернограничного слоя, обусловленной плохим сопряжением соседних зерен, скорость диффузии компонентов сплава в зернограничных областях на несколько порядков величины превышает скорость объемной диффузии. Это способствует облегчению в зернограничных областях процессов сегрегации примесных элементов и зарождения и роста новых фаз.

Межкристаллитной коррозии (МКК) подвержены легко пассивирующиеся металлические материалы, например, нержавеющие стали, сплавы на основе никеля, алюминий и его сплавы. Причиной МКК является ускоренное растворение металла границ зерен (рис. 5.3). Практически важен случай, когда скорость растворения приграничных областей на несколько порядков величины превышает скорость растворения основного металла. При этом происходит нарушение связи между отдельными зернами металла и их последующее выкрашивание, вследствие которого металлические конструкции теряют свои эксплуатационные свойства.

Скорость развития МКК зависит от потенциала металла. Наиболее интенсивное ее развитие происходит при потенциалах активно-пассивного перехода $\sim +0,35$ В (рис. 5.4, область I) и потенциалах начала транспассивной области $1,15 \div 1,25$ В (рис. 5.4, область II). Первая область соответствует потенциалам, возникающим при контакте нержавеющих сталей со слабоокислительными средами, вторая — с сильноокислительными. Механизмы развития МКК в указанных областях могут принципиально различаться.

Для нержавеющих сталей ускоренное растворение металла, прилегающего к границам зерен, может быть вызвано двумя факторами: обеднением приграничных зон хромом и возникновением в указанных областях сегрегации примесей, способствующих резкому увеличению скорости коррозии металла.

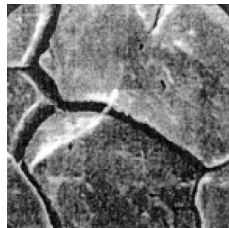


Рис. 5.3. Характер коррозионного разрушения стали.

Сталь 09X18H14 с 0,75% Si после отпуса при 650 °С

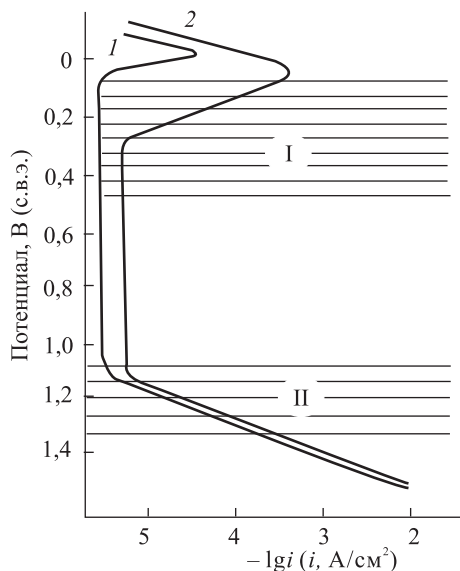


Рис. 5.4. Схематические анодные поляризационные кривые стали типа Х18Н10Т в закаленном, не склонном (1) и сенсibilизированном, склонном (2) к МКК состоянии.

I — первая область склонности к МКК (слабоокислительные среды); II — вторая область склонности к МКК (сильноокислительные среды)

Сегрегации примесных элементов распространяются на расстояние нескольких межатомных расстояний и могут быть равновесными (более узкими), и неравновесными. Независимо от типа сегрегаций концентрация в них примесных элементов в десятки и сотни раз выше, чем в теле зерна. Это приводит к ярко выраженной гетерогенности состава металла и, как результат, резкому локальному увеличению скорости растворения зернограничных областей. Наиболее сильными промоторами МКК являются сегрегации примесей фосфора, кремния и модифицирующего элемента бора.

Обеднение зернограничных областей нержавеющей сталей хромом происходит вследствие выделения карбидов хрома. Процесс карбидообразования происходит следующим образом. При нагреве металла и его выдержке при повышенных температурах в процессах термической обработки углерод, обладающий повышенной, по сравнению с хромом, скоростью диффузии в металле, поставляется в приграничные области не только с границ зерен, но и из объема металла. Подобные эффекты возникают в результате термических обработок и в процессе сварки.

Хром вследствие низкой скорости диффузии поступает только из приграничных областей и его количество не успевает восполняться посредством диффузии из объема металла. Опасность термической обработки определяется соотношением температуры и времени выдержки при ней металла. Таким образом в окрестностях выделений карбидной фазы образуется обедненная хромом зона. Поскольку карбиды хрома образуют непрерывную цепочку вдоль границ зерен, сплошная зона металла в приграничных областях оказывается обеднена хромом.

При контакте с агрессивной средой обедненные хромом области подвергаются преимущественному растворению. Чем больше разность концентраций хрома в теле зерна и его приграничных областях, тем выше скорость МКК. Избирательное растворение зернограничных областей инициирует развитие МКК в слабоокислительных средах, то есть в первой области потенциалов.

Легирующие элементы сталей оказывают влияние на склонность к карбидообразованию. Ni, Si, Co облегчают образование карбидов вследствие повышения активности углерода. Mo, W, V, Nb, Mn, напротив, снижают активность углерода. Развитие МКК в сильноокислительных средах (вторая область потенциалов) часто является результатом наложения нескольких факторов, наиболее существенными из которых являются: избирательное растворение избыточных фаз, неустойчивых в сильноокислительных средах; избирательное растворение обедненных хромом приграничных областей; специфическое действие хромат-ионов, образующихся в результате растворения стали; избирательное растворение приграничных областей, являющихся местами сегрегаций примесей.

В ряде случаев развитие МКК начинается с образования на границах зерен питтингов. Облегчению МКК способствует изменение свойств электролита, заполняющего канавки, образовавшиеся в результате первоначального растворения приграничных областей. Как и в случае питтинговой коррозии, с течением времени электролит подкисляется и становится более концентрированным, чем объемный.

Разновидностью МКК является так называемая «ножевая» коррозия, при которой коррозионный процесс локализуется в очень узких приграничных областях металла. Ножевая коррозия характерна для многослойных сварных швов. Этому виду коррозии обычно подвержены стабилизированные титаном стали, эксплуатирующиеся в азотной кислоте, и стали с высоким содержанием молибдена. Низкоуглеродистые и стабилизированные ниобием стали указанному типу разрушения не подвержены.

5.1.5. Селективное вытравливание

Селективное вытравливание (структурно-избирательное растворение) свойственно многофазным конструкционным материалам с сильно различающимися по электрохимическому поведению компонентами структуры. В условиях эквипотенциальности поверхности скорость растворения (при одном и том же потенциале) различных фазовых составляющих конструкционного материала может различаться от нескольких раз (при одинаковом характере растворения, например, активном) до нескольких порядков величины (если одна из составляющих находится в активном, а другая — в пассивном состоянии).

При селективном вытравливании конструкция теряет свои функциональные свойства вследствие образования полостей различной глубины и конфигурации, возникающих из-за преимущественного растворения одной из фазовых составляющих материала.

Селективному вытравливанию подвержены сплавы на основе меди — хорошо известное явление, называемое «обесцинкованием» латуней. При селективном вытравливании интерметаллида Fe_3Al из алюминиевой бронзы на ее поверхности образуются ярко выраженные разрушения типа коррозионных язв. Частными случаями структурно-избирательного растворения является развитие МКК нержавеющей сталей в сильноокислительных средах, когда преимущественному растворению подвергаются выделяющиеся на границах зерен карбидные фазы, зарождение питтингов вследствие преимущественного растворения включений сульфида марганца, развитие язвенной коррозии углеродистых и низколегированных сталей, спровоцированное выделением в их структуре включений сульфида кальция.

5.1.6. Контактная коррозия

Контактная коррозия развивается в растворах электролитов при контакте металлов, обладающих различными электрохимическими свойствами, например, системы углеродистая сталь/нержавеющая сталь, углеродистая сталь/алюминий (или его сплавы) и др. Контактная коррозия может возникать также в случаях, если различие электрохимических свойств обусловлено применением пайки или сварки при изготовлении конструкции из одного и того же металла; или при контакте деталей, изготовленных из металла одной и той же марки, но существенно различающегося по своим свойствам в ее пределах. Механические напряжения, приводящие к изменению электрохимических

характеристик металла, также могут вызвать возникновение контактной коррозии при соединении деталей из одного и того же металла, но по-разному механически обработанных. Таким образом, плохо продуманные с точки зрения конструкционного оформления сложные металлические объекты могут досрочно выходить из строя вследствие контактной коррозии.

При контактной коррозии на поверхности обеих составляющих системы реализуется компромиссный потенциал, определяемый пересечением суммарных анодной и катодной поляризационных кривых. Скорости растворения обеих составляющих системы при этом потенциале будут отличаться от индивидуальных скоростей растворения каждой из составляющих в том же растворе.

Если бы раствор электролита обладал бесконечной электропроводностью, эквипотенциальность поверхности распространялась бы на сколь угодно большое расстояние. В реальных случаях, когда эксплуатационная среда обладает конечной электропроводностью, эквипотенциальность будет соблюдаться лишь на части поверхности биметаллической системы, непосредственно прилегающей к месту контакта. По мере удаления от места контакта потенциал каждой из составляющих системы будет все сильнее отклоняться от компромиссного потенциала, приближаясь к собственному значению. Зона эквипотенциальности тем протяженнее, чем выше электропроводность среды. Такое поведение обусловлено наличием в слабоэлектропроводной среде омических потерь — IR погрешности.

При контакте двух электрохимически разнородных металлов анодом называется тот, потенциал которого более отрицательный, а катодом — металл с более положительным потенциалом. В зависимости от потенциала, который приобретает система, скорость растворения катода может быть выше, ниже или равна его собственной скорости растворения в том же электролите.

Скорость растворения анода зависит, в первую очередь, от разности потенциалов между анодом и катодом, но существенное влияние могут оказать также процессы ионизации кислорода, вторичного осаждения продуктов растворения анода и др. Поскольку электродные потенциалы одного и того же металла сильно зависят от состава, температуры, условий аэрации и других характеристик среды, величина компромиссного потенциала также будет определяться не только природой составляющих ее металлов, но и характеристиками среды.

Часто имеющим место на практике случаем контактной коррозии является образование *пар дифференциальной аэрации*. Пары дифференциальной аэрации образуются, когда вследствие

различной скорости катодного процесса на разных участках металлоконструкции, изготовленной из одного и того же металла, реализуется различный потенциал свободной коррозии. Этот вид коррозии характерен для подземных сооружений, когда катодная реакция протекает в условиях диффузионных ограничений подвода основного деполяризатора — кислорода. Различия в концентрации кислорода, как правило, обусловлены пролеганием сооружений в грунтах с различными свойствами.

Еще один случай контактной коррозии наблюдается тогда, когда при одинаковой катодной реакции различные потенциалы свободной коррозии на разных участках металлоконструкции возникают вследствие изменения закономерностей анодной реакции. Само изменение вызвано тем, что металл контактирует со средой различного состава. Такая ситуация также часто встречается при подземной коррозии протяженного оборудования, пролегающего в грунтах, отличающихся по составу и кислотности.

Подобный случай возникает и при эксплуатации теплопередающего оборудования. В этом случае коррозия протекает в условиях теплопередачи, и изменение потенциала обусловлено воздействием температуры. В ряде случаев воздействие может быть столь значительным, что одним участкам поверхности металлоконструкций соответствуют потенциалы пассивной, а другим — активной области. Рассматриваемый вид коррозии характерен для теплообменного оборудования различных отраслей промышленности.

5.2. Коррозионно-механическое разрушение металлов

Металлические конструкции, работающие в условиях одновременного воздействия агрессивных сред и механических напряжений, подвергаются более сильному разрушению.

В химической промышленности можно найти многочисленные примеры совместного влияния этих двух факторов.

Процессы синтеза аммиака, мочевины, метилового спирта протекают в агрессивных средах, в условиях повышенных температур при движении газового потока под давлением 35–40 МПа.

Вибрационные сита, грохоты, фильтры работают в условиях коррозионноактивной среды и механических нагрузок.

Коррозионному растрескиванию подвержены выпарные аппараты, трубопроводы, автоклавы и др. аппараты.

Не менее опасное разрушение металла имеет место при одновременном воздействии на него агрессивной среды и переменных нагрузок. Такой вид воздействия испытывают компрессоры и насосы, роторы, диски и лопасти турбин и т.д.

Различают два вида механических напряжений — внутренние и внешние. Внутренние напряжения возникают при термической и механической обработке деталей, при сварке. Внешние, приложенные извне напряжения, могут быть статическими и переменными.

Под влиянием механических напряжений меняется структура поверхностного слоя металла, что может вызвать изменение потенциала на его отдельных участках, разрушение защитных пленок, и как следствие этого — изменение скорости коррозии.

Различают следующие виды коррозионного разрушения металла под воздействием механических нагрузок:

- коррозионное растрескивание;
- коррозионная усталость;
- коррозионная кавитация;
- коррозионная эрозия или фреттинг-коррозия.

Коррозионные разрушения не относятся к процессам локальной коррозии, но имеют с ними множество общих черт. Коррозионно-усталостные процессы или процессы при статической коррозии под напряжением сопровождаются возникновением трещин, при фреттинг-коррозии отмечают образование питтинга.

Коррозионные процессы при механических нагрузках протекают через три последовательные стадии: инкубационный период, отвечающий отсутствию видимых разрушений; период образования очагов коррозии; период быстрого масштабного разрушения.

Наличие механических напряжений в металле, лежащих в упругой области или связанных с деформацией, приводит к нарушению сплошности защитных пленок. Обычно растягивающие или сжимающие напряжения мало влияют на скорость равномерной коррозии. Если под действием коррозионной среды происходит локализация механического фактора, то это приводит к быстрому разрушению конструкции.

Протекание коррозионного растрескивания под напряжением происходит при совместном действии коррозионной среды и механических воздействий. В начальный период зарождение трещины происходит в результате растрескивающего действия при хемосорбции активных ионов коррозионной среды. Зарождение трещин может быть связано с возникновением туннелей (размером порядка 0,05 мкм) и питтингов на участках металла, имеющего дефекты, например, на границах зерен, включениях, скоплениях дислокаций. Развитие трещины и разрыв происходят при превалирующем влиянии механического фактора.

5.2.1. Коррозионное растрескивание металлов

Коррозионное растрескивание (КР) — это разрушение металла вследствие возникновения и развития трещин при одновременном воздействии растягивающих напряжений и коррозионной среды. Оно характеризуется почти полным отсутствием пластической деформации металла.

КР — это опасный вид разрушения металлов. В химической аппаратуре КР наиболее часто наблюдается в конструкциях, которые имеют остаточные напряжения после термической или механической обработки, при монтаже и сборке оборудования, при сварке, в условиях эксплуатации при повышенных давлениях и температурах.

На возникновение КР и его интенсивность оказывают большое влияние характер агрессивной среды, ее концентрация и состав. КР в напряженном состоянии подвержены почти все металлы и сплавы. На долю КР в химической, нефтегазовой и теплоэнергетической отраслях промышленности приходится от 20 до 40 % всех коррозионных разрушений.

Для КР характерны следующие особенности:

- образование трещин сопровождается возникновением хрупкости металла;
- возможно возникновение межкристаллитных и транскристаллитных трещин с разветвлениями;
- время индукционного периода до образования трещины зависит от величины приложенных растягивающих усилий.

КР сталей происходит в растворах, содержащих H_2S , NH_3 , CO_2 , нитраты, хлориды, кислоты и щелочи (рис. 5.5). Углеродистые стали, содержащие более 0,2 % С и имеющие ферритно-перлитную или перлитную структуру, менее склонны к КР. Наиболее чувствительной является мартенситная структура. Все режимы термической обработки, вызывающие появление мартенсита, делают сталь склонной к КР.

Полуферритные и ферритные хромистые стали менее склонны к коррозионному растрескиванию, чем аустенитные хромоникелевые стали.

КР аустенитных хромоникелевых сталей отмечено на ряде химических производств. Это явление связывают с нестабильностью аустенита в нержавеющих сталях.

Легирование углеродистых сталей, введение стабилизирующих добавок, увеличение содержания никеля не изменяет существенно склонность аустенитных сталей к коррозионному растрескиванию.

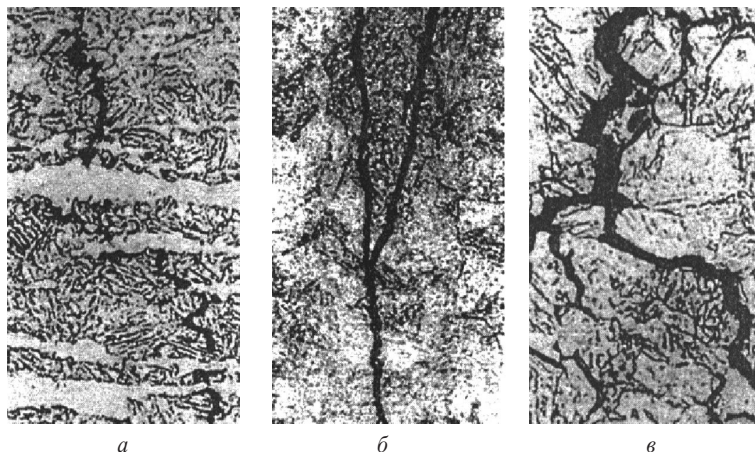


Рис. 5.5. Типичный вид КР в воде, содержащей 200 мг/л Cl^- , температура 320 °С, х900:

а — сталь 03X16H4C2, межкристаллитное разрушение, слабо ветвящаяся трещина, огибание δ -феррита; *б* — сталь 03X12K12H2, транскристаллитное разрушение; *в* — сталь 03X12K12D2, межкристаллитное разрушение, ветвящаяся трещина

Цветные металлы и сплавы также подвержены КР. Коррозионное растрескивание наблюдается у алюминий-магниевого и медноцинковых сплавов.

Магнелиевые сплавы в напряженном состоянии корродируют с КР в растворах хлоридов, сульфатов, карбонатов, хроматов. Сплавы меди с цинком, оловом, алюминием разрушаются в присутствии паров аммиака.

5.2.2. Коррозионная усталость металла

Усталость металла — это разрушение его под влиянием периодической динамической нагрузки при напряжениях значительно меньших, чем предел прочности. В химической промышленности достаточно часто наблюдаются случаи такого разрушения деталей аппаратов и машин. Усталостное разрушение обычно сопровождается образованием меж- и транс-кристаллитных трещин, развитие которых идет главным образом в период приложения растягивающих напряжений (рис. 5.6). Склонность металла к усталостному разрушению характеризуется пределом выносливости. Под этим понятием понимают величину максимального напряжения, при котором усталостное разрушение металлов не наступает через 10^7 и более циклов. При одновременном воз-

действии на металл переменных напряжений и коррозионной среды число этих циклов уменьшается, т.е. предел усталостной прочности снижается.



Рис. 5.6. Усталостная трещина в конденсаторной трубке из латуни Л63

На величину коррозионной усталости влияет среда. Например, усталостная прочность стали типа Х13 в вакууме значительно выше, чем на воздухе, в пресной воде предел усталости снижается в 1,5–3 раза, а при переходе от пресной к морской воде снижается еще в 2 раза.

Режим термической обработки сплавов изменяет предел их коррозионной усталости. В результате закалки с последующим отпуском значительно повышается усталостная прочность по сравнению с состоянием после отжига или нормализации.

5.2.3. Фреттинг-коррозия

Коррозию при трении называют фреттинг-коррозией. Она характеризуется возникновением повреждений на соприкасающихся номинально неподвижных поверхностях, совершающих небольшие периодические относительные смещения. Этот процесс происходит в различных болтовых, шлицевых, замковых, заклепочных соединениях. В процессе работы эти соединения совершают повторные относительные перемещения, в результате чего происходят механические нарушения поверхностных оксидных пленок. Соприкасающиеся поверхности при фреттинге никогда не разъединяются, и, следовательно, продукты разрушения не имеют выхода из зоны контакта. Это усиливает коррозию и износ металлов.

Скорость фреттинг-коррозии зависит от природы металла, состава среды, температуры, удельной нагрузки.

Защиту от фреттинг-коррозии осуществляют рациональным выбором контактирующих материалов, нанесением покрытий, применением смазок.

5.2.4. Кавитационная эрозия

Кавитационная эрозия наблюдается при эксплуатации гидротурбин, гребных винтов, насосов, клапанов, запорных устройств в трубопроводах. Она обусловлена нестационарностью потока жидкости, обтекающей твердое тело. Кавитация — это процесс

образования и исчезновения пузырьков в жидкости. Исчезновение пузырьков сопровождается гидравлическим ударом, который и является причиной кавитационной эрозии. Возникновение пузырьков происходит в области низкого давления, а исчезновение — в области высокого давления. Таким образом, область кавитационного разрушения часто бывает значительно удалена от зоны возникновения пузырьков.

Первоначально происходит прогрессирующее разрыхление материала, приводящее к образованию многочисленных микротрещин. Затем начинается выкрашивание мелких частиц. При определенных условиях кавитационная эрозия может в тысячи и даже сотни тысяч раз превосходить скорость коррозионного разрушения в той же среде. На разрушение деталей при кавитационном действии жидких коррозионных сред большое влияние оказывают состав и структура сплава и скорость потока.

5.3. Методы испытаний металлических материалов на стойкость против различных видов коррозии

5.3.1. Основные методы испытаний материалов

Необходимость испытаний металлических материалов на стойкость против различных видов коррозии обусловлена требованиями длительной безопасной эксплуатации конструкций и оборудования.

Критерии оценки коррозионной стойкости материалов могут быть качественные и количественные. Качественным критерием является оценка изменений, произошедших в ходе коррозионных испытаний с внешним видом испытываемых образцов и коррозионной средой. Оценка изменений внешнего вида образца может быть визуальной или проводиться с применением микроскопов — определяется изменение морфологии поверхности металла и ее окраски. Об изменениях в коррозионной среде судят по нарушению ее цветности и появлению в ней нерастворимых продуктов коррозии. Разновидностью качественных методов являются индикаторные методы, основанные на изменении цвета специально добавляемых в коррозионную среду реактивов под действием продуктов растворения испытываемого материала. В практике испытаний сталей таким реактивом часто является смесь ферро- и феррицианида калия, в результате взаимодействия которой с ионами двухвалентного железа образуется «турбулевая синь» — ярко окрашенные области синего цвета. Качественным индикатором при исследовании коррозии алюминия и его сплавов явля-

ется ализарин, окрашивающий зоны преимущественного растворения в красный цвет.

Количественные критерии оценки коррозионной стойкости материалов определяются особенностями применяемого метода испытаний — ими, как правило, являются различные физические и физико-химические величины, например, значение токов и потенциалов, потери массы (или привес) металла, глубина проникновения коррозии, количество и место расположения очагов локального поражения металла, наличие и глубина коррозионных трещин и т.д. Наиболее часто используемым количественным критерием коррозионной стойкости металлов является скорость его равномерного утончения (мм/год). Для сталей разработана десятибалльная шкала коррозионной стойкости, согласно которой каждому баллу стойкости соответствует определенная скорость утончения металла.

Все существующие в настоящее время методы испытаний могут быть подразделены на полевые, натурные и лабораторные. Первые два типа испытаний проводят в естественных условиях, они требуют длительного времени (месяцы) и различаются тем, что в первом случае о коррозионной стойкости материала судят по поведению образцов-свидетелей, устанавливаемых в интересующие узлы эксплуатирующегося оборудования, а во втором — испытаниям подвергают опытные образцы аппаратов (или конструкций). Результаты обоих указанных типов испытаний не обладают высокой надежностью. В случае полевых испытаний это связано с тем, что воздействие агрессивной среды на образцы-свидетели и элементы металлической конструкции не всегда полностью совпадает. Например, при проведении коррозионных испытаний образцов-свидетелей в потоке движущейся жидкости условия ее течения вблизи их поверхности могут существенно отличаться от реализуемых на поверхности элементов оборудования (может возникать локальная турбулизация потока, застойные зоны, кавитационные эффекты и др.).

Надежность результатов лабораторных испытаний определяется адекватностью моделирования реальных условий эксплуатации и правильностью выбора критериев коррозионной стойкости. Лабораторные методы испытаний, как правило, являются ускоренными (в некоторых случаях используют экспресс-методы). Преимуществами ускоренных методов лабораторных испытаний является резко сокращенное время испытаний (часы, для экспресс-методов — минуты), возможность их многократного повторения с целью получения вероятностных оценок, возможность строгого контроля условий испытаний.

При моделировании процессов коррозии следует руководствоваться принципами, перечисленными ниже.

Ускорение коррозионного процесса не должно быть вызвано изменением его механизма. Например, при определении стойкости углеродистых и низколегированных сталей против питтинговой и язвенной коррозии даже незначительное увеличение агрессивности среды (повышение температуры, концентрации раствора, понижение pH) может привести к переводу стали в активное состояние, то есть смене механизма коррозионного процесса.

При моделировании условий испытаний необходимо учитывать особенности состава реальной коррозионной среды. Например, при моделировании процессов атмосферной коррозии необходимо учитывать температуру, влажность и анионный состав реальной эксплуатационной среды.

Для наиболее эффективного ускорения коррозионного процесса необходимо выявить основной контролирующий фактор и воздействовать именно на него. Например, если коррозионная активность одного из компонентов агрессивной среды явно превалирует, в модельных условиях целесообразно увеличить именно его концентрацию, контролируя при этом сохранение неизменности механизма коррозионного процесса.

Методы испытаний должны разрабатываться с учетом особенностей химического состава испытуемого материала. Например, модельные среды, рекомендуемые в качестве стандартных для определения склонности коррозионностойких сталей против питтинговой коррозии, нельзя использовать при испытаниях углеродистых и низколегированных сталей, поскольку последние в них не пассивируются;

Необходим правильный выбор критериев коррозионной стойкости.

5.3.2. Испытания материалов на прочность против локальных видов коррозии

Для испытания материалов на локальные виды коррозии существует две основные группы методов исследования – химические и электрохимические. В отдельную подгруппу можно выделить физические методы исследования поверхности металла, применяемые обычно в сочетании с химическими или электрохимическими (оптическая и растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, Оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.).

Химические методы исследования заключаются в создании и поддержании в течение определенного времени контакта между испытуемым материалом и средой, содержащей анионы-активаторы и имеющей окислительно-восстановительный потенциал. Методы просты в исполнении, не требуют задействования специальной аппаратуры и позволяют определять стойкость различных металлических материалов.

Например, для изучения питтинговой коррозии существует несколько различных типов химических испытаний. Наиболее широкое распространение получили испытания, заключающиеся в простой экспозиции металлов в агрессивных средах в течение определенного времени при определенной температуре. В качестве анионов-активаторов растворы чаще всего содержат Cl^- ионы, а требуемое значение $E_{\text{red-ox}}$ поддерживается введением окислителей различного типа, к которым, в первую очередь, относятся Fe^{3+} , H_2O_2 , MnO_4^- и др. Основным показателем питтингостойкости является условная скорость питтинговой коррозии определяемая гравиметрическим методом и рассчитываемая по формуле:

$$V_{\text{пк}} = \Delta m / t S, \quad (5.3)$$

где $V_{\text{пк}}$ — скорость питтинговой коррозии в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, Δm — суммарная потеря массы металла, а S — суммарная площадь поверхности параллельно испытываемых образцов. Количество и глубина образовавшихся на поверхности металла питтингов являются дополнительными показателями, определяемыми при помощи оптической микроскопии.

В настоящее время химические испытания нержавеющей стали на стойкость против питтинговой коррозии стандартизованы в США и России. Оба стандарта предусматривают выдержку сталей в 10 %-м растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (активность Cl^- -иона в 10 %-м растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует его активности в морской воде).

Разновидностью химических испытаний является широко используемый в различных целях (в том числе — для выявления дефектов, являющихся очагами локальной коррозии на поверхности стальных изделий, защищенных металлическими или неметаллическими покрытиями) метод цветных индикаторов. Сущность метода заключается в наложении на поверхность металла пористого гигроскопичного материала (часто — фильтровальной бумаги), пропитанного испытательным водным раствором, содержащим анионы-активаторы и окислители $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в различных соотношениях, и выдерживания его

на поверхности металла в течение некоторого определенного времени. По истечении указанного срока с поверхности металла аккуратно удаляют указанный материал и подсчитывают на нем количество синих пятен, возникших в местах образования питтингов по реакции иона Fe^{2+} , образующегося в очагах локальной коррозии, с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Количество синих пятен и является критерием склонности испытуемого материала к питтинговой коррозии.

Еще одна модификация химических испытаний заключается в подсчете (с использованием оптического микроскопа) очагов ПК, образовавшихся на поверхности нержавеющей стали после нанесения на нее капли раствора NaCl .

Испытания на стойкость против МКК являются обязательными для всех производимых коррозионностойких сталей. Их проводят химическими методами, основанными на длительном кипячении образцов металла в агрессивных средах. Около 80 % марочного состава производимых сталей, включая наиболее широко используемые стали типа X18H10T6, X17M13M(2-3)T и др., испытывают методом АМ, заключающемся в кипячении образцов в растворе 100 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,835 \text{ г/см}^2$) + + 160 г CuSO_4 + 1000 мл H_2O + медная стружка. Время испытаний зависит от марки стали, и для образцов стали 08X18H10T составляет 24 ч, для образцов стали 12X18H10T — 15 ч. Потенциал, устанавливающийся на образцах, составляет +0,35 В. За рубежом аналог метода известен как метод Штрауса.

Вторым наиболее распространенным методом является метод АМУ, продолжительность кипячения образцов в котором составляет 8 ч. Состав испытательного раствора 50 г CuSO_4 + + 250 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,835 \text{ г/см}^2$) + 1000 мл H_2O + медная стружка. Потенциал, устанавливающийся на образцах сталей, также составляет +0,35 В.

В обоих методах испытывают по четыре образца стали одной и той же марки. Критериями склонности к МКК является наличие поперечных трещин на поверхности образца, изогнутого после проведения испытаний на угол 90° , или проникновение коррозии на глубину более 30 мкм, определяемом при помощи оптического микроскопа. Первый критерий качественный, второй — количественный.

Достаточно широко применяемым методом химических испытаний является метод ДУ, известный за рубежом как метод Гюи. Он заключается в кипячении образцов сталей в $65 \pm 2\%$ -м растворе HNO_3 в течение 5 циклов, каждый из которых име-

ет продолжительность 48 ч. Метод предназначен для контроля склонности к МКК низкоуглеродистых сталей средней степени легированности, например, 03X16H15M3, 03X17H14M2, 03X18H11, 03X18H12 и др. Потенциал, устанавливающийся на поверхности испытуемых образцов, составляет 0,8–1,2 В.

Испытания на стойкость против МКК высоколегированных сталей типа 03X21H21M4ГБ и 03XH28МДТ проводят методами В или ВУ, заключающимися в кипячении образцов в течение соответственно 144 и 48 ч. Составы испытательных растворов для указанных методов следующие: 110 г CuSO_4 + 55 мл H_2SO_4 + 1000 мл H_2O + 5 г цинковой пыли, потенциал +0,35 В; 50 % CuSO_4 + 40 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, потенциал 0,8–0,9 В.

Электрохимические методы исследований и испытаний.

Преимуществом электрохимических методов, в первую очередь, является то, что они позволяют определять стойкость металлических материалов в реальных условиях эксплуатации. Кроме того, указанные методы обладают высокой экспрессностью. Их главным недостатком является сложность аппаратного оформления и высокие требования к квалификации персонала, однако популярность электрохимических методов с течением времени все увеличивается.

Электрохимическими критериями питтингостойкости металлов являются граничные потенциалы ПК — питтингообразования $E_{\text{по}}$, репассивации $E_{\text{рп}}$, критический потенциал питтинговой коррозии $E_{\text{пк}}$ и их расположение относительно потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$.

Существует два основных типа электрохимических исследований — потенциодинамический и гальваностатический. Оба метода основаны на определении граничных потенциалов ПК.

Наиболее важным из указанных потенциалов является $E_{\text{пк}}$, объективно отражающий физико-химическое состояние металла и не зависящий от исходного состояния поверхности.

Электрохимические методы испытаний впервые в мире были стандартизованы в нашей стране и рекомендованы для определения питтингостойкости нержавеющей сталей, легко пассивирующихся в нейтральных водных средах. Согласно стандарту оба типа испытаний проводят либо в условиях, моделирующих реальные условия эксплуатации металла, либо при следующих условиях: естественная аэрация, один из двух составов: №1 — 0,5 моль/л NaCl , 25 °С, $\varepsilon \approx 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (упрощенная модель морской воды); №2 — 0,3 г/л Na_2SO_4 + 0,4 г/л NaCl , 50 °С, $\varepsilon \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (упрощенная модель загрязненной

хлоридом оборотной воды). Удельная электропроводность растворов ϵ приведена для 20 °С.

Перед проведением обоих типов испытаний погруженный в раствор образец не менее 1 ч выдерживают в испытательном растворе до достижения стационарного значения $E_{\text{кор}}$, принимая за таковое изменяющееся за последние 30 мин не более, чем на 30 мВ. После этого начинают поляризацию образца.

Гальваностатическую поляризацию проводят током $i_{\text{min}} = 0,3 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$, регистрируя потенциал в течение не менее 30 мин. За величину $E_{\text{пк}}$ принимают среднее значение E за последние 25–30 мин при условии, что амплитуда его колебаний не превышает 30 мВ.

Потенциодинамическую поляризацию начинают от установившегося значения $E_{\text{кор}}$ сначала в анодном направлении, а затем изменяя направление развертки E на противоположное. Из поляризационной кривой определяют $E_{\text{по}}$ — как потенциал начала резкого роста тока. Потенциал $E_{\text{рп}}$ определяют как потенциал пересечения кривых прямого и обратного хода.

Одним из электрохимических методов испытания материалов на склонность к МКК является метод потенциостатического травления. Метод заключается в травлении металлографических шлифов испытуемой стали в растворе 1 М HCl + 0,4 М NaCl ($T = 25 \pm 5^\circ \text{C}$). Одновременно в электрохимической ячейке испытывается несколько образцов. Перед проведением испытаний образцы катодно восстанавливают в течение 5 мин при потенциале $-0,15 \text{ В}$ (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода х.с.э.), а затем поляризуют в течение 15 мин. при потенциале $+0,1 \text{ В}$. После завершения поляризации образцы извлекают из ячейки, промывают, высушивают и изгибают на угол 90° . Сталь считается стойкой, если на поверхности изогнутых образцов не появились трещины. Метод является электрохимическим аналогом методов АМ и АМУ и предназначен для испытания сталей типа X18H10T.

5.3.3. Испытания материалов на прочность при коррозионно-механических воздействиях

Для оценки склонности материала к КР проводят испытания образцов в исследуемой коррозионной среде при постоянном растягивающем напряжении или при постоянной величине и скорости деформации.

В первом случае определяют зависимость времени до разрушения образца от величины напряжения. Критерием стойкости

металла по отношению к КР служит время до разрушения образца при пороговом механическом напряжении σ_p , ниже которого не происходит растрескивания при сколь угодно длительных испытаниях.

В основе второй группы методов лежат испытания образцов с предварительно созданными трещинами с использованием принципов механики линейного разрушения. Критерием стойкости к КР в этом случае является коэффициент интенсивности напряжения в вершине трещин, приводящий к началу стабильного роста трещины с последующим разрушением. Этот критерий определяется построением диаграммы «интенсивность напряжения K_I — скорость роста трещины $da/d\tau$ », где a — глубина трещины.

Для определения коррозионно-усталостной прочности материала применяют методы линейной механики разрушения. В качестве критерия стойкости материала принимают напряжения (условный предел усталости), при воздействии которых происходит разрушение после некоторого числа циклов, называемых базой испытаний.

Долговечность материала растет с повышением его чистоты, уменьшением шероховатости поверхности, увеличением диаметра изделия. Поэтому форма и качество образцов для испытаний регламентируется (ГОСТ 25.502-79 и ГОСТ 2189-73).

5.3.4. Коррозионный мониторинг

Эффективным способом оценки коррозионного состояния оборудования (на стадиях его проектирования, эксплуатации, реновации) является коррозионный мониторинг — система наблюдений и прогнозирования коррозионного состояния объекта с целью получения своевременной информации о его возможных коррозионных отказах.

«Жизненный цикл» любого аппарата или конструкции включает четыре стадии: проектирование, изготовление, эксплуатация, реновация (реконструкция, ремонт).

К настоящему времени ученые и практики уже подошли к разработке физико-химической модели сопротивляемости разрушению конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия экологических и коррозионно-опасных сред.

На стадиях проектирования мониторинг заключается в правильности выбора конструкционных материалов с учетом особенностей их эксплуатации и расчета долговечности конструкции. На стадии эксплуатации мониторинг заключается в периоди-

ческой диагностике коррозионного состояния оборудования. Регламент мониторинга определяется условиями эксплуатации диагностируемой системы.

При коррозионном мониторинге на стадии эксплуатации оборудования используются такие методы непрерывного (или периодического) контроля его состояния, как: визуальный осмотр; осмотр труднодоступных участков оборудования при помощи телеметрических систем; определение технологических свойств коррозионной среды (окислительно-восстановительного потенциала, наличия продуктов растворения элементов металлической конструкции, изменения концентрации коррозионно-активных агентов и др.); определение потенциала металла; определение скорости коррозии образцов-свидетелей; определение электрического сопротивления образцов-свидетелей; ультразвуковая, магнитометрическая и акустическая дефектоскопия.

Мониторинг на стадии реновации включает контроль технических решений по конструкционным и восстановительным работам и прогнозирование его дальнейшей эксплуатации с учетом этих работ.

Методические рекомендации к главе 5

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды коррозии называют локальными? Каковы их характерные признаки?
2. Что называют питтингом?
3. Назовите характерные признаки питтинговой коррозии.
4. Что такое щелевая коррозия? Как влияют конструктивные особенности аппаратов на возникновение этого вида коррозии?
5. Охарактеризуйте основные особенности межкристаллитной коррозии и условия ее возникновения.
6. Как протекает селективное вытравливание металлов?
7. Каков механизм контактной коррозии?
8. Какие виды коррозионно-механических разрушений вам известны?
9. Укажите примеры химических процессов, в которых имеет место коррозионно-механическое разрушение.
10. Что такое коррозионное растрескивание и коррозионная усталость металла?
11. Что называют фреттинг-коррозией? В каких условиях она протекает?

12. Что называют кавитационной эрозией? В каких условиях наблюдают этот вид разрушения?
13. Какие разновидности стандартных методов испытания материалов на стойкость против коррозии вам известны?

Задания для самостоятельных и контрольных работ

1. Опишите локальные виды коррозии. Выявите их основные признаки и условия возникновения.
2. Питтинговая коррозия. Дайте характеристику этому явлению. Укажите основные критерии. Опишите механизм возникновения питтингов и методы испытаний материалов на стойкость к этому виду коррозии.
3. Межкристаллитная коррозия. Характеристика этого вида коррозии, условия возникновения. Методы испытаний материалов против МКК.
4. Контактная коррозия. Причины ее возникновения. Влияние конструктивных особенностей машин и аппаратов на возникновение контактной коррозии. Приведите примеры из практики.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Машины, аппараты, металлоконструкции в зависимости от своего назначения работают в природных или промышленных средах.

Характер технологической среды оказывает значительное влияние на закономерности коррозионных процессов и требует принятия различных решений для осуществления основной инженерной задачи — защите металлов от коррозии.

В соответствие с принятой классификацией в этой части книги будут рассмотрены основные закономерности протекания коррозионных процессов в природных условиях. Это атмосферная, почвенная и морская коррозия.

Технологические среды химических производств отличаются большим многообразием, различным сочетанием коррозионно-активных компонентов, и в каждом конкретном случае требуют своего решения. Поэтому в этой части книги будут рассмотрены общие вопросы — влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений машин и аппаратов и некоторые виды газовой коррозии, которые приводят к специфическим деструктивным изменениям металлов и сплавов.

6.1. Коррозия металлов в природных средах

Большинство металлоконструкций эксплуатируется в природных, естественных средах. Значительное количество стальных сооружений эксплуатируется в атмосферных условиях. Магистральные и промысловые трубопроводы, водоводы, обсадные колонны скважин нефтяных и газовых месторождений работают под землей. Общая масса стали, находящаяся под землей, превышает 200 млн тонн, а поверхность стальных сооружений, подвергающихся почвенной коррозии, составляет более полутора миллиардов квадратных метров.

Металлические конструкции портов, причалов, судов находятся в постоянном контакте с водой и подвержены морской коррозии.

Все виды коррозионных процессов в природных условиях протекают по электрохимическому механизму. Однако каждая природная среда обладает своими особенностями.

6.1.1. Атмосферная коррозия металлов

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

Скорость коррозии и вид коррозионного разрушения зависят от природы металла, влажности, загрязненности атмосферы (ГОСТ 16350-80). В среднем скорость коррозии металлов в атмосфере ниже, чем в почве и морской воде.

Основным стимулирующим фактором атмосферной коррозии является вода. При относительной влажности воздуха до 60 % следы влаги на поверхности металла отсутствуют. В этом случае

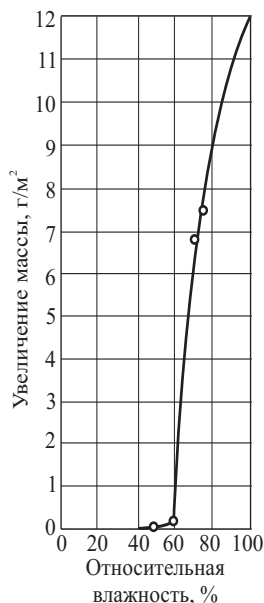


Рис. 6.1. Коррозия железа в воздухе, содержащем 0,01 % (об.) SO_2 .
Выдержка 55 дней

коррозия протекает по химическому механизму. Образующиеся на поверхности оксидные пленки обладают защитными свойствами и тормозят развитие коррозионных разрушений (рис. 6.1).

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

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

Указанные три типа состояний значительно отличаются по механизму протекания процесса коррозии.

В области сухой коррозии, как указывалось выше, реализуется химический механизм процесса и скорость разрушения металлов невелика. Рост оксидной пленки происходит в первые секунды и минуты. После двух-трех часов дальнейшее утолщение пленки прекращается. Предельная толщина пленок на железе — 30–40 Å, на нержавеющей сталях — 10–20 Å.

При образовании адсорбционного слоя влаги (толщиной порядка нескольких молекулярных слоев) на поверхности металла

появляется электролит. В этих условиях реализуется электрохимический механизм и скорость коррозии значительно возрастает. Пленка влаги имеет небольшую толщину, кислород проникает через нее беспрепятственно и катодный процесс не затруднен. Анодный процесс осложняется тем, что продукты коррозии экранируют поверхность металла. Так как пленка влаги очень тонкая, то весьма существенны омические потери, но, в целом, процесс контролируется анодным торможением (рис. 6.2, а).

При образовании фазовых пленок в области мокрой коррозии затрудняется доставка кислорода и наблюдается катодное торможение процесса (рис. 6.2, б).

Железо и сталь в обычных условиях подвергаются общей равномерной коррозии. Характер протекания атмосферной коррозии существенно зависит от конструктивных особенностей изделия. Наличие узких щелей и зазоров, в которых возможны капиллярная конденсация и застой влаги, усугубляют атмосферную коррозию и могут привести к образованию коррозионных язв (рис. 6.3).

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

Обнаружено резко стимулирующее коррозию

влияние низких концентраций SO_2 . Так, присутствие в атмосфере SO_2 в концентрациях $15\text{--}35 \text{ мкг/м}^3$ увеличивает скорость коррозии в десятки и сотни раз. В это же время

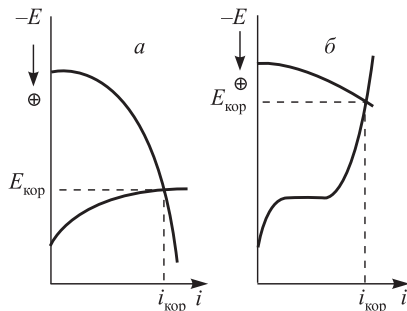


Рис. 6.2. Коррозионные диаграммы:
 а — влажная коррозия ($\Delta E_a > \Delta E_k$);
 б — мокрая коррозия ($\Delta E_k > \Delta E_a$)

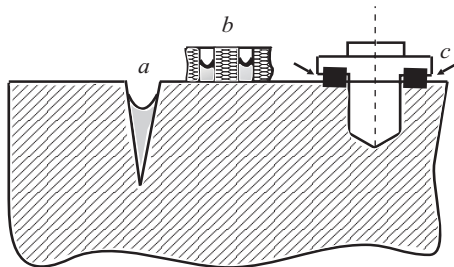


Рис. 6.3. Влияние конструктивных особенностей изделий на центры капиллярной конденсации влаги и усиление атмосферной коррозии:

а — щель или зазор в деталях конструкции; б — поры в защитном покрытии или в оксидной пленке; с — неплотности в резьбовых и винтовых соединениях

высокие концентрации SO_2 увеличивают скорость коррозионных разрушений только в 5–7 раз.

В работах Ю.Н. Михайловского предложена физико-механическая модель атмосферной коррозии, которая позволяет связать интенсивность коррозионных разрушений с параметрами окружающей среды. Это служит основой для прогнозирования коррозионного поведения металлов и разработки способов их защиты.

Стойкость металлов к атмосферной коррозии зависит от их химической природы и состояния поверхности. Ниже приведены приближенные данные по стойкости некоторых металлов в городской атмосфере (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Стойкость металлов в атмосфере

Металл	Pb	Al	Sn	Cu	Ni	Zn	Fe
Скорость коррозии, мкм/год	4	8	12	12	32	50	200

Для защиты от атмосферной коррозии используют различные органические, неорганические и металлические покрытия. Эффективно легирование стали небольшими количествами меди, никеля, фосфора и хрома.

6.1.2. Почвенная коррозия металлов

Различные трубопроводы, силовые кабели и кабели связи, опоры, емкости и другие металлические конструкции эксплуатируются в подземных условиях. В США, например, затраты на текущий ремонт и замену вышедших из строя труб составляют несколько сот миллионов долларов в год.

Почва и грунт представляют собой сложную природную среду, особенности которой надо учитывать при рассмотрении протекающих в ней процессов коррозии.

Вода в грунте присутствует в виде связанной, капиллярной и гравитационной. Связанная вода, входящая в состав гидратированных химических соединений, не оказывает влияния на коррозию.

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

Гравитационная влага перемещается по грунту под действием силы тяжести и также влияет на режим влажности почвы. Разные почвы по разному удерживают влагу. Тяжелые, глинистые

почвы удерживают влагу длительное время, песчаные почвы — более проницаемы.

С увеличением влажности почвы ее коррозионная активность повышается до тех пор, пока не достигнет некоторого критического уровня. В дальнейшем с увеличением влажности ее активность падает. Это связывают с уменьшением доступа кислорода, необходимого для осуществления катодной реакции.

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

При малой увлажненности почвы велики омические потери, что затрудняет протекание электрохимических процессов. Значение pH для большинства почв находится в границах $pH = 6,0-7,5$. Однако, встречаются также щелочные суглинки и солончаки, имеющие значение $pH = 7,5-9,5$, и кислые, гумусовые и болотные почвы с $pH = 3,0-6,0$. Такие почвы отличаются высокой агрессивностью.

Минерализация почвы может меняться в широких пределах — от 10 мг/л до 300 мг/л, что тоже сказывается на скорости коррозии.

Минералогический и гранулометрический состав грунтов, так же как и влажность, влияет на омическое сопротивление. Так, в сухом песчано-глинистом грунте удельное сопротивление почвы составляет 240000 Ом·см, а во влажном песчано-глинистом грунте — 900 Ом·см. Этот показатель также влияет на агрессивность почвы. Ниже приведены данные, характеризующие взаимосвязь между электросопротивлением и агрессивностью почвы (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Зависимость коррозионной агрессивности грунта от удельного сопротивления почвы

Удельное сопротивление, Ом·см	<500	500–1000	1000–2000	2000–10000	>10000
Агрессивность грунта	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

Большое значение имеет воздухопроницаемость почв. Затруднение доступа кислорода снижает скорость коррозии. По этой причине песчаные почвы часто более агрессивны, чем глинистые. Если трубопровод пролегает последовательно в глинистых и песчаных почвах, т.е. в условиях неравномерной аэрации,

то возникают микрогальванические коррозионные зоны: на глинистом участке — анодная, а на песчаном — катодная (рис. 6.4). Разрушение металла протекает на тех участках, к которым затруднен доступ кислорода. Анодные и катодные участки могут быть значительно удалены друг от друга. Расстояние между ними может составлять несколько сотен метров.

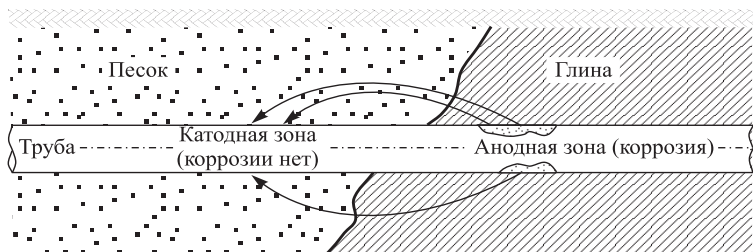


Рис. 6.4. Схема коррозии подземного трубопровода в условиях различной аэрации почв

В большинстве почв процесс коррозии протекает с катодным торможением из-за трудности транспорта кислорода (рис. 6.5, а). В рыхлых, хорошо аэрируемых почвах наблюдается анодное торможение (рис. 6.5, б). При возникновении коррозионных пар, в которых анодные и катодные участки значительно удалены друг от друга, процесс характеризуется омическим торможением (рис. 6.5, в).

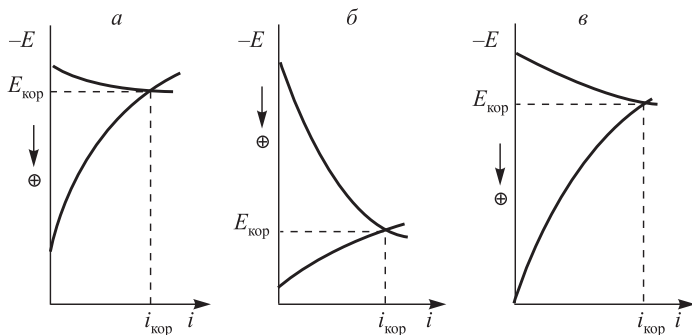


Рис. 6.5. Случаи контроля коррозионного процесса для различных условий почвенной коррозии:

а — коррозия в большинстве почв с преобладающим катодным контролем;
б — коррозия в рыхлых, сухих почвах (анодный контроль); в — коррозия при большой протяженности (преобладающий омический контроль)

Помимо равномерной коррозии подземные металлические сооружения подвержены питтингу и коррозионному растрескиванию (КР). Питтинг возникает чаще всего на нижней части трубопроводов, где имеется постоянный контакт с грунтом. КР обнаруживают в катодно поляризованных трубопроводах в местах нарушения защитных покрытий.

Для защиты изделий от подземной коррозии используют электрохимические методы, а также нанесение изолирующих (битумных, полимерных) многослойных покрытий.

Блуждающие токи являются причиной серьезных коррозионных разрушений подземных коммуникаций и сооружений в промышленной зоне. Блуждающие постоянные токи появляются вследствие утечки в грунт постоянного тока, потребляемого наземным и подземным рельсовым транспортом (метро, трамвай, электрифицированная железная дорога), электросварочными агрегатами. Участки, где блуждающие токи входят из земли в металлическую конструкцию, становятся катодами, а там, где ток стекает с металла в почву — анодами. Интенсивность коррозионных повреждений находится в прямой зависимости от величины блуждающих токов и подчиняется закону Фарадея. Протекание тока величиной в 1 А в течение года соответствует растворению около 9 кг железа. В некоторых неблагоприятных случаях были зарегистрированы блуждающие токи величиной до 200–500 А. Отсюда видно насколько интенсивными могут быть повреждения от блуждающих токов. Если анодная область равномерно распределена по большой поверхности, коррозионные потери могут и не вызывать аварийных разрушений, но в местах нарушения неметаллического защитного покрытия коррозионные разрушения происходят быстро.

Для защиты трубопроводов от действия блуждающих токов используют дренаж — соединение металлической шиной источника блуждающих токов, например, рельсов, с их приемником, например, трубопроводом. Если дренаж установить невозможно, то в направлении рельса закапывают специальный анод из чугуна, который соединяют с анодной областью трубопровода медным проводником. Тогда блуждающий ток вызывает коррозию только этого специального анода. Если дополнительного анода недостаточно, то в цепь между анодом и трубой включают источник постоянного тока противоположного направления. Для уменьшения разрушающего действия блуждающих токов используют также изолирующие прокладки в местах стыка трубопровода.

Подземная коррозия может интенсифицироваться микроорганизмами. В почве обитают два вида микроорганизмов: аэробные,

жизнедеятельность которых протекает только при наличии кислорода, и анаэробные бактерии, развивающиеся при отсутствии кислорода. Коррозия металлов, вызванная или усиленная воздействием микроорганизмов, носит название биологической или биохимической.

Аэробные бактерии могут быть двух видов: одни окисляют серу, другие — осаждают железо. Первый вид бактерий лучше всего развивается в кислой среде ($\text{pH} = 3 \div 6$). Они окисляют серу до серной кислоты. При этом на отдельных участках концентрация серной кислоты может достигать до 10%. Такое подкисление среды вызывает резкое увеличение скорости коррозии.

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

Анаэробные бактерии в основном восстанавливают серу из сульфатов, находящихся в почве. Этот тип бактерий развивается при $\text{pH} = 5,5 \div 8,0$. В результате их жизнедеятельности ионы SO_4^{2-} восстанавливаются до S^{2-} с выделением O_2 . Последний начинает принимать активное участие в катодном процессе. Присутствие в коррозионной среде сульфидов и сероводорода приводит к образованию на поверхности изделия рыхлого слоя сульфида железа. Коррозия имеет питтинговый характер.

6.1.3. Морская коррозия металлов

Портовые сооружения, причалы, суда, оборудование морских нефтепроводов подвержены воздействию морской коррозии.

Морская вода представляет собой раствор разнообразных солей, главным образом хлоридов, сульфатов и карбонатов натрия, магния, калия, кальция и т.д. Она является электролитом, ее электропроводность достаточно высокая и составляет $(2,5-3,0) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, имеет нейтральную или слабощелочную реакцию ($\text{pH} = 7,2 \div 8,6$). Присутствие в морской воде ионов хлора, т.е. ионов-активаторов, делает эту среду высококоррозионно-активной.

Соленость морской воды определяют в промиллях (‰). Промиллей называется количество твердых веществ в граммах, растворенное в 1000 г морской воды, при условии, что все галогены заменены эквивалентным количеством хлора, все карбонаты переведены в оксиды, органические вещества сожжены.

В этом случае $1\text{‰} = 0,1 \text{ мас.}\%$. Средняя соленость воды в океане 3–3,5‰. Но она значительно колеблется в различных водных бассейнах.

Так, содержание солей в ‰: в заливе Кара-Богаз — 16; в Красном море — 4,1; в Средиземном море — 3,9; в Атлантическом океане — 3,5; в Черном море — 1,7; в Финском заливе — 0,4; в речной воде — 0,03.

В морской воде содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций.

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

Зависимость скорости коррозии железа от концентрации NaCl в аэрированном водном растворе проходит через максимум при содержании $\text{NaCl} \approx 3\%$. Уменьшение скорости коррозии объясняется снижением растворимости кислорода в воде с ростом концентрации NaCl .

Увеличение скорости потока ведет к усилению коррозии вследствие улучшения аэрации поверхности металла. Кроме того, высокие скорости потока способствуют эрозионному разрушению металла.

Повышенное содержание кислорода в поверхностных слоях воды вызывает усиленную коррозию в области ватерлинии судов, на участках гидросооружений, находящихся близко к поверхности или периодически омываемых водой (рис. 6.6).

На погруженных в воду конструкциях закрепляются или развиваются многие растительные и животные организмы. Это явление называется обрастанием. Микроорганизмы ускоряют разрушение противокоррозионных покрытий. Появляются локальные очаги оголенной металлической поверхности, которые провоцируют интенсивное разрушение металла.

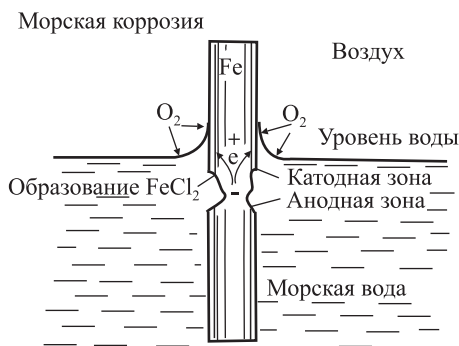


Рис. 6.6. Схема коррозии железа, погруженного в морскую воду

Основным видом защиты от морской коррозии являются противокоррозионные и противообрастающие лакокрасочные и металлизационные покрытия и электрохимическая защита.

Среди лакокрасочных покрытий наиболее эффективны толстослойные покрытия на эпоксидной основе с ограниченным содержанием растворителя или без растворителя.

В защитные композиции добавляют вещества, обладающие противообрастающим действием. Они носят название биоцидов. Наиболее часто применяют оксиды меди (I) и (II). Они, вымываясь из покрытия, образуют в морской воде труднорастворимые комплексы. Кроме того у соединений меди отсутствует кумулятивный эффект для морских организмов.

Для защиты судовых конструкций чаще всего используют алюминий с легирующими добавками, например, цинком или лантаном. Алюминиевые покрытия в сочетании с лакокрасочными покрытиями обладают высокой стойкостью в морской воде, имеют повышенную стойкость к эрозии.

Для борьбы с морской коррозией широко используют электрохимическую защиту (ГОСТ 26301-85 и ГОСТ 26251-84). Защита подводной части крупнотоннажных судов осуществляют автоматическими системами катодной защиты.

6.2. Влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений машин и аппаратов

При проектировании химического производства, как правило, уделяют основное внимание анализу характера агрессивной среды и условиям протекания процесса. Руководствуясь этими данными, выбирают материал, обладающий достаточным химическим сопротивлением.

Столь же пристального внимания заслуживает рациональное конструирование отдельных узлов и аппаратов. Неудачное конструирование во многих случаях может явиться причиной образования застойных зон, зазоров, концентрации напряжений и других явлений, способствующих возникновению и протеканию коррозии.

Вместе с тем уже на стадии проектирования можно предусмотреть такие конструктивные решения отдельных узлов аппарата, которые значительно снизят или устранят возможность возникновения процесса коррозии.

При конструировании оборудования следует обращать внимание на характер обработки поверхности металла, контакт соединительных элементов из различных материалов, режим распределения потоков теплоносителя, наличие щелей и зазоров, возможность образования застойных зон.

Гладкая поверхность металла имеет меньше различных дефектов в виде царапин, неровностей и т.д. На шероховатой поверхности легче скапливается грязь, пыль и другие вещества. Это особенно характерно для производства удобрений, солей. Металлическое оборудование и конструкции с шероховатой поверхностью в этом случае покрываются различными веществами. Если эти вещества гигроскопичны и легко впитывают влагу, то они прилипают к поверхности металла, создаются местные очаги с высокой концентрацией электролита, что способствует усиленной коррозии.

Если в конструируемом аппарате есть детали, выполненные из различных металлических материалов, то возникает опасность проявления контактной коррозии (см. 5.1.6). В этом случае еще на стадии проектирования обязательно должны быть приняты меры по предотвращению или ослаблению этого явления. Обычно применяют один из двух возможных приемов.

Контактирующие детали из разнородных металлов изготавливают с различной величиной поверхности. При этом деталь с наименьшей поверхностью должна быть выполнена из более благородного металла (втулки вентиля, поршневые кольца насосов и т.д.).

Если такой способ оказывается невозможным, то детали из разных материалов должны быть изолированы друг от друга. Этот способ предотвращения электрохимической контактной коррозии часто применяют при проектировании трубопроводов, в строительных конструкциях. Особое внимание при этом надо уделить свойствам прокладочного материала. Он должен быть инертным по отношению к рабочей среде, способным выдерживать температурные и механические нагрузки, иметь высокую износостойкость. Особое внимание следует уделить монтажу контактных узлов. Если монтаж выполнен неаккуратно, то возможно возникновение застойных зон, щелей и других очагов усиленного развития коррозии.

Многие химические и нефтехимические процессы протекают при повышенных температурах. Коррозионные процессы в этих условиях имеют свои особенности. Чем выше температура, тем интенсивнее происходит разрушение металла. Скорость коррозии в условиях теплопереноса может изменяться до двух порядков.

Поверхность металла, соприкасающаяся с теплоносителями и хладагентами, подвергается дополнительному коррозионному воздействию. Например, теплообменники являются одним из наименее стойких видов оборудования. В 92 % случаев причиной

отказа в работе теплообменника является коррозия теплопередающих поверхностей.

В изотермических условиях при равенстве температур металла и технологической среды в определенном интервале температур наблюдается эффект резкого увеличения скорости коррозии пассивирующихся металлов и снижение потенциала свободной коррозии. Металл из пассивного состояния переходит в активное. Эта температура по определению Я.М. Колотыркина названа предельной температурой самопассивации. Очевидно, что в реальных условиях надо стремиться работать при таких температурах, при которых металл еще сохраняет способность к самостоятельному переходу в пассивное состояние.

При конструировании аппаратов следует предусмотреть равномерное распределение теплового потока, исключить возможность локального перегрева. Во многих промышленных аппаратах, в которых протекают высокотемпературные процессы, такие меры предусмотрены.

Примеры. В производстве аммиака между катализаторной коробкой, в которой осуществляется реакция при температуре 350–420 °С, и корпусом аппарата предусмотрен канал, внутри которого циркулирует холодный газ. Таким конструктивным приемом предохраняют стенки аппарата от перегрева.

Если в химическом процессе используют реакторы с рубашкой, то внутри реактора должна быть установлена мешалка для обеспечения равномерного перемещения жидкости мимо теплопередающей поверхности.

Змеевики, кипятильники и другое оборудование для нагрева технологических сред должны быть полностью погружены в жидкость.

Для теплообменного оборудования наиболее распространенными являются локальные виды коррозии, такие как питтинговая, щелевая и межкристаллитная.

При проектировании конструкций должны быть обозначены места и способы сварки. При сварке металлов в зоне шва и в околошовной зоне создаются большие растягивающие напряжения. В зонах, расположенных вдоль шва, где металл нагревается выше критических температур, меняется структура металла. Это может привести к растрескиванию металла.

При конструировании сварных узлов и деталей следует предусматривать ряд мер: избегать скопления швов, исключить точечную сварку, при которой особенно велика концентрация напряжений, применять местный отжиг и т.д.

Очень опасными в коррозионном отношении зонами в аппаратуре являются зазоры и щели. В них может происходить

концентрирование рабочего раствора, нарушаться аэрация, что неизбежно приведет к развитию местной коррозии. С этой точки зрения опасны прерывистые сварные швы, в которых вследствие неплотного прилегания материала друг к другу образуются щели и зазоры, являющиеся причиной возникновения щелевой коррозии.

Образование застойных зон жидкости в аппаратах и трубопроводах сильно увеличивает возможность возникновения коррозии за счет образования микропар неравномерной аэрации. Этому способствует и отложение различных осадков в застойной зоне.

В качестве примера рассмотрим механизм возникновения коррозии на нефтепроводах северных нефтяных месторождений.

Наиболее опасным видом разрушения внутренней поверхности трубопровода является канавочная коррозия, очаги которой имеют вид прямоугольной канавки шириной до 5 см и длиной до 10–12 м, расположенной в области нижней образующей трубы. Для канавочной коррозии характерная высокая скорость разрушения (4–8 мм/год, в отдельных случаях до 18 мм/год). Этот вид разрушения почти всегда сопровождается разрывами труб, что приводит к значительному экологическому ущербу. Первый случай был зафиксирован в 1977 г. на Самотлорском месторождении всего через 8 лет после начала промышленной эксплуатации на трубопроводе диаметром 820 мм при обводненности нефти 30 %.

В последующие годы только на Самотлорском месторождении ежегодно фиксируется 20–25 случаев канавочной коррозии.

На рис. 6.7 представлена схема формирования очагов канавочной коррозии. Первоначально на внутренней поверхности трубопровода

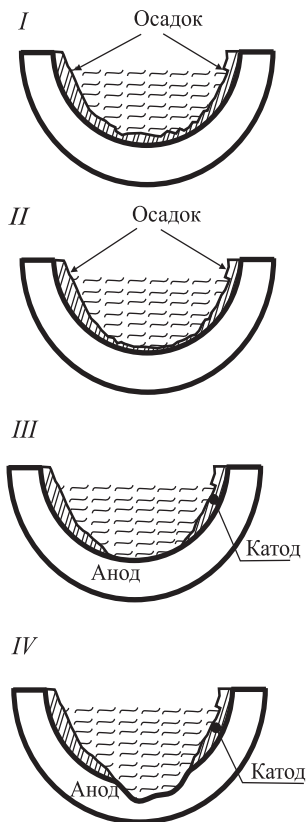


Рис. 6.7. Основные стадии формирования очагов канавочной коррозии:

I — формирование осадка Fe_3O_4 , FeCO_3 , FeS ; *II* — эрозионный износ осадка в области нижней образующей трубы; *III* — образование гальванопары ($\Delta E \sim \sim 200 \text{ мВ}$); *IV* — разрушение металла в области нижней образующей трубы, образование трещин

образуется осадок из оксидов и солей железа в результате коррозионного процесса и выделения из объема пластовой воды.

Часть осадка уносится потоком жидкости, поверхность трубы обнажается. Образуется гальванопара, происходит разрушение трубы и появление трещины.

Предупредительными мерами являются рациональное конструирование. В рационально сконструированных узлах устранена возможность скапливания влаги и продуктов коррозии, предусмотрена возможность удаления осадка.

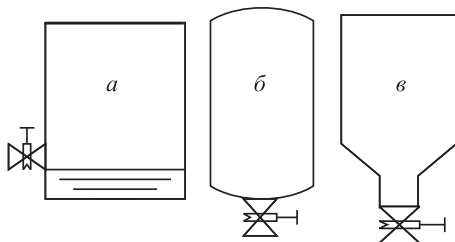


Рис. 6.8. Конструкции аппаратов с нижним сливом жидкости:
а — неудачная; *б* — улучшенный вариант; *в* — удачная

На рис. 6.8 представлены варианты конструкций аппаратов с нижним сливом жидкости. Из них вариант «а» является наиболее неудачным, так как нижняя часть аппарата постоянно будет заполнена раствором и осадком. Наиболее удачна конструкция «в», так как она способствует быстрому и беспрепятственному удалению жидкости.

6.3. Некоторые случаи газовой коррозии металлов в технологических средах

В химической промышленности многие технологические процессы или их определенные стадии протекают в газовой среде в условиях повышенных температур и давлений.

При температурах от 100 до 200–300 °С многие газы не опасны. Химическая активность газов и скорость газовой коррозии металлов сильно возрастают при температурах выше 200–300 °С. Так, хлор начинает действовать на железные сплавы при температуре выше 200 °С, хлористый водород — выше 300 °С, диоксид серы, диоксид азота, пары серы — выше 500 °С.

Эти особенности поведения технологических газовых сред и широкая эксплуатация их в промышленности, требует более подробного рассмотрения поведения металлов в реальных условиях.

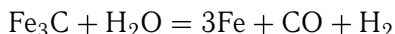
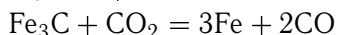
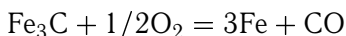
6.3.1. Обезуглероживание стали

При высоких температурах многие технологические процессы в газовой фазе осложняются декарбюризацией или обезуглероживанием стали. Суть этого явления заключается в том, что при температурах выше 650°C помимо образования поверхностной оксидной пленки происходит обеднение слоя металла, прилегающего к пленке, углеродом. Содержание углерода в поверхностных слоях стали уменьшается.

Процесс наблюдается часто в окислительной атмосфере, содержащей O_2 , H_2O или CO . Он может иметь место и в среде водорода.

Декарбюризация сопутствует многим химическим процессам. Например, обжиг серосодержащего сырья при производстве серной кислоты осуществляют при температуре $750\text{--}850^{\circ}\text{C}$, конверсию метана в различных окислительных средах (O_2 , H_2O , CO_2) — при температурах $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. К этой же группе процессов можно отнести многочисленные реакции горения, окислительного крекинга и т.д. Декарбюризация понижает твердость и прочность стали, снижает срок службы изделий.

В основе явления обезуглероживания лежит процесс восстановления цементита — Fe_3C :



При температуре выше 650°C коэффициент диффузии углерода становится больше коэффициента диффузии атомов металла. В результате этого более подвижные атомы углерода диффундируют в зону реакции и реагируют с окислителем. Скорость диффузии углерода в стали превышает скорость окисления металла.

В начальные моменты времени, когда защитная пленка еще не сформирована, декарбюризация обычно не наблюдается. По мере замедления окалинообразования появляется все утолщающийся слой обезуглероженной стали. При дополнительном нагреве он может составлять в глубину несколько миллиметров.

С повышением в газовой среде содержания H_2O , CO_2 , O_2 степень декарбюризации увеличивается. Напротив, возрастание в газовой среде содержания CO и CH_4 уменьшает степень обезуглероживания.

Добавление в сталь алюминия и вольфрама уменьшают склонность к декарбюризации. Хром, марганец и кобальт незначительно влияют на процесс. Кремний, никель, ванадий почти не оказывают влияние.

6.3.2. Водородная коррозия

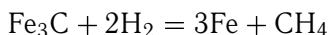
Водородная коррозия может сопутствовать многим технологическим процессам, протекающим при повышенных температурах от 200 °С и давлениях от 300 МПа в средах, содержащих водород. Эти условия отвечают таким процессам, как гидрирование угля и нефти, синтез аммиака и метанола и др.

Наблюдаются два вида повреждения металла водородом — водородная хрупкость и водородная коррозия. Часто эти явления накладываются друг на друга. Если в газе присутствует аммиак, то может происходить также и азотирование металла.

При контакте азотно-водородной смеси с металлом в условиях повышенных температур и давления молекулярный водород на поверхности металла диссоциирует. Образовавшийся атомарный водород диффундирует в решетку металла и растворяется в нем. При снижении температуры из-за уменьшения растворимости водород стремится перейти в газообразное состояние внутри металла. В этом случае в металле возникают большие напряжения, приводящие к необратимой хрупкости.

Водородная коррозия является результатом химического взаимодействия водорода с карбидной составляющей стали. Внешнее проявление водородной коррозии означает сильное снижение прочности стали без заметного разрушения поверхности. Появление водородной коррозии связывают с несколькими явлениями:

- обезуглероживание стали вследствие восстановления водородом составляющей металла — цементита Fe_3C :



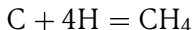
- проникновением водорода внутрь стального изделия и образования там хрупкого твердого раствора водорода в железе;
- появление по границам зерен растрескивания в результате внутреннего давления из-за образования в порах CH_4 .

Как показывают экспериментальные данные появлению внешних признаков водородной коррозии предшествует инкубационный период, который в зависимости от условий может продолжаться до 1000 часов.

При температуре выше 300 °С на поверхности металла параллельно с реакцией обезуглероживания протекает процесс хемосорбции водорода и его распад на атомы. Диаметр атома водорода составляет 0,1 нм, и он обладает большой подвижностью.

Проникая внутрь металла, атомы водорода образуют твердый раствор в железе, а также, частично, вступают в реакцию со

свободными атомами углерода:



В отличие от реакции обезуглероживания образование CH_4 происходит не на поверхности, а внутри металла. Развивается высокое внутреннее давление. На поверхности металла появляются вздутия и трещины.

Термодинамические расчеты показывают, что при температурах 300–600 °С и повышенных давлениях водорода происходит почти полное разложение цементита.

Реакция образования CH_4 является обратимой и идет с уменьшением объема. Поэтому повышение давления сдвигает равновесие этой реакции вправо и снижает температурную границу протекания реакции. В нефтехимических производствах, работающих в восстановительной атмосфере при давлениях до 50 МПа рабочую температуру ограничивают до 200 °С.

Скорость водородной коррозии в значительной степени зависит от глубины обезуглероживания стали. На этот процесс оказывают влияние давление водорода, температура и т.д. (рис. 6.9).

Обычными конструкционными материалами в восстановительных средах являются стали 20 и 30ХМА. Они эксплуатируются до температуры 300 °С. Для изделий, работающих при более высоких температурах, в металл вводят легирующие добавки. В качестве добавок используют элементы, повышающие сопротивляемость стали обезуглероживанию, как то хром, молибден, ванадий. Хром дополнительно препятствует проникновению водорода в металл.

Как видно из рис. 6.10, проникновение водорода в хромистую сталь зависит от температуры газа и содержания хрома в метал-

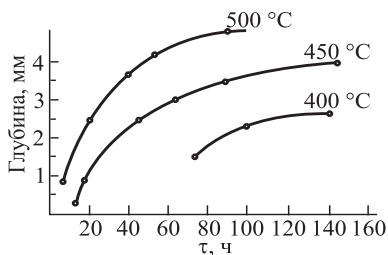


Рис. 6.9. Зависимость глубины обезуглероживания стали 35 (в мм) от времени при давлении водорода 20 МПа и разных температурах

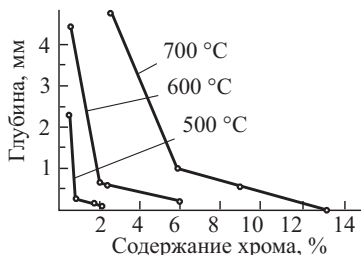
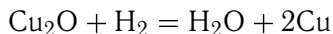


Рис. 6.10. Зависимость глубины проникновения водорода в сталь от содержания в ней хрома (давление H_2 30 МПа, время испытания 300 часов)

ле. При содержании в железных сплавах 6 % хрома химическая стойкость сплава при 600 °С и давлении 30 МПа достаточно высокая.

Медь и медные сплавы также подвержены водородной коррозии. Это явление связано с восстановлением окиси меди Cu_2O , которая входит в виде включений в состав многих медных сплавов:



Образующиеся пары воды создают внутри металла высокое давление, что приводит к возникновению трещин и потере пластичности. Мерой борьбы против этого явления является снижение содержания окиси меди в сплавах. При концентрации Cu_2O не более 0,01 % явления водородной коррозии не наблюдается.

В условиях синтеза аммиака азото-водородо-аммиачная смесь более опасна для стали, чем чистый водород. В этом случае кроме всех видов водородной коррозии может происходить азотирование стали.

В условиях работы колонны синтеза аммиака происходит не только образование аммиака, но частично его диссоциация на поверхности металла с образованием атомарного азота. Последний реагирует с атомами железа или легирующих элементов, образуя нитриды. В результате поверхность стали насыщается азотом и становится хрупкой.

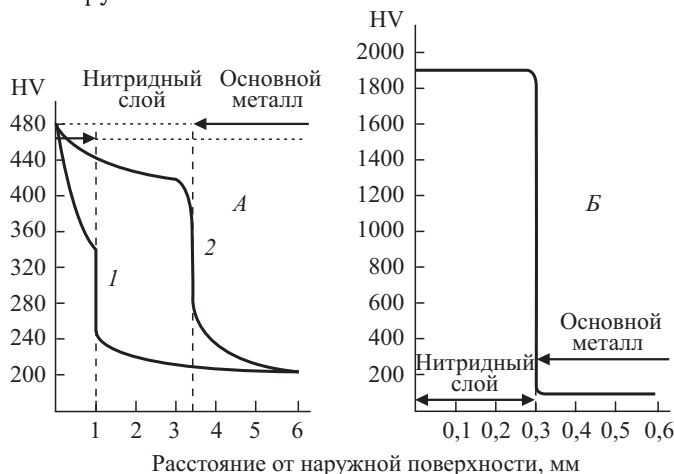


Рис. 6.11. Изменение твердости HV по толщине.

А — Стенка кармана термопары колонны синтеза аммиака из стали 18ХЗМБ, 1 — 14000 ч. работы при 500–550 °С, 2 — 51840 ч. работы при 490–525 °С.
Б — Стенка трубки Филда колонны синтеза аммиака из стали Х18Н10Т, 30800 ч. работы при ~ 500 °С

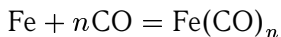
С увеличением содержания хрома в сталях степень воздействия водорода и аммиака уменьшается. При содержании хрома выше 11 % на поверхности стали образуется твердый и плотный нитридный слой, который препятствует диффузии азота вглубь металла. Это подтверждают данные рис. 6.10 и 6.11.

На стали 18ХЗМВ глубина нитридного слоя составляет 3–4 мм и плотность его в 2 раза больше, чем основного металла. На деталях из стали Х18Н10Т глубина нитридного слоя 0,3 мм, но плотность его в 10 раз выше, чем у основного металла.

6.3.3. Карбонильная коррозия

Карбонильная коррозия имеет место в технологических процессах, протекающих с участием углерода (II) при повышенных давлениях и температурах. К таким процессам относятся, например, получение метилового и бутилового спиртов, конверсия метана и окиси углерода.

При нормальных условиях СО инертна по отношению к металлам. При высоких температурах и давлениях оксид углерода вступает в реакцию со многими металлами и образует карбонилы. Например:



Железо с СО может образовывать три соединения: тетракарбонил — $\text{Fe}(\text{CO})_4$, пентакарбонил — $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и нонакарбонил — $\text{Fe}(\text{CO})_9$. Все эти соединения достаточно неустойчивые и разлагаются при повышении температуры. Наиболее устойчивое соединение среди них — $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре выше 140°C практически полностью диссоциирует на Fe и СО (рис. 6.12). Аналогичные соединения оксид углерода (II) может образовывать со многими металлами. На рис. 6.12 представлена скорость образования пентакарбонила железа — $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — при разных условиях. Все кривые имеют максимум.

Левая восходящая часть кривой отвечает увеличению скорости процесса с ростом температуры. Правая ниспадающая часть кривой отвечает стадии разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

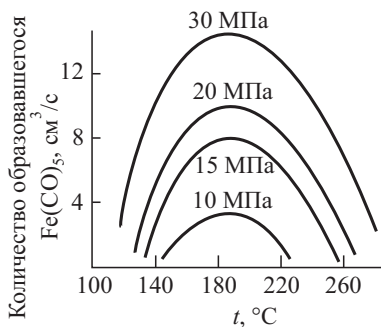


Рис. 6.12. Скорость образования пентакарбонила железа в зависимости от температуры при разных давлениях

Карбонильная коррозия вызывает разрушение и разрыхление поверхностного слоя металла на глубину до 5 мм. Изменение структуры металла на большем расстоянии от поверхности уже не происходит.

Для защиты от карбонильной коррозии применяют хромистые стали с содержанием 30 % Cr, хромоникелевые стали с содержанием 23 % Cr и 20 % Ni и марганцевые бронзы для работы при температуре до 700 °С и давлении до 35 МПа. При более низких параметрах возможно применение менее легированных сталей типа X18H9.

Сырьем для синтеза мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является NH_3 и CO_2 . Процесс протекает при температуре 175–190 °С и давлении 20 МПа. Хромистые нержавеющие стали различных марок непригодны для изготовления основных аппаратов. Наибольшую стойкость имеют стали, легированные молибденом и хромоникельмолибденовомедные стали. Важным фактором для повышения коррозионной устойчивости является тщательная очистка газов от сероводорода и дополнительное введение в систему кислорода в количестве 0,5–1,0 об.% от содержания CO_2 . В табл. 6.3 приведены данные по скорости коррозии материалов в условиях синтеза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Таблица 6.3

Скорость коррозии металлов и сплавов при синтезе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 100 %-м избытке NH_3

Металл или сплав	Содержание O_2 по отношению к CO_2 , об. %	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
ОООХ16Н15МЗ	0,5–0,6	190	0,06
X17H13M2T	– –	190	0,08
X17H13M3T	– –	190	0,05
OX11H16M3T	– –	190	0,04
Ст.3	– –	150	>20
OX13	– –	190	>15
Тантал	– –	165	0,0
Молибден	– –	190	1,8

6.3.4. Сернистая коррозия

Сера и ее соединения — сернистый ангидрид (SO_2), сероводород (H_2S), меркаптаны или тиоспирты и т.д. являются достаточно агрессивными, коррозионноактивными веществами. Наиболее активным компонентом при высокотемпературной газовой коррозии является сероводород. Он даже более опасен, чем диоксид серы.

Сернистый газ SO_2 является исходным продуктом при производстве серной кислоты. Его получают при обжиге серного колчедана, сжигании серы, из сероводорода при утилизации отходящих газов металлургических производств.

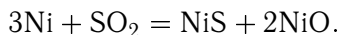
Чугунные детали скребков конверторных печей кипящего слоя, зубья и гребки колчеданных печей, котлы-утилизаторы, сухие электрофилтры, газоходы обжиговых газов в производстве серной кислоты часто выходят из строя вследствие газовой коррозии.

В результате коррозии черных металлов в сернистом газе при температурах 300°C и выше образуется слоистая окалина, состоящая из FeS , FeO и Fe_3O_4 .

При температуре газа более 400°C для деталей из чугуна характерно увеличение объема металла, достигающего 10% от начальной величины. При этом резко снижается прочность материала. Детали испытывают коробление, трескаются и разрушаются. Это явление называется «ростом» чугуна и объясняется внутренним окислением металла. Максимальный рост чугуна наблюдается при 700°C .

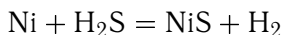
К ростоустойчивым чугунам относятся высоколегированные хромистые чугуны, карбидный чугун типа «пирофераль» и «чугаль»

Сернистый газ при высоких температурах окисляет никель. При этом образуется окалина, в состав которой входят NiS и NiO :



Рост пленки подчиняется параболическому закону.

Сернистый никель образуется и при действии на металл сероводорода:



Сульфид никеля с металлическим никелем образует легкоплавкую эвтектику с температурой плавления около 625°C . Образование этой эвтектики в сталях, содержащих никель, происходит преимущественно по границам зерен, вызывая разрушение металла.

Стали с содержанием никеля выше 15% очень чувствительны к действию сернистого газа. В процессе окисления они теряют механическую прочность. Поэтому при работе с газовой средой, содержащей диоксид серы, при температурах до 400°C используют углеродистые стали, а при более высоких температурах — хромистые стали.

Наиболее употребительны жаростойкие стали — 4Х9СА, Х6СЮ, Х17, ОХ17Т, Х18СЮ, Х25Т. Интенсивное образование окалины происходит при температурах выше 800–1000 °С. К жаропрочным сталям в этой среде относятся Х5М, Х6СМ, Х18Н12Т, Х23Н18. Рабочая температура для этих сплавов 550–600 °С (для Х23Н18 — 1000 °С).

Сухой сернистый газ реагирует с алюминием очень медленно. Поэтому алюминий используют для защиты от коррозии деталей и узлов теплообменников и контактных аппаратов.

Сухой сероводород при комнатной температуре не представляет опасности для обычных углеродистых сталей. С повышением температуры опасность сероводородной коррозии углеродистых сталей значительно увеличивается. При температуре выше 300 °С железо подвергается сильной коррозии в серосодержащих газовых средах.

Легирование хромом в количестве > 12 % повышает коррозионную стойкость при температурах до 700–800 °С. При коррозии хромистых сталей образуется окалина, наружный слой которой состоит из сернистого железа. Хром в этом слое практически отсутствует. Весь окисленный хром сосредотачивается во внутреннем слое, который и обладает защитным свойством. Хорошей

химической стойкостью в атмосфере сероводорода обладают ферритные сплавы, содержащие 25–30 % хрома.

Особую опасность представляет совместное присутствие сернистых соединений и других коррозионно-активных компонентов. Так, в нефтяной промышленности при термической переработке сернистых нефтей особую опасность представляет смесь сероводорода и водорода при повышенных давлениях. Из приведенных на рис. 6.13 данных видно, что скорость коррозии хромистых сталей увеличи-

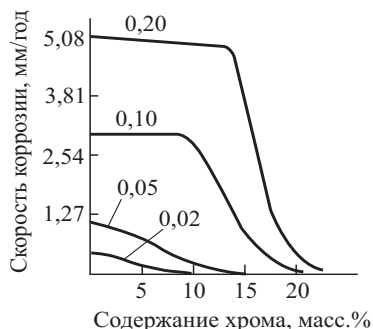


Рис. 6.13. Зависимость скорости коррозии хромистых сталей в парах нефти от содержания хрома (650 °С).

Цифры на кривых обозначают содержание H₂S, %.

вается с ростом концентрации сероводорода в парах нефти. При этом увеличение концентрации H₂S в 10 раз вызывает рост скорости коррозии более чем в 12–15 раз.

При сгорании топлива образуются сложные газовые смеси, содержащие в своем составе O₂ и различные оксиды, в том числе

и примеси серы. В этих случаях наблюдают сульфидно-оксидную коррозию. Защитная пленка на металле состоит, как правило, из нескольких слоев. Наружный слой обогащен кислородом и состоит из оксида металла, а внутренние слои, прилегающие к поверхности металла, содержат повышенное количество серы и сульфидов. Если при сгорании топлива образуется зола, в состав которой входит оксид ванадия V_2O_5 , то скорость коррозии увеличивается очень быстро. Причины ванадиевой коррозии сталей были разобраны ранее.

Хромистые стали с содержанием 4–6 % Cr считаются полужаростойкими. Стали этого класса вследствие своей доступности, повышенной коррозионной устойчивости и прочности широко применяются в нефтяной промышленности для изготовления крекинг-установок. Жаростойкость этих сталей на воздухе и в топочных газах со значительным содержанием сернистых соединений при температурах 500–600 °C примерно в 3 раза выше жаростойкости нелегированных сталей.

Присадка молибдена (1–1,5) % повышает жаростойкость и жаропрочность стали. Кремний также оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость сталей в атмосфере сероводорода.

Алюминий устойчив в газовых средах, содержащих сернистые соединения. Добавка его к железу в количестве не менее 4 % оказывает защитное действие до 800 °C при сероводородной коррозии.

Хромистые стали, дополнительно легированные алюминием и кремнием, а также церием, таллием и кальцием, обладают наибольшей устойчивостью против газовой коррозии в области высоких температур (выше 700 °C) в средах, содержащих сернистые соединения.

6.3.5. Коррозия в среде хлора и хлористого водорода

Поведение металлов в среде газообразных хлора и хлористого водорода принципиально отличается от действия других агрессивных сред. Связано это с тем, что хлористые соли, которые образуются на поверхности металла, обладают низкой температурой плавления, а в ряде случаев при повышении температуры возгоняются. Большинство таких реакций имеет положительный тепловой эффект. Это приводит к значительному местному повышению температуры и образующиеся хлориды плавятся и разлагаются.

Защитные свойства хлоридных пленок низкие, в некоторых случаях металлы в токе хлора возгораются. В табл. 6.4 приведены температуры плавления хлоридных солей ряда металлов. Для сравнения указаны температуры плавления оксидов и сульфидов.

Таблица 6.4

Температуры плавления солей и оксидов некоторых металлов

Хлориды		Оксиды		Сульфиды	
Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
AlCl_3	192 возг.	Al_2O_3	2015	Al_2S_3	1100
FeCl_2	672	FeO	1360	FeS	1193
FeCl_3	304	Fe_2O_3	1540	Fe_2S_3	–
CuCl_2	630	Cu_2O	1230	Cu_2S	110
NiCl_2	973 возг.	NiO	1950	NiS	793
PbCl_2	501	PbO	1290 разл.	PbS	–
TiCl_4	возг.	TiO_2	1560		
CrCl_3	1152	Cr_2O_3	1550	Cr_2S_3	разл.

При низкой температуре в атмосфере сухого хлора стойки многие металлы. С повышением температуры начинают протекать экзотермические реакции металлов с хлором и происходит воспламенение. Температура воспламенения зависит от величины теплового эффекта и определяется природой металла. В табл. 6.5 приведены температуры воспламенения некоторых металлов и сплавов в атмосфере хлора.

В сухом хлористом водороде при комнатной температуре удовлетворительно стойки ряд металлов и сплавов. С повышением

Таблица 6.5

Температуры воспламенения ряда металлов и сплавов в атмосфере сухого хлор-газа

Материал	Температура воспламенения, $^\circ\text{C}$
Железо и сталь	~ 150
Никель	> 500
Свинец	90–100
Медь	200
Титан	< 20

температуры стойкость металлических материалов постепенно снижается до определенной для каждого металла температуры. Максимально высокие температуры, допустимые при длительной работе металлов и сплавов в сухом хлоре и хлористом водороде приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

**Верхние допустимые температуры применения металлов и сплавов
в сухом хлоре и хлористом водороде**

Материал	Температура, °С	
	Хлор	Хлористый водород
Платина	1200	1200
Золото	–	870
Вольфрам	–	600
Никель	550	510–600
Инконель (80% Ni, 14% Cr, 6% Fe)	–	480
Медь	100	100–120
Углеродистая сталь Ст.3	150	260–350
Нержавеющая сталь 12Х18Н9Т	300	450–500
Серебро	–	230

Наиболее стойкими материалами в сухом хлоре за исключением благородных металлов является никель и его сплавы.

Поверхностные пленки, образующиеся на никеле и хромоникелевых сталях, обладают малой летучестью и удовлетворительными защитными свойствами.

Методические рекомендации к главе 6

После изучения материала, изложенного в главах 5–6, *студенты должны знать* разновидности коррозионных процессов, протекающих в естественных и промышленных условиях и их закономерности.

Студенты должны уметь оценить характер влияния окружающей среды, предложить и обосновать оптимальную конструкцию аппарата, предотвращающую коррозионные разрушения.

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды коррозии металлов в природных средах Вам известны?
2. Как меняется механизм атмосферной коррозии в зависимости от влажности воздуха?

3. Как влияют конструктивные особенности металлоизделий на развитие атмосферной коррозии?
4. Какие закономерности характеризуют почвенную коррозию, каков ее механизм?
5. Как влияют блуждающие токи, наличие в почве бактерий на развитие коррозионных процессов в этой среде.
6. Охарактеризуйте основные закономерности морской коррозии.
7. Какие конструктивные факторы влияют на развитие коррозионных процессов? Приведите примеры.
8. Какие случаи газовой коррозии, приводящие к деструкции металла, Вам известны?
9. Охарактеризуйте процессы обезуглероживания стали, водородной коррозии.
10. Какие явления характерны для карбонильной коррозии? Какие при этом протекают процессы?
11. Какие закономерности отличают поведение металлов в среде сернистых соединений?
12. Каковы особенности поведения металлов в среде галогенов?

Задания для самостоятельных и контрольных работ

1. Коррозия в природных условиях. Механизм процесса. Влияние природных факторов на течение коррозионных процессов. Методы защиты.
2. Принципы выбора оптимальной конструкции аппарата с позиций предотвращения очагов коррозионных разрушений. Конструктивные решения, принимаемые при контакте двух разнородных металлов, проведении теплообменных процессов, возможности возникновения застойных зон.
3. Опишите случаи газовой коррозии, сопровождающиеся деструктивным разрушением металла, обусловленные составом технологической среды.

Литература к главам 5 и 6

1. Улиг Г.Г., Ревя У.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – М.: Химия, 1988. 455 с.
2. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. – М., 1983.
3. Морская коррозия: Справочник / Пер. с англ. под ред. М.М. Шумахера. – М., 1983.
4. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. 448 с.

5. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. – М.: Наука, 1995. 200 с.
6. *Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыскин И.Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. – Л.: Химия, 1972. 240 с.
7. Защита подземных металлических сооружений от коррозии. – М.: Стройиздат, 1990. 303 с.
8. *Стрижевский И.В., Сурис М.А.* Защита подземных теплопроводов от коррозии. – М.: Энергоатомиздат, 1983. 344 с.
9. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Металлургия, 1987. Т. 1. 128 с.
10. *Митина А.П., Горичев И.Г., Хорошилов А.В., Коничев В.С.* Теоретические основы карбонатной коррозии стали. – М.: ВНИИЭгаз-пром, 1992. 55 с.
11. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1976. 472 с.
12. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов: Учебник. – М.: Металлургия, 1968. 407 с.
13. *Шлугер Н.П., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А.* Курс коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1981. 215 с.
14. *Клинов И.Я.* Коррозия химической аппаратуры. Коррозионностойкие материалы: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение, 1967. 462 с.
15. *Колотыркин Я.М.* Металл и коррозия. – М.: Металлургия, 1985. 88 с.
16. *Кеше Г.* Коррозия металлов. – М.: Металлургия, 1984. 400 с.
17. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов. – М.: Мир, 1990. 972 с.
18. *Мамулова Н.С., Сухотин А.М., Сухотина Л.П., Флорианович Г.М., Яковлев А.Д.* Все о коррозии: Справочник. – С-Пб.: Химиздат, 2000. 517 с.

Часть III

**Коррозионная
характеристика металлов
и сплавов.**

**Неметаллические
материалы и защитные
покрытия**

КОРРОЗИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

7.1. Конструкционные материалы на основе железа

Конструкционные материалы на основе железа — чугуны и стали — являются самыми распространенными конструкционными материалами как по объему их производства, так и по частоте использования.

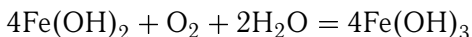
Железо существует в двух аллотропических формах α и γ . α -железо называется ферритом, оно магнитно, имеет ОЦК решетку и стабильно при $T < 910^\circ\text{C}$ и $T > 1401^\circ\text{C}$. Устойчивая при высоких температурах форма феррита называется δ -феррит. γ -железо имеет ГЦК решетку, не обладает магнитными свойствами и называется аустенитом. ПДК в воде — 0,1 мг/л. Железо (так же, как хром и марганец) относится к черным металлам. В природе оно всегда существует в окисленной форме (в виде руд), содержащей в своем составе также C, O, S, Mn, Cr, Ni и другие элементы.

Стандартный потенциал для реакции $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ равен $-0,44\text{ В}$, а для реакции $\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$ равен $-0,036\text{ В}$. Однако реально измеряемый на практике потенциал значительно отличается от равновесного.

В присутствие кислорода или других окислителей железо пассивируется и его стационарный потенциал приближается к $+0,1\text{ В}$. Если в растворе находится ион водорода или галоидные ионы, потенциал железа сдвигается в отрицательную сторону и может достигать значений $-0,6\text{ В}$.

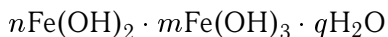
В большинстве сред, за исключением растворов минеральных кислот, при коррозии железа образуются нерастворимые продукты коррозии — ржавчина.

Первичный анодный процесс приводит к образованию ионов двухвалентного железа Fe^{2+} . В нейтральных растворах образуется гидроксид $\text{Fe(II)}\text{--Fe(OH)}_2$, растворимость которого равна $1,64 \cdot 10^{-3}\text{ г/л}$. При наличии в растворе O_2 протекает дальнейшая реакция — образование гидроксида трехвалентного железа Fe(OH)_3 :



Последний имеет растворимость $\approx 4,8 \cdot 10^{-8}$ г/л, т.е. значительно меньше, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Образование ржавчины происходит в растворе в непосредственной близости от корродирующей поверхности. Ржавчина покрывает металл рыхлым слоем. Она обладает плохим сцеплением с металлической поверхностью и поэтому плохо защищает железо от коррозии. Состав ржавчины может быть переменным и его выражают общей формулой:



где n, m, q — целые числа.

Железо не является коррозионностойким материалом. В атмосферных условиях скорость его коррозии в 5–10 раз превышает скорость коррозии цинка, никеля, меди.

Практически все конструкционные материалы на основе железа в тех или иных количествах содержат в своем составе углерод. Рассмотрим диаграмму фазового равновесия Fe–C. Первым исследователем указанной диаграммы был Д.К. Чернов, который обнаружил так называемые «критические точки» (температуры): 770°C — магнитное превращение (точка Кюри); 910°C — превращение $\alpha \rightarrow \gamma$; 1401°C — превращение $\gamma \rightarrow \alpha(\delta)$; 1534°C — плавление; 3200°C — кипение. Однако поскольку растворимость самого углерода в железе низка и при превышении предела его растворимости выделяется карбид железа — цементит (Fe_3C), то как правило, рассматривают не стабильную диаграмму состояний Fe–C, а метастабильную Fe– Fe_3C (рис. 7.1). На диаграмме соответственно сплошными и пунктирными линиями обозначено метастабильное и стабильное равновесие. Линии АВ, ВС, CD являются линиями солидус, линии АН, НН, JE — ликвидус. Линии NH, NJ, ES, $E'S'I'$, GO, GS, GP, OS, PK, $P'K'$, PQ, MO, очерчивают области равновесий, имеющих место в твердой фазе. Линии HJB, $E'C'F$, ECF являются линиями эвтектического, а линии $P'S'K'$ и PSK — эвтектоидного равновесия. Указанным линиям соответствуют следующие температуры (табл. 7.1.)

Таблица 7.1

Температуры, соответствующие линиям эвтектического и эвтектоидного равновесия в системе Fe– Fe_3C

Температура	Линия на диаграмме Fe– Fe_3C				
	HJB	$E'C'F$	ECF	$P'S'K'$	PSK
$T, ^\circ\text{C}$	1493	1153	1147	738	723

Содержания углерода, соответствующие основным точкам на диаграмме Fe– Fe_3C , приведены в табл. 7.2.

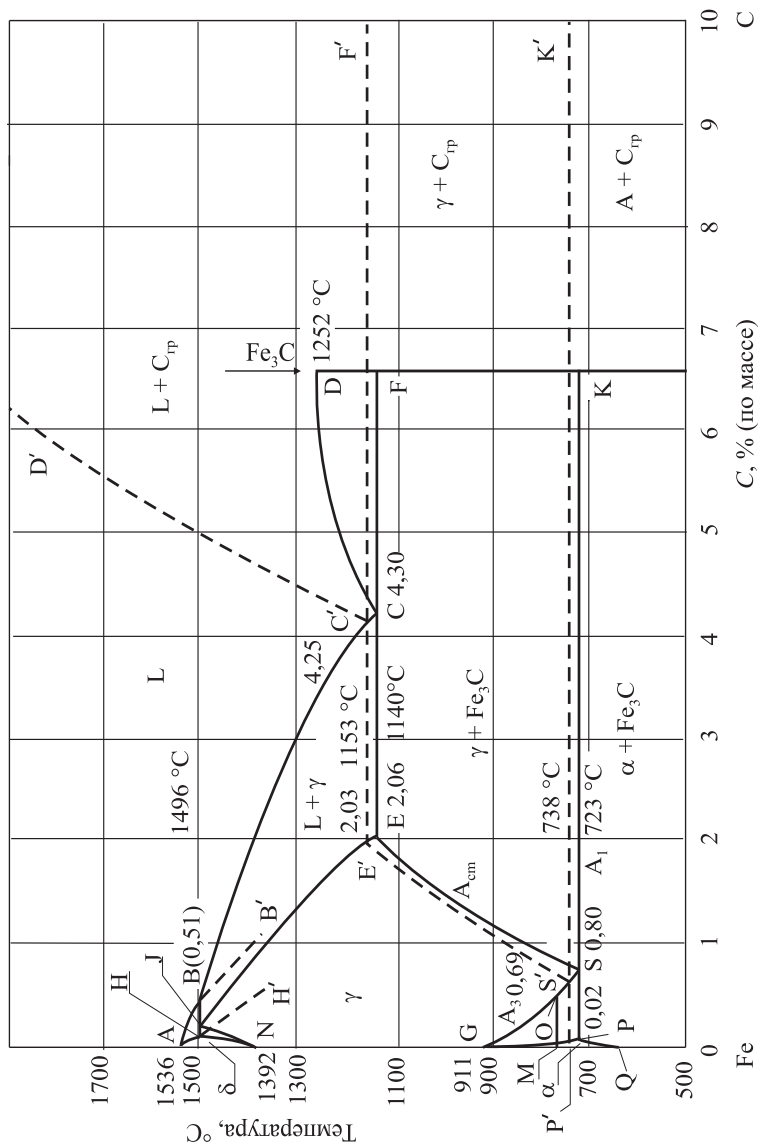


Рис. 7.1. Полная диаграмма состояния системы Fe-C

Таблица 7.2

**Содержание углерода, отвечающее характерным точкам
на диаграмме Fe–Fe₃C**

Концентрация	Точка на диаграмме Fe–Fe ₃ C						
	B	C	CI	H	J	E	E'
C, масс.%	0,53	4,30	4,25	0,10	0,16	2,06	2,03

Концентрация	Точка на диаграмме Fe–Fe ₃ C				
	S	S'	P	Q	O
C, масс.%	0,80	0,69	0,025	0,006	0,50

7.1.1. Стали и чугуны

Сплавы системы Fe–Fe₃C подразделяются на стали и чугуны в зависимости от содержания в них углерода. К первым относятся сплавы, содержание углерода в которых не превышает 2,03 %. Структура сталей определяется содержанием в них углерода. В момент полного затвердевания структура сталей, содержащих менее 0,1 % C, чисто ферритная (δ -феррит). Полное затвердевание сталей, содержащих 0,1–0,16 % C, заканчивается образованием ферритно-аустенитной структуры, содержание δ -феррита в которой изменяется от 0 (точка J) до 100 % (точка H). Стали с содержанием углерода 0,16–0,51 % имеют ферритно-аустенитную структуру, образование которой связано с расходом в процессе охлаждения первоначально образовавшегося δ -феррита. Сплавы, содержащие 0,51–2,03 % C, имеют чисто аустенитную структуру, образование которой начинается с первых моментов затвердевания жидкого металла.

Во многих нержавеющих сталях аустенит нестабилен и способен превращаться в мартенсит. Мартенсит имеет тот же состав, что и исходный аустенит, но иную «игольчатую» структуру. Прочность и твердость стали при этом повышаются, коррозионные свойства меняются незначительно.

Чугуны имеют в своем составе более 2,03 % C и подразделяются на доэвтектические (2,03 % < C < 4,25 %) и заэвтектические (C > 4,25 %). В структуру доэвтектических чугунов входят: аустенит (основная составляющая) и перлит (эвтектическая смесь Fe и Fe₃C). Переохлаждения, реализуемые в реальных процессах металлургического производства чугуна, способствуют выделению в структуре сплавов не цементита, а графита, имеющего так называемую «крабовидную» форму. Серый цвет излома чугунов с аустенитно-графитовой эвтекти-

кой дал им название серых. В отличие от серых, белые чугуны имеют светло-серый гладкий излом, а в их состав входит аустенитно-цементитная эвтектика. В заэвтектических чугунах основной структурно-фазовой составляющей является графит (или цементит).

Кроме углерода в состав сталей всегда входят и многие другие химические элементы, как специально вводимые для придания металлу определенных свойств и называемые легирующими, так и неизбежно попадающие в металл из рудных материалов. Такие элементы называются примесными.

Примесные элементы могут образовывать с железом твердые растворы замещения (если их атомный диаметр отличается от атомного диаметра Fe не более, чем на 15%) или внедрения (если их атомный диаметр составляет не более 0,59% атомного диаметра Fe). Взаимодействуя друг с другом или с железом, примесные элементы образуют в структуре сталей неметаллические включения — оксиды, сульфиды или оксидосульфиды, количество, химический состав и структура которых определяются технологией выплавки металла.

К сталям обычного качества относятся сталь 1, сталь 2, сталь 3 и т.д., различающиеся содержанием углерода (0,15–0,45%) и механическими свойствами.

Маркировка качественных сталей — сталь 10, 15, 20 и т.д. соответствует среднему содержанию в них углерода (в сотых долях %). Стали с содержанием легирующих компонентов не более 3–5%, объединены в группу углеродистых или низколегированных. Их область применения: основная масса оборудования и металлоконструкций.

В соляной кислоте скорость растворения углеродистых сталей экспоненциально возрастает с концентрацией HCl.

В серной кислоте скорость коррозии возрастает по такому же закону до концентрации H_2SO_4 , равной 47–50%. В более концентрированных растворах скорость процесса уменьшается, что связано с образованием пассивных оксидных и сульфатных пленок на поверхности.

В азотной кислоте пассивация железа наступает при концентрации кислоты около 50%. При концентрации азотной кислоты 94–100% железоуглеродистые сплавы вследствие явления перепассивации вновь сильно разрушаются.

В плавиковой кислоте низколегированные стали разрушаются очень быстро, если концентрация кислоты не превышает 50%. В более концентрированных растворах железо устойчиво.

Допускается транспортировка плавиковой кислоты концентрацией не ниже 60 % в стальных баллонах.

В щелочах концентрацией до 30 % железо довольно устойчиво. При более высоких концентрациях NaOH защитные пленки на поверхности железа растворяются с образованием ферратов — Na_2FeO_4 . В концентрированных щелочах, особенно при высокой температуре, сплавы на основе железа подвержены коррозионному растрескиванию — так называемой «каустической хрупкости».

В органических кислотах углеродистые стали подвержены сильной коррозии, которая увеличивается при доступе кислорода и с повышением температуры.

В спиртах, бензоле и органических растворителях железоуглеродистые стали коррозионноустойчивы.

7.1.2. Легирование сталей, как способ повышения коррозионной стойкости

Для придания сталям определенных механических свойств или коррозионной стойкости в их состав вводят легирующие элементы. Легирующие элементы образуют с железом твердые растворы, а взаимодействуя друг с другом или с примесными элементами — неметаллические включения или избыточные фазы.

Химический состав сталей соответствует стандартам, обозначаемым для различных стран-производителей следующим образом: ГОСТ — Россия (или СССР); AISI — США; B.S. — Великобритания; A.F.N.O.R. — Франция; DIN — Германия (ФРГ); SIS — Швеция; MSZ — Венгрия; CSN — Чехия (Чехословакия). Для обозначения химического (марочного) состава сталей согласно отечественной классификации используется цифровое и буквенное обозначение. Каждому из легирующих элементов присвоена определенная буква русского алфавита: X — Cr; H — Ni; M — Mo; Г — Mn; Ю — Al; Ф — W; C — Si; T — Ti; Д — Cu; Б — Nb; А — N. За буквой, обозначающей химический элемент, следует одно- или двузначное целое число, соответствующее концентрации легирующего элемента в массовых %. Первая цифра аббревиатуры, обозначающей марку стали, соответствует концентрации углерода в сотых долях масс. %.

Согласно стандартам, содержание легирующих и примесных элементов в стали каждой определенной марки колеблется в некоторых допустимых пределах.

Низколегированные стали содержат в своем составе легирующие элементы в количестве нескольких процентов, вводимых, в основном, для придания сталям определенных механических или технологических свойств.

В особую группу следует выделить коррозионностойкие стали, в состав которых обязательно входит хром в количестве 12 и более (до 30) масс.%. Стали указанной группы разработаны специально для эксплуатации в особо агрессивных условиях, что характерно для химической промышленности, где углеродистые и низколегированные стали нестойки. Классификация, номенклатура и химический состав отечественных коррозионностойких сталей представлены ГОСТ 5632-72.

Хром обладает высокой склонностью к пассивации в средах различной кислотности и анионного состава. Он устойчив также к питтинговой коррозии. Поляризационная кривая растворения хрома в серной кислоте приведена на рис. 7.2 (кривая 2). Область пассивации наступает при более отрицательном потенциале, чем

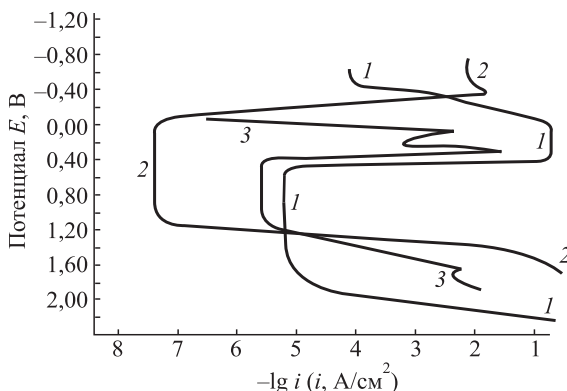


Рис. 7.2. Зависимость скорости растворения от потенциала для различных металлов:

1 — железо; 2 — хром; 3 — никель. 1 н. H_2SO_4 , температура комнатная

у железа, а критический ток пассивации примерно на два порядка меньше. Это означает, что хром обладает более высокой склонностью к пассивности, чем железо.

Пассивность хрома обеспечивается образованием на его поверхности слоя оксида Cr_2O_3 .

Железо и хром имеют одинаковый тип кристаллической решетки — ОЦК, с близкими параметрами решетки и дают непрерывный ряд твердых растворов (рис. 7.3). Преобладающей твердой фазой является α -фаза (феррит). При содержании менее 11,5–12% Cr при температурах не выше 865–1400 °С существует γ -фаза (аустенит). При концентрации Cr 20–75% при температурах не выше 800–850 °С образуется σ -фаза, которая является интерметаллическим соединением Fe–Cr (рис. 7.3).

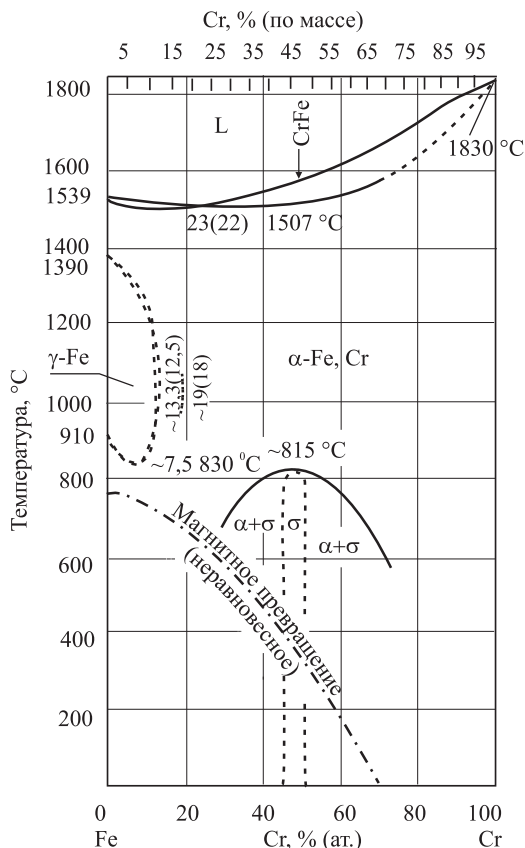


Рис. 7.3. Диаграмма состояния системы Fe–Cr

В системе Fe–Cr реализуется правило Таммана. Согласно этому правилу скачкообразное повышение устойчивости сплава происходит при доле благородных или коррозионноустойчивых атомов в сплаве, равной $n/8$, где n — целое число (1, 2, 3, 4, 6).

Сплавы железо–хром, содержащие 11,8 масс.% Cr, имеют в решетке твердого раствора $1/8$ долю атомов Cr. При этом появляется первая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью сплава к холодной разбавленной HNO_3 . При содержании 23,7 мас. % Cr, что соответствует $2/8$ атомным долям хрома в сплаве, появляется вторая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью сплава в горячей разбавленной HNO_3 .

Около 35,8 масс.% Cr, т.е. приблизительно при $3/8$ атомных долях хрома в сплавах, появляется граница устойчивости к таким активным средам, как царская водка.

Введение хрома в железо способствует улучшению пассивируемости и увеличению устойчивости пассивного состояния сплавов Fe–Cr. При достижении концентрации хрома, равной 12%, происходит смещение критического потенциала пассивации сплавов в отрицательную сторону до значения, равного $E_{кр}$ чистого хрома (рис. 7.4). При указанном содержании хрома происходит и резкое скачкообразное снижение критического тока пассивации, т.е. уменьшения скорости растворения металла (рис. 7.5).

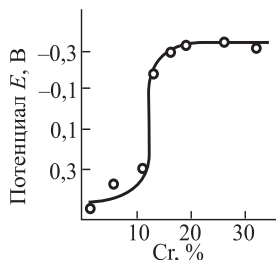


Рис. 7.4. Зависимость потенциала пассивации сплавов Fe–Cr в 0,1 н H_2SO_4 от содержания хрома в сплаве

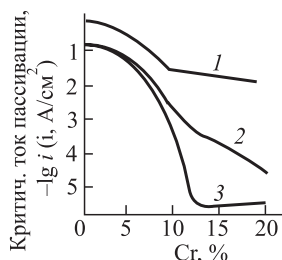


Рис. 7.5. Влияние содержания хрома в сплаве Fe–Cr на критический ток пассивации в растворах: 1 — 10%-й H_2SO_4 ; 2, 3 — 3%-го раствора Na_2SO_4 при pH = 3 (кривая 2) и pH = 7 (кривая 3)

Характеристики питтингостойкости сплавов Fe–Cr также претерпевают существенное улучшение при достижении 12% Cr (рис. 7.6). При концентрации в сплавах 17% Cr происходит второе резкое улучшение питтингостойкости. Сплавы, содержащие более 40% Cr, как и чистый хром, в водных средах вообще не подвергаются питтинговой коррозии.

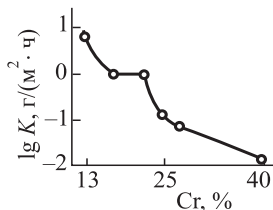


Рис. 7.6. Влияние концентрации хрома на скорость питтинговой коррозии сплавов Fe–Cr в 10%-м растворе $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Скачкообразное увеличение коррозионной стойкости сплавов Fe–Cr при достижении 12% Cr обусловлено происходящими при этой концентрации изменениями состава и свойств пассивирующей пленки. Так, пассивирующие слои сплавов с низким содержанием хрома состоят из оксидов железа. Они близки по своему составу к оксидам, образующимся на поверхности чистого железа. В сплавах, содержащих более 12% Cr, внешние (контак-

тирующие с раствором) слои пассивирующей пленки обогащены хромом, входящим в состав оксида Cr_2O_3 .

Основным недостатком хромистых сталей является их высокая склонность к хрупкому разрушению. Для преодоления этого недостатка коррозионностойкие стали легируют никелем. Благодаря высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости никель используют и как основу для изготовления коррозионностойких конструкционных материалов.

Так же, как и *хром*, при температурах, близких к температуре плавления, никель образует с железом непрерывный ряд твердых растворов, имеющих, однако, ГЦК решетку (рис. 7.7). При снижении температуры γ -твердый раствор распадается на $\alpha + \gamma$.

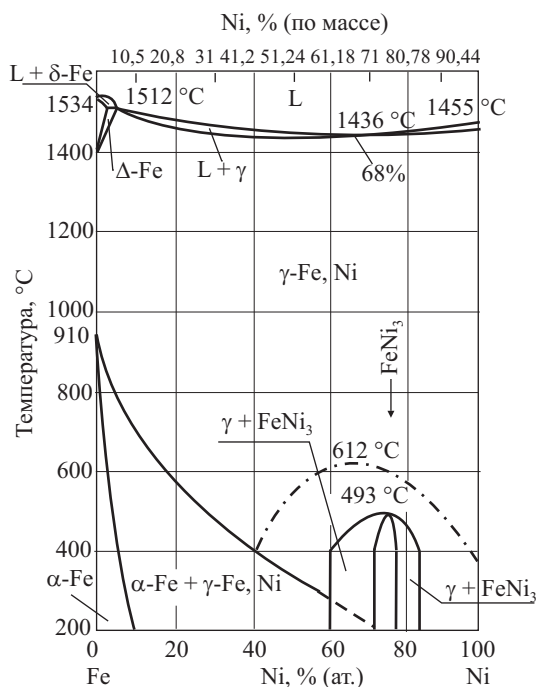


Рис. 7.7. Диаграмма состояния системы Fe–Ni

Равновесная концентрация Ni в α -твердом растворе достигает $\sim 7,5\%$. При концентрации в сплаве $\sim 74\%$ никеля происходит образование интерметаллического соединения FeNi_3 . Никель снижает скорость диффузии углерода в кристаллической решетке сплавов на основе железа, тем самым препятствуя выделению карбидной фазы.

Электрохимическое поведение никеля в активном состоянии во многом сходно с рассмотренным ранее поведением железа. Однако, активное растворение никеля в серной кислоте имеет специфическую особенность — на анодной поляризационной кривой имеется точка перегиба и, следовательно, два тафелевых участка (рис. 7.2, кривая 3). Предполагается, что наличие второго тафелевского участка обусловлено тем, что в сернокислых средах растворение Ni происходит по двум параллельным путям: с участием сульфат-ионов и с участием молекул H_2O . Оба процесса дают вклад в общий ток, и каждый из них доминирует в соответствующей области pH. Ширина пассивной области никеля в кислых водных средах (+0,43–+1,35 В) существенно ниже, чем хрома (0,0–+1,10 В), а скорость растворения в пассивном состоянии приблизительно на два порядка величины выше. Пассивность обеспечивается образованием на поверхности защитного слоя, состоящего из NiO (подслой толщиной $\sim 4 \text{ \AA}$, прилегающий к металлу) и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (подслой толщиной $\sim 6 \text{ \AA}$, контактирующий с электролитом).

Введение в сталь никеля способствует не только улучшению механических свойств вследствие аустенизации структуры, но и облегчает пассивацию и повышает устойчивость пассивного состояния, в том числе в средах, провоцирующих развитие таких локальных коррозионных процессов как питтинговая и щелевая коррозия. Повышение коррозионной стойкости сталей вследствие легирования их никелем не связано с изменением состава и свойств пассивирующей пленки — никель в составе пассивирующих пленок не обнаружен. Недостатком хромоникелевых аустенитных сталей является их низкая стойкость против коррозионного растрескивания, минимум которой приходится на наиболее широко распространенные стали типа 18Cr–8Ni. Более 70 % всех производимых нержавеющей сталей являются сталями аустенитного класса, содержащими $\geq 17 \%$ хрома и свыше 10 % никеля.

Построение тройных диаграмм для такой системы является сложным процессом и поэтому используют их изотермические срезы. Пример таких срезов для системы Fe–Cr–Ni представлен на рис. 7.8. На рис. 7.8б. обозначены составы промышленных сталей.

Для большего повышения коррозионной стойкости в состав хромоникелевых нержавеющей сталей вводят молибден. *Молибден* улучшает пассивируемость сталей в неокислительных средах, сужая область активного растворения, и способствует существенному снижению их склонности к питтинговой и щелевой коррозии за счет затруднения питтингообразования, облегчения

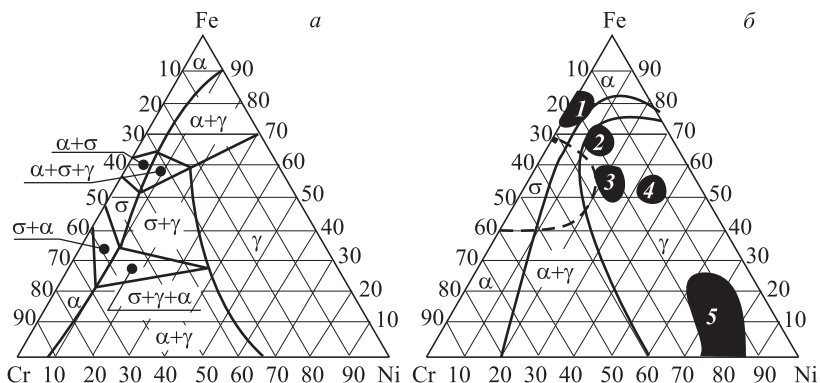


Рис. 7.8. Фазовое равновесие в системе Fe–Ni–Cr при 400 °C (а) и комнатной температуре (б).

α — феррит; γ — аустенит (мартенсит); σ — сигма-фаза. Области практических составов сплавов: 1 — ферритные Cr-стали; 2 — аустенитные стали типа 18-8; 3, 4 — аустенитные стали повышенной коррозионной стойкости; 5 — жаростойкие Ni-сплавы. По сторонам треугольника отложены концентрации элементов в % (по массе)

репассивации, снижения скорости растворения металла в очагах локальной коррозии и увеличения индукционного периода.

Молибден и вольфрам имеют ОЦК кристаллическую решетку и обладают ограниченной растворимостью в железе. Увеличение устойчивости пассивного состояния хромоникельмолибденовых сталей объясняется вхождением молибдена в состав пассивирующих слоев. Предполагается, что при потенциалах пассивной области сталей, где молибден подвергается перепассивации, то есть растворяется с образованием молибдат-ионов, происходит образование смешанных оксидов хрома и молибдена, обладающих более высокими защитными свойствами, чем оксид хрома.

Основным недостатком хромоникельмолибденовых сталей является их низкая стойкость в окислительных средах. Для придания хромистым и хромоникелевым сталям высоких прочностных характеристик их дополнительно легируют *вольфрамом*. Кроме улучшения механических свойств вольфрам, подобно молибдену, увеличивает коррозионную стойкость сталей, однако его действие оказывается не столь эффективным.

Углерод является необходимым легирующим элементом в сталях мартенситного класса (стали 30X13, 40X13, 95X18 и др.), где он обеспечивает высокие прочностные характеристики. В сталях других структурных типов углерод является вредной примесью. Так, он образует карбиды хрома (типа Cr_{23}C_6), что снижает содержание хрома в сплаве.

Марганец в концентрациях 6–9% в комбинации с никелем обеспечивает по сравнению с хромоникелевыми сплавами более высокий предел растворимости углерода и азота, повышенную стабильность аустенита.

Азот является сильным аустенитообразующим элементом. Он очень полезен в аустенитных и аустенито-ферритных сталях. Азот упрочняет твердый раствор сильнее, чем углерод, повышает стойкость против питтинговой коррозии, замедляет выделение карбидных и интерметаллидных фаз. Однако, присутствие азота в сталях ферритного класса нежелательно, так как он отрицательно влияет на их механические свойства.

Медь, введенная в стали, повышает их стойкость в минеральных кислотах.

Титан и ниобий образуют карбиды TiC и NbC и тем самым удаляют углерод из твердого раствора. При их введении в сталь повышается стойкость сталей против локальных видов коррозии.

Элементы S, Pb, Se вводят в сплавы для повышения механической обрабатываемости. Al и Si повышают жаростойкость, микродобавки редких металлов (бор и цирконий) улучшают механические свойства.

Таким образом, важнейшим направлением повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов является противокоррозионное легирование.

Регулирование фазового состава сталей. Реальные стали являются гетерогенными системами, содержащими в твердом растворе — металлической матрице — посторонние фазы (так называемые избыточные фазы и неметаллические включения). Избыточные фазы (к ним относят карбиды, нитриды, силициды, бориды) и неметаллические включения (оксиды и сульфиды) образуются в результате взаимодействия примесных и легирующих элементов сталей и отличаются от металлической матрицы химическим составом, кристаллической структурой и электрохимическими характеристиками. Несмотря на относительно небольшое количество (от сотых до десятитысячных долей масс.%) посторонние фазы вносят свой вклад в интегральную скорость анодного и катодного процессов и характер растворения металла.

Влияние фаз на коррозионную стойкость сталей определяется тем, насколько и каким образом различаются электрохимические характеристики фазы и металлической матрицы при потенциале свободной коррозии $E_{кор}$ стали. Если при $E_{кор}$ скорость растворения какой либо фазы оказывается ниже, чем твердого раствора, то постепенное ее накопление на поверхности стали приведет к снижению общей скорости растворения за счет уменьшения

доли растворяющейся поверхности и затруднения диффузионных процессов подвода и отвода участников электрохимической реакции. Если при $E_{\text{кор}}$ скорость растворения фазы превышает скорость растворения металлической матрицы, то происходит ее избирательное растворение, часто приводящее к развитию локальных коррозионных процессов.

Таким образом, добиться повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей, сравнимого с достигаемым при дополнительном легировании достаточно большим количеством дорогостоящих и дефицитных легирующих элементов, можно регулированием их фазового состава. Для нержавеющей сталей это достигается предотвращением образования в их структуре карбидов хрома и марганецсодержащих сульфидов, осуществляемым различными способами — рафинированием металла или модифицированием его элементами, обладающими более высоким, чем Cr и Mn, сродством к углероду или сере, и образующими с ними более стойкие соединения. Оба способа реализуются на стадиях выплавки и переплавов металла.

7.1.3. Жаростойкие сплавы на основе железа

Сплавы на железной основе широко применяются при повышенных температурах. Жаростойкие сплавы устойчивы к газовой коррозии. Однако к ним могут предъявляться и ряд дополнительных требований. Сплавы могут быть просто жаростойкие, жаростойкие и одновременно жаропрочные, жаростойкие с определенными механическими и технологическими свойствами (например, с повышенным пределом ползучести, с высоким омическим сопротивлением и т.д.).

Хром увеличивает химическое сопротивление железных сплавов к газовой коррозии. Скачкообразное повышение устойчивости хромистых сталей от содержания в них хрома обнаружено и при определении их жаростойкости (рис. 7.9).

Границы переходов в устойчивое состояние могут несколько сдвигаться. На коррозионную стойкость хромистых сталей большое влияние ока-

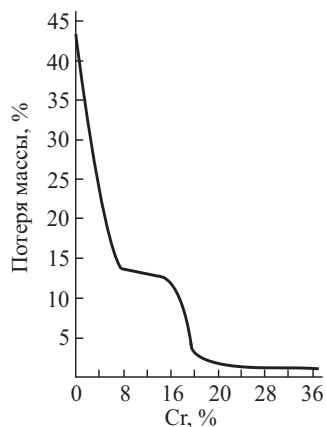


Рис. 7.9. Относительная скорость окисления сплавов на воздухе (48 часов, 1000 °C) в зависимости от содержания хрома в сплаве

зывает содержание углерода и термическая обработка. После закалки хром и углерод находятся в твердом растворе и сталь обладает высокой коррозионной стойкостью. При отпуске после закалки выпадают карбиды хрома. При этом 1 % С может связать около 10–12 % Сг. Углерод образует с хромом как минимум три весьма прочных карбида: кубический Cr_{23}C_6 , тригональный Cr_7C_3 и орторомбический Cr_3C_2 . Количество карбидов и их состав зависят от содержания в сплаве углерода. В результате образования карбидов содержание хрома в твердом растворе уменьшается и коррозионная стойкость стали снижается. Чем выше температура отпуска, тем больше выпадает карбидов хрома и тем ниже коррозионная стойкость стали. Поэтому для обеспечения высокой коррозионной стойкости хромистой стали с увеличением содержания углерода необходимо вводить дополнительные количества хрома.

Жаростойкость хромистых сталей определяется содержанием в них хрома, что видно из табл. 7.3.

Таблица 7.3

Влияние содержания хрома в стали на жаростойкость

Содержание хрома, масс.%	Температура устойчивой работы, °С
5–6	600–650
14–15	800
17	1000
25	1100
30	1200

Хромистые стали с 4–6 % Сг считаются полужаростойкими. Вследствие своей доступности и повышенной, по сравнению с углеродистыми сталями, коррозионной устойчивостью они широко применяются для изготовления крекинг-установок, котлов паронагревателей. Отдельные марки этого типа сплавов, содержащие присадки Мо и V, обладают повышенной устойчивостью к водородной коррозии и применяются в установках для синтеза аммиака. В атмосфере топочных газов с содержанием в них сернистых соединений эти сплавы могут работать при температурах 500–600 °С.

Добавление к хромистым сплавам молибдена (1–1,5 %), а также Ni и Ti повышает их жаропрочность, т.е. возможность работать в нагруженном состоянии при высоких температурах. Это является очень важным фактором, так как простые хро-

мистые стали, обладая высокой жаростойкостью, имеют низкую жаропрочность (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Жаростойкость и жаропрочность хромистых сталей

Марка стали	Жаростойкость. Температура образования окалины, °С	Жаропрочность. Температура работы, °С
1X13	750	500
12X17	870	525
15X25	1100	550
12X13	800	550–600
40X9C2	850	600–650
20X23H18	1050	1000

Сильхромы — это железные сплавы, легированные хромом и кремнием. При добавлении кремния к хромистым сталям их жаростойкость и жаропрочность значительно повышаются.

Сильхромы с малым содержанием углерода (до 0,25 %) применяются реже из-за сравнительно невысокой жаропрочности. Если содержание хрома в сплаве более 20 %, то добавочное легирование кремнием не дает заметного эффекта. Наибольшее применение нашли сильхромы с содержанием углерода 0,3–0,5 %.

Сильхромы широко применяются в химической промышленности для установок, работа которых протекает при повышенных температурах и сопровождается высокими требованиями к жаропрочности материалов. Это, например, рекуператоры, теплообменники, пароперегреватели, колосниковые решетки и т.д.

Хромали и фехрали — это хромистые стали дополнительно легированные алюминием. Их состав:

хромали — (15–30 %) Cr; (1–7 %) Al; до 1 % Si; до 0,25 % C

фехрали — (4–14 %) Cr; (1–7 %) Al; до 1 % Si; до 0,25 % C

Таким образом хромали характеризуются более высоким содержанием хрома. Примесь алюминия более эффективно повышает жаростойкость железного сплава, чем добавка хрома (рис. 7.10). Железный сплав с 7–10 % Al (без хрома) уже устойчив к окислению на воздухе при температурах до 1100–1200 °С, приближаясь по жаростойкости к нихрому с 80 % Ni и 20 % Cr.

Как видно из рис. 7.10 сильное снижение скорости газовой коррозии на воздухе при 1200 °С для системы Fe–Cr наблюдается при 30 % Cr, в то время как в системе Fe–Al — при 8 % Al. Однако железоалюминиевые сплавы очень хрупки, плохо куются и не технологичны.

В химической промышленности сплавы на основе железо-хром-алюминий нашли широкое применение и служат замени-

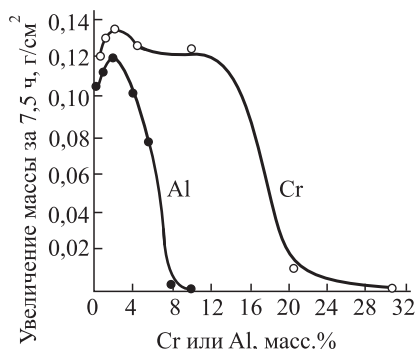


Рис. 7.10. Зависимость скорости окисления сплавов Fe-Cr и Fe-Al на воздухе при 1200°C от содержания в сплаве легирующего компонента

тельное легирование кобальтом повышает жаростойкость без снижения жаростойкости. Сплав *кантал* (состав: 30 % Cr, 5 % Al, 3 % Co, (0,2–0,8) % C, остальное — железо) имеет максимальную температуру длительной эксплуатации — 1250°C.

Хромоникелевые стали сочетают высокую пластичность и вязкость с достаточной прочностью и коррозионной стойкостью при повышенных температурах и хорошей свариваемостью. Хромистые и хромо-никелевые сплавы можно сочетать в одной конструкции.

Наибольшее распространение из хромо-никелевых сталей получили сплавы с содержанием 18 % Cr и 8–9 % Ni. Сопротивление газовой коррозии удовлетворительное до 800–900°C. Их используют для изготовления печной арматуры, труб, теплообменников, роторов электронагревателей (марки 08X18H10, 12X18H9, 08X18H10T и др.).

В условиях работы с большой ударной нагрузкой эти сплавы должны содержать углерода не выше 0,1 %, а с более высоким легированием по Cr и Ni — не более 0,15 %. Если необходимо обеспечить только повышенное сопротивление окислению, то допускается содержание углерода до 0,5 %. В газовых средах, содержащих сернистые соединения, хромо-никелевые сплавы неустойчивы и уже при 400°C заметно окисляются.

Железные сплавы с содержанием 23 % Cr и (13–18) % Ni жаростойки при температуре 1100°C. Представителями этого класса сталей являются 20X23H13 (22–25 % Cr и 12–15 % Ni)

телями нихрома. Это одни из самых жаростойких сплавов. Хромаль стоек до 1200°C, фехраль, более дешевый — до 1000°C. Оба сплава хорошо противостоят разрушению в окислительной атмосфере, менее стойки в восстановительной атмосфере (H₂, CO, H₂O) и неустойчивы в газовой среде, содержащей хлор.

Добавка вольфрама до 1–3 % повышает жаропрочность, жаростойкость сохраняется до 900°C. Дополни-

и 20X23H18 (22–25 % Cr и 17–20 % Ni). Содержание углерода до 0,20–0,25 %. Для получения повышенной коррозионной стойкости этих сталей отношение процентного содержания углерода к хрому не должно превышать 0,01. Обе марки являются жаропрочными и жаростойкими аустенитными сталями и применяются в наиболее ответственных случаях.

Дополнительное введение кремния в количестве 2–3 % еще больше увеличивает сопротивляемость окислению при повышенных температурах. Состав двух марок этого типа сталей приведен ниже:

- 20X20H14C2 — (19–22)% Cr; (12–15)% Ni; 2,3 % Si; $C \leq 0,2\%$; $Mn \leq 1,5\%$,
- 20X25H20C2 — (23–27)% Cr; (18–21)% Ni; 2,3% Si; $C \leq 0,2\%$; $Mn \leq 1,5\%$.

Сталь 20X20H14C2 применяется для изготовления котлов, нефтеочистительной аппаратуры. Сталь 20X25H20C2 используется в химическом машиностроении для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах и при повышенных температурах в нагруженном состоянии: печные конвейеры, крепежные соединения, ящики для цементации.

Введение в сплавы дополнительно вольфрама повышает сопротивление ползучести (марка 45X14H14B2M).

Введение марганца повышает устойчивость к высокотемпературному окислению в средах, содержащих сернистые соединения, до 900 °С.

К жаростойким чугунам относятся хромистые, никелевые, алюминиевые и кремнистые чугуны.

Хромистые чугуны приобретают коррозионную стойкость только при условии содержания хрома в твердом растворе в количестве, достаточном для достижения устойчивости по правилу Таммана. Первый порог устойчивости соответствует содержанию 11,7 масс.% Cr. Первоначально хром вступает в реакцию с углеродом, содержащемся в чугуне, и образует карбиды типа Cr_7C_3 . При этом 1 % C связывает около 10 % Cr, что вызывает сильное обеднение твердого раствора хромом. Основные марки хромистых чугунов Х28 и Х34 содержат (26–30) % Cr и (32–36) % Cr соответственно. Хромистые чугуны хорошо сопротивляются механическому износу, прочны на изгиб и растяжение, обладают удовлетворительными литейными свойствами. Они устойчивы к газовой коррозии до температуры 1100 °С, жаропрочность до 600 °С. Из них готовят печную арматуру, части барабанных сушилок, плавильные горшки, реакторы, автоклавы и т.д.

Никелевые чугуны — СЧЩ-1 и СЧЩ-2 — устойчивы к воздействию расплавов щелочей. Чем больше содержится в чугуне никеля, тем выше его стойкость. Никелевые чугуны жаропрочны и жаростойки.

Никеле-хромо-кремнистый чугун — нихросилаль — имеет состав: 1,8–3,0% Cr, 13–20% Ni, 5–7% Si, 1,7–2,0% C и 0,6–0,8% Mn. Он характеризуется повышенной жаростойкостью, жаропрочностью и вязкостью.

Никеле-медно-кремнистый чугун — нирезист — отвечает составу: 2–4% Cr, 11–16% Ni, 1,5–2,5% Si, 2,8% C, 6–7% Cu и 2% Mn. Он жаростоек до 600 °С и жаропрочен до 550 °С. Применяется при повышенных нагрузках.

Алюминиевые чугуны жаростойки. Чугун марки «Чуголь» имеет состав: 5,5–7,0% Al, 1,0–2,3% Si, 2,5–3,2% C и 0,6–0,8% Mn. Он имеет хорошую жаростойкость — 900 °С, но пониженную жаропрочность — 400 °С. Применяется при малых механических нагрузках, но высоких температурах. Из алюминиевых чугунов готовят тигли для расплавленных солей, цементационные ящики.

Кремнистые сплавы — ферросилиды — содержат до 14–18% кремния и до 0,4–0,8% углерода. Они обладают низкими прочностными свойствами, высокой твердостью и хрупкостью, чувствительны к перепадам температур. Изделия из таких сплавов получают обычно методом литья.

Кремнистый чугун — силаль (С-21-40) состава: 5–10% Si, 2,4–2,5% C, 0,5–0,6% Mn является доступным жаростойким (до 850 °С) и достаточно жаропрочным материалом. Он используется для изготовления колосников и деталей печной аппаратуры.

7.1.4. Современные коррозионностойкие сплавы и стали

В зависимости от структуры коррозионностойкие стали подразделяются на:

- мартенситные и мартенсито-ферритные, к которым относятся конструкционные (08X13, 12X13, 20X13), высокоуглеродистые инструментальные (30X13, 40X13, 95X18) и хромоникелевые мартенсито-ферритные (14X17H2, 12X17) стали;
- ферритные (08X17T, 08X17T1); к ним относятся и суперферриты, содержащие пониженное количество C, N и O (например, 015X18M2B);
- аустенитные, к которым относятся хромоникелевые стали типа XI8H10T, хромоникельмолибденовые стали с содержа-

нием 2–4% Мо (например, 03X17H14M2, 10X17H13M3T, 08X17H13M2T), хромоникельмарганцевые и хромомарганцевые стали (например 20X13H4Г9, 10X14АГ15, 07X21Г7АН5), высоколегированные коррозионностойкие сплавы на основе железа (например, 03ХН28МДТ);

- аустенито-ферритные (например, 08Х22Н6Т, 03Х25Н5АМ2, 06Х225Н7М2Б);
- аустенито-мартенситные (содержащие 12–17% Cr) и мартенсито-стареющие (например, 08Х15Н5Д2Т, 09Х15Н8Ю, 0Х13Н8Д2ТМ).

В последние годы большое внимание уделяется разработке суперсталей с повышенным содержанием Cr (22–28%), Ni (24–28%), Мо (4–8%), N (до 1%) и др.

В зависимости от назначения коррозионностойкие стали подразделяются на стойкие против различных видов локальной коррозии — межкристаллитной, питтинговой и коррозионно-механического износа.

Стали аустенитного класса. Стали этого класса имеют ГЦК решетку твердого (γ) раствора. Они немагнитны, обладают высокой пластичностью в интервале от 196 до 800 °С; отличаются высокой жаростойкостью и сопротивлением коррозии в растворах электролитов.

Условно стали разделяют на три группы по содержанию углерода:

- $C \leq (0,08-0,12)\%$ — стали типа X18H10, X18H10Т(Б), X-17H13M2(3)Т;
- $C \leq (0,02-0,03)\%$ — стали типа X18H11, X17H14M2(3);
- $C \leq (0,02-0,03)\%$ (при $S < 0,015-0,020\%$, $P \leq 0,02-0,030\%$) — стали типа X20H25 и X25H21 с 2–6% Мо.

До недавнего времени свыше 70% от общего объема производства коррозионностойких сталей приходилось на группу с повышенным содержанием углерода (0,08–0,12%). В ГОСТ 5632-72 и в стандарте США AISI эта группа представлена марками: 12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т, 08Х18Н10 (AISI 321), 12Х18Н9 (AISI 302), 08Х18Н10 (AISI 304), 08Х18Н12Б (AISI 347), 08Х17Н13М2Т и др.

Начиная с 70-х годов наметилась устойчивая тенденция роста объема производства второй группы сталей — низкоуглеродистых типа 06Х18Н10, 02-03Х18Н11 (AISI 304 L), 02-03Х17Н14М2-3.

В отечественной практике получили распространение стали 03Х18Н17 и 03Х17Н14М3.

Сталь 03X18H11 применяется для изготовления оборудования и трубопроводов в производстве азотной кислоты и аммиачной селитры. Для изготовления сварного оборудования этих производств в настоящее время применяют сталь марки 03X19AG3H10 взамен 03X18H11, что обеспечило снижение металлоемкости оборудования на 20 %.

Сталь 03X17H14M3 используется для изготовления аппаратуры в производстве карбамида и капралактама, фосфорной кислоты и минеральных удобрений.

Разработаны и внедрены в производство новые марки 03X18H16M3-ВД и 02X25H22AM2-ПТ. Первая марка применяется в производстве медицинского инструмента и имплантатов. Она соответствует требованиям международного стандарта ИСО 5832/1-87. Вторая марка стали заменила импортные стали 2RE69 и 25USFER для изготовления оборудования, работающего в наиболее жестких условиях синтеза карбамида, а также в сернокислых, азотнокислых и серо-водородосодержащих средах.

Эффективным способом повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сплавов в сильноокислительных средах является легирование их кремнием.

Стали 03X8H22C6 и 02X14H19C6Б применяются для сварного оборудования, работающего в атмосфере концентрированной HNO_3 при температурах до 110 °С.

Разработанная в последние годы азотсодержащая сталь 03X-20H16AG6 применяется в криогенном машиностроении для изготовления сварных крупногабаритных аппаратов, работающих под давлением и при периодической смене температур от 20 °С до -269 °С.

Стали ферритного класса. Это — хромсодержащие (от 11 % до 30 % Cr) сплавы железа, имеющие ОЦК решетку α -твердого раствора. Они не уступают в ряде сред по коррозионной стойкости аустенитным сталям, но имеют более низкие механические характеристики, ферромагнитны и склонны к межкристаллитной коррозии (МКК). Наибольшее влияние на склонность к МКК оказывают углерод и азот.

По содержанию углерода ферритные стали делят на три группы:

- с высоким содержанием С (0,08–0,15 %);
- с содержанием С (0,02–0,04 %) и Ni (0,02–0,04 %) ;
- с низким содержанием С ($\leq 0,01$ –0,02 %) и Ni ($\leq 0,01$ –0,02 %).

В последнее десятилетие созданы стали марок 04X15СТ, 04X17Т, 04X19МАФТ с пониженным содержанием углерода,

которые по комплексу механических и коррозионных свойств вплотную приближаются к хромо-никелевым сталям аустенитного типа.

Внедрение метода вакуумно-индукционной выплавки, снижение содержания углерода и азота, оптимизация содержания хрома и молибдена позволили создать уникальные коррозионно-стойкие ферритные стали при минимальных затратах.

В России созданы стали 015X18M2Б и 01X18M2Т-В4 с повышенной стойкостью к растрескиванию, питтинговой и щелевой коррозии. Сталь 01X18M2Т-В4 применяют для изготовления сварного теплообменного оборудования, работающего при температурах 20–300 °С и давлении до 1,6 МПа в среде каустической соды, хлорорганических продуктов, в нефтеперерабатывающей промышленности.

Суперферриты типа 25Cr-2Mo (E-Brite), 25Cr-4Mo-4Ni (MONIT), 28-30Cr-3Mo (Al29-X) и 28-30Cr-4Mo-2Ni (Al29-4-2) обладают исключительной стойкостью против всех видов локальной коррозии. Их используют при изготовлении теплообменников для работы в концентрированных хлоридных растворах и в морской воде.

Ферритные стали с пониженным (марки 04X15СТ, 04X19МАФТ) и низким содержанием углерода и азота (марки 01X18M2Т, 01X25M2Т), являются перспективными коррозионно-стойкими сталями.

Стали аустенитно-ферритного класса (ГОСТ 5632-72) по сравнению с аустенитными характеризуются более высокой прочностью (в 1,5–2 раза), стойкостью к МКК и к растрескиванию в хлоридных и щелочных средах.

Существуют три поколения аустенитно-ферритных сталей, содержащих:

- $C \leq 0,12\%$, стабилизированных титаном (марки 08X22Н6 (ЭП53) и 08X21Н6М2Т (ЭП54));
- $C \leq 0,03\%$ (марки 03X23Н6 и 03X22Н6М2);
- $C \leq 0,03\%$, дополнительно легированные азотом.

Наилучшим комплексом свойств обладают низкоуглеродистые стали третьего поколения. Наиболее перспективна среди них сталь марки 03X24Н6АМЗ (ЗИ130). После закалки при температуре 1070–1120 °С в стали формируется двухфазная аустенитно-ферритная структура с соотношением аустенита и феррита в пределах 40–50 %. Эта сталь является высокоэффективной технологичной коррозионно-стойкой сталью. Вследствие повышенной прочности ее целесообразно применять при эксплу-

атации в условиях коррозионно-эрозионного изнашивания. Из этой стали изготовлено оборудование для производства экстракционной фосфорной кислоты, минеральных удобрений, карбамида и капралактама.

Современные аустенитно-ферритные стали благодаря своим особым коррозионным и механическим свойствам являются наиболее перспективными для использования во многих областях химической, нефтехимической, нефтегазодобывающей промышленности, в морском строительстве и при опреснении морской воды.

Промышленное применение высоколегированных сплавов на основе системы Fe–Cr–Ni обусловлено особыми физико-механическими свойствами, стойкостью в сильно агрессивных средах, окалиностойкостью и способностью к упрочнению.

Сплавы 06ХН28МДТ и 03ХН28МДТ предназначены для работы в условиях производства H_2SO_4 различных концентраций до 80 °С, сложных минеральных удобрений, экстракционной фосфорной кислоты. Сплав ХН30МДТ (ЭК 77) предназначен для работы в фосфорной кислоте с содержанием фтора до 1,8 % при температуре до 120 °С. В зарубежной практике для аналогичных целей используются сплавы Gcomfer 2328 и Саникро-28 (Швеция).

Для изготовления различной химической аппаратуры, подвергающейся одновременному воздействию агрессивной среды и механическим напряжениям, применяется высокопрочный дисперсионно-твердеющий сплав ХН40МДТЮ (ЭП543).

7.2. Конструкционные материалы на основе цветных металлов

В промышленности наряду с легированными сталями и чугунами широко используются другие металлы и сплавы на их основе.

7.2.1. Алюминий и его сплавы

Алюминий и его сплавы по масштабам производства и применения в промышленности занимают одно из первых мест.

Плотность алюминия равна 2,7, температура плавления 658 °С, хорошо поддается сварке, прокатке, ковке и другим механическим операциям. Механические свойства алюминия невысоки и в значительной степени зависят от характера термической обработки. ПДК в воде 0,04 мг/л.

Стандартный электродный потенциал алюминия для реакции $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ равен $-1,66$ В, т.е. он является достаточно ак-

тивным металлом. Однако алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах благодаря склонности к пассивированию.

Коррозионная стойкость металлов оценивается десятибалльной шкалой (ГОСТ 13819-68). В случае равномерного разрушения металла скорость коррозии определяют по уменьшению массы металла после удаления продуктов коррозии. Эти сведения для алюминия приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Шкала коррозионной стойкости алюминия и алюминиевых сплавов

Балл	1	2	3	4	5
Уменьшение массы, г/(м ² ·ч)	≤ 0,0003	0,0003–0,0015	0,0015–0,003	0,003–0,015	0,015–0,031
Балл	6	7	8	9	10
Уменьшение массы, г/(м ² ·ч)	0,031–0,154	0,154–0,31	0,31–1,54	1,54–3,1	> 3,0

В пассивном состоянии поверхность алюминия покрыта пленкой, состоящей из Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ толщиной от 5 до 100 нм в зависимости от условий эксплуатации. Пленка на алюминии обладает хорошим сцеплением с металлом и удовлетворяет требованию сплошности. Поэтому коррозионная стойкость алюминия во многом определяется величиной pH раствора (рис. 7.11). Пленка на алюминии образуется при $\text{pH} = 3\text{--}9$. Алюминий стоек в атмосферных условиях и в средах, содержащих H_2S , SO_2 , NH_3 , в воде при нагревании. В нейтральных растворах солей коррозия алюминия зависит от природы аниона. Галогенидные ионы разрушают оксидную пленку. Причем ионы F^- и Cl^- оказывают более сильное разрушающее действие, чем ионы Br^- и I^- . Стойкость алюминия высока в растворах солей, обладающих окислительными свойствами, таких как хромокислые и азотнокислые. Поэтому

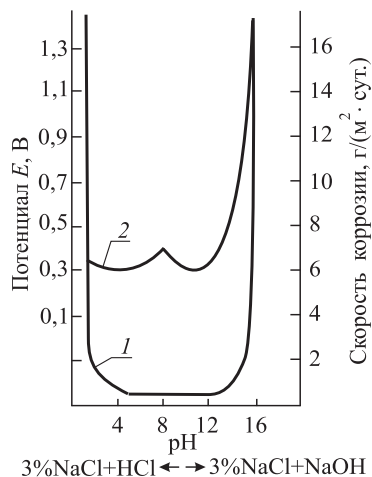


Рис. 7.11. Зависимость скорости коррозии за 24 часа — (I) и электродного потенциала (II) алюминия от pH хлоридного раствора

алюминий применяют в производстве аммиачной селитры и капрактама.

Коррозионная стойкость алюминия велика в концентрированных растворах азотной и серной кислот, которые обладают высокими окислительными свойствами.

При высоких концентрациях HNO_3 коррозионная стойкость алюминия выше, чем нержавеющей стали марки 12Х18Н9. Поэтому алюминий используется в производстве концентрированной азотной кислоты по методу прямого синтеза.

Средние концентрации серной кислоты опасны для алюминия. Но он стоек в разбавленной и концентрированной H_2SO_4 при 20°C , а в олеуме — при температурах до 200°C . Это позволяет использовать алюминий в производстве олеума и хлорсульфоновой кислоты.

В фосфорной и уксусной кислотах, а также во многих органических средах алюминий при комнатной температуре устойчив.

Алюминий и его сплавы широко применяют в промышленности в производстве уксусной кислоты и формальдегида. Алюминий достаточно стоек к действию уксусной кислоты любых концентраций от 1 до 99 масс.% при температурах, не превышающих 65°C . В кипящих растворах кислоты алюминий нестойк за исключением концентраций 98–99,8 % CH_3COOH (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Скорость коррозии алюминия в уксусной кислоте (мм/год)

Алюминий (99,7 %)	Концентрация кислоты, масс.%	Температура, $^\circ\text{C}$	Скорость коррозии, мм/год
	3–30	20	0,011
	–	кипение	9,1
	40	20–50	0,08
	–	кипение	6,4
	98–98,8	20	0,001
	–	50	0,007
	–	кипение	0,17

Сильное влияние на разрушение алюминия и его сплавов оказывает капельножидкая и парообразная ртуть. Достаточно непродолжительного контакта алюминия со ртутью, чтобы он начал быстро разрушаться в жидких средах, а иногда и во влажной атмосфере. Как показали исследования американских специалистов, коррозию алюминия в уксусной кислоте вызывает присутствие ртути в концентрации 0,000004 масс. %.

В производстве формальдегида из алюминия (чистота $\geq 99,5\%$) изготавливают реакторы, дистилляционные колонны, теплообменники. Алюминиевые колонны для разделения формальдегидных растворов работают под давлением от 0,01 до 0,05 МПа. Для аппаратов с большим давлением употребляют сплав, легированный (в %): 3,5 Mg; 0,25 Cr; 0,1 Cu; 0,1 Mn; 0,2 Zn; 0,45 Fe + Si. Срок службы этого сплава, так же как и чистого алюминия оценивают в 10 лет.

Сернистые соединения в газовых средах на алюминий не действуют. Поэтому алюминий применяют при изготовлении аппаратов для вулканизации каучука и переработки сернистых нефтей.

Сухой хлористый водород и газообразный NH_3 так же не действуют на алюминий. В щелочах защитная пленка на алюминии растворяется, коррозия протекает с водородной деполяризацией.

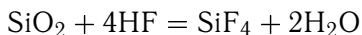
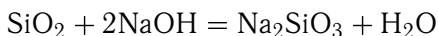
Коррозионная стойкость алюминия зависит во многом от наличия примесей в его составе. При необходимости иметь алюминий максимальной коррозионной устойчивости, применяемый для изготовления химической аппаратуры и лакирующего материала, следует использовать алюминий высокой чистоты, например, марки АВ1 и АВ2 с содержанием алюминия 99,90% и 99,85% соответственно, или, в менее ответственных случаях, марки А00 и А0 с содержанием алюминия 99,7% и 99,6%.

Сплавы алюминия — дюралюмины — содержат: (2,0–7,0)% Cu; (0,4–1,8)% Mg; (0,3–0,9)% Mn (марки Д1, Д6, Д8, Д16, Д20).

Сплавы алюминия — силумины — имеют состав: (0,8–13,0)% Si; (0,2–4,5)% Cu; (0,5–13)% Mg (марки АЛ11, АЛ13, АЛ20, АЛ25).

Дюралюминий обладает высокой механической прочностью и низкой коррозионной устойчивостью. Его применяют в химической промышленности, защищая от коррозии лакированием чистым алюминием.

Силумины обладают хорошими литейными свойствами и коррозионной стойкостью в окислительных средах. Их поверхностный защитный слой состоит из Al_2O_3 и SiO_2 . Однако эти пленки разрушаются в щелочах и в плавиковой кислоте:



Добавление марганца или магния в алюминиевомедный сплав улучшает его механическую прочность и коррозионную устойчивость. Эти сплавы под названием *магналин* содержат от 4 до

12% Mg, до 1% Mn и иногда 0,1% Ti (марки АМц и АМг) и сочетают в себе высокие механические и противокоррозионные свойства.

Сплавы на основе алюминия нестойки при контакте со многими металлами и сплавами. Особенно опасен контакт с медью и ее сплавами, а также с железом и сплавами на его основе.

7.2.2. Магний и его сплавы

Магний имеет плотность, равную 1,74. ПДК в воде — 40,0 мг/л. Как конструкционный материал магний и его сплавы используются в авиастроении и при изготовлении протекторов.

Стандартный потенциал реакции $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$ равен $-2,37$ В. Способность к пассивации у магния велика, но ниже, чем у алюминия.

Магний неустойчив в кислотах, особенно при повышенных концентрациях. Исключение составляют хромовая и плавиковая кислоты.

В присутствии окислителей происходит пассивация магния, а в HF на поверхности металла образуется нерастворимая пленка MgF_2 .

Магний неустойчив в органических кислотах, в нейтральных солевых растворах и даже в чистой воде.

Коррозия магния протекает с водородной деполяризацией. Поэтому даже незначительное загрязнение магния металлами, имеющими низкое водородное перенапряжение (такими, как Fe, Ni, Co, Cu) сильно понижают его коррозионную устойчивость.

При повышенных температурах магний легко окисляется на воздухе. Окисление жидкого магния идет с ускорением и может произойти самовозгорание. Добавка 0,001–0,01% бериллия в магний значительно увеличивает его жаропрочность и позволяет поднять рабочую температуру расплава с 680°C до 800°C .

Наиболее распространенными сплавами на основе магния являются сплавы с алюминием (до 10%), цинком (до 3%) и марганцем (до 2,5%).

Широкое применение нашли литейные магниевые сплавы (МЛ-4 и МЛ-5) в качестве протекторов для защиты стальных конструкций в почвенных и морских условиях.

7.2.3. Медь и медные сплавы

Медь — тягучий вязкий металл светло-розового цвета, легко прокатывается в тонкие листы, хорошо проводит теплоту и электрический ток. Плотность меди равна 8,96. Общее содержание

меди в земной коре составляет 0,01 %. ПДК в воде составляет 0,001 мг/л.

Стандартный электродный потенциал медного электрода для процесса $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$ равен +0,52 В, а для процесса $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ составляет +0,337 В. Таким образом, термодинамически более вероятным процессом является образование двухвалентных ионов меди. Обычно при коррозии медь переходит в раствор с образованием Cu^{2+} . Стационарный потенциал меди в растворе 3 % NaCl составляет +0,05 В, а в растворе 1N HCl — +0,15 В. Поэтому медь в обычных условиях не вытесняет водород из растворов, т.е. не может корродировать с водородной деполяризацией.

В растворах комплексообразователей (KCN, NH_3) или окислителей (HNO_3 , H_2O_2) или даже при продувании через растворы кислорода или воздуха, скорость окисления меди существенно увеличивается (табл. 7.7).

Таблица 7.7

Влияние аэрации кислорода на скорость коррозии меди в кислотах

Кислота	Концентрация, %	Скорость коррозии, мг/(см ² ·сут.)	
		при пропускании водорода	при пропускании кислорода
Соляная	4	105	8600
Серная	6	22	920
Лимонная	50	29	170
Уксусная	6	8	143

Окислительные кислоты, такие, как азотная и хромовая, даже разбавленные, вызывают коррозию меди и медных сплавов.

Способность к пассивированию у меди выражена слабо. В атмосферных условиях медь устойчива, на ее поверхности создаются защитные слои типа $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Более 50 % меди используется в электротехнической промышленности, 30–40 % — для изготовления сплавов, а остальная часть — для изготовления теплообменников, холодильников, вакуумных аппаратов.

Медь со многими металлами дает твердые растворы. Поэтому структура медных сплавов в основном однородна. Медь сообщает сплавам термодинамическую устойчивость.

Для медных сплавов характерны те же основные условия протекания коррозионного процесса, что и для чистой меди: они достаточно устойчивы в солевых растворах и в разбавленных

неокислительных кислотах. Медь может применяться в промышленности в производстве формалина в колоннах дистилляции, если формалиновые смеси не содержат муравьиной кислоты и в аппараты не попадает воздух. В кипящей смеси формальдегида, воды и метилового спирта скорость коррозии меди не превышает 0,05 мм/год.

Медь имеет температуру плавления 1083 °С и не является жаростойким материалом. Однако в некоторых конструкциях она эксплуатируется при повышенных температурах.

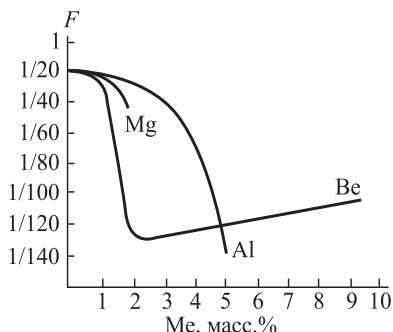


Рис. 7.12. Влияние добавок магния, бериллия и алюминия на скорость окисления меди на воздухе при 800 °С.

F — отношение скорости окисления сплава к скорости окисления чистой меди

легируются Si, Al, Ni, Cr, Mn и др. Специальные латуни по коррозионной стойкости не уступают меди. Введение в простую латунь алюминия, марганца или никеля повышает стойкость сплава к атмосферной коррозии, а введение кремния — в морской воде.

Механические свойства, химический состав и области применения латуней и бронз даны в табл. 7.8.

Латуни широко применяются в качестве материала для труб конденсаторов в паросиловых установках, особенно для корабельных конденсаторов, охлаждаемых быстро протекающей морской водой.

Для простых латуней характерен вид коррозии, который называется обесцинкованием. Латунь на отдельных участках поверхности подвергается специфическому разрушению, в результате которого возникает рыхлый слой меди. Вначале в раствор переходят одновременно цинк и медь. Затем ионы меди вторично выделяются из раствора, а образовавшийся осадок меди, выпол-

Легирование меди другими компонентами может существенно изменить скорость газовой коррозии сплава. Наиболее сильно повышается стойкость меди к газовой коррозии при легировании ее бериллием (до 2,5%), магнием (до 5%) и алюминием (до 5%) (рис. 7.12). Для работы при высоких температурах до 900 °С применяют алюминиевые (до 10% Al) и бериллиевые бронзы.

Латуни — это сплавы меди с цинком (до 45% Zn). Специальные латуни дополнительно

Таблица 7.8

**Химический состав, свойства (в отожженном состоянии) и применение
некоторых латуней и бронз, обрабатываемых давлением**

Марка сплава	Химический состав, % (масс)				Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Применение
	Cu	Al	Fe	Sn			
Л А Т У Н И							
Л80	79-81	-	-	-	320	52	Листы, ленты, проволока
Л90	88-90	-	-	-	260	45	То же
Л96	95-97	-	-	-	240	50	Ленты, полосы, трубы
ЛА72-2	76-79	1,75-2,5	-	-	400	55	Трубы
ЛАЖ60-1-1	58-61	0,75-1,50	1,75-1,5	-	450	45	Трубы, прутки
ЛО70-1	69-71	-	-	1-1,5	350	60	Трубы
ЛС74-3		-	-	2,4-3 Pb	350	50	Ленты, полосы, прутки
Б Р О Н З Ы							
Бр.А7	92-94	6-8	-	-	600	10	Прутки, полосы, ленты
Бр.А5	94-96	4-6	-	-	380	65	Ленты, полосы
Бр.АЖН10-4-4	78-83,5	9,5-11	3,5-5,5	3,5-5,5Ni	650	5	Прутки, трубы
Бр.АМц9-2	86,5-89,5	9-11	1,5-2,5 Mn		450 500 (после закалки)	20-40 30	Прутки, полосы, ленты Пружины
Бр.Б2	98	2,0 Be	-	-	1300 (после старения)	2-4	Мембраны

няя роль добавочного катода, ускоряет электрохимическую коррозию латуни. В результате в раствор переходят ионы цинка, и с течением времени коррозия распространяется так глубоко, что приводит к образованию сквозных повреждений. Если процесса обесцинкования не происходит, то скорость разрушения латуней в морской воде невелика и составляет 0,008–0,01 мм/год.

Для уменьшения обесцинкования латуней сплав дополнительно легируют оловом, никелем, алюминием, а чаще всего мышьяком в количестве 0,001–0,012 %.

Латуни в условиях эксплуатации склонны к коррозионному растрескиванию. Это явление наблюдается при наличии в атмосфере аммиака или сернистого ангидрида, а также в растворах, содержащих аммиак, комплексные аммиачные или цианистые соли. Дополнительное легирование латуней небольшими добавками кремния (0,5 %) повышает их стойкость к коррозионному растрескиванию. Кремнистые латуни, содержащие не более 1 % Si при 20 % Zn, обладают хорошими механическими и технологическими свойствами.

Для изготовления теплохимических аппаратов чаще всего применяют латуни марок ЛМц58-2 с содержанием марганца 1–2 % и ЛО70-1 с содержанием олова 1–1,5 % . Латунь ЛО70-1 стойка в морской воде, поэтому ее называют «морской латунью» или «адмиралтейским металлом».

Бронзами называют сплавы меди с оловом, а также с алюминием, кремнием, марганцем и т.д.

Оловянистые бронзы содержат не более 13,8 % Sn, чаще — 8–10 % Sn. Они представляют собой твердые растворы. Оловянистые бронзы имеют хорошую коррозионную устойчивость в разбавленных минеральных неокислительных кислотах, в морской воде, в щелочных растворах (исключая аммиачные). Они имеют хорошие антифрикционные свойства и обладают прекрасными литейными качествами.

Алюминиевые бронзы содержат до 9–10 % Al и имеют однофазную структуру. Эти бронзы стойки в разбавленных растворах кислот, в том числе в соляной, фосфорной, уксусной, лимонной и многих других органических кислотах. Особенно высокой коррозионной стойкостью отличается алюминиевая бронза с содержанием 9,8 % Al и алюминиевая бронза, содержащая дополнительно 4 % железа (Бр.АЖ9-4).

Кремнистые бронзы могут содержать до 15 % кремния, но только при содержании кремния до 3–4 % сплав имеет структуру твердого раствора.

В химической промышленности применяются кремнистые бронзы, дополнительно легированные марганцем (Бр.КМцЗ-1) и никелем (Бр.КН1-3). Они используются для изготовления аппаратуры, работающей под давлением, а также для реакторов взрывоопасных веществ, так как такие бронзы не дают искр при ударе.

7.2.4. Никель и его сплавы

Стандартный электродный потенциал никеля $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$ равен $-0,25 \text{ В}$. ПДК в воде — $0,01 \text{ мг/л}$. Никель обладает способностью к пассивации, что объясняет его повышенную коррозионную устойчивость (табл. 7.9).

Таблица 7.9

Шкала коррозионной стойкости никеля и его сплавов

Балл	1	2	3	4
Коррозионная стойкость, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$<0,0001$	$0,0001-0,005$	$0,005-0,01$	$0,01-0,05$

Балл	5	6	7	8	9
Коррозионная стойкость, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$0,05-0,1$	$0,1-0,5$	$0,5-1,0$	$1,0-5,0$	$5,0-10,0$

Никель характеризуется прочностью, тугоплавкостью, пластичностью, способностью к механической обработке. Плотность равна $8,91$, температура плавления 1455°C .

В неокисляющих, разбавленных кислотах HCl (до 15%), H_2SO_4 (до 70%), в ряде органических кислот никель достаточно устойчив. Коррозия никеля чаще всего протекает с кислородной деполяризацией. Поэтому большое влияние на скорость коррозии никеля оказывает присутствие кислорода или воздуха, перемешивание, наличие окислителей. Коррозия никеля ускоряется в растворах в присутствии окислителей — FeCl_3 , CuCl_2 , HgCl_2 , AgNO_3 , NaClO .

Никель обладает высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах во многих органических средах, в том числе в жирных кислотах, спиртах. Поэтому из никеля изготавливают аппаратуру для пищевой промышленности.

Особым свойством никеля является его устойчивость к щелочам всех концентраций и температур. Никель является лучшим материалом при изготовлении аппаратов для выпарки и плавления щелочей. Стойкость в этой среде он сообщает сплавам железо-никель.

Как конструкционный материал никель находит ограниченное применение вследствие своей дефицитности и возможности замены его нержавеющими сталями.

Никель находит широкое применение в качестве защитного гальванического покрытия и как компонент для изготовления различных сплавов.

Высокой коррозионной стойкостью обладают сплавы никеля с медью, молибденом и сплавы систем Ni-Mo-Cr и Ni-Cr-Fe.

Сплавы никеля с медью. Никель с медью дает непрерывный ряд твердых растворов. Сплавы, содержащие менее 50 атом.% никеля, по коррозионным характеристикам ближе к чистой меди, а при содержании Ni более 50 атом.% ближе к никелю.

Наиболее известен сплав *монель-металл*, содержащий 70 % Ni, 28 % Cu и 1,5–2,5 % Fe. Он имеет повышенную коррозионную стойкость по сравнению с чистыми компонентами, входящими в его состав. Сплавы этого типа обладают также высокими механическими и технологическими свойствами, имеют большую прочность, хорошо прокатываются, отливаются, обрабатываются давлением и резанием. Монель-металл стоек в неокислительных неорганических кислотах при невысоких концентрациях, в растворе H_3PO_4 высокой концентрации и в растворах плавиковой кислоты всех концентраций при всех температурах при ограниченном доступе воздуха.

Сплав монель-K (66 % Ni, 29 % Cu, 0,9 % Fe, 2,75 % Al, 0,4 % Mn, 0,5 Si, 0,15 % C) отличен тем, что увеличивает свои прочностные характеристики при старении.

Никель-медные сплавы применяют в аппаратах, работающих в среде H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 и т.д. Сплав монель-K применяют для изготовления деталей, несущих значительную силовую нагрузку.

Сплавы никеля с молибденом носят названия *хастеллоев*. Они представляют собой твердые растворы и обладают прочностью, пластичностью и химической стойкостью. В промышленности они представлены марками Н65М-ВИ (ЭП982-ВИ), Н70МФВ-ВИ (ЭП814А-ВИ), Хастеллой В-2, Nimofor S6928.

При содержании молибдена выше 15 % никель-молибденовый сплав стоек в растворах минеральных кислот. При содержании молибдена выше 20 % коррозионная устойчивость сплавов особенно высока (рис. 7.13).

Сплав «Хастеллой В» (марка Н70МФ), содержит 70 % Ni и 25–29 % Mo. Он обладает устойчивостью в соляной и фосфорной кислотах всех концентраций при высокой температуре, в серной кислоте при температуре кипения (при концентрации более 60 %

до 150°C), в различных хлорпроизводных. Нестоек в окислительных средах.

Дополнительное введение хрома привело к созданию сплава «Хастеллой С» (марка ХН65МВ). Его состав: 65 % Ni, 16 % Mo, 15 % Cr, 4 % Fe. Этот сплав стоек в окислительных средах, в холодной азотной кислоте всех концентраций, в кипящей азотной кислоте концентрации до 70 %, в растворах, содержащих Cl_2 , ClO^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} и в растворах HF.

Сплавы Ni-Mo хорошо обрабатываются, свариваются и шлифуются и являются ценным конструкционным материалом для химических производств.

Сплавы никеля с хромом — *нихромы* — могут содержать до 35 % хрома при условии сохранения пластичности. Сплавы этого состава представляют собой твердые растворы Ni-Cr на основе γ -структурной решетки никеля.

Они представлены марками ХН58В (ЭП795), Nicrofer 6030 и имеют высокую стойкость в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона при высокой температуре. Сплавы, содержащие 25–30 % хрома, применяются для изготовления толстой проволоки и лент. Для получения очень пластичных нихромов, например, для протяжки проволоки диаметром 0,01–0,30 мм, содержание хрома в сплаве не должно превышать 20 %.

Никель-хромовые сплавы известны как жаростойкие материалы. Одновременно они обладают коррозионной стойкостью и в агрессивных средах. Эти сплавы так же как и нержавеющие стали устойчивы в окислительных средах, например, в азотной кислоте.

Нихромы нашли широкое применение как жаростойкий и очень жаропрочный материал. Эти сплавы имеют аустенитную структуру и обладают высоким омическим сопротивлением.

Разновидностью нихромов являются сплавы типа *нимоник*. Они применяются для конструкций, работающих при высоких нагрузках и температурах.

Применяется также хромистый сплав на никелевой основе под названием *инконель*. Отличительной способностью инконеля является сохранение высокой прочности и сопротивления ползучести при повышенных температурах. Этот сплав применяется

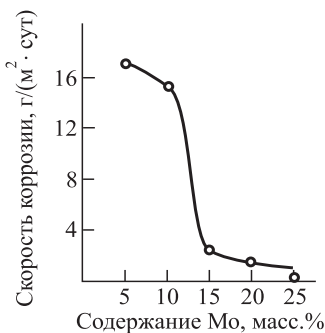


Рис. 7.13. Зависимость скорости коррозии сплава Ni-Mo в 10%-й HCl при 70°C от содержания молибдена

для изготовления химических аппаратов, работающих под давлением при высоких температурах.

Никель-хромомолибденовые сплавы (марки ХН65МВ, ХН65МВУ, Хастеллой С-276, Хастеллой С-22, Nicrofer S5923hMo) обладают высокой стойкостью в широкой гамме высоко агрессивных сред: в растворах хлоридов меди (до 20%) и железа (до 35%); в растворах серной, фосфорной, уксусной и муравьиной кислот, загрязненных хлор- и фтор-ионами; в сухом хлоре, влажном хлористом водороде.

Никелевые сплавы характеризуются высокой стойкостью против общей и локальной коррозии, хорошо свариваются, технологичны при изготовлении различных видов аппаратов. Применение материалов этой группы для сред с высокими параметрами агрессивности позволяет увеличить срок службы и надежность оборудования.

7.2.5. Олово

Стандартный равновесный потенциал олова равен $-0,136$ В. Стационарный потенциал в растворе $0,5N$ NaCl равен $-0,25$ В. ПДК в воде — $0,112$ мг/л. Олово — серебристо-белый металл, медленно тускнеющий на воздухе. Оно может существовать в двух модификациях. Обычная металлическая модификация с плотностью $7,31$ (β -фаза) носит название «белое олово». Более легкая металлоидная форма (α -фаза) с плотностью $5,75$ носит название «серое олово». Белое олово устойчиво при температуре выше $+13^{\circ}C$, серое олово — при температуре ниже $+13^{\circ}C$. Максимальная скорость перехода белого олова в серое олово устанавливается при $-48^{\circ}C$. Аллотропическое превращение белого олова в серое олово аналогично по внешнему проявлению коррозионному разрушению. Начавшееся превращение ускоряет процесс перехода. Это явление получило название оловянной чумы. Введение в олово $0,5\%$ Bi или Sb исключает подобное явление.

Олово обладает недостаточно высокими механическими свойствами, способность к пассивации выражена слабо. Оно устойчиво в природных водах, в растворах нейтральных солей, в пищевых средах. Олово широко применяется для защитных покрытий при изготовлении консервной жести.

В органических пищевых средах при отсутствии или недостатке кислорода олово имеет более отрицательный потенциал, чем железо. Поэтому в закрытых консервных банках не образуется ржавчины. В атмосферных условиях, напротив, железо

обладает более отрицательным потенциалом, поэтому открытые банки во влажной атмосфере быстро ржавеют.

Олово устойчиво в разбавленных растворах серной и соляной кислот, в органических кислотах. При повышении концентрации минеральных кислот ускоряется коррозия олова. В азотной кислоте олово сильно разрушается. Неустойчиво оно также в щелочах. Олово устойчиво в атмосферных условиях.

Олово как конструкционный материал практического применения не имеет вследствие высокой себестоимости и невысокой механической прочности. Олово применяется для получения бронзы и сплавов, обладающих антифрикционными свойствами. Наибольшее применение из последних получили оловянные баббиты. В их состав входит до 90 % олова. Мягкие легкоплавкие сплавы олова и свинца используются в качестве припоев.

Сплавы на основе олова широко применяются в электротехнике. *Станиоль* — материал, применяемый для электроконденсаторов. Он состоит на 95 % из олова.

7.2.6. Свинец

Стандартный электродный потенциал свинца для процесса $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ равен $-0,126$ В. ПДК в воде — $0,006$ мг/л. Коррозионная стойкость свинца определяется во многом устойчивостью продуктов его коррозии.

Свинец — мягкий металл, имеющий невысокую температуру плавления ($327,4^\circ\text{C}$), низкую теплопроводность, высокую плотность (11,3) и плохие литейные свойства.

В качестве коррозионного материала применяется свинец чистоты не менее 99,2 %. Примеси Cu, Sn, As, Fe, Bi увеличивают прочностные показатели, но уменьшают пластичность. Примеси мышьяка придают свинцу хрупкость. Коррозионная стойкость свинца определяется растворимостью продуктов его коррозии. Растворимость солей свинца отличается на несколько порядков в зависимости от природы аниона (табл. 7.10).

Из приведенных данных видно, что в азотной и уксусной кислотах свинец неустойчив, так как нитраты и ацетаты свинца растворимы. Свинец неустойчив так же в щелочах, так как гидроксиды свинца легко растворяются в избытке щелочи с образованием плюмбитов — PbO_2^{2-} , и плюмбатов — PbO_3^{2-} .

Напротив, в серной и фосфорной кислотах свинец отличается высокой коррозионной стойкостью. Это относится и к растворам их солей. Нерастворимые продукты коррозии свинца осаждаются на поверхности и образуют беспористую, прочно связанную с

Таблица 7.10

Растворимость солей свинца

Соль	Уксуснокислая $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Азотнокислая $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Хлористая PbCl_2	Сернокислая PbSO_4
Раствори- мость (г) в 100 г H_2O	27	54,3	0,041	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Соль	Углекислая PbCO_3	Фосфорнокислая $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$		Гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$
Раствори- мость (г) в 100 г H_2O	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$		0,014

металлом пленку, толщиной от тысячи до нескольких тысяч молекулярных слоев.

Так, в горячей серной кислоте при концентрации до 80 % и в холодной H_2SO_4 при концентрации до 96 %, образуется нерастворимая соль PbSO_4 . При более высоких концентрациях серной кислоты и в олеуме свинец неустойчив. В этих условиях протекает реакция:



Бисульфат свинца обладает хорошей растворимостью и скорость коррозии свинца резко возрастает.

Добавки к свинцу 0,03–0,10 % Те улучшают коррозионную стойкость свинца как при более высоких концентрациях H_2SO_4 , так и при более высоких температурах. Например, в 78 % H_2SO_4 легированный свинец стоек при 100–115 °С (табл. 7.11).

Таблица 7.11

Скорость коррозии свинца и его сплавов в серной кислоте

Материал	Концентрация H_2SO_4 , масс. %	Температура, °С	Скорость кор- розии, мм/год
Свинец	45–53	20	0,02–0,08
	40–50	90	0,09–0,11
	78	53–57	0,18
	78	95–100	0,24
	98	90	0,36
Сурьмянистый свинец	50	40	0,016–0,018
	78	100–115	0,16
	95,6	20	0,44
Теллуристый свинец	78	100–115	0,06
	95,6	20	0,17

Добавка теллура повышает сопротивление свинца усталости и коррозии, когда сплав эксплуатируется в качестве обкладочного материала и труб. Отмечается также способность теллуристого свинца нагартовываться при холодной обработке и повышенное сопротивление его вибрационным и механическим нагрузкам.

В соляной кислоте свинец стоек до концентрации 10%. В жестких водах, содержащих CaSO_4 и кремниевую кислоту, свинец устойчив. Но он корродирует в подземных водах, содержащих органические кислоты или большой процент уголекислоты. В этих условиях образуются бикарбонаты свинца $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$, обладающие существенной растворимостью. Свинец показывает высокую стойкость в атмосфере, особенно в промышленных атмосферах, содержащих H_2S , SO_2 , H_2SO_4 .

Следует отметить высокую токсичность свинца.

Свинец находит применение в химической промышленности в виде листового материала для футеровки химических аппаратов, гальванических ванн, кристаллизаторов, для изготовления трубопроводов и газоходов. Он применяется также для оболочек кабелей связи, для защиты от рентгеновского облучения, для изготовления аккумуляторов.

Свинец применяется в сернокислотной промышленности как обкладочный материал для небольших емкостей (вакуум-сборники, мерники) и в сопряженных узлах аппаратов (рис. 7.14); для гомогенного свинцевания крышек аппаратов, как конструкционный материал для труб холодильников. Низкий коэффициент теплопроводности не позволяет эффективно использовать свинец в теплообменной аппаратуре, а высокая плотность приводит к утяжелению конструкций. Верхний темпера-

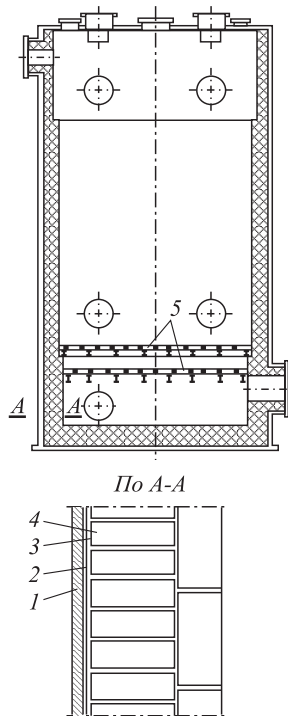


Рис. 7.14. Анतिकоррозионная защита мокрого электрофильтра:

- 1 — стальной корпус;
- 2 — полиизобутилен ПСГ ($\delta = 2,5 \text{ мм}$ в два слоя на клею 88-Н со сваркой швов);
- 3 — шпатлевка силикатной кислото-упорной замазкой;
- 4 — кислотоупорный кирпич; 5 — решетка из отвержденного листового фенолита ($\delta = 20 \text{ мм}$)

турный предел применения свинца 120°C . Для защиты от коррозии оборудования применяется рольный свинец марки С2 (ГОСТ 3778-56).

Сплав свинца, легированный 6–12% Sb, обладает повышенными механическими и литейными свойствами. Он известен под названием «твердый свинец» или гартблей (ГОСТ 1292-57). Из него изготавливают детали насосов промывных кислот и узлы аппаратов, испытывающие нагрузки (рис. 7.15).

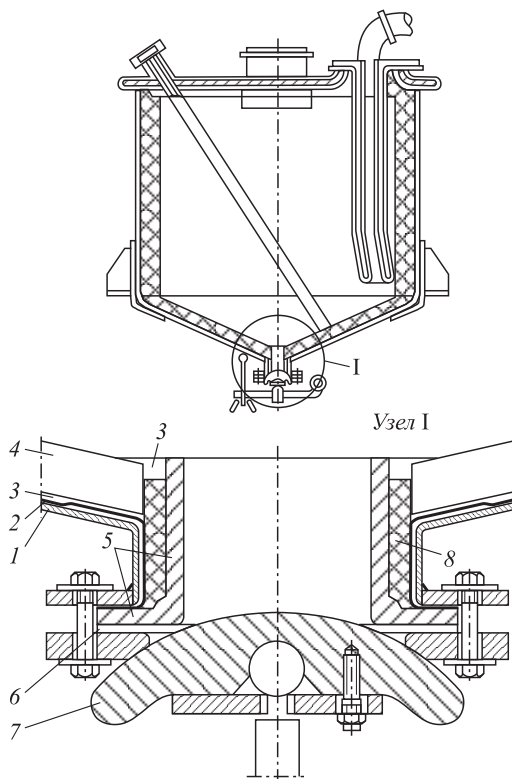


Рис. 7.15. Антикоррозионная защита сборника промывной кислоты:

1 — корпус из углеродистой стали; 2 — полиизобутилен ($\delta = 2,5$ мм в два слоя на клею 88-Н со сваркой швов); 3 — шпатлевка силикатной кислотоупорной замазкой; 4 — кислотоупорный кирпич; 5 — вкладыш из гартблея; 6 — прокладка; 7 — клапан из гартблея; 8 — шнуровой асбест с андезитовой замазкой

Рассмотрим примеры. При производстве серной кислоты первой стадией процесса является обжиг пирита Fe_2S_3 . Полученный обжиговой газ проходит стадию очистки. Из 2-й промывной башни газ выходит при температуре $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$.

Мокрый электрофилتر устанавливается после 2-й промывной башни. В аппарат поступает газ, содержащий 7–8 % SO_2 при температуре 45–50 °С. В электрофилтре газ очищается от наиболее крупных капель тумана, основной массы селена и мышьяка. Рассмотрим пример антикоррозийной защиты этого аппарата (рис. 7.14).

Корпус аппарата выполнен из стали Ст3 и защищен кислотоупорным кирпичом по подслою из изобутилена марки ПГС толщиной 5 мм на клею 88-Н. Между полиизобутиленом и кирпичом находится слой силикатной кислотоупорной замазки толщиной 5 мм. Крышка стальная выполняется гомогенно оцинкованной, распределительная решетка — из отвержденного листового фаолита. Коронирующие электроды изготавливаются из оцинкованной стальной проволоки диаметра 1,8 мм. Осадительные электроды выполняются в виде шестигранных свинцовых труб, собранных в пакеты по 168 труб.

На рис. 7.15 приведена схема антикоррозионной защиты сборника промывной кислоты. Стальной корпус оклеивается полиизобутиленом и футеруется кислотоупорным кирпичом на силикатной кислотоупорной замазке. Шаровой клапан и вкладыш сборника выполнены из сурьмянистого свинца — гартблея. Сифон изготовлен из стальной оцинкованной трубы. Крышку аппарата защищают свинцом или резиной.

Сплав свинца с 1 % Ag и 1 % As используется в качестве материала для нерастворимых анодов, применяемых в электрохимических производствах для получения диоксида марганца и пероксида водорода.

7.2.7. Цинк

Цинк нашел широкое применение в качестве защитного покрытия железных и стальных изделий. Цинк — легкоплавкий ($t_{\text{пл.}} = 419^\circ\text{C}$), мягкий и малопрочный металл. ПДК в воде — 0,01 мг/л. Стандартный электродный потенциал цинка $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ равен –0,76 В. В 3 %-м растворе NaCl электродный потенциал цинка равен –0,83 В.

Цинк может корродировать как с водородной, так и с кислотной деполяризацией.

В кислых средах цинк корродирует с водородной деполяризацией. На скорость коррозии цинка существенно влияют даже незначительные примеси других металлов. Примеси кадмия, свинца, алюминия не влияют на скорость коррозии. Примеси с низким перенапряжением водорода, например, железо, медь в концентрации 0,002–0,005 % увеличивают скорость коррозии цинка в 10 и более раз.

В нейтральных растворах цинк корродирует с кислородной деполяризацией и имеющиеся в нем технические примеси не влияют на его коррозионную устойчивость. На поверхности металла образуются защитные пленки из гидроксида цинка.

В щелочах цинк не стоек и переходит в раствор в виде цинкатов, например, Na_2ZnO_2 .

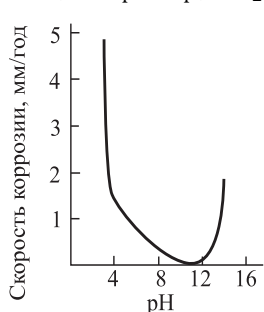


Рис. 7.16. Влияние pH на коррозию Zn.

Растворы HCl в кислой области и NaOH в щелочной

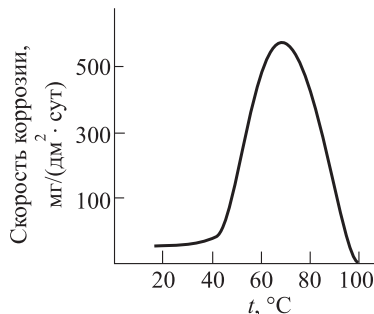


Рис. 7.17. Влияние температуры на скорость коррозии Zn в дистиллированной воде

Цинк обладает максимальной устойчивостью в интервале pH между 9 и 11 (рис. 7.16). Применение цинковых покрытий нерационально, если pH среды заметно меньше 7 или более 12 из-за усиления коррозии цинка.

В воде цинк устойчив до 55°C (рис. 7.17). Скорость коррозии резко повышается с увеличением температуры и достигает максимума при 70°C , а затем снижается. Наблюдаемые закономерности связывают с тем, что при температурах до 50°C и выше 95°C , на цинке образуется плотная пленка с высокими защитными свойствами. В интервале температур $(55\text{--}65)^\circ\text{C}$ наблюдается образование рыхлых продуктов коррозии с низкими защитными свойствами. При 100°C продукты коррозии уплотняются, а также происходит уменьшение растворимости кислорода в коррозионной среде.

В чистой и морской атмосферах цинк стоек, так как покрывается слоем продуктов коррозии из гидроксидов и основных углекислых солей цинка. В загрязненных SO_2 , SO_3 , HCl средах промышленных районов устойчивость цинка и цинковых покрытий заметно снижается.

Цинк используется для защиты стали от атмосферной коррозии. Применяется для получения медных, никелевых, магниевых сплавов, в производстве аккумуляторов и как протектор при электрохимической защите железных сплавов.

7.2.8. Кадмий

Кадмий — серебристо-белый, мягкий металл. Плотность равна 8,65. Стандартный электродный потенциал кадмия $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$ равен $-0,40 \text{ В}$, а стационарный потенциал в 0,5н. растворе NaCl — $-0,52 \text{ В}$. ПДК в воде составляет 0,005 мг/л.

Кадмий — тягучий и ковкий металл, который легко прокатывается в листы и вытягивается в проволоку.

Способность к пассивации у кадмия невелика. Поэтому в контакте с железом, обладающим склонностью к пассивации, в большинстве случаев кадмий оказывается анодом. Кадмий употребляют в основном для нанесения анодных покрытий на сталь и на алюминиевые сплавы.

Кадмий сходен по коррозионному поведению с цинком. В нейтральных растворах кадмий корродирует с кислородной деполаризацией. В отличие от цинка скорость коррозии кадмия с увеличением pH понижается.

Вследствие менее отрицательного электродного потенциала кадмий имеет большую устойчивость в кислых и нейтральных растворах по сравнению с цинком. В щелочах он вполне устойчив.

Кадмий устойчив к морской воде и морской атмосфере. Присутствие в газах SO_2 и SO_3 приводит к быстрому разрушению кадмия.

Кадмий используется для получения сплавов с медью. Высокая токсичность кадмия ограничивает его применение в качестве защитного покрытия.

7.2.9. Титан и его сплавы

Титан — легкий (плотность 4,5) и тугоплавкий металл ($t_{\text{пл.}} = 1725^\circ\text{C}$). Он сочетает достаточную прочность с высокой пластичностью и коррозионной стойкостью. Содержание титана в земной коре достигает 0,58% и по своему распространению среди конструкционных металлов он находится на четвертом месте после алюминия, железа и магния.

ПДК в воде — 0,06 мг/л. Стандартный электродный потенциал титана для процесса $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$ равен $-1,63 \text{ В}$, а для процесса $\text{Ti}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$ равен $-1,21 \text{ В}$.

Таким образом, титан является термодинамически активным металлом. Однако титан склонен к пассивации и вследствие этого инертен во многих средах. Например, в морской воде при 25°C потенциал титана близок к $+0,09 \text{ В}$, т.е. положительнее, чем у цинка, железа, алюминия и меди в этой среде. Титан устойчив в средах, обладающих окислительными свойствами

и содержащих хлорид-ионы. Так, титан устойчив в растворах: FeCl_3 концентрации до 30 % и до 100 °С, CuCl_2 — до 20 % и 100 °С, HgCl_2 всех концентраций до 100 °С, AlCl_3 до 25 % и до 60 °С, NaCl всех концентраций до 100 °С, в 100 %-й хлоруксусной и дихлоруксусной кислотах до 100 °С. Он устойчив в царской водке, растворах гипохлорита натрия до 100 °С, хлорной воде, газообразном хлориде до 75 °С. Таким образом, титан может применяться для изготовления аппаратов, насосов и коммуникаций для работы с указанными веществами. Титан стоек в азотной кислоте любых концентраций вплоть до температуры кипения. Скорость коррозии титана в дымящей азотной кислоте не превышает 0,1 мм/год.

В растворах соляной кислоты титан корродирует с выделением водорода. Он стоек только в разбавленных растворах HCl : при 60 °С не выше 3 % HCl , при 100 °С — не выше 0,5 % HCl . С увеличением концентрации и повышением температуры соляной кислоты скорость коррозии увеличивается. Снизить скорость растворения Ti можно добавлением в раствор окислителей — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2O_2 , O_2 , HNO_3 .

Титан растворяется в растворах плавиковой кислоты тем интенсивнее, чем выше концентрация кислоты.

При средних температурах (до 35 °С) титан стоек в растворах фосфорной кислоты концентрации до 30 %. При 100 °С титан начинает корродировать в H_3PO_4 3 %-й концентрации.

Характер зависимости скорости растворения титана от концентрации серной кислоты имеет сложный характер. Отмечается два максимума скорости растворения — при концентрациях 40 % и 75 %. Исследователи связывают такое явление с изменением физико-химических свойств и электропроводности в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

Сухой газообразный хлор вызывает сильную коррозию титана, так что возникает опасность воспламенения. При наличии в хлоре даже незначительных следов влаги порядка 0,005 %, коррозия титана в хлоре прекращается.

В разбавленных щелочах, до концентрации 20 % NaOH , титан устойчив. В более концентрированных растворах и при нагреве он медленно реагирует с образованием соли титановой кислоты — Na_2TiO_3 .

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих органических средах, в которых стали типа 12Х18Н9 корродируют (табл. 7.12).

Исключительное свойство титана — это его полная коррозионная устойчивость в морской воде и морской атмосфере.

Таблица 7.12

**Коррозионная устойчивость титана и нержавеющей стали типа 18-8
в некоторых средах**

Коррозионная среда	Температура, °С	Показатель коррозии, мм/год	
		Ti	Сталь 12X18H9
H ₂ SO ₄ , 75 % + HNO ₃ , 25 %	90	10,95	0,183
Царская водка	25	0,00083	очень быстрое растворение
50 %-я муравьиная кислота	90	0	0,35
50 %-я уксусная кислота с добавкой 5 % NaCl	90	0,0018	0,474
Атмосферная коррозия (24 м от моря). По данным 5-летних исследований		0,00	0,0011

Более высокие физико-механические и коррозионные свойства титана могут быть достигнуты при его легировании такими металлами, как Al, Mo, Ta, Nb, Zn, Cu и т.д.

Сплавы титана с алюминием имеют более высокую прочность и коррозионную стойкость, но они менее пластичны.

Сплавы системы титан-цирконий представляют собой однофазный твердый раствор. Эти сплавы обладают прочностью, пластичностью и коррозионной устойчивостью. Так, при введении в Ti 5 % Zr устойчивость сплава в 15 % растворе HCl при 60 °С повышается в 2 раза, а при введении 50 % Zr — в 160 раз.

У сплавов титан-молибден наблюдается высокая коррозионная стойкость в соляной, серной и фосфорной кислотах. Так, в 5%-м растворе H₂SO₄ при 100 °С скорость коррозии Ti при добавлении 3 % Mo уменьшается в 23,5 раза, а при добавлении 5 % Mo — в 117,5 раза.

Сплавы титан-тантал обладают повышенной коррозионной стойкостью. Сплав титана с 5 % Ta имеет высокую коррозионную стойкость в 18 %-й HCl при 90 °С, при обязательном присутствии Cl₂, как окислителя. Сплав титана с 20 % Ta стоек в 5 %-й HCl при 100 °С.

Титан и его сплавы применяются в химической промышленности для изготовления аппаратуры в производстве серной кислоты, хлора и ряда органических продуктов. Титан нашел промышленное применение в качестве основы для электродов ОРТА (окисные рутениево-титановые аноды) при электрохимическом производстве хлора, гипохлоритов, хлоратов.

При легировании титана палладием (от 0,01 % до 5,0 %) и платиной повышается его коррозионная стойкость в растворах H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 и в органических кислотах.

Для существенного снижения скорости коррозии необходимо ввести в сплав (0,2–0,5) % Pd. Недостаточное легирование сплава палладием (0,05–0,1) % может привести к обратному эффекту — увеличению скорости его растворения.

Титан, легированный палладием или платиной, как конструкционный материал для химической промышленности обладает редким и ценным сочетанием свойств — коррозионной стойкостью в окислительных и неокислительных кислых средах. В таблице 7.13 приведена сравнительная характеристика коррозионной стойкости титана и сплава титана с 0,2 % Pd.

Таблица 7.13

Коррозионная устойчивость титана и сплава Ti с 0,2 % Pd

Коррозионная среда	Концентрация, масс. %	Температура, °C	Скорость коррозии, мм/год	
			Ti	Ti + 0,2 % Pd
Соляная кислота	5	Кипения	19,3	0,10
Серная кислота	5	Кипения	25,4	0,51
Фосфорная кислота	5	150	8,15	0,15
Муравьиная кислота	85	Кипения	4,26	0,10
Хлористый алюминий	25	Кипения	51,3	0,025
Хлористый кальций	73	177	2,13	0,00

Коррозионная стойкость сплава, как правило, устанавливается не сразу, а после некоторого взаимодействия с коррозионной средой, во время которого происходит обогащение поверхностного слоя сплава палладием или платиной.

7.2.10. Тантал

Тантал — тяжелый металл, с плотностью равной 16,6 серебристо-серого цвета. Обладает хорошей пластичностью и высокими механическими свойствами, хорошо обрабатывается и сваривается.

Из всех известных металлов обладает наиболее высокой коррозионной стойкостью, которая определяется свойством его за-

щитных пленок. Тантал стоек в соляной и азотной кислотах при всех концентрациях и температурах, в фосфорной кислоте — при концентрациях до 35 % и температурах не выше 145 °С. Тантал нестойк только в плавиковой кислоте вследствие образования соединения TaF_5 , растворимого в HF , и в щелочах, в которых также образуются растворимые соединения — танталаты.

При нагревании в водородной атмосфере тантал поглощает водород до 740 объемов с образованием гидридов. Наводораживание также возможно при комнатной температуре при катодной поляризации тантала в электролитах. Поглощение металлом водорода приводит к сильному увеличению хрупкости тантала.

Тантал окисляется на воздухе при температурах выше 300 °С с образованием высшего оксида Ta_2O_5 . Он неустойчив в газобразном фторе даже при комнатной температуре, разрушается в среде брома при 300 °С, и йода при 1000 °С.

С Mo , W , Nb и Ti тантал образует непрерывный ряд твердых растворов. Сплавы тантала имеют повышенные прочностные характеристики. Как конструкционный материал тантал находит применение в химическом машиностроении. Из него изготавливают теплообменную аппаратуру для получения брома из смеси хлора и брома, для дистилляции соляной и азотной кислот из неочищенного сырья, при получении бромида этилена и хлористого бензола, при регенерации серной кислоты. Из тантала изготавливают нагреватели, работающие в особо агрессивных средах, например, в смеси хромовой и серной кислот, при дистилляции пероксида водорода. В ряде случаев тантал используют для плакировки аппаратуры из углеродистой стали.

Методические рекомендации к главе 7

После изучения материала, изложенного в главе 7, *студенты должны знать*:

- коррозионные характеристики основных металлов;
- основные принципы легирования сплавов.

Студенты должны уметь выбрать конструкционный материал для оборудования, работающего в конкретных технологических средах.

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте электрохимические свойства железа.
2. Что такое ржавчина? Обладает ли она защитными свойствами?
3. Какие сплавы называются сталями?

4. Охарактеризуйте коррозионные свойства железа и низколегированных сталей в минеральных и органических средах.
5. Добавки каких элементов повышают коррозионные свойства сталей?
6. Что называется легированием и с какой целью его проводят?
7. Как влияет хром на коррозионные свойства сплавов?
8. Охарактеризуйте электрохимические и коррозионные свойства алюминия. Какие сплавы алюминия вам известны? Укажите области их применения.
9. Охарактеризуйте основные свойства магния. В каком виде используется магний как конструкционный материал?
10. Перечислите электрохимические и коррозионные свойства меди. Что такое латуни и бронзы? Каков их состав, свойства, области применения?
11. Дайте характеристику никелю как конструкционному материалу. Укажите основные сплавы на основе никеля и области их применения.
12. Что представляет из себя олово? Какое явление называют оловянной чумой? На чем основано применение олова в пищевой промышленности?
13. Какие сплавы на основе олова вам известны? Перечислите их, укажите состав и области применения.
14. Дайте характеристику свинцу как конструкционному материалу. Как связана коррозионная стойкость свинца с растворимостью его солей и гидроксида?
15. Приведите электрохимическую и коррозионную характеристики цинка и кадмия. Укажите основные области применения. Проведите сравнительную оценку возможности применения двух металлов.
16. Охарактеризуйте основные свойства титана. Укажите области его применения.
17. Перечислите электрохимические и коррозионные свойства тантала. В каких областях он находит применение как конструкционный материал?

Задания для самостоятельных и контрольных работ.

1. Коррозионные характеристики железа и углеродистых сталей.
2. Современные коррозионно-устойчивые стали.
3. Коррозионные характеристики определенных представителей цветных металлов и сплавов.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Наряду с металлами и сплавами в химической промышленности широко применяются неметаллические конструкционные материалы. В высокоагрессивных средах, которые встречаются в природных и промышленных условиях, оборудование, даже выполненное из легированных сплавов, имеет ограниченный срок эксплуатации.

Дополнительным резервом для организации противокоррозионной защиты являются неметаллические материалы. Из них могут быть изготовлены отдельные аппараты или детали к ним, как например, из стекла, ситаллов (рис. 8.2), винипласта, фаолита (рис. 7.14), графита (рис. 8.9).

В другом варианте неметаллические материалы используют как футеровки, обкладки и другие защитные покрытия для изоляции металлического корпуса от контакта с активной средой. Часто такие покрытия бывают многослойными (рис. 8.1, 8.3).

Все это требует знания свойств неметаллических коррозионно-стойких материалов и техники использования их при организации противокоррозионной защиты.

Неметаллические материалы обладают многообразием свойств: широким диапазоном величин по теплопроводности, невысокой плотностью, хорошей адгезией с металлами, стойкостью в агрессивных средах. Но большинство неметаллических материалов, особенно органического происхождения, устойчивы только до температуры 150–200 °С, не выдерживают резких перепадов температур, плохо поддаются механической обработке.

По химическому составу неметаллические материалы подразделяются на материалы неорганического и органического происхождения.

К неорганическим материалам относятся горные породы, силикатные материалы, керамика и т.д. К органическим материалам относятся полимерные материалы, материалы на основе каучука, графит и его производные и т.д.

С точки зрения конструктивных особенностей неметаллические покрытия разделяются на вкладыши и монолитные толстослойные покрытия. Принципиальным различием между ними является то, что вкладыши могут быть самостоятельным кон-

струкционным элементом, работающим по принципу сосуд в сосуде. В отличие от вкладышей (облицовки) работоспособность монолитных покрытий и их механическая устойчивость может быть обеспечена только при условии адгезии с подложкой. Облицовки и покрытия различаются по толщине. Для вкладышей (облицовок) характерна толщина до нескольких десятков миллиметров, а толщина монолитных полимерных покрытий обычно не превышает 1,5–2 мм.

Для всех покрытий в высокоагрессивных средах важную роль играет изолирующий механизм, т.е. покрытие должно предотвратить непосредственный контакт среды и подложки. Эту проблему можно решить двумя путями: увеличить толщину мономерного покрытия в рамках одного материала или использовать многослойные различные композиционные материалы типа «сэндвичного» покрытия. Увеличение толщины монопокрытия приводит, как правило, к возникновению внутренних напряжений и нарушению их механической устойчивости.

Наиболее часто в химической и нефтеперерабатывающей промышленности используют для противокоррозионной защиты композиции многослойных покрытий из различных материалов.

В покрытиях, как правило, выделяют три зоны с различным функциональным назначением:

- грунт, т.е. слой, прилегающий к защищаемой поверхности и определяющий стабильность связи с подложкой;
- основное покрытие (средняя часть), которое определяет изолирующие и механические свойства покрытия;
- верхний слой, непосредственно контактирующий с агрессивной средой. Этот слой используют иногда для придания дополнительных специфических свойств покрытия, таких как абразивостойкость, смачиваемость и т.д. Далее мы рассмотрим примеры таких решений.

8.1. Неорганические конструкционные материалы

Химическая стойкость материалов неорганического происхождения определяется химическим и минералогическим составом, пористостью, типом структуры. К кислотостойким материалам относятся те, в которых преобладают нерастворимые или труднорастворимые кислотные оксиды — кремнезем, низкоосновные силикаты и алюмосиликаты. Гидратированные алюмосиликаты типа каолина не обладают кислотостойкостью.

Материалы, содержащие основные оксиды, обладают стойкостью в щелочах, но разрушаются при действии минеральных кислот. К ним относятся, например, известняки, магнезиты и строительные цементы.

Большое значение имеет и минералогический состав материала. Так, природные горные породы, являющиеся во многих случаях полиминералами, вследствие различия коэффициентов термического расширения отдельных составляющих, склонны к растрескиванию при перепаде температур. При кристаллической структуре материала его стойкость выше, чем при аморфной.

8.1.1. Природные силикатные материалы

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

Граниты состоят из 70–75 % SiO_2 , 13–15 % Al_2O_3 , 7–10 % оксидов магния, кальция и натрия. Термостойкость до 250 °С.

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

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

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

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

Из гранита изготавливают корпуса электрофильтров, поглонительные башни в производстве азотной и соляной кислот, аппараты бромного и йодного производства.

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

Андезиты так же применяются для футеровки и как наполнитель в кислотостойких цементах и бетонах.

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

8.1.2. Искусственные силикатные материалы

Каменное литье представляет собой плавленные материалы, имеющие кристаллическое строение. Их получают путем плавления горных пород с добавками при 1400–1450 °С и последующей термической обработкой отлитых изделий. Сырьем служат ба-

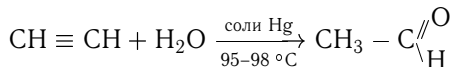
зальты, диабазы, шихта из осадочных пород, металлургические шлаки. Например, плавленый диабаз имеет состав: 47–48 % SiO_2 , 15–16 % Al_2O_3 , 15–16 % $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 11–12 % CaO , 6–7 % MgO , 2–4 % K_2O .

Каменное литье характеризуется высокой химической стойкостью по отношению к любым реагентам, кроме плавиковой кислоты. Оно имеет высокую механическую прочность (σ при сжатии $200 \div 400$ МПа), большое сопротивление истиранию. Применять их можно при температурах не выше 150°C .

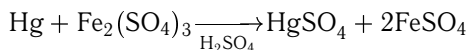
На химических заводах широко применяют изделия из каменного литья для изготовления аппаратов и как футеровочный материал. Диабазовыми плитками футеруют аппараты емкостью $6\text{--}8\text{ м}^3$ для хранения и перекачки минеральных кислот, сатураторы для получения аммиачной селитры и сульфата аммония путем нейтрализации минеральных кислот аммиаком. Из литья изготавливают шаровые мельницы: внутри мельницы футеруют плитками из базальта и заполняют шарами из каменного литья.

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

Рассмотрим пример противокоррозионной защиты гидратора ацетилена — основного аппарата в производстве ацетальдегида по методу Кучерова (рис. 8.1). В основе лежит реакция:



Катализатор получают при взаимодействии ртути с серно-кислым железом в присутствии серной кислоты:



Особенностью этого процесса является то, что катализатор получают в том же аппарате, где протекает основная реакция. Таким образом, коррозионная среда содержит серную и азотную кислоты, металлическую ртуть и разбавленную уксусную кислоту в смеси с другими органическими соединениями. Гидратор ацетилена является основным аппаратом. Он представляет собой цилиндр высотой 20 м и диаметром ~ 1 м, собранный из пяти стальных царг. Изготовлен из стали 10Х17Н13М2Т. Изнутри гидратор защищен комбинированным покрытием. Листовой полиизобутилен наклеен на стальную поверхность при помощи термопенового клея в два слоя с перекрытием швов. Далее положено 2 ряда кислотостойкой диабазовой плитки на кислотостойкой замазке. Листовой полиизобутилен создает непроницаемый подслои и предохраняет

футеровку от повреждения при температурных колебаниях и механических сотрясений. В узкие штуцера вставлены на диабазовой замазке вкладыши, выполненные из диабаз, ситалла или фарфора. Такая комбинированная защита позволила увеличить срок службы аппарата в 1,5 раза — 3 года вместо нормативных 2-х лет (рис. 8.1).

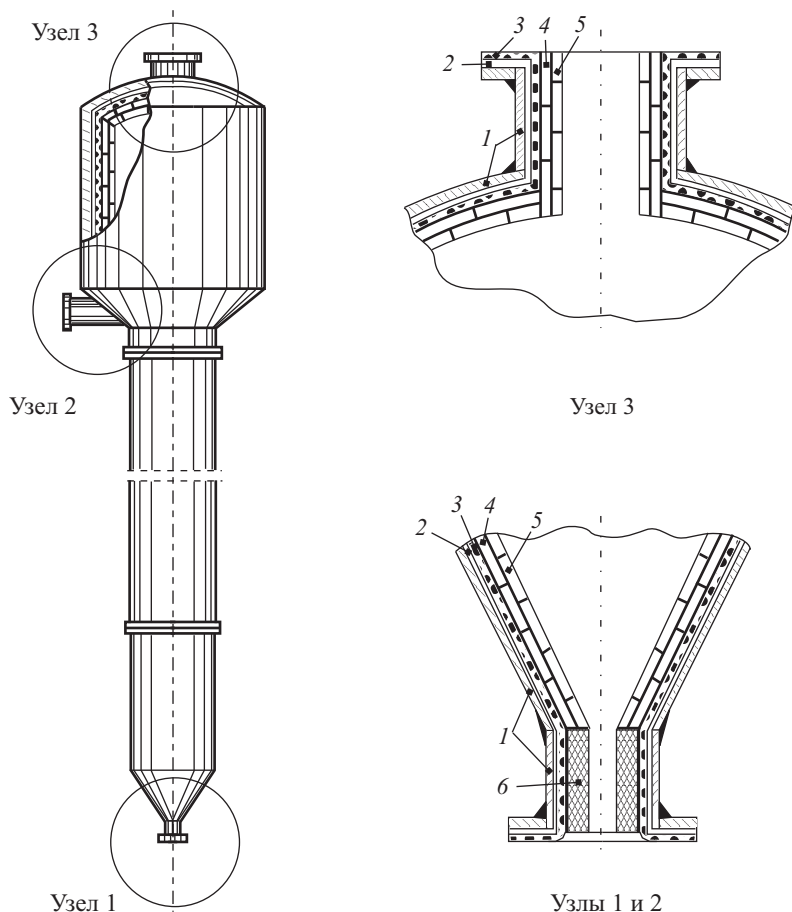


Рис. 8.1. Схема антикоррозионной защиты гидратора ацетилена:

1 — углеродистая сталь; 2 — клеевая прослойка; 3 — полиизобутилен ПСГ или резина на основе НК; 4 — кислотоупорная замазка; 5 — кислотоупорная плитка; 6 — патрубок из плавленного диабаз, фарфора или ситалла

Силикатное стекло обладает высокой прозрачностью, хорошей механической прочностью, стойкостью к воздействию химических реагентов, низкой теплопроводностью. Стеклояная

промышленность выпускает много сортов стекол, отличающихся свойствами и целевым назначением. Основу силикатных стекол составляет диоксид кремния SiO_2 (65–75 %), в качестве добавок используют оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O , K_2O , CaO , MgO) и кислотные оксиды.

Силикатное стекло широко применяется в качестве конструкционного и футеровочного материала. Из него изготавливают холодильники со змеевиками, ректификационные колонны, отдельные элементы аппаратуры.

Термостойкое стекло готовят из малощелочной шихты, имеющей состав: 63,3 % SiO_2 ; 5,5 % Al_2O_3 ; 13,0 % CaO ; 4,0 % MgO ; 2,0 % Na_2O ; 2,0 % F. Такое стекло имеет термоустойчивость до 1000–1100 °С, выдерживает давление до 4,5–5,0 МПа. Его прочность на изгиб 600–800 кг/см².

Алюомагнезиальное стекло, используемое для изготовления стойких фильтрующих тканей, имеет состав: 71 % SiO_2 ; 3 % Al_2O_3 ; 3,5 % CaO ; 2,5 % MgO ; 1,5 % K_2O ; 13–15 % Na_2O . На алюомагнезиальное стекло при 80–100 °С слабое действие оказывает соляная кислота, более сильное — серная. Фосфорная кислота при комнатной температуре и концентрации до 60 % слабо действует на стекло, с повышением температуры ее разрушающее действие усиливается. Ткани из волокон, полученных из алюомагнезиального стекла, применяются в фильтр-прессах и барабанных фильтрах, в том числе и для фильтрации щелочей.

Кварцевое стекло получают путем плавления наиболее чистых природных разновидностей кристаллического кварца, горного хрусталя, жильного кварца или кварцевого песка с содержанием 98–99 % SiO_2 .

Непрозрачное кварцевое стекло имеет состав: 99,95 % SiO_2 ; 0,01 % Al_2O_3 ; 0,004 % Fe_2O_3 ; 0,028 % CaO ; 0,012 % MgO ; 0,041 % Na_2O .

Плавку кварцевых песков производят в электрических печах. Графитовый стержень погружают в массу песка и нагревают электрическим током до 1700–1800 °С. Прилегающие к стержню слои песка постепенно расплавляются. Полученный кварцевый слиток подвергают дальнейшей обработке.

Кварцевое стекло устойчиво по отношению ко всем минеральным и органическим кислотам любых концентраций при высоких температурах. Исключение составляют плавиковая кислота при комнатной температуре и фосфорная кислота при температуре выше 250 °С. Растворяют кварцевое стекло и концентрированные растворы щелочей, особенно при нагревании. Хлор, бром и йод не действуют на кварцевое стекло даже при температурах выше

500 °С. Из технического кварцевого стекла готовят автоклавы, реакторы, абсорберы, реторты, трубы и т.д.

Изделия из кварцевого стекла выдерживают длительное время температуру 1100–1200 °С, и кратковременно — 1300–1400 °С. Кварцевое стекло имеет низкую плотность (2100 кг/м³), высокие механические свойства, пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, газонепроницаемо до 1300 °С. Аппараты из кварцевого стекла используют, например, при получении реактивной соляной кислоты.

Ситаллами называются стеклокристаллические материалы, полученные при определенных условиях кристаллизации стекол. Если в качестве сырья используется стекло с добавкой минерализаторов, то получают технические ситаллы, а если используют металлургические шлаки, то получают шлакоситаллы. Технические ситаллы тверды, устойчивы к действию минеральных (кроме плавиковой) и органических кислот и щелочей, в 5 раз прочнее обычного стекла, имеют термостойкость до 1000 °С. Из них изготавливают реакционные аппараты малой емкости, различные детали химической аппаратуры, такие, как горелки, чехлы для термопар, узлы ректификационных колонн. Трубы из ситаллов применяют в теплообменниках при больших перепадах температур. Подшипники, изготовленные из ситаллов, хорошо работают без смазки при температурах до 540 °С.

Ситаллы по химической стойкости превосходят силикатные эмали и стекла; они близки к каменному литью из плавленного диабаз или базальта. Например, ситаллы марок АС-05, С-0,23; 224-18; Т-В6; ТС-81 обладают достаточно высокой стойкостью в слабых и концентрированных растворах серной кислоты. Из технических ситаллов выпускают трубы с буртами и гладкими концами, а также фасонные части к ним (рис. 8.2). Срок службы

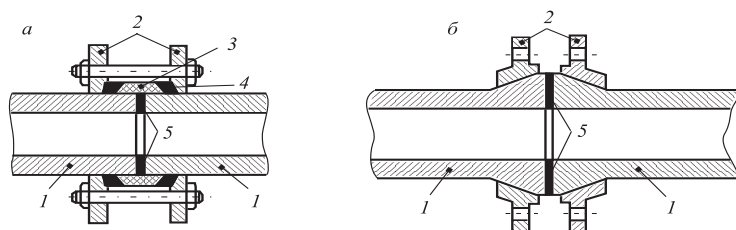


Рис. 8.2. Способы соединения ситалловых труб:

а — без буртов; *б* — с буртами; 1 — трубы; 2 — накидные фланцы или хомуты; 3 — муфта из химически стойкого материала; 4 — резиновые кольца; 5 — прокладки из химически стойкого материала

таких труб определяется практически долговечностью материалов прокладок. Их используют для транспортировки H_2SO_4 при температурах до 80°C . Срок службы оценивают в 5–6 лет.

Шлакосталлы прочны, устойчивы к действию минеральных (кроме плавиковой) и органических кислот, но имеют пониженную термостойкость — $200\text{--}250^\circ\text{C}$. Они предназначены для строительных конструкций, и в качестве облицовочного материала используются при изготовлении деталей конвейеров, грохотов, элеваторов. Ситаллы показали устойчивость в условиях воздействия агрессивных газов (хлор, хлористый водород, хлориды и бромиды некоторых металлов) при высоких температурах.

8.1.3. Керамические материалы

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

Кислотоупорная эмаль представляет собой стеклообразную массу, получаемую сплавлением горных пород (кварцевый песок, глина, мел) с плавнями (бура, сода, поташ) при высоких температурах — $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$. Кроме того в состав эмалей входят оксиды NiO , CaO , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 и др. для придание ей особых свойств.

В минеральных и органических кислотах устойчивость кислотоупорных эмалей высока. Обычные кислотоупорные эмали устойчивы к горячим щелочным растворам концентрации до 5 %. Специальные кислотоупорные эмали могут эксплуатироваться как в кислотах, так и в кипящих растворах щелочей концентрации до 10 % и углекислых щелочей концентрации до 40 %. Изделия с эмалевыми покрытиями работают в жидких средах до 200°C , а в газообразных — до $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Для специальных эмалей эти показатели соответственно равны 250°C и 1000°C . Морозостойкость стальной эмалированной аппаратуры достигает -70°C , а чугунной — не менее -30°C .

Основной причиной выхода из строя эмалированных аппаратов является различие в коэффициентах термического расширения металла и эмали, что приводит к большим внутренним напряжениям и растрескиванию. Для эмалирования применяют стали, содержащие не более 0,1 % С.

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

Эмаль типа Т5 эксплуатируют в растворах серной кислоты до температур их кипения. Максимальная скорость разрушения наблюдается в 5 %-й H_2SO_4 (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Химическая стойкость эмалевых покрытий в H_2SO_4 при температуре кипения

Концентрация H_2SO_4 , масс.%	5	20	40
Скорость коррозии, мм/год	0,01968	0,00796	0,00394

Стекловидные покрытия получают путем совместного нагревания металла и стекла до температуры размягчения стекла. Такой метод защиты называют остеклованием, а покрытия — стеклоэмалевыми. Они обладают более высокими эксплуатационными показателями, чем эмалевые. Скорость разрушения стеклоэмалевого покрытия в 5 %-й H_2SO_4 составляет 0,00021 мм/год. Трубы со стеклоэмалевым покрытием обладают высокой механической прочностью, устойчивы к ударным, вибрационным и изгибающим воздействиям. Такие трубы можно сваривать в стык.

Применение стеклопластиковых труб для транспортировки нефти является весьма перспективным с учетом их 100 %-й коррозионной стойкости. Начиная с 1993 г. стеклопластиковыми трубами импортного производства были оснащены участки нефтегазосбора северных месторождений. За время эксплуатации стеклопластиковых труб коррозионных осложнений не возникло. Широкое внедрение стеклопластиковых труб сдерживает их стоимость. Импортные трубы примерно в 4–5 раз (в расчете на 1 км) дороже стальных труб. Во второй половине 90-х годов производство стеклопластиковых труб налажено в России. При этом отечественная продукция дешевле. Разрыв в стоимости со стальными трубами составляет примерно 2–2,5 раза.

Керамические кислотоупорные материалы подразделяют на плотные и пористые.

Плотная кислотоупорная керамика характеризуется малым водопоглощением, однородностью, мелкозернистостью. Пористая керамика отличается пористостью и высоким влагопоглощением. Состав керамических изделий представлен в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Состав керамических изделий

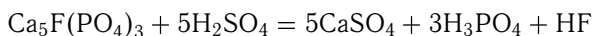
Изделие	Химический состав, масс. %					Пористость, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O + Na ₂ O	
Кислотоупорные плитки	51–68	28–34	1–5	1–2,5	0,5–5	2–4
Кислотоупорный кирпич	55–70	15–25	1–5	1–2,5	0,5–2	4–8
Аппаратурная керамика	50–67	23–34	1–1,4	1–1,4	2–6	<1
Фарфор	60–67	20–22	0,3–0,4	0,4–0,5	4–4,5	<0,1

Керамические изделия должны обладать большой твердостью, чтобы выдерживать механические нагрузки, максимальной плотностью, низкой пористостью, хорошей термической стойкостью, низкой теплопроводностью.

Изделия из плотной керамики обладают высокой кислотостойкостью в минеральных кислотах за исключением плавиковой и фосфорной кислот, а некоторые виды керамики — в растворах щелочей низких и средних концентраций. Недостатком керамических изделий является их хрупкость и чувствительность к резким перепадам температур. Поэтому при эксплуатации таких изделий изменять температуру нужно постепенно, не более 2–3 °С в минуту.

Керамические детали и аппараты не переносят ударов, толчков, изгибов и т.д. Из керамики изготавливают футеровочные плитки, трубопроводы, детали реакторов, холодильников, абсорберов и т.д.

Рассмотрим в качестве примера антикоррозионную защиту основного оборудования с использованием кислотоупорного кирпича и угольных блоков при получении экстракционной фосфорной кислоты сернокислотным способом. Процесс описывается уравнением:



В результате основной и побочных реакций в газовую фазу переходят SiF₄ и HF, в растворе находятся серная и фосфорная кислоты, а в осадке — сульфат кальция и неразложившаяся часть минерала, которую называют фосфогипсом. Температура в экстракторах 70–75 °С. Высокая агрессивность горячих растворов кислот требует специальной антикоррозионной защиты оборудования.

Стальные корпуса экстракторов (рис. 8.3) футеруют по подслою полиизобутилена кислотоупорным кирпичом, угольными и графитовыми блоками. В процессе работы поверхность футеровки покрывается тонким слоем гипса, который защищает ее от истирания.

Футеровка брызгоуловителя, который подвергается механическому и коррозионному воздействию, осуществляется угольными блоками по резиновому подслою на замазке арзамит-4 (рис. 8.4). Брызгоуловитель после полуторагодичной эксплуатации в условиях воздействия брызг кремнефтористоводородной и фосфорной кислот при 65°C находился в хорошем состоянии.

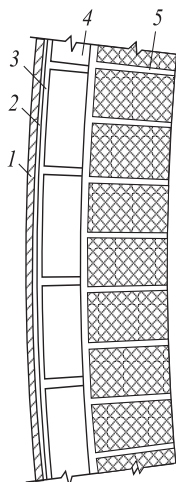


Рис. 8.3. Защита стенки экстрактора:

1 — корпус стальной; 2 — полиизобутилен ПСГ ($\delta = 2,5$ мм) в два слоя на клее 88-Н; 3 — шпатлевка андезитовой замазкой ($\delta = 5$ мм); 4 — кирпич кислотоупорный в 1/2 кирпича на андезитовой замазке; 5 — угольные блоки $550 \times 195 \times 115$ мм на замазке арзамит-4

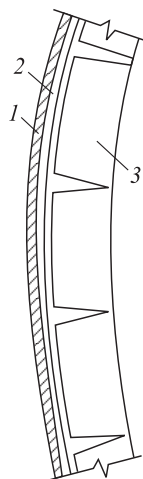


Рис. 8.4. Защита брызгоуловителя:

1 — корпус стальной; 2 — резина 1751 ($\delta = 1,5$ мм) в три слоя; 3 — блоки угольные ($\delta = 60$ мм) на замазке арзамит-4

Фарфор представляет собой тонкокристаллический материал, непроницаемый для воды и газов. Получают его при температуре обжига $1300\text{--}1450^{\circ}\text{C}$. Фарфор кислотостоек, не разрушается плавиковой кислотой, тверд, износостоек, имеет высокие прочностные свойства и термостойкость, выдерживает резкое колебание температур ($20\text{--}1000^{\circ}\text{C}$), имеет низкую пористость. Аппаратура, изготовленная из фарфора, выдерживает нагрев на открытом огне.

Фарфор применяют для изготовления аппаратов в фармацевтической, пищевой, парфюмерной промышленности, т.е. в тех областях, где требуется особая чистота выпускаемой продукции. В химической промышленности из него изготавливают аппараты небольшой емкости, вакуум-аппараты, фильтры, тигли, чаши и т.д. Его используют также для футеровки металлических аппаратов и шаров для шаровых мельниц.

Для изготовления огнеупоров и отдельных изделий используется пористая керамика. *Огнеупорная керамика* должна выдерживать высокую температуру, не деформироваться и не подвергаться разрушению при резких сменах температуры.

Имеется несколько групп огнеупоров: *динасовые (кислые), полукислые, шамотные, тальковые* и др. Они отличаются химическим составом и предназначаются для работы в определенных средах. Основное применение огнеупоры находят в виде футеровочного и строительного материала для аппаратов и печей, работающих при высокой температуре.

Изделия из пористой керамики находят применение при изготовлении фильтровальных элементов и диафрагм для электролитических ванн. Из пористой керамики готовят фильтрующие плитки, поролитовые плитки, фильтры для кислородных установок. Их применяют в каталитических процессах на конечных стадиях тонкой очистки газов.

На фильтр-прессах используют пластины из пористой керамики для фильтрации суспензий.

В электрохимической промышленности пористую керамику применяют для изготовления диафрагм для электролизеров.

8.1.4. Вяжущие материалы

К минеральным вяжущим веществам относятся *цементы*. Они содержат в своем составе тонкоизмельченный кислото- или щелочностойкий наполнитель. Для щелочных сред используют цементы, в которых наполнителем служат основные оксиды — CaO и MgO , а для кислых сред — цементы с наполнителем SiO_2 . *Кислотостойкие цементы* готовят путем смешения тонкоизмельченного наполнителя (кварцевого песка, гранита, базальта и т.д.) с водным раствором силиката натрия. Такие цементы устойчивы к действию концентрированных кислот (кроме HF и H_3PO_4), менее стойки в воде и разрушаются в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов. Они имеют высокую механическую прочность и хорошую адгезию к металлам и другим материалам.

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

Бетон представляет из себя твердое камневидное тело. Его получают из бетонной смеси, которую готовят из цемента, воды и наполнителей — гравия, щебня, кварцевого песка и т.д. Твердая фаза бетона состоит из веществ, образующихся в результате взаимодействия частичек цемента с водой, и из зерен непрореагировавшего цемента.

Основным продуктом гидратации силикатов кальция, составляющих основу цементного клинкера, являются гидросиликаты кальция, подобные тобермориту, которые с течением времени изменяют свой состав в сторону увеличения соотношения CaO к SiO_2 . Твердая фаза имеет очень развитую поверхность (порядка $200 \text{ м}^2/\text{г}$). Удлиненная форма кристаллов и беспорядочное расположение их в пространстве приводит к образованию пор и зазоров между ними. Наличие непрореагировавших клинкерных составляющих еще больше усугубляет неоднородность структуры.

Вода является составной частью бетона. По форме связи ее с твердым скелетом различают химическую, физико-химическую и физико-механическую связанную воду. Наиболее прочной формой связи является химическая вода. Ее удаление из бетона возможно лишь при температуре выше 100°C , т.е. при дегидратации цементного камня. Физико-химической связью обладает адсорбционная влага в порах и капиллярах, радиус которых менее 10^{-7} см. Вода в адсорбционных слоях отличается от свободной воды по химическим и термодинамическим свойствам. Диэлектрическая постоянная адсорбционной влаги в 40 раз меньше, чем у свободной воды, а температура замерзания на несколько десятков градусов ниже. Физико-механический тип связи воды в бетоне является наименее прочным. Она может быть полностью удалена из бетона при его высыхании.

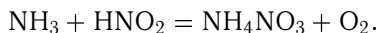
Вода в порах и капиллярах бетона насыщена ионами Ca^+ и OH^- , поэтому pH ее равен 12–12,7. Гидроксид кальция переходит в раствор вследствие протекания реакций гидратации клинкерных материалов.

Гидроксид кальция имеет растворимость $1,3 \text{ г/л}$ и является одной из наиболее растворимых составных частей бетона. При эксплуатации его концентрация может снижаться, что оказывает существенное влияние как на устойчивость самого бетона, так и на стальную арматуру в случае применения железобетона.

Бетоны имеют невысокую прочность при растяжении и изгибе. Для устранения этого недостатка бетон армируют стальной арматурой (стержни или проволока). Такой материал называют железобетоном. Состояние стальной арматуры во многом определяет области применения и срок службы железобетонных конструкций. В плотном бетоне при толщине слоя 20–35 мм арматура надежно защищена, так как окружена щелочной средой с $\text{pH} = 11,5\text{--}12,5$. В этих условиях сталь пассивируется и находится в состоянии повышенной коррозионной устойчивости. При значениях pH ниже 11,5 действие пассивации прекращается и начинается коррозия стали. Снижение щелочности бетона происходит в результате внешнего воздействия агрессивных сред. Поэтому особое значение приобретает разработка бетонов, обладающих повышенной химической устойчивостью.

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

Рассмотрим в качестве примера антикоррозионную защиту грануляционной башни в производстве аммиачной селитры (рис. 8.5). Аммиачную селитру получают по реакции:



Сырьем служит газообразный NH_3 и 50–55 %-я HNO_3 . Производство состоит из стадий: нейтрализация азотной кислоты аммиаком, упаривание растворов до плава аммиачной селитры и грануляция аммиачной селитры.

В качестве основного конструкционного материала применяется сталь 08X18H10T. Кристаллизацию плава производят в грануляционных башнях путем разбрызгивания капель плава и охлаждения их потоком воздуха. Строительные конструкции подвергаются воздействию растворов HNO_3 , плава и пыли NH_4NO_3 , оксидов азота. Температура при работе достигает 80°C в верхней части башни. Пыль и гранулы NH_4NO_3 , попадающие на конструкции, образуют пересыщенные растворы, проникающие в поры строительного материала. Водные растворы NH_4NO_3 имеют $\text{pH} = 4\div 5$ и в бетоне взаимодействуют с гидросиликатами кальция. Вследствие этого происходит разрушение составляющих цементного камня и бетон быстро теряет прочность. Кристаллизация аммиачной селит-

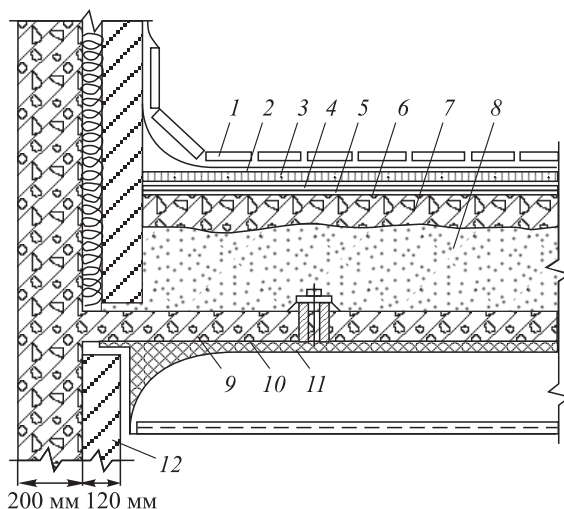


Рис. 8.5. Антикоррозионная защита перекрытия грануляционной башни: 1 — кислотоупорные керамические плитки (30 мм); 2 — битуминоль; 3 — кислотостойкий асфальт (40 мм); 4 — листовой полиизобутилен; 5 — холодная битумная грунтовка; 6 — цементная стяжка; 7 — шлакобетон; 8 — шлак; 9 — железобетонная плита; 10 — слой листового асбеста; 11 — нержавеющая сталь из 08X18H10T (2 мм); 12 — кислотоупорный кирпич

ры в порах сопровождается увеличением объема и вызывает дополнительные напряжения в материале и его разрушение. С целью предохранения грануляционной башни используют бетон на низкоалюминатных цементах и заполнителях из твердых пород. Дополнительно бетон армируется стальной сеткой. На рис. 8.5 представлен пример защиты перекрытия ствола грануляционной башни. Основу перекрытия составляет железобетонная плита (9). Снизу перекрытие защищает от действия пыли аммиачной селитры, влаги и колебания температур стальное перекрытие (толщина 2 мм) из 08X18H10T (11) и асбестовая прокладка (10). В верхней части перекрытия слой шлака (8) покрыт шлакобетоном (7), затем по цементной стяжке (6) положена битумная грунтовка (5), листовой полиизобутилен (4), асфальт (3) и керамическая плитка (1).

Бетоны, получаемые из обычного сырья с добавками полимерных материалов, носят название *полимербетонов*. В качестве связующего могут быть использованы фурановые, эпоксидные, полиэфирные, акриловые и другие смолы. Такие бетоны обладают высокой плотностью, кислото- и щелочестойкостью, отличными физико-механическими свойствами. Их применяют для покрытия полов, армирования конструкций, строительства дорог.

В химической промышленности много конструкций работает при высоких температурах. Для этих условий разработан *жаростойкий бетон*, обладающий высокой термо- и жаростойкостью. Он отличается составом наполнителя (хромистый железняк, шамот и др.). Температура начала деформации под нагрузкой — 1000–1100 °С. Такой бетон можно применять в виде отдельных блоков и изготавливать печи без металлического кожуха. Он нашел применение при изготовлении колчеданных печей в производстве серной кислоты.

8.2. Коррозионностойкие неметаллические материалы на основе органических соединений

На базе органических соединений основано производство большого числа коррозионностойких материалов. Учитывая разнообразие исходных соединений, множество вариантов их комбинирования, можно констатировать, что число таких материалов велико и в будущем будет увеличиваться. Поэтому остановимся на основных классах этих соединений и их представителях.

Наиболее широко в химическом машиностроении используются пластические массы, материалы на основе каучуков и графито-угольные материалы.

8.2.1. Полимерные материалы

Полимерные материалы изготавливают из высокомолекулярных органических соединений. Исходным сырьем, как правило, служат низкомолекулярные соединения.

В табл. 8.3 приведены исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений, имеющих практическое применение.

Макромолекулы могут иметь линейную, разветвленную или пространственную структуру. Высокомолекулярные соединения, которые при нагревании приобретают пластичность, а при охлаждении вновь возвращаются в твердое состояние, называются *термопластичными*.

Полимеры, которые при нагревании переходят в твердое состояние, и при снижении температуры не восстанавливают первоначальных свойств, называются *термореактивными*. Из них нельзя получить пленки, волокна.

Наиболее широко используемыми в противокоррозионной технике термопластами является полиэтилен, полипропилен, фторопласты, поливинилхлорид и полиизобутилен.

Таблица 8.3

**Исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых
высокомолекулярных соединений**

Наименование полимера	Исходный мономер	Повторяющееся звено
Полиэтилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
Полипропилен	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Поливинилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Фторопласт-3 (трифторхлорэтилен)	$\text{CF}_2 = \text{CFCl}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$
Фторопласт-4 (тетрафторэтилен)	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$

Основная часть химически стойких покрытий на основе реактопластов содержат в качестве полимерной основы эпоксидные, фенолформальдегидные, эпоксисовлачные, полиэфирные и винилэфирные смолы, а также как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные карбо- и гетероцепные каучуки: полибутадиеновые, хлорпреновые и др.

Термопластичные и термореактивные полимерные материалы, во-первых, имеют принципиальные различия в закономерностях их взаимодействия с агрессивными средами, а, во-вторых, эти материалы наносят на защищаемый металл по различной технологии.

Для материалов на основе гидрофобных термопластичных полимеров характерны низкая растворимость и непроницаемость для нелетучих электролитов. Однако это свойство может теряться при попадании в раствор следов органических растворителей. Для летучих электролитов время пробоя таких покрытий весьма незначительно.

Особенностью реактопластов является то, что все полимеры этой группы в той или иной степени проницаемы для воды. Для основной массы электролитов перенос воды в полимеры

осуществляется с большей скоростью, чем других составных частей раствора. На практике это приводит к набуханию полимеров. Однако реактопласты как изолирующий материал имеют ряд преимуществ. Для них характерно наличие ступенчатого профиля распределения кислот по координате диффузии, что затрудняет проскок кислоты к основному материалу. Это позволяет обеспечить работу в режиме полной изоляции от действия агрессивных кислот. При этом такой режим изоляции может быть обеспечен как для нелетучих, так и для летучих кислот. Материалы на основе реактопластов позволяют получать монолитные покрытия, не имеющие стыков, что имеет особое значение для работы в высокоагрессивных средах.

Однако, проницаемость большинства реактопластов все же является достаточно высокой в агрессивных средах. Для решения этих противоречий в настоящее время принята и осуществляется концепция создания многослойных полимерных конструкций. Например, создана система антикоррозионных покрытий «ВИКОР», которые представляют собой толстослойные полимерные покрытия (1–2 мм) и предназначены для защиты внутренней поверхности технологического оборудования, работающего в условиях воздействия химически агрессивных сред.

Высокополимерные материалы могут применяться в виде конструкционных материалов, футеровок, лаков, паст.

Свойства полимеров зависят от химического состава, молекулярной массы, формы макромолекул, типа связи между молекулами, структуры, дисперсности.

8.2.2. Простые полимеризационные пластические массы

Пластические массы получают из полимеров, которые при нагревании и давлении приобретают и устойчиво сохраняют форму в результате охлаждения и отверждения.

Свойства простых пластмасс представлены в таблице 8.4.

Полиэтилен — термопластичный полимер. Исходный мономер — этилен C_2H_4 — получают из природных газов. Получение полимера может быть осуществлено по методу высокого или низкого давления. Полиэтилен высокого давления имеет молекулярную массу 1800–2500, полиэтилен низкого давления — 2500–3500. Последний обладает более высокими прочностными показателями и химической стойкостью. При обычной температуре полиэтилен представляет собой твердый упругий материал, сохраняющий свои свойства до 60–70 °С. При температурах 110–120 °С он приобретает высокую эластичность.

Таблица 8.4

Физико-механические свойства простых пластмасс

Физико-химические свойства	Поли-этилен	Полипро-пилен	Полистирол блочный	Поливинил-хлорид	Фторопласт-4	Фторопласт-3
Плотность, кг/м ³	920–930	900	1100	1330–1430	2160–2260	2100–2160
Предел прочности, МПа: при растяжении, при сжатии, при изгибе	12–16 12–15 12–17	25–40 60–70 80–110	35–50 80–100 85–100	40–60 80–100 90–120	14–25 12–20 11–14	35–40 50–60 60–80
Относительное удлинение, %	500–600	350–800	1,5–2	10–25	250–500	20–40
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹⁵	8·10 ¹³	10 ¹⁴ –10 ¹⁵	10 ¹² –10 ¹⁴	10 ¹⁵ –10 ¹⁶	1,2·10 ¹⁶
Диэлектрическая проницаемость (при частоте 50 Гц)	2,2–2,3	2,0–2,5	2,6	4,1	1,9–2,2	2,5–2,7
Тангенс угла диэлектрических потерь·10 ⁴ (при частоте 50 Гц)	3	2–5	3–4,5	100	2–3	0,02–0,05
Электрическая прочность, кВ/м	45–60	35	20–25	15–45	20–30	13–15
Теплостойкость по Мартену, °С	60	100–110	80	65	260	70–80
Морозостойкость, °С	–70	–35	–20	–20	–270	–195
Температура размягчения, °С	110–120	160–170	100	160–170	327	210
Температурный предел применения, °С	80–110	140–150	60–70	60	260	120

На холоде полиэтилен не растворяется ни в одном растворителе, при 70–80 °С он растворим во многих углеводородах. Полиэтилен устойчив к воздействию кислот, щелочей и растворов солей, но легко разрушается при соприкосновении с окислительными средами. Полиэтилен может быть использован как самостоятельный конструкционный материал. Из него готовят трубы, детали насосов, различную арматуру. Методом вакуум-формирования возможно изготовление крупногабаритной аппаратуры.

Полиэтилен можно сваривать непосредственным соединением нагретых листов без применения присадочного материала. Разработаны способы точечной сварки и газопламенного напыления полиэтилена на металлические конструкции, что обеспечивает хорошую защиту от коррозии.

Полиэтилен наносят на поверхность металла, загрунтованную лаком, методом напыления или вихревым способом. В первом случае частицы порошкообразного полиэтилена пропускают через воздушно-ацетиленовое пламя. Частицы оплавляются до пластического состояния и при ударе о металлическую поверхность сцепляются с ней и образуют сплошное покрытие. Во втором случае порошкообразный полиэтилен потоком воздуха наносится на нагретую до 250–300 °С поверхность металла.

Полипропилен по сравнению с полиэтиленом более прочен (табл. 8.4). Он может длительно работать под нагрузкой при 100 °С. Температура размягчения 160–170 °С, морозостойкость (–30 ÷ –35) °С. Пропилен обладает высокой стойкостью в кислотах (в H₂SO₄ — до 96 %, в концентрированной HNO₃), в органических растворителях, ароматических углеводородах, минеральных и растительных маслах. Он неустойчив в олеуме, хлорсульфоновой кислоте, дымящей азотной кислоте и бромной воде.

Из полипропилена готовят листы различной толщины, трубы, электротехнические и машиностроительные детали, газонепроницаемую пленку. Его широко используют для футеровки аппаратов. Срок службы — 6–8 лет.

Исходным сырьем для *поливинилхлорида* является *хлорвинил* CH₂ = CHCl. Это — газ, конденсирующийся в жидкость при –14 °С. Поливинилхлорид представляет собой порошок с плотностью 1,4 кг/м³, который можно перерабатывать на твердые материалы (*винипласт*) и мягкие пленочные материалы.

Винипласт — термопластический материал с молекулярной массой от 1800 до 120000. Винипласт стоек почти во всех минеральных кислотах (за исключением HNO₃ высокой концентрации и олеума), щелочах, растворах солей, органических

растворителей. Он пластичен при нагревании до 140°C и ему можно придать любую форму. Однако винипласт имеет и недостатки, ограничивающие его применение: низкий предел рабочей температуры ($40\text{--}50^{\circ}\text{C}$), низкая ударная вязкость, большой коэффициент линейного термического расширения, постепенная деформация под нагрузкой.

Из винипласта готовят аппаратуру, работающую при температурах от $+50$ до -20°C , но не несущую механических нагрузок. Винипласт легко сваривается. Он применяется как самостоятельный материал для изготовления труб, вентиляторов, теплообменной аппаратуры. Широко используется для изготовления вентиляционных систем в помещениях с агрессивной средой.

Для защиты аппаратов применяется пленочный винипласт толщиной $0,6\text{--}0,9$ мм. При помощи перхлорвинилового клея он хорошо приклеивается к дереву, металлу и бетону.

Полистирол — твердый материал, устойчив к воздействию растворов кислот, щелочей, светостоек. Но он растворяется в органических растворителях. Полистирол является отличным диэлектриком при температурах от -80 до $+110^{\circ}\text{C}$. Его используют для изготовления изоляторов, фасонных изделий, лент и труб для изоляции проводов.

Фторопласты обладают исключительно высокой химической стойкостью и являются непревзойденными материалами в антикоррозионной технике.

Политетрафторэтилен — фторопласт-4 является полимером тетрафторэтилена $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$, т.е. полностью фторированного этилена. Он обладает высокой химической стойкостью, разрушается только расплавами щелочных металлов, фтором и фторированным керосином.

Важным свойством фторопласта-4 является его теплостойкость, он не изменяет своих свойств в интервалах температур от -190 до $+260^{\circ}\text{C}$. Отмечают также его низкий коэффициент трения и прочность при низких температурах.

Фторопласт-4 является отличным диэлектриком, стоек против деформации и не хрупкий. Молекулярная масса фторопласта может достигать до $400000\text{--}500000$.

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

В отечественной и зарубежной промышленности имеется опыт применения футерованных фторопластом-4 насосов, труб и фасонных частей к ним. Успешно применяются теплообменники

из фторопласта-4 (тефлона). Они представляют собой пакеты из трубок диаметром от 2 до 6,35 мм и толщиной стенок 5–15 % от диаметра трубок. Трубки смонтированы в пакеты в форме листов или цилиндров с площадью теплообмена до 4500 м².

Фторопласт-3 — является полимером трифторхлор-этилена $[-CF_2 - CFCl-]_n$. Он выпускается в виде мелкодисперсного, легкосыпучего порошка и плавится при температуре 210 °С. Применение фторопласта-3 допускается до 70 °С, при отсутствии механической нагрузки — до 100 °С. Он не смачивается водой, не набухает в ней, не разрушается под действием разбавленных азотной, серной, соляной кислот, концентрированных растворов щелочей.

Фторопласт-3 используется для изготовления фасонных изделий и уплотнительных элементов.

Большим преимуществом фторопласта-3 является возможность получения из него пленки и нанесение его на металлическую поверхность для защиты от коррозии. Такое покрытие хорошо держится на изделиях из углеродистой и легированной стали, на алюминии и его сплавах.

Пленки из фторопласта-3 наносят на металлические поверхности из суспензии смеси этилового спирта с ксилолом. Затем смесь высушивается сначала при 50-60 °С, а потом при 150 °С. Высушенное покрытие сплавляется при 260-270 °С в течение 10-20 минут. Пленки из фторопласта-3 устойчивы к кислотам, растворам солей. Их применяют для защиты аппаратуры при производстве хлорпроизводных и для хранения особо чистых веществ.

8.2.3. Сложные поликонденсационные пластические массы

Из этого класса пластмасс наиболее распространенными являются *феноло-формальдегидные пластические массы*. Большое распространение на их основе нашли композиционные материалы с наполнителями и слоистые пластики.

Образование фенол-формальдегидных смол происходит по реакции поликонденсации с выделением воды.

Поликонденсацию фенолов с альдегидами осуществляют в присутствии кислых или основных катализаторов. При использовании кислого катализатора и при избытке фенола получают новолачную (термопластичную) смолу; а в присутствии щелочного катализатора и при избытке формальдегида получают резольную (термореактивную) смолу.

При нагревании или в присутствии отвердителей смолы переходят в полимеры, имеющие сетчатое строение. В зависимости от наполнителя фенопласты подразделяют на прессованные, волокнистые и слоистые. Свойства фенопластов приведены в табл. 8.5.

Из *асболовлокнита* получают изделия общетехнического назначения (переключатели, фланцы, рукоятки, шестеренки). Материал стоек к воздействию воды, слабых растворов кислот, щелочей, достаточно термостоек — до 300 °С.

Фаолит изготавливают на основе резольной смолы и асбеста. Он стоек в кислотах: серной (средних концентраций до 50 °С), соляной (всех концентраций до 100 °С), уксусной, фосфорной (до 80 °С), лимонной (до 70 °С). Также устойчив в растворах различных солей (до 100 °С), в том числе натрия и кальция, в атмосфере газов: хлора и сернистого ангидрида до 90–100 °С. Фаолит нестойк в азотной кислоте, плавиковой кислоте и щелочах.

Из фаолита готовят разнообразную аппаратуру: емкости, ректификационные башни, холодильники, барботеры, арматуру, трубы и т.д.

По сравнению с винипластом, для которого предельно допустимая температура 40–50 °С, фаолит можно эксплуатировать до 130–150 °С. Фаолит сравнительно хрупко, однако по механической прочности он превосходит кислотостойкую керамику.

Стекловолокниты — прочный, устойчивый к вибрационным нагрузкам материал, обладает высокой удельной прочностью, стоек к действию агрессивных сред и микроорганизмов.

Текстолит — это прессованный материал, изготавливаемый из хлопчатобумажной ткани или других слоистых материалов (например, асбестовая ткань), пропитанных фенол-формальдегидной смолой и отвержденных. Пропитанные смолой пакеты прессуются между нагретыми плитам гидравлических прессов при температуре 145–150 °С. Текстолит прочнее фаолита. Он применяется для изготовления деталей, передающих усилия: шестерен, роликов для тросов, муфт и т.д.

Стеклотекстолит относится к волокнистым материалам. В качестве наполнителей применяют стекловолокнистые материалы в виде ориентированных элементарных волокон, стекложгутов или стеклотканей различных переплетений. Вид наполнителя оказывает основное влияние на свойства стеклотекстолита. Прочностные свойства стеклотекстолитов высокие. По удельной прочности они не уступают, а иногда и превышают аналогичный показатель для стали, дюралюминия и титана. Стеклопласты хорошо противостоят действию ударных и динамических нагрузок и обладают способностью гасить колебания элементов кон-

Таблица 8.5

Физико-механические свойства фенопластов

Физико-химические свойства	Пресс-порошки *		Волокниты			Слоистые пластики			
	новолачные	резольные	асбоволокнит	фаолит	стеклолокнит	текстолит	асбестотекстолит	стеклотекстолит	
Наполнитель	Древесная мука и каолин	Кварцевая мука	Асбестовое волокно			Текстильная ткань	Асбестовая ткань	Стекланная ткань	
	1400	1750–1900	1950	1650	1700–1800	1300–1400	1500–1700	1700–1900	
Плотность, кг/м ³ Предел прочности, МПа при растяжении при сжатии при изгибе	30–50 60 15	50–100 85–115 150–20	30 70 110	20–30 30–60 50–90	80–200 100–200 130	80–120 120–160 230–250	80–100 100–130 300–320	270–300 140 –	
	5·10 ⁵	5·10 ¹¹ –5·10 ¹²	10 ⁴	10 ⁴	10 ¹⁰	10 ⁸	10 ⁷	10 ¹² –10 ¹³	
	7–13	16–29	1,1	–	13	6–8	0,5–0,9	10–24	
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,04–0,09	0,012	0,8–1,0	–	0,05	0,02–0,08	0,8–0,9	0,02–0,03 при 10 ¹⁰ Гц	
Температура прессования, °С	150	170	170–190	200	150–170	140–170	145–170	150–170	
Температурный предел применения, °С	140	140	200–300	120–160	200	100–120	200	250	

* Новолачные (избыток фенола, катализатор — кислота); резольные (избыток формальдегида, катализатор — щелочь).

струкций. Они стойки к воздействию растворов электролитов, масел, жидких топлив. Из них изготавливают крупногабаритные конструкции для хранения и транспортировки агрессивных жидкостей.

Прочностные свойства и теплостойкость могут быть повышены, если применять в качестве связующего материала эпоксидные, полиэфирные или кремнийорганические полимеры.

Силиконовые смолы или кремнийорганические полимеры содержат в основной цепи кремний и кислород (полисилоксаны, общая формула R_2SiO , где R — радикал). В зависимости от характера связи молекул и природы радикалов силиконы могут быть получены в виде смол, каучукоподобных веществ, масел. На основе этих соединений производят жаростойкие лаки, смазки, силиконовые каучуки и слоистые пластики.

Кремнийорганические покрытия можно нанести обычными методами: окунанием, распылением, кистью. Полное отверждение происходит в течение 5–10 часов при температуре 200–250 °С.

Лаки могут длительное время эксплуатироваться в рабочей зоне при температуре выше 200 °С. Особенно ценны в этом отношении фенил-силиконы. Смешивая их с оксидами титана, получают покрытия, стойкие к нагреву до 600 °С.

Силиконовые каучуки применяются для прокладок и уплотнителей, работающих при высоких температурах.

Покрытия из силиконовых полимеров устойчивы в кислороде, озоне, влажной атмосфере при температурах до 500–550 °С. В качестве наполнителей применяют алюминий, титан.

Широко используются в химической промышленности композиции на основе *эпоксидных смол*.

Эпоксидные смолы — продукты поликонденсации многоатомных фенолов с эпоксигидрогруппой (например, эпихлоргидрином). Эпоксидные смолы имеют хорошую адгезию к металлу и после отверждения становятся устойчивыми к действию щелочей, бензина, ацетона, соляной кислоты, растворов неорганических солей.

Такие покрытия используют для защиты от коррозии дымовых труб, выпарных аппаратов, сушилок, насосов для перекачивания горячих жидкостей, крекинг-установок.

8.2.4. Каучуки и резины

Каучуки — это высокомолекулярные соединения, которые используются для получения резин, эбонитов и лаков, клеев, вяжущих веществ. Каучуки имеют линейное строение, обладают

высокой эластичностью, широким диапазоном рабочих температур. При температуре 100 °С они становятся хрупкими, а при температуре 200 °С разжижаются (табл. 8.6).

Таблица 8.6

Характеристика синтетических каучуков

Название каучука	Исходные мономеры	Специальные свойства
Бутадиеновый (СКБ)	Бутадиен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	
Бутадиенстирольный (СКС)	Бутадиен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Стирол $\text{CH}_2 = \text{CH}$ C_6H_5	
Изопреновый	Изопрен $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ CH_3	
Бутадиеннитрильный (СКН)	Бутадиен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Акрилонитрил $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	Повышенная тепло-бензо- и маслостойкость
Хлорпреновый (наирит)	Хлорпрен $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Cl	— « —
Бутилкаучук	Изопрен $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ CH_3 Изобутилен $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$	Повышенная химическая стойкость
Силиконовый (СКТ)	Кремнийорганические соединения $\begin{matrix} \text{R} \\ \\ \text{HO} - \text{Si} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{matrix}$	Работает в широком интервале температур от -60 до 300 °С

Натуральный каучук (НК) получают из млечного сока каучконосных тропических растений. Сок обрабатывают кислотами и затем вальцуют образующийся продукт.

Синтетические каучуки (СК) получают полимеризацией неопределенных соединений. В зависимости от вида исходного материала и условий их обработки изготавливают каучуки с различными свойствами и стойкостью (табл. 8.7).

Резина и эбонит — продукты вулканизации каучука. Ее проводят в присутствии веществ-вулканизаторов (часто серы, оксидов металлов) при повышенной температуре. В зависимости от количества введенного вулканизатора получают мягкую резину (2–4 % S), полужесткую (12–20 % S) и жесткую резину (30–50 % S). Последняя носит название эбонит.

Резины обладают уникальной способностью к обратной деформации в сочетании с высокой эластичностью и прочностью, сопротивляемостью к истиранию, воздействию агрессивных сред, газо- и водонепроницаемостью.

Бутадиен-стирольный каучук (СКС) — сополимер бутадиена и стирола. Эбониты на его основе характеризуются высокой химической стойкостью. Они стойки в сухом и влажном хлоре, в концентрированной уксусной кислоте до 65 °С, могут эксплуатироваться длительное время в 36 %-й соляной кислоте до 80 °С.

Бутадиен-нитрильный каучук (СКН) — сополимер бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Резины на его основе обладают бензомаслостойкостью, высокой сопротивляемостью абразивному износу и высокой теплостойкостью (до 100 °С).

Хлорпреновый каучук носит название наирит. Основным сырьем для его получения являются дешевые и доступные газы — ацетилен и хлористый водород.

Наириты растворяются в органических растворителях и дают маловязкие и концентрированные растворы, которые легко можно наносить на защищаемую поверхность. Невулканизированные покрытия из наирита являются термопластичными. Они размягчаются при температуре выше 40 °С. Если их выдержать несколько дней в растворе серной кислоты или хлористого натрия при 60–70 °С, то покрытие вулканизируется и приобретает свойства резины. Такие покрытия отличаются хорошим сопротивлением старению, могут работать в кислотах, щелочах и растворах солей до 70 °С. Выдерживают кратковременный нагрев до 90–95 °С.

Гуммированием называется покрытие химической аппаратуры резиной или эбонитом. Внутреннюю поверхность аппарата обкладывают одним, двумя или более слоями сырой листовой резины с последующей вулканизацией. Вулканизация производится в специальных котлах, обогреваемых острым паром. Она может быть произведена заполнением аппарата кипящей водой,

Таблица 8.7

Некоторые свойства каучуков и резин на их основе

Наименование	Каучуки			Резины			
	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость, °С
Натуральный НК	910–930	20–30	700–800	917–937	25–34	550–650	80–110
СКС	920	3–5	500–600	620–980	20–25	550–650	80–100
СКН	960	3–4,5	500–700	910–980	27–30	550–650	100–110
Наирит	1270	25–30	800–1100	1150–1250	20–35	600–700	110–120
Бутил-каучук	910	15–20	700–850	920	15–22	500–600	120
Полисилоксановый каучук	1600–2200	–	–	1600–2200	4–50	220–300	250–300
Фторкаучуки	1800–1900	–	–	1800–1900	20–25	250–550	200–250
							Характерные свойства
							Набухает в масле, бензине; окисляется
							Высокая стойкость при истирании; окисляется
							Не набухает в жидком топливе, масле
							Химически и атмосферостоек
							Атмосферостоек и газонепроницаем
							Морозо-, кислородостоек, газонепроницаем
							Химически инертны, морозо-, кислородо-, масло- и бензостойки

водными растворами солей, имеющими температуру кипения выше 100°C . Сырая резиновая смесь при нагревании превращается в прочную эластичную резину. Обкладками из хлоропреновых каучуков защищают трубопроводы, электролизеры, резервуары.

Сырая резина в железнодорожных цистернах подвергается самовулканизации без подогрева, которая летом завершается за месяц.

Эбониты обладают хорошей адгезией к металлу. Это свойство используется для создания двухслойного покрытия, которое часто применяется на химических заводах. Нижний слой делают из эбонита, а верхний слой выполняют из мягкой резины. Такие покрытия устойчивы к действию соляной, плавиковой, уксусной, лимонной кислот, щелочей и растворов солей до 65°C . Они разрушаются только в сильно окислительных средах — в концентрированной серной кислоте и в азотной кислоте.

В качестве примера рассмотрим защиту теплообменной аппаратуры резиновыми покрытиями. Тонкие и бакелитовые покрытия стальных труб теплообменных аппаратов достаточно хорошо защищают сталь от коррозии. Но они не защищают ее от эрозии и интенсивного гидроабразивного износа. Между тем, часть теплообменной аппаратуры подвергается сильному износу под воздействием вод со взвешенными механическими твердыми частицами. В этом случае надежная защита от коррозионного и абразивного износа может быть достигнута только с помощью резиновых покрытий. Покрытия из наирита показали хорошие защитные свойства. Опыт эксплуатации таких теплообменников имеется на некоторых заводах России и США (рис. 8.6).

Следует учесть только, что у гуммированного теплообменника будет снижен коэффициент теплопередачи по сравнению с теплообменником без защитного покрытия.

Бутилкаучук является продуктом совместной полимеризации изобутилена и изопрена. Он отличается инертностью к воздействию агрессивных сред, высокой газонепроницаемостью и малой водонабухаемостью. Резины на его основе противостоят действию некоторых органических растворителей.

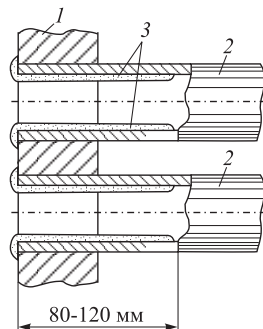


Рис. 8.6. Схема защиты концов трубок от коррозионно-эрозионного износа резиновым покрытием из наирита:

1 — трубная доска; 2 — трубы; 3 — резиновое покрытие

Силиконовые каучуки обладают высокой теплостойкостью до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ и морозостойкостью до $-50 \div -60^\circ\text{C}$. Их недостатком является сравнительно низкая коррозионная устойчивость.

Фторкаучуки являются непревзойденным материалом по химической стойкости и теплостойкости. Изделия на их основе можно эксплуатировать в сильно агрессивных средах и окислителях до температуры 200°C . Недостатком этого вида каучука является его высокая усадка, что затрудняет его применение для защиты химической аппаратуры.

8.2.5. Графитовые материалы

Материалы на основе угля и графита находят широкое применение в химической промышленности. Графит обладает высокой

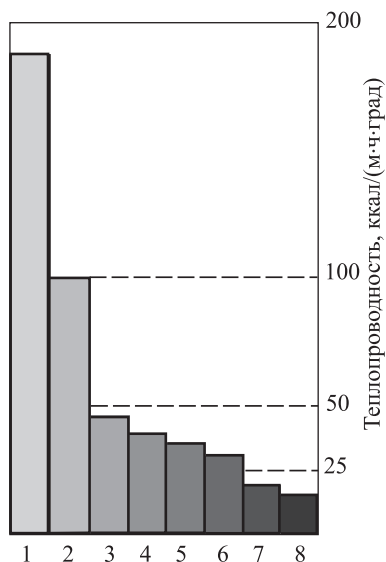


Рис. 8.7. Теплопроводность углеграфитовых материалов и металлов:

1 — алюминий; 2 — бакелитированный графит (игурит); 3 — тантал; 4 — углеродистая сталь; 5 — антегмит АТМ-1; 6 — свинец; 7 — нержавеющая сталь 12Х18Н9; 8 — титан

химической стойкостью и теплопроводностью. По теплопроводности он превосходит хромоникелевые стали и свинец в 3–5 раз (рис. 8.7). Кроме того он обладает свойством самосмазывания, на его поверхности в меньшей степени откладывается накипь и загрязнения, чем на других материалах.

Одновременно с этим графит обладает малой деформацией и является хрупким материалом. Особенно большим недостатком графита является его высокая пористость, достигающая до 30–35 %.

Искусственный графит готовят из нефтяного кокса и каменноугольного пека путем нагревания до 1200°C и дальнейшего прокаливания при 300°C без доступа воздуха.

Для уменьшения пористости графит пропитывают различными порозаполняющими

веществами. Последние должны обладать инертностью к агрессивным средам и незначительно снижать теплопроводность материала.

Наиболее часто применяется пропитка графита бакелитом и феноло-формальдегидными смолами. После пропитки изделия подвергают термической обработке, постепенно повышая температуру до 120–130 °С. Количество смолы, проникающей в поры графита, доходит до 20 % от веса основного материала. В результате пропитки графита увеличивается его механическая прочность, теплопроводность почти не изменяется, но температурный предел работы снижается с 400 °С до 150–160 °С. Вместо фенол-формальдегидных возможно применение кремнийорганических и эпоксидных смол.

В высококонцентрированной серной кислоте при температуре 200–250 °С фенол-формальдегидная пропитка разрушается и материал становится непригодным к эксплуатации. В настоящее время освоены способы получения непроницаемого графита, обладающего высокой химической стойкостью в H_2SO_4 при высоких температурах. Детали теплообменных аппаратов из графитовых блоков, пропитанные политетрафторэтиленом (фторопласт-4), становятся непроницаемыми в концентрированной серной кислоте. При погружении графитовых блоков в расплавленный цирконий или кремний, получают непроницаемый графит, устойчивый в 80 %-й H_2SO_4 при 200 °С.

На основе графитового порошка и фенол-формальдегидной смолы получают материал под названием антегмит. Графитовый пресс-порошок и смолу прессуют в горячих формах, а затем подвергают термической обработке. Антегмит АТМ-1 — антикоррозионный и антифрикционный теплопроводный материал. Он обладает пониженной (примерно в 2 раза) теплопроводностью и повышенной прочностью по сравнению с пропитанным графитом. Физико-механические свойства АТМ-1 могут быть улучшены при термической обработке.

Хотя химический состав бакелитированного графита и антегмита АТМ-1 практически одинаков, отождествлять эти мате-

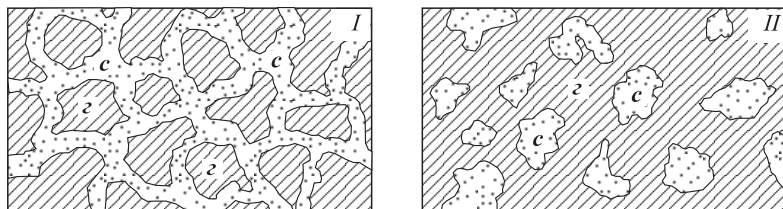


Рис. 8.8. Схема структуры углеграфитовых материалов:

I — антегмит АТМ-1; *II* — бакелитированный графит; *г* — графит; *с* — фенол-формальдегидная смола

риалы по эксплуатационным свойствам нельзя. Как видно из рис. 8.8 в бакелитированном графите непрерывная фаза состоит из графита, а отвердевшая феноло-формальдегидная смола является порозаполнителем. В антегмите АТМ-1 непрерывная фаза состоит из отвердевшей смолы, а порошкообразный графит является на-

полнителем.

Бакелитовые лаки получают растворением резольной смолы в спирте. Обычно наносят 4–5 слоев лака, причем каждый слой сушат при температуре 160–170°С. Бакелитовые лаки широко используют в химической промышленности. Они стойки по отношению к большинству агрессивных сред, за исключением окислителей, щелочей и некоторых органических соединений. Недостатком бакелитового лака является его хрупкость.

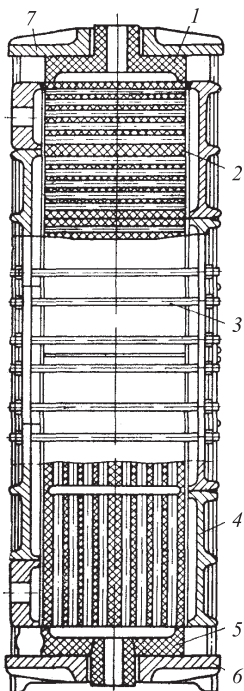
Графитовые материалы инертны к воздействию серной, соляной, плавиковой кислот, к растворам солей, ко многим органическим соединениям, но разрушаются щелочами, фтором и бромом. Они широко применяются при изготовлении теплообменников, крупногабаритной аппаратуры — реакторов, испарителей, абсорберов, конденсаторов. Из них изготавливают также арматуру, детали насосов, футерованные плитки, электроды.

Высокая теплопроводность графитовых материалов делает их непревзойденными для изготовления теплообменной аппаратуры, работающей в высокоагрессивных средах. В производстве хлористого водорода применяют холодильники из игурита, которые служат по семь лет и более. На ряде

Рис. 8.9. Теплообменный аппарат блочного типа из пропитанного графита (одноходовой по вертикальным каналам):

1 — верхняя графитовая крышка; 2 — графитовый блок; 3 — стальная стяжка; 4 — боковая чугунная плита; 5 — нижняя графитовая крышка; 6 — нижняя чугунная плита; 7 — верхняя чугунная плита

химических заводов работают абсорбционные колонны, изготовленные из бакелитированного графита и заполненные фторопластовыми кольцами. В Германии на этой стадии производства применяют аппараты из пропитанного графита — игурита, выпол-



ненные в виде многокамерных абсорберов для получения соляной кислоты, работающие по принципу прямотока и противотока.

На рис. 8.9 представлен теплообменник, выполненный из пропитанного графита.

Методические рекомендации к главе 8

После изучения материала, изложенного в главе 8, **студенты должны знать** свойства и коррозионные характеристики неметаллических материалов неорганического и органического происхождения;

Студенты должны уметь выбрать оптимальный вариант конструкционных материалов или их композиций для организации противокоррозионной защиты химического аппарата или оборудования.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите виды неорганических конструкционных материалов.
2. Что представляют собой природные и искусственные силикатные материалы?
3. Какие керамические материалы вам известны?
4. Каков механизм разрушения бетонов?
5. Перечислите виды конструкционных материалов на основе органических соединений.
6. Какие полимерные материалы вам известны?
7. Охарактеризуйте простые полимеризационные пластические массы.
8. Где применяют фаолит, текстолит? К какому классу соединений они относятся?
9. Что представляют собой каучуки и резина?
10. Где и как применяют графитовые материалы?

Темы для самостоятельных и контрольных работ

Охарактеризуйте коррозионные свойства неорганических конструкционных материалов. Приведите примеры их промышленного применения.

Конструкционные материалы на основе органических соединений. Простые и сложные пластические массы. Каучуки и резины. Графитовые материалы. Приведите коррозионные характеристики.

Литература к главам 7 и 8

1. *Клинов И.Я.* Коррозия химической аппаратуры. Коррозионностойкие материалы: Уч. пособие. – М.: Машиностроение, 1967. 462 с.
2. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные материалы. – М.: Металлургия, 1986. 359 с.
3. *Акишенцева Л.П.* Металлография коррозионностойких сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1991. 287 с.
4. *Ульянин Е.А.* Коррозионностойкие стали и сплавы: Справочник. – М.: Металлургия, 1980. 208 с.
5. Конструкционные материалы: Справочник / Под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Металлургия, 1990.
6. *Плудек В.Р.* Защита от коррозии на стадии проектирования / Пер. с пол. – М.: Мир, 1980.
7. *Сайфуллин Р.С.* Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. 240 с.
8. Способы защиты оборудования от коррозии / Под ред. Б.М. Строкан, А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 280 с.
9. *Реформатская И.И.* // Международная школа повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий» / Под ред. В.А. Махлина. – М.: 1999. Т. 1. С. 185.
10. *Свистунова Т.В.* // Международная школа повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий» / Под ред. В.А. Махлина. – М.: 1999. Т. 2. С. 176.

Часть IV

Методы защиты машин и аппаратов химических производств от коррозии

Основным условием противокоррозионной защиты металлов является уменьшение скорости коррозии. Уменьшить скорость коррозии можно:

- путем подбора соответствующих коррозионностойких сплавов;
- изменением состава агрессивной среды;
- применением защитных покрытий;
- изоляцией металла от агрессивной среды слоем более стойкого материала;
- электрохимическими методами защиты.

Первую группу методов защиты применяют на стадии изготовления металла, в процессе его термической и механической обработки. Принципы легирования и создания сплавов с определенными коррозионными и эксплуатационными характеристиками рассматривались ранее.

Вторая группа методов борьбы с коррозией — это обработка среды с целью уменьшения ее агрессивности путем введения ингибиторов коррозии. Эти методы находят все более широкое применение.

Нанесение изолирующего покрытия на поверхность металла позволяет в значительной степени снизить скорость его коррозии. Этот метод является универсальным и его давно применяют. Различают органические, например, лакокрасочные, и неорганические (гальванические, фосфатные и т.д.) покрытия. В ряде случаев для повышения защитного действия комбинируют неорганическое и органическое покрытие. Особенно часто применяют фосфатирование в качестве промежуточного слоя, обеспечивающего хорошую адгезию к металлу. В этом случае защитная способность органического покрытия возрастает в несколько раз.

К электрохимическим методам борьбы с коррозией относятся такие, в основе которых лежит принцип непосредственного воздействия на скорость протекания сопряженных анодных и катодных реакций. Прежде всего это выражается в изменении потенциала защищаемого металла. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛА ОТ КОРРОЗИИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ТОНКОСЛОЙНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

К рассматриваемому виду покрытий относятся *неорганические защитные пленки, гальванопокрытия и лакокрасочные покрытия*. Защита металла от коррозии полимерными материалами рассматривалась в главе 8.

Выбор того или иного вида покрытия зависит от сроков эксплуатации изделий и скорости коррозии. На рис. 9.1 представлены обобщенные данные по изменению доли экономически

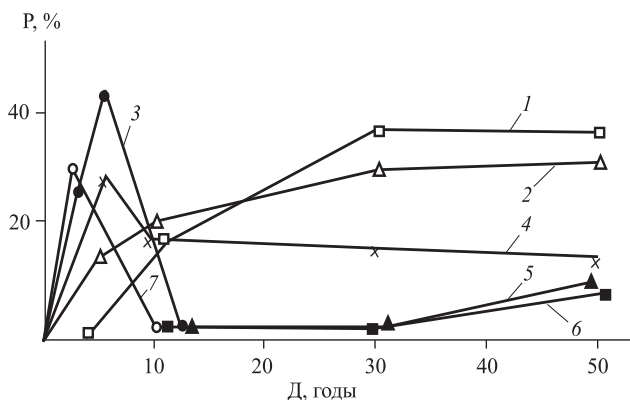


Рис. 9.1. Распределение Р удельного веса различных способов защиты в зависимости от требуемой долговечности Д стальных конструкций в объеме применяемых противокоррозионных средств:

1 — электрометаллизация (80 мкм) + ЛКП (лакокрасочное покрытие); 2 — горячее цинкование (60–80 мкм); 3 — ЛКП (120 мкм) по пескоструйнообработанной поверхности; 4 — низколегированная сталь без ЛКП; 5 — ручная металлизация (150–200 мкм); 6 — ручная металлизация (150–200 мкм) + ЛКП; 7 — ЛКП (120 мкм) на поверхности с ручным удалением ржавчины. 1, 2, 4, 6 — 0,5–1,0 мм/год; 3, 7 — 0,05 мм/год

выгодных способов противокоррозионной защиты в зависимости от требуемой долговечности и степени агрессивности среды. Из рисунка видно, что применение лакокрасочных покрытий выгодно при долговечности не более 10 лет и скорости коррозии металла до 0,05 мм/год.

Повышение долговечности при скорости коррозии металла 0,5–1,0 мм/год может быть достигнуто путем применения комбинированных металлизационных лакокрасочных покрытий. Например, горячее цинкование плюс лакокрасочное покрытие, ручная металлизация плюс лакокрасочное покрытие. Использование этого вида защиты позволяет увеличить продолжительность защиты до 30 лет и более.

9.1. Фосфатные и оксидные защитные пленки

Большинство металлов в атмосферных условиях покрыты оксидными пленками. Однако эти пленки не всегда обеспечивают защиту от коррозии.

Методами химической и электрохимической обработки можно создать на поверхности фосфатные или оксидные покрытия, которые обладают высокой адсорбционной способностью, электроизоляционными свойствами, повышенной твердостью и износостойкостью. При дополнительной обработке пассивирующими растворами, смазочными или лакокрасочными материалами значительно повышается коррозионная стойкость металлов и сплавов.

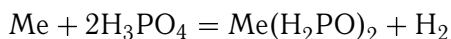
9.1.1. Фосфатирование

Технология процесса фосфатирования проста. Фосфатирование применяют для черных и цветных металлов и оно состоит в образовании малорастворимых фосфатов железа, марганца или цинка. Основан метод на свойствах солей фосфорной кислоты. Фосфорная кислота — H_3PO_4 — может образовывать три вида солей:

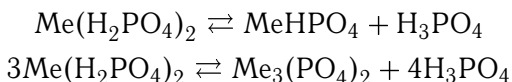
- однозамещенные – дигидрофосфаты $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;
- двухзамещенные – моногидрофосфаты MeHPO_4 ;
- трехзамещенные – фосфаты $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$
(где Me — двухвалентный металл).

В воде растворяются только фосфаты аммония и щелочных металлов. Двух- и трехзамещенные фосфаты железа, марганца и цинка малорастворимы. Следовательно, если создать условия для их образования, то они будут оставаться на поверхности металла.

При взаимодействии металла с фосфорной кислотой первоначально образуются дигидрофосфаты:

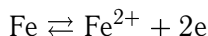


При снижении концентрации фосфорной кислоты получают вторичные и третичные соли:

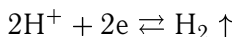


В образовании фосфатной пленки участвуют продукты взаимодействия фосфорной кислоты с металлом и вещества, входящие в состав раствора для фосфатирования.

Предполагается, что образованию фосфатной пленки предшествуют реакции ионизации железа:



и выделение водорода:



Железо, переходящее в раствор, связывает фосфорную кислоту и равновесие реакций смещается вправо. Выпадающие в осадок ди- и трифосфаты кристаллизуются на поверхности стального изделия, образуя плотную кристаллическую пленку.

Фосфатирование заканчивается после того, как вся поверхность покрывается сплошной пленкой и выделение водорода прекратится. Фосфатные пленки обладают хорошей адгезией, имеют высокоразвитую шероховатую поверхность. Они являются хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий и пропитывающих смазок. Фосфатирование используют для изделий, которые эксплуатируют в морской воде, в тропических районах. Недостатком фосфатных пленок является низкая прочность и эластичность. Они имеют короткий срок эксплуатации.

9.1.2. Оксидирование

Оксидирование — это процесс образования оксидных пленок на поверхности металлических изделий.

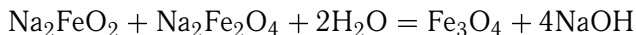
Современный метод оксидирования — химическая и электрохимическая обработка деталей в щелочных растворах.

Электрохимическое оксидирование ведут в растворе 4 %-го едкого натра при 65–120 °С и анодной плотности тока от 2,5 до 10 А/дм². Продолжительность анодной обработки не превышает 60 минут.

Качественное покрытие состоит из магнитной окиси железа, получающейся в результате последовательных превращений:



Оксидирование черных металлов носит также название воронения. Его осуществляют в растворе состава (г/л): NaOH — 600–700; NaNO₂ — 200–250; NaNO₃ — 50–100. Температура — 135–145 °С, время 30–90 мин. В процессе происходит растворение железа с образованием соединений Na₂FeO₂ и Na₂Fe₂O₄, из которых образуется поверхностная пленка оксида железа — Fe₃O₄:



Оксидная пленка на малоуглеродистой стали имеет глубокий черный цвет, а на высокоуглеродистых сталях — черный с сероватым оттенком. Для повышения антикоррозионных свойств оксидированное изделие погружают на 2–3 мин в горячий 2–3%-й раствор мыла, а затем на 5–10 мин в минеральное трансформаторное или машинное масло при температуре 105–120 °С. После этой операции поверхность покрытия становится блестящей, с равномерной черной окраской. Возможно оксидирование и магниевых сплавов — в хромовокислых электролитах с последующим нанесением лакокрасочных покрытий. Толщина оксидных пленок составляет 0,8–1,5 мкм.

Противокоррозионные свойства поверхностной пленки оксидов невысоки, поэтому область применения этого метода ограничена. Основное назначение его — декоративная отделка. Почти все стрелковое оружие и ряд точных приборов подвергают воронению, в результате чего изделия приобретают красивый черный цвет. Воронение используют и в том случае, когда необходимо сохранить исходные размеры изделия, так как оксидная пленка составляет всего 1,0–1,5 микрона.

9.1.3. Пассивирование

Для защиты от коррозии применяют метод *пассивирования* — обработка металла в растворах хроматов или нитратов.

Для пассивирования оцинкованных изделий применяют раствор: 8–10 мл/л H₂SO₄ и Na₂Cr₂O₇·2H₂O — 200 г/л. Время обработки 5–30 с. От времени обработки зависит окраска пленки. При выдержке 5 с. цвет пленки радужный с зеленоватым оттенком, а масса пленки составляет 0,9–1,2 г/м². При дальнейшем увеличении времени цвет меняется от желтого до коричневого.

Для пассивирования алюминия используют раствор бихромата калия (200 г/л) и 2 мл/л HF.

Пассивация меди в хроматных растворах дает особенно хорошие результаты при защите изделий, соприкасающихся с парами

SO₂ и растворами нейтральных солей. Стальные детали можно обрабатывать в 60–90 %-м растворе нитрита натрия. В результате они не ржавеют в течение двух лет.

9.1.4. Анодирование

Анодирование — это процесс образования оксидных пленок на поверхности алюминия. В обычных условиях на поверхности алюминия присутствует тонкая пленка оксидов Al₂O₃ или Al₂O₃ × nH₂O, которая не может защитить его от коррозии. Под воздействием окружающей среды алюминий покрывается слоем рыхлых белых продуктов коррозии. Процесс искусственного образования толстых оксидных пленок может быть проведен химическим и электрохимическим способами.

Пленки, образующиеся при анодной обработке алюминия, обладают достаточной толщиной и рядом ценных свойств. Они защищают металл от коррозии и являются хорошим подслоем под лакокрасочные покрытия. Анодные пленки на алюминии обладают большим сопротивлением к истиранию, имеют высокое омическое сопротивление и хорошо окрашиваются, что позволяет придать изделиям из анодированного алюминия красивый вид. Для анодного окисления используют два типа электролитов.

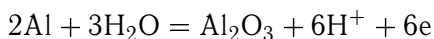
В растворах слабых кислот (борная, винная, лимонная) и их солей оксидная пленка не растворяется. В этом случае получают беспористые, плотные, не проводящие электрический ток покрытия толщиной до 1 мкм. Такие пленки используют в качестве электроизоляционных покрытий в производстве конденсаторов.

Электролиты второго типа содержат растворы серной, хромовой и щавелевой кислот, в которых происходит частичное растворение оксидной пленки алюминия. В этих электролитах получают пористые пленки толщиной от 1 до 50 мкм.

На практике анодирование алюминия и его сплавов проводят в растворах серной кислоты концентрацией 180–200 г/л, хромового ангидрида (3 %-го) и щавелевой кислоты (3–10 %-й) с плотностью тока 80–200 А/м², при напряжении до 24 В в течение 15–60 мин. Катоды выполняются из свинца или стали марки 12Х18Н9Т.

Для повышения защитных свойств изделие после оксидирования обрабатывают паром или горячей водой и далее в горячих растворах хроматов и бихроматов. При обработке паром в порах пленки образуется гидроксид алюминия, а в хромовых растворах — более стойкие соединения типа (AlO)₂CrO₄.

Оксид образуется на поверхности алюминия в результате анодного окисления:



Он состоит из двух слоев: плотного барьерного слоя толщиной 0,01–0,1 мкм, расположенного непосредственно на поверхности металла, и внешнего пористого слоя толщиной до 200–400 мкм.

Химическое оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют в щелочных хромистых растворах состава (г/л): Na_2CrO_4 — 15; NaOH — 2,5 и Na_2CO_3 — 50 при температуре 90–95 °С в течение 5–10 мин. Образуются пленки толщиной 3–4 мкм с невысокими механическими и диэлектрическими свойствами. Процесс простой, быстрый и не требует специального оборудования.

9.2. Гальванические покрытия

Одним из способов защиты от коррозии является нанесение поверхностных гальванических покрытий. Электроосаждение имеет ряд преимуществ перед другими методами защиты, т.к. оно позволяет:

- регулировать толщину слоя;
- экономно расходовать цветные металлы;
- наносить покрытия из металлов, имеющих высокую температуру плавления, как то хром, никель, медь, серебро, платина.

Защитные электрохимические покрытия должны обладать:

- способностью изолировать изделие от агрессивной среды;
- собственной коррозионной стойкостью;
- заданными физико-механическими свойствами.

Все эти качества определяются условиями зарождения и роста кристаллов.

Получение осадков с высокими защитными свойствами возможно при введении в электролит различных добавок и поверхностно-активных веществ, которые часто имеют жесткие экологические нормативы. Поэтому совершенствование процессов электрохимических покрытий уже не может базироваться на поисках органических добавок, а требует детального физико-химического изучения закономерностей роста кристаллов. В последнее время появилось много научно-исследовательских и обзорных работ в этом направлении.

Было показано, что образование монослоя адсорбированных атомов следует рассматривать как первую стадию электроосаждения металлов. Она играет важную роль в определении характера последующего роста и свойств покрытий.

Многочисленные исследования показали, что для большинства систем монослои состоят из нейтральных атомов, имеют однородное распределение, и их адсорбция может быть описана изотермами Фрумкина и Темкина.

Анионы Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} влияют на образование монослоев, конкурируя с адсорбированными атомами и оказывая влияние на свойства поверхности.

Монослои металлов отличаются по своим физическим свойствам от массивного металла. Так, адсорбция серебра на платине снижает работу выхода электронов с 5,8 до 2,7 эВ. При толщине более трех монослоев работа выхода становится равной чистому металлу.

Активные центры играют важную роль в процессах электрокристаллизации, определяя число возникающих кристаллов.

Введение ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) влияет на число активных центров и процессы зарождения кристаллов. Электроосаждение металлов происходит, как правило, при высоких перенапряжениях. Электроосажденные слои в присутствии ПАВ имеют размер кристаллов на несколько порядков меньше, чем при обычной кристаллизации, т.к. адсорбция примесей тормозит линейный рост кристаллов, а высокое перенапряжение способствует возникновению большого числа кристаллов. В этом случае осадки получают твердые, малопластичные, а иногда и хрупкие.

Адсорбция примесей вызывает нарушения в построении кристаллической решетки, которая содержит точечные (вакансии и примеси), линейные (краевые и винтовые дислокации) и плоскостные дефекты. Высокая концентрация вакансий обуславливает резкое повышение скорости диффузионных процессов, количество дефектов в кристаллической решетке увеличивается. Дефекты кристаллической решетки оказывают существенное влияние на физические свойства образующихся осадков. В некоторых случаях на электроде возникает жидкоподобная структура — металлические стекла. Не имея границ зерен, они являются однородными метастабильными системами и часто обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с кристаллическими осадками такого же химического состава.

Вид покрытия, его толщина и назначение регулируются ГОСТ 9.303-84, и ГОСТ 9.306-85.

Защитные антикоррозионные покрытия могут быть *анодными* и *катодными*.

Металлические покрытия должны быть непроницаемыми для коррозионных агентов. Однако, если в металлическом покрытии есть дефекты в виде пор, царапин, вмятин, то характер коррозионного разрушения основного металла определяется электрохимическими характеристиками обоих металлов. По отношению к стали цинковое покрытие является анодным, а медное покрытие — катодным. Поэтому первоначально начинает разрушаться цинк. При этом он защищает от разрушения железо или сталь тем дольше, чем больше толщина покрытия, т.е. является протектором (рис. 9.2, а). Медь является катодным покрытием по отношению к железу, т.к. имеет потенциал более положительный. Поэтому разрушению будет подвергаться железо и тем в большей степени, чем выше пористость медного покрытия (рис. 9.2, б).

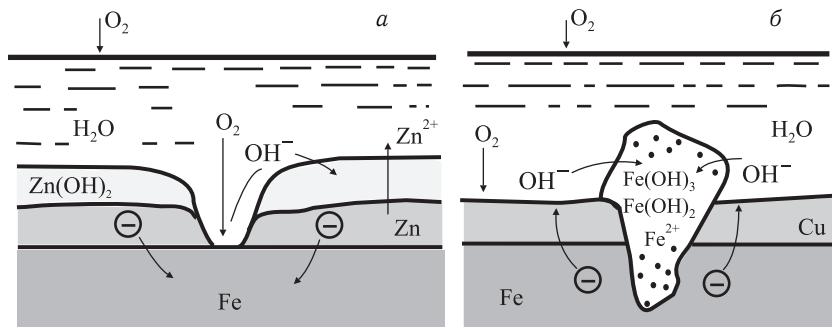


Рис. 9.2. Схема, поясняющая действие анодных (а) и катодных (б) по отношению к основному металлу металлических покрытий

9.2.1. Цинкование и кадмирование

Цинковые покрытия применяются для защиты от коррозии деталей машин, трубопроводов, стальных листов. Цинк — дешевый и доступный металл. Он защищает основное изделие механическим и электрохимическим способом, так как при наличии пор или оголенных мест происходит разрушение цинка, а стальная основа не корродирует.

Покрытия из цинка занимают доминирующее положение. С помощью цинка защищают от коррозии примерно 20% всех стальных деталей и около 50% производимого в мире цинка расходуется на гальванические покрытия.

В последние годы получили развитие работы по созданию защитных гальванических покрытий из сплавов на основе цин-

ка: Zn-Ni (8–12% Ni); Zn-Fe; Zn-Co (0,6–0,8% Co). При этом удается повысить коррозионную стойкость покрытия в 2–3 раза.

Цинкование проводят в кислых, цианидных и цинкатных электролитах. Осаждение цинка происходит с высоким выходом по току. Цинковые покрытия отличаются высокой степенью чистоты, химической стойкостью и хорошими механическими свойствами.

Применение цианидных электролитов обеспечивает получение более мелкозернистых покрытий. Их используют для обработки деталей сложной формы. Однако эти электролиты экологически опасны. В некоторых случаях цианидные электролиты заменяют на щелочные цинкатные.

Все большее распространение получают цинковые комбинированные электрохимические покрытия (КЭП). Из сульфатного электролита получают КЭП с включениями корунда до 0,4–0,5 масс.%. Из цинкатного электролита с порошком карбонильного никеля получают КЭП с содержанием никеля 6–12 мас.%. На основе цинка получают также покрытия с частицами полимеров — капрона и полиамида, содержание которых в КЭП составляет 0,9–3,1 мас.%. Эти покрытия в 1,5 раза более стойки к воздействию кислот, чем чистые цинковые покрытия.

Кадмий имеет более близкий потенциал к железу, чем цинк. Характер защиты кадмием зависит от коррозионной среды. Во влажной атмосфере и в присутствии хлор-ионов потенциал кадмия становится электроотрицательнее потенциала железа и кадмий электрохимически защищает металл от коррозии.

Необходимо учитывать высокую токсичность и дефицитность кадмия. Поэтому его применяют только для защиты особо важных деталей.

Для цинкования и кадмирования предложены электролиты, в которых металлы находятся в виде простых солей или в виде комплексных соединений. Наибольшее применение получили сульфатные электролиты. Их состав (г/л):

Цинкование	Кадмирование
ZnSO ₄ — 200–250	CdSO ₄ — 40–60
Na ₂ SO ₄ — 50–100	(NH ₄) ₂ SO ₄ — 240–250
Al ₂ (SO ₄) ₃ — 20–30	Препарат ОС-20 — 0,7–1,2
Декстрин — 8–10	Диспергатор НФ — 50–100
pH = 3,5 ÷ 4,5	Уротропин — 15–20

Катодная плотность тока для цинкования 100–400 А/м², для кадмирования — 80–120 А/м². Температура электролита для обеих процессов — 15–30 °С.

9.2.2. Покрытия из олова и свинца

Олово в контакте со сталью является катодом, так как его потенциал имеет более положительное значение по отношению к железу. Однако в среде органических кислот олово образует комплексные соединения и потенциал его становится более электроотрицательным. В этих средах олово выступает как анод. Покрытия из олова применяют в пищевой промышленности, при изготовлении печатных плат и т.д.

Около 50% добываемого олова расходуется на изготовление белой жести. С целью повышения коррозионной устойчивости производят оплавление оловянных покрытий. Блестящее оловянирование — это нанесение на поверхность металлических изделий блестящего слоя олова. По пористости и коррозионной стойкости они не отличаются от матовых покрытий, но обладают повышенной твердостью.

Для оловянирования применяют кислые и щелочные электролиты. Кислые электролиты просты по составу и работают при комнатной температуре. Они применяются для покрытия деталей простой конфигурации. Состав кислого электролита для покрытия оловом (г/л): SnSO_4 — $20 \div 25$; H_2SO_4 — $50 \div 100$; препарат ОС-20 — $2 \div 5$. Температура $15\text{--}30^\circ\text{C}$, плотность тока — $100\text{--}200 \text{ A/m}^2$.

Для покрытия оловом сложных деталей применяют щелочной электролит состава (г/л): $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ — $45 \div 90$; $\text{NaOH}_{\text{своб.}}$ — $7 \div 17$; CH_3COONa — 15. Температура $60\text{--}80^\circ\text{C}$, плотность тока — $50\text{--}200 \text{ A/m}^2$.

Свинец устойчив в среде серной кислоты и ее соединений. Свинец, как и олово, не может защищать стальные изделия электрохимически. Поэтому применяют свинцовые беспористые покрытия большой толщины (до 300 мкм), которые механически защищают детали из черных металлов в средах, содержащих серную и хромовые кислоты и их соли. Необходимо учитывать высокую токсичность свинца.

Для покрытия изделий свинцом в промышленности применяют борфтористоводородные или фенолсульфоновые электролиты. Осадки хорошего качества получают только в присутствии органических добавок. Состав электролитов (г/л):

Борфтористоводородный	Фенолсульфоновый
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ — 125–200	$\text{Pb}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ — 170–180
HBF_4 — 40–600	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}_{\text{своб.}}$ — 20–25
Клей столярный — 0,5–1,0	Клей столярный — 0,4–0,5

Электролиз проводят при температуре 15–30 °С и плотности тока 50–200 А/м².

9.2.3. Никелевые покрытия

Покрытие *никелем* используют для защиты от коррозии и для декоративной отделки деталей. Никель обладает стойкостью на воздухе, в растворах щелочей и в некоторых кислотах.

Никель в паре с железом является катодом, так как имеет более электроположительный потенциал, чем железо. Никель может защищать сталь только механическим путем, следовательно, покрытие не должно иметь пор и должно иметь большую толщину — 20–25 мкм. Существует несколько разновидностей никелевых покрытий.

Никелирование матовое — нанесение на поверхность металлических деталей матового слоя никеля. Основным компонентом электролитов для получения матовых осадков никеля является сульфат никеля. В раствор вводят также сульфат натрия или магния для получения пластичных и полируемых покрытий, а также борную кислоту для поддержания устойчивого значения pH.

Блестящее никелирование используют для защитно-декоративной отделки поверхности. При этом отпадает необходимость полирования покрытия. Блестящий никель можно наносить на детали со сложным профилем, он обладает способностью сглаживать неровности. Для получения блестящих покрытий в состав раствора электролита вводят специальные добавки — блескообразователи. Блестящие никелевые покрытия обладают пониженной коррозионной стойкостью по сравнению с матовыми покрытиями.

Никелирование черное — электролитическое нанесение на поверхность металлических изделий слоя никеля черного цвета. Такое покрытие используют как с защитно-декоративной целью, так и для уменьшения коэффициента отражения света. Оно нашло применение в оптической промышленности и в некоторых отраслях машиностроения. У черного никеля низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и прочности сцепления с поверхностью. Поэтому применяют предварительное оловянирование или осаждение матового никеля. Если применить предварительное цинкование, а затем осадить черный никель, то покрытия приобретают такую же коррозионную стойкость, как если бы они были покрыты только цинком. Часто черный никель наносят на изделия из меди или латуни.

Применяют также химический способ нанесения никеля на поверхность металлических изделий. Химически восстановленный никель отличается повышенной коррозионной стойкостью и твердостью. Он позволяет получать равномерные по толщине осадки, отличающиеся высокими декоративными свойствами и малой пористостью.

Усовершенствование процессов никелирования идет по пути создания новых электролитов и сплавов на основе никеля. Разработаны новые метансульфоновые растворы, из которых получают пластичные никелевые покрытия с низкими внутренними напряжениями.

Многослойные в два–три слоя никелевые покрытия обладают большей коррозионной стойкостью, чем однослойные. Первый слой никеля осаждают из простого никелевого электролита, а 2-й слой из электролита, содержащего серу в составе органических добавок. Потенциал никеля, содержащего серу, имеет более отрицательное значение, чем потенциал никеля без включений серы. Поэтому второй слой электрохимически защищает от коррозии первый слой никеля. Таким образом обеспечивается более высокая защита основного изделия.

Используют также двухслойное покрытие, называемое «сил-никель». Оно состоит из первого блестящего слоя никеля. Вторым слоем получают из электролита, содержащего в виде суспензии каолин. В ходе электролиза каолин осаждается вместе с никелем и включается в осадок.

Покрытия из сплавов Ni-W используются при изготовлении пуансонов штампов для производства телевизионных трубок. Совершенствуются процессы соосаждения Ni с фторопластом и MoS₂. Введение в матрицу покрытия алмазных и других неметаллических составляющих позволяет существенно повысить твердость и износостойкость никелевых покрытий.

Использование многослойных никелевых покрытий обеспечивает значительную экономию никеля и повышает их эксплуатационные свойства.

9.2.4. Хромирование

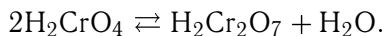
Хромовые покрытия широко применяют для защиты от коррозии и механического износа различных машин и аппаратов.

Хромовые покрытия бывают защитно-декоративные и функциональные. Хром по отношению к стали является катодом, и при их контакте разрушаться будет сталь. Поэтому хромовые покрытия на стали должны быть сплошными и беспористыми.

Стальные изделия могут быть защищены от коррозии в атмосферных условиях однослойным хромовым покрытием толщиной не менее 40 мкм.

Для деталей из меди и медных сплавов осаждают хром по никелевому подслою. Детали из цинковых, алюминиевых, магниевых сплавов покрывают хромом после нанесения многослойного покрытия.

Основными компонентами электролитов для хромирования являются оксид хрома (VI) Cr_2O_3 и серная кислота. В водном растворе соединения Cr (VI) образуют смесь, состоящую из кислот $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2CrO_4 . В растворе эти кислоты находятся в динамическом равновесии:



При электролизе на катоде одновременно происходит восстановление Cr^{+6} до Cr^{+3} и до металлического хрома, а также разряд ионов водорода. Выход по току хрома не превышает 15–25 %. Хромирование — очень сложный процесс. Хром выделяется на катоде только при очень высоких плотностях тока (1000–3000 А/м²). Причем для каждой температуры имеется минимум плотности тока, ниже которого хром не осаждается.

Изменяя режим электролиза можно получить блестящие, матовые (серые) или «молочные» осадки хрома. Блестящие осадки имеют наиболее высокую твердость, хорошее сцепление с основным металлом и наименьшую хрупкость. Матово-серые осадки отличаются высокой хрупкостью. Покрытия «молочным» хромом имеют высокую твердость, пластичность, значительно меньшую пористость и более высокую защитную способность.

Стальные детали приборов и машин, работающих в жестких условиях эксплуатации, покрывают двумя слоями хрома: нижний — молочный и верхний — блестящий. Это обеспечивает хорошую защиту от коррозии и высокую износостойкость при необходимых декоративных качествах.

Хромирование черное применяется для защитно-декоративной отделки деталей, поверхность которых наряду с коррозионной стойкостью должна иметь низкий коэффициент отражения света. По сравнению с другими покрытиями черного цвета черное хромовое покрытие отличается повышенной коррозионной стойкостью. Наносят черный хром по подслою молочного или блестящего хрома или никеля. Черные хромовые покрытия состоят на 75 % из металлического хрома и на 25 % из оксидов хрома.

Традиционные процессы получения хромовых покрытий из растворов, содержащих соединения Cr (VI), экологически опасны. ПДК для Cr (VI) равно 0,02 мг/л, а для Cr (III) — 0,07 мг/л. В связи с этим отработанные гальваностои проходят сложную систему очистки. Первоначально соединения Cr (VI) восстанавливают до Cr (III). Если процесс восстановления проводят химическим путем, то применяют бисульфит натрия — NaHSO_3 . Для полного восстановления соединений Cr (VI) требуется 5–7-кратный избыток бисульфита и $\text{pH} = 2 \div 2,5$. В процессе очистки часть NaHSO_3 разлагается с выделением SO_2 , что приводит к дополнительному загрязнению атмосферы. Заключительная стадия очистки состоит в подщелачивании раствора до $\text{pH} = 8,0\text{--}8,5$ и осаждении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ вместе с другими примесями в осадок.

С целью улучшения экологической ситуации очень привлекательно выглядит идея получения осадков хрома их электролитов, содержащих соединения Cr (III). На этом пути возникают трудности, связанные с низким pH гидратообразования $\text{Cr}(\text{OH})_3$, инертностью аквакомплексов $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, образованием прочных внутриорбитальных комплексов и сложной конструкцией электролизера.

Разработанные электролиты на основе соединений Cr (III) не позволяли получить толстые слои. При достижении толщины в несколько микрон выделение хрома прекращается. Введение в раствор слабых лигандов, таких как муравьиная или малоновая кислоты, а также ряда добавок позволяет получать толстые осадки хрома (до 100–200 мкм). Использование новых электролитов дало возможность проводить осаждение хрома с выходами по току до 25–45 % и скоростью 0,8–1,6 мкм/мин вне зависимости от времени.

В процессе электролиза растворов, содержащих ионы Cr^{3+} , соединения Cr (VI) оказывают вредное влияние. Это требует усложнения конструкции электролизера и разделения диафрагмой или мембраной анодного и катодного пространства, так как шестивалентные ионы хрома (Cr^{6+}) в основном образуются в результате химического взаимодействия с озоном, выделяющимся на аноде. Применение новых оксидных материалов, имеющих высокое перенапряжение для реакции образования соединений Cr (VI), позволило резко снизить выход по току Cr^{6+} и избежать конструктивного усложнения электролизера.

Таким образом, открываются перспективы для промышленного освоения новых передовых технологий нанесения защитных хромовых покрытий.

9.3. Жаростойкие защитные покрытия

Одним из способов защиты аппаратов от газовой коррозии является нанесение на их поверхность жаропрочных или жаростойких покрытий.

К защитным покрытиям предъявляют ряд требований. Они должны быть сплошными и непроницаемыми для агрессивной среды, обладать высокой прочностью сцепления с металлом, не ухудшать технологические свойства основного металла и т.д.

Различают следующие методы нанесения металлических защитных покрытий:

- 1) диффузионный;
- 2) распыление металла;
- 3) горячий метод — погружение изделия в расплавленный металл;
- 4) механотермический или *плакирование*.

Разберем каждый из методов более подробно.

9.3.1. Термодиффузионный метод покрытия

Термодиффузионный метод был разработан в 1938 году Н.А. Изгарышевым и Э.С. Саркисовым и получил практическое применение. Сущность метода состоит в поверхностном насыщении основного металла атомами легирующего компонента в результате диффузии его при высоких температурах. Тем самым удается значительно снизить расход легирующего металла.

Для создания термодиффузионного покрытия должны существовать следующие необходимые условия:

- возможность образования твердого раствора основного металла с металлом покрытия;
- атомный радиус металла покрытия не должен превышать атомный радиус основного металла, что обеспечивает свободу перемещения атомов вглубь кристаллической решетки.

Термодиффузионные покрытия на железе могут создавать металлы: Cu, Au, Zn, Ti, Al, Si, Cr, Mo и т.д. Из них наибольшее применение в промышленности нашли покрытия:

- *алюминием — термоалитирование;*
- *хромом — термохромирование;*
- *кремнием — термосилицирование.*

Термоалитирование проводят в металлической емкости, которая может выдерживать нагрев до 900–1000 °С. В эту емкость загружают очищенные от грязи и окалины стальные детали и тщательно засыпают реакционной смесью. Смесью состоит из 49 % порошкообразного алюминия или железо-алюминиевого сплава в порошке, 49 % оксида алюминия Al_2O_3 и 2 % хлористого аммония NH_4Cl . Засыпка производится плотно, толщина засыпки около дна не менее 10 см. Емкость снабжена клапаном, позволяющем

избыточным газам выходить наружу (рис. 9.3).

Инертный наполнитель — Al_2O_3 — не дает возможность частицам алюминия слиться и при повышении температуры сплавиться в общую массу. Он способствует сохранению алюминия в диспергированном состоянии и обеспечивает общее пористое состояние реакционной смеси, облегчающее

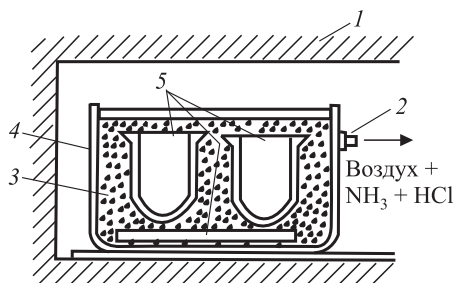
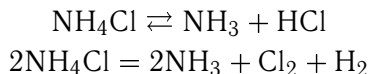


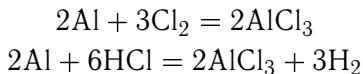
Рис. 9.3. Схема процесса термоалитирования:

1 — печь; 2 — клапан; 3 — реакционная смесь; 4 — железный ящик; 5 — изделия

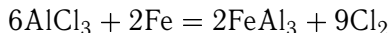
протекание диффузионных процессов. Хлористый аммоний вводится для вытеснения воздуха с целью предотвращения окисления изделия и для создания особой газовой атмосферы. При нагревании до 900–1000 °С NH_4Cl разлагается. При этом могут протекать реакции:



При воздействии Cl_2 или HCl на алюминий происходят реакции:



Хлористый алюминий является летучим соединением и быстро достигает поверхности стального изделия. На поверхности протекает обменная реакция:



Освобожденный хлор взаимодействует с алюминием и вновь дает летучий хлористый алюминий.

Таким образом осуществляется перенос металла покрытия на металл изделия через газовую фазу. Затем происходит диффузия атомов алюминия в поверхностный слой детали. Нагрев ведут при $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 5–6 часов. Глубина защитного слоя тем больше, чем выше температура и продолжительность процесса (рис. 9.4). Обычно получают поверхностные слои толщиной от 0,3 до 0,6 мм.

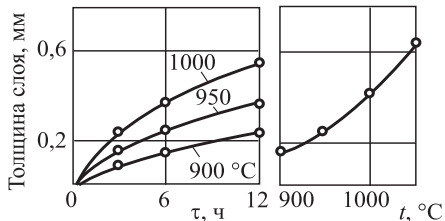


Рис. 9.4. Влияние продолжительности и температуры процесса алитирования на толщину защитного слоя

Жаропрочность покрытия обеспечивают оксиды типа Al_2O_3 и FeAl_2O_4 . Внешний слой наиболее обогащен алюминием, средний слой близок по составу к интерметаллическому соединению FeAl_3 , далее вглубь идет твердый раствор алюминия в железе с постепенным снижением содержания алюминия.

Термоалитирование значительно повышает жаростойкость стальных изделий (рис. 9.5). Они могут эксплуатироваться продолжительное время при температурах $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Обеспечивают хорошую защиту против газовой коррозии в атмосферах, содержащих соединения серы. При температурах выше 1000°C их защитные свойства падают.

Диффузионное насыщение стали алюминием является одним из самых надежных способов защиты от действия кислорода при высоких температурах. Алитированные изделия могут использоваться вместо жаростойких сталей.

Внешний алитированный слой обладает повышенной хрупкостью. Поэтому алитированию подвергают изделия в собранном виде.

Алитированные изделия находят широкое применение для защиты от газовой коррозии оборудования нефтеочистительных и нефтеперегонных установок, деталей газогенераторов, муфельных печей и т.д.

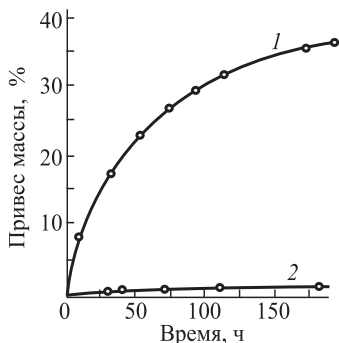


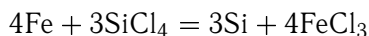
Рис. 9.5. Повышение жаростойкости стали при термоалитировании поверхности ($t = 800^\circ\text{C}$).

1 — сталь с покрытием; 2 — сталь после термоалитирования

Термохромирование — процесс насыщения поверхности изделий из стали или чугуна хромом. Его проводят при температуре 1000–1500 °С в смеси порошкообразного хрома или феррохрома, каолина и хлористого аммония. Процесс продолжается 8–16 часов. За это время получают слой толщиной 50–200 мкм. Содержание хрома во внешнем слое покрытия превышает 50 % и состав слоя представляет собой твердый раствор Fe–Cr.

Термохромированные изделия обладают высокой жаростойкостью, твердостью и жаропрочностью. Они широко применяются в химической и нефтехимической промышленности, особенно в окислительных средах, и в деталях, испытывающих повышенные нагрузки от трения.

Термосилицирование является аналогичным технологическим процессом. Оно осуществляется с применением смеси порошков — ферросилиция, шамота и хлорида аммония, или в газообразной среде соединений кремния — SiF₄, SiCl₄. Процесс ведут при температуре 1100–1200 °С в течение 10–24 часов. При этом протекает реакция:



Глубина защитного слоя составляет 0,8–1,0 мм. Поверхность силицированных изделий тверда, износостойка. Такое покрытие хорошо защищает углеродистую сталь от газовой коррозии.

В табл. 9.1 приводится сравнительная характеристика термодиффузионных видов покрытий.

Таблица 9.1

Влияние термодиффузионных покрытий на максимальную температуру эксплуатации и свойства металлических изделий

Вид покрытия	Максимальная температура длительной эксплуатации, °С	Дополнительные свойства, сообщаемые обрабатываемым изделиям
Термохромирование	800	Увеличивается жаропрочность, твердость и устойчивость к износу
Термоалитирование	950	Повышается жаростойкость Увеличивается хрупкость
Термосилицирование	1000	Повышается износостойкость

Метод термолегирования является одним из широко используемых методов противокоррозионной защиты.

Изделия, легированные в поверхностном слое, обычно гораздо дешевле, чем изготовленные целиком из высоколегированного сплава. Они сочетают в себе высокую жаропрочность и жаро-

стойкость, тогда как высоколегированные жаростойкие сплавы часто обладают недостаточной жаропрочностью.

Кроме того, поверхностный защитный слой позволяет сохранить хорошие механические свойства изделий в то время, как в легированных сплавах эти свойства часто ухудшаются.

9.3.2. Горячий метод или метод погружения в расплавленный металл

Это старейший и наиболее простой способ нанесения металла на стальные листы, проволоку и готовые изделия. «Горячие» покрытия образуются при погружении защищаемого металла в расплав металла, используемого для покрытия. В качестве последних применяют металлы, имеющие невысокую температуру плавления: цинк ($t_{\text{пл}} = 419^\circ\text{C}$), олово ($t_{\text{пл}} = 232^\circ\text{C}$), свинец ($t_{\text{пл}} = 327^\circ\text{C}$), алюминий ($t_{\text{пл}} = 658^\circ\text{C}$).

Перед нанесением на металл покрытия его обрабатывают флюсом, состоящим из 52–56 % хлорида аммония, 5–6 % глицерина и остальное — хлорид покрываемого металла. Флюс защищает расплав от окисления и, кроме того, удаляет с поверхности оксидные и солевые пленки. К числу недостатков этого способа относятся сравнительно большой расход наносимого металла, неравномерность покрытия по толщине и невозможность нанесения металла на резьбу, в узкие отверстия и т.д.

Горячее лужение используют в пищевой промышленности. Горячее цинкование применяют для защиты готовых изделий от коррозии в атмосфере и в воде.

В химическом машиностроении используют нанесение на железо или сталь алюминия. Алюминиевые покрытия получают в ваннах с расплавленным алюминием, нагретым до $780\text{--}800^\circ\text{C}$, погружая детали на 40–50 мин.

Большое применение нашел способ горячего свинцевания. Горячие свинцовые покрытия применяют для защиты мешалок, кранов, различной арматуры. При толщине покрытия в несколько миллиметров на железе получают плотный беспористый слой свинца.

Для защиты особо ответственных аппаратов, или при работе с очень агрессивными средами применяют гомогенное свинцевание. По этому способу свинец наносится на предварительно луженую поверхность защищаемой конструкции в виде капель расплава, которые смачивая деталь и растекаясь по поверхности, образуют гомогенное покрытие. Например, емкости, покрытые методом гомогенного свинцевания, применяются для хранения и транспортировки брома.

9.3.3. Металлизация напылением

Сущность метода состоит в нанесении расплавленного металла на поверхность защищаемого изделия с помощью струи сжатого воздуха или инертного газа. Частицы расплавленного металла, двигаясь с большой скоростью, ударяются о поверхность основного металла и сцепляются с ней, образуя металлическое покрытие. Металл поступает в распылитель в виде проволоки и расплавляется либо в газовом пламени, либо в электрической дуге, создающейся между двумя электродами. Проволока подается специальным механизмом со скоростью до 2,5 м/мин.

Покрытия наносят с целью защиты изделий от коррозионного воздействия среды, для восстановления изношенных трущихся поверхностей, для придания изделиям жаростойкости. Металлизацией можно покрывать большие сложной формы конструкции в собранном виде.

На рис. 9.6 приведена схема устройства электрометаллизатора проволоочного типа. Концы проволок, по которым проходит электрический ток, выходя из наконечника (4), встречаются и возникает вольтовая дуга, под действием которой концы проволок расплавляются. Струя сжатого воздуха через сопло (5) распыляет расплавленный металл.

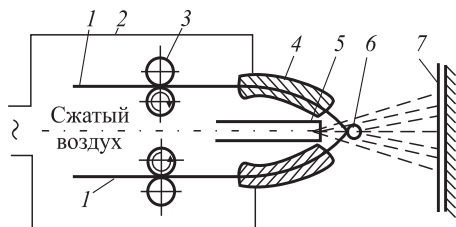


Рис. 9.6. Схема устройства электрометаллизатора:

1 — проволока; 2 — корпус аппарата; 3 — механизм для протягивания проволоки; 4 — наконечник; 5 — воздушное сопло; 6 — электрическая дуга; 7 — металлизуемая деталь

Вместо двух проволок можно взять три и подавать на них ток от трехфазного источника тока. В этом случае образуется сочетание электрических дуг, горящих между концами различных проволок. Такой металлизационный аппарат применяют обычно для получения псевдосплавов (искусственных сплавов железа с медью, цинком, алюминием и т.д.). Полученные таким образом псевдосплавы обладают очень высокими антифрикционными свойствами.

При газовой металлизации происходит более мелкое и равномерное распыление металла. При электрической металлизации из-за невозможности одинакового оплавления концов проволоки в напыленном слое обнаруживают частицы различных размеров — от 10 мкм до 100 мкм. Такая неоднородность частиц по размерам ухудшает физико-механические свойства металлизированных покрытий.

Основной металл детали в процессе металлизации нагревается весьма незначительно, поэтому он не претерпевает структурных изменений и его усталостная прочность не понижается.

Получаемое покрытие имеет чешуйчатую структуру и высокую пористость. При металлизации расходуется большое количество металла на угар и распыление, покрытие имеет пористую структуру, неравномерную толщину и низкую адгезию к металлу. Толщина получаемого слоя обычно равна 0,5–0,7 мкм.

Метод напыления применяется в промышленности для защиты крупногабаритных конструкций в собранном виде, например, газгольдеров, резервуаров и т.д. В химическом машиностроении он не нашел широкого применения вследствие недостатков, указанных выше. Известно только применение алюминиевых покрытий, полученных подобным способом, для защиты от коррозии оборудования заводов, перерабатывающих сернистые нефти, вулканизационных котлов и подобных аппаратов.

9.3.4. Плакирование — термомеханический способ

Плакирование является наиболее совершенным методом защиты малостойких металлов сплавами или металлами, обладающими повышенной коррозионной стойкостью.

Способ плакирования заключается в том, что на матрицу основного металла накладывают с обеих сторон листы другого металла, затем весь пакет подвергают горячей прокатке. В результате термодиффузии на границе раздела металлов получают прочное многослойное изделие.

Для плакирования применяют металлы и сплавы, обладающие хорошей свариваемостью: углеродистые и кислотостойкие стали, дюралюмины, сплавы меди.

В качестве защитного покрытия для плакирования используют алюминий, тантал, молибден, титан, никель, нержавеющие стали.

Толщина плакирующего слоя колеблется от 3 до 40% от толщины защищаемого металла. Плакированную сталь можно

подвергать всем видам механической обработки, в том числе штамповке и сварке.

Металлургическая промышленность выпускает углеродистую сталь в виде листов марок Ст.3, 10, 15К, 20К и др., лакированную хромистыми, хромо-никелевыми и другими высоколегированными сталями (08Х17Т, 08Х13, 10Х17Н13М2Т, 15Х25Т, 12Х18Н10Т и др.) различной толщины. Известны также сплавы, лакированные медью, серебром, алюминием. В электрохимической промышленности нашли широкое применение бианоды – лакированные электроды, основу которых составляет титан или тантал, а защитный слой состоит из платины, родия, иридия.

Метод лакирования позволяет экономить дорогостоящие металлы или высоколегированные сплавы и находит широкое применение в промышленности.

9.4. Лакокрасочные защитные покрытия

Лакокрасочные покрытия — один из самых распространенных и надежных способов защиты от коррозии. Они дешевы и доступны, имеют простую технологию нанесения на поверхность, легко восстанавливаются в случае повреждения, отличаются разнообразием внешнего вида и цвета.

Ежегодно более 80% металлоизделий, используемых в народном хозяйстве, подвергаются окрашиванию. В 1999 г. производство лакокрасочных материалов достигло 26,7 млн.т. Это свидетельствует об огромных масштабах средств, вовлеченных в сферу производства этого вида противокоррозионной защиты.

Эффективность применения лакокрасочных покрытий, как показывают данные рис. 9.1, целесообразна при условии долговечности эксплуатации не более 10 лет и скорости коррозии металла до 0,05 мм/год. Если требуется повышение долговечности или скорость коррозии металла составляет 0,5–1,0 мм/год, то следует применять комбинированные покрытия. Например, цинковые плюс лакокрасочное покрытие. Такое покрытие позволяет увеличить срок защиты до 30 лет.

Лакокрасочные покрытия классифицируются по условиям эксплуатации и по внешнему виду в соответствии с ГОСТ 9894-61.

Защитные действия лакокрасочного покрытия заключаются в создании на поверхности металлического изделия сплошной пленки, которая препятствует агрессивному воздействию окружающей среды и предохраняет металл от разрушения.

Компонентами лакокрасочных материалов служат *пленкообразующие вещества, растворители, пластификаторы, пигменты, наполнители, катализаторы (сиккативы)*.

Лаки — это коллоидные растворы высыхающих масел или смол в органических растворителях. Защитное твердое покрытие образуется вследствие испарения растворителя или полимеризации масла или смолы при нагревании или под действием катализатора.

Краски представляют собой суспензию минеральных пигментов в пленкообразователе.

Эмали — это раствор лака, в который введены измельченные пигменты.

Пленкообразователи — это природные масла, естественные или искусственные смолы. Масла по своему составу представляют собой сложные эфиры, т.е. являются продуктом взаимодействия кислот и спиртов. В основу классификации масел положена их способность к высыханию.

Наиболее распространенный масляный пленкообразователь — *олифа*. *Натуральную олифу* получают из высыхающих растительных масел, обработанных при 300 °С с целью частичной полимеризации. На воздухе олифа окисляется и полимеризуется до твердого состояния.

Растворители пленкообразующих веществ придают лакокрасочным покрытиям такую вязкость, при которой они легко наносятся на поверхность. В дальнейшем растворители испаряются. Растворителями могут быть: спирты, ацетон, бензин, скипидар, толуол, ксилол, этилацетат и др.

Пластификаторы или смягчители — это вещества повышающие эластичность пленок после высыхания. К ним относятся касторовое масло, каучуки, дибутилфталат, трикрезилфосфат, эфиры адипиновой кислоты.

Количество пластификаторов, вводимых в смесь, составляет 20–75 % от массы пленкообразователя.

Краски и пигменты вводят в состав лакокрасочных композиций для придания им определенного цвета. Краски растворяются в растворителях, а пигменты находятся в них в нерастворимом мелкодисперсном состоянии. Размер частиц от 0,5 до 5 мкм. В качестве пигментов используют охру, сурик свинцовый, хром свинцовый, цинковые белила, порошки металлов. Пигменты повышают твердость, атмосферную и химическую стойкость, износостойкость и т.д.

Наполнители — это инертные вещества, которые вводят в лаки и краски для снижения расхода пигментов, а также для

улучшения антикоррозионных свойств пленки. К ним относятся мел, тальк, каолин, асбестовая пыль и др.

Наполнители образуют прочную основу всей пленки. Частицы наполнителя распределяются в пленке между частицами пигмента и заполняют имеющиеся в ней промежутки. Благодаря этому пленка приобретает повышенную влагостойкость и антикоррозионные свойства. Схема строения лакокрасочной пленки представлена на рис. 9.7.

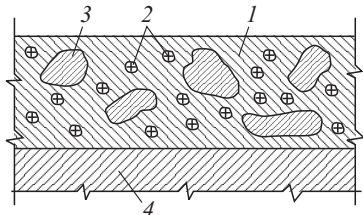


Рис. 9.7. Строение лакокрасочной пленки:

1 — пленкообразователь; 2 — наполнитель; 3 — пигмент; 4 — металл

Сиккативы или катализаторы представляют собой магниевые и кобальтовые соли жирных органических кислот. Их вводят в состав композиций для ускорения высыхания масляных пленок.

Успешная противокоррозионная защита лакокрасочными материалами в значительной степени зависит от соблюдения технологии получения покрытий. Основными факторами, влияющими на срок службы покрытия, являются:

- способ подготовки поверхности;
- методы нанесения и отверждения лакокрасочного покрытия;
- толщина комплексного покрытия.

Способы подготовки поверхности были рассмотрены ранее. Для оценки влияния подготовки поверхности можно привести такой пример. Срок службы покрытия эмалью МЛ-12 (3 слоя), нанесенной по грунтовке ГФ-12 при пескоструйной обработке поверхности — 7 лет, при абразивной обработке — 9 лет, при обезжиривании — 3 года, при фосфатировании с активатором — 12 лет. Активатор способствует формированию на поверхности малопористого мелкокристаллического фосфатного слоя с хорошей адгезией к металлу. Размер кристаллов 5–20 мкм.

Метод нанесения также оказывает влияние на срок службы покрытия. Так, срок службы покрытия алкидной эмалью ПФ-115 (желтой) при нанесении в электрополе — 12 лет, пневмораспылением — 11 лет, безвоздушным распылением — 10 лет, струйным обливом — 9 лет, окунанием — 8 лет. Разницу в сроках службы покрытий объясняют различной структурой сформированных покрытий. Более мелкие и плотноупакованные структуры образуются при нанесении покрытий методом электростатического распыления.

Существуют противоречивые мнения по вопросу выбора толщины защитного лакокрасочного покрытия. По некоторым данным защитные свойства покрытия пропорциональны его толщине, по другим — повышение толщины не всегда приводит к увеличению его долговечности. Поэтому в каждом отдельном случае подбирается оптимальная толщина лакокрасочного покрытия.

Выбор лакокрасочного покрытия определяется условиями его эксплуатации. Для защиты аппаратов от воздействия кислот, щелочей, растворителей и агрессивных газов готовят лакокрасочные покрытия на основе фенолоформальдегидных, полихлорвиниловых, эпоксидных и фторорганических полимеров.

Лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных соединений устойчивы в растворах NaOH (до 25 %) при нагревании до 125 °С, в соляной (до 25 %), серной (до 70 %), фосфорной и азотной кислотах. Они эластичны, влаго- и атмосферостойки в средах, содержащих Cl₂, HCl, хлороформ. Обладают высокими электроизоляционными и механическими свойствами.

Лаки и краски на основе полихлорвинила устойчивы к азотной, соляной, серной, уксусной и другим кислотам, щелочам и маслам. Они хорошо зарекомендовали себя в атмосферах, содержащих SO₂, SO₃, N₂O₃, NH₃, HCl. Их используют для защиты гальванических ванн, аппаратов химводоочистки и др.

Полиуретановые лаки и краски применяют для защиты изделий из магниевых и алюминиевых сплавов. Они стойки в атмосфере нефтепродуктов.

Термостойкие покрытия получают на основе кремнийорганических соединений. Они могут длительно работать при температуре до 300 °С, кратковременно выдерживают 500–800 °С. Такие краски и эмали используют для окрашивания вентиляционных и сушильных установок, теплообменников и др.

Требования по экологии создают самые большие сложности при разработке прогрессивного ассортимента лакокрасочных материалов. По данным зарубежных фирм газовые выбросы, включающие растворители, составляют 100–185 г/м² окрашиваемой поверхности. В 1991 г. на автомобильных производствах Европы этот показатель составлял 90 г/м². В 1993 г. он снизился до 50 г/м². Этому способствовало создание новых прогрессивных лакокрасочных материалов, отвечающих современным экологическим требованиям: с высоким сухим остатком (ВСО), водоразбавляемые и порошковые. В табл. 9.2 показана общая тенденция к переходу на использование экологически благоприятных лакокрасочных материалов в трех основных регионах мира.

Таблица 9.2

Распределение основных видов лакокрасочных покрытий

Тип лакокрасочного материала	США	Европа	Япония
	<i>Общий объем производства, млн. т</i>		
	6,4	7,9	2,0
	<i>Доля в общем объеме, %</i>		
ВСО	2,7	15,0	1,4
Водные	11	11	11
Порошковые	5,2	12,3	3,6
Органоразбавляемые	55	55	80

Материалы с высоким сухим остатком (ВСО) позволяют сократить на 30 % потребление органических растворителей, снизить в среднем на 20–30 % расход лакокрасочных материалов, а также увеличить в 1,5–2 раза срок службы покрытия. В нашей стране эти материалы находятся на стадии промышленного внедрения: полиэфирмеламиновая эмаль ПЭ-1282 (содержание нелетучих соединений — 65 %, режим сушки — 30 минут при 130 °С); эпоксиперхлорвиниловая эмаль ЭП-2154 (соответственно — 50 % и 3–5 часов при 20 °С); эпоксидная грунт-эмаль ЭП-5227.

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы занимают одно из ведущих мест в ассортименте продукции, отвечающей современным экологическим требованиям. Водные материалы применяются в основном при окрашивании изделий методом электроосаждения. Для этой цели используются водоразбавляемые лакокрасочные материалы на основе пленкообразователей-электролитов. Для электроосаждения используют грунтовки В-КЧ-0207, В-КФ-093, ВЭП-0190, эмали В-ФЛ-11990, МС-278, В-ЭП-2100.

Порошковые краски — новый вид современных лакокрасочных материалов. Их применение позволяет практически исключить опасность загрязнения окружающей среды, снизить пожаро- и взрывобезопасность при работе. В настоящее время ведутся работы, направленные на усовершенствование и удешевление этого вида покрытий.

Новым классом современных лакокрасочных материалов являются модификаторы ржавчины.

Эффективность грунтовок-модификаторов определяется не только природой пленкообразователя, но и наличием специальных добавок, обеспечивающих пропитку ржавчины и максимальную стабилизацию продуктов коррозии. Промышленность выпус-

кает грунтовок-модификаторы на основе водоразбавляемых пленкообразователей (ВА-ВА-0112, ВД-ВА-01 ГИСИ, ВД-К4-0184, ВД-К4-0251), и эпоксидные модификаторы (ЭП-0180, ЭП-0199 и ЭП-0191).

Одним из направлений повышения защитных свойств покрытий является *направленная модификация* серийных лакокрасочных материалов. В качестве модификаторов могут быть использованы различные поверхностно-активные вещества, выпускаемые промышленностью. Защитные свойства таких покрытий обусловлены образованием на поверхности комплексов, обеспечивающих пассивность металла.

Замедлить протекание анодного коррозионного процесса можно и введением в лакокрасочную композицию ингибиторов коррозии. К ним относятся хроматы, фосфаты металлов, азотсодержащие и силасановые соединения. Эффект действия таких соединений связан с растворением ингибитора в диффундирующей воде из внешней среды и последующей адсорбцией его ионов или молекул на активных центрах металла.

Методические рекомендации к главе 9

Вопросы для самопроверки

1. Какие поверхностные тонкослойные покрытия вам известны?
2. Охарактеризуйте свойства фосфатных и оксидных защитных пленок.
3. Какие существуют виды гальванических покрытий?
4. Перечислите разновидности жаростойких защитных покрытий.
5. Из каких компонентов состоят лакокрасочные покрытия? В чем сущность их защитного действия?

Темы для самостоятельных и контрольных работ

1. Поверхностные тонкослойные защитные покрытия, получаемые электрохимическим методом. Перечислите виды покрытий. Охарактеризуйте их защитные и механические свойства.
2. Жаростойкие покрытия. Способы получения. Защитные и физико-механические свойства.
3. Лакокрасочные покрытия. Состав. Новые модификации лакокрасочных покрытий.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТНЫЕ СРЕДЫ

10.1. Электрохимическая защита

Электрохимическая защита является способом противокоррозионной защиты металлических материалов, основанным на снижении скорости их коррозии путем смещения потенциала до значений, соответствующих крайне низким скоростям растворения. Сущность метода состоит в уменьшении скорости электрохимической коррозии металла при поляризации электрода от источника постоянного тока или при контакте с добавочным электродом, являющимся анодом по отношению к корродирующей системе.

На рис. 10.1 приведена схема, поясняющая снижение скорости растворения металла при различных способах его

электрохимической защиты. В зависимости от направления смещения потенциала металла электрохимическая защита подразделяется на катодную и анодную.

Электрохимическую защиту применяют в том случае, если потенциал свободной коррозии $E_{\text{кор}}$ конструкционного материала располагается в области активного растворения (E_1) или перепассивации (E_2), то есть материал растворяется с высокой скоростью.

При катодной защите снижение скорости растворения металла происходит вследствие смещения потенциала в область значений, отрицательнее $E_{\text{кор}}$. Например, если потенциал свободной коррозии E_1 металла располагается в области ак-

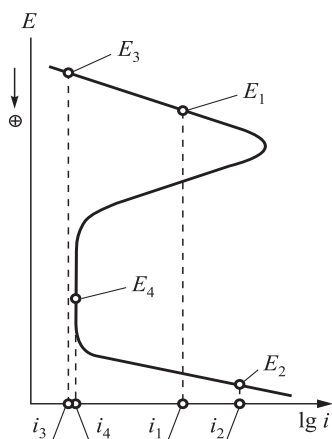


Рис. 10.1. Способы снижения скорости растворения металлов при электрохимической защите

тивного растворения (скорость растворения i_1), то сдвиг потенциала в отрицательную сторону до значения E_3 приводит к

снижению скорости растворения до величины i_3 , оказывающейся ниже i_1 . Аналогичное снижение скорости растворения металла происходит и в случае, когда потенциал свободной коррозии E_2 металла располагается в области перепассивации. При смещении потенциала в отрицательную сторону до величины E_4 скорость растворения снижается до i_4 . Различие заключается в том, что в первом случае снижение скорости растворения металла достигнуто без изменения характера его растворения — металл остался в активном состоянии. Во втором случае скорость растворения снизилась вследствие перехода металла из активного в пассивное состояние.

При анодной защите потенциал защищаемой конструкции смещают в область, положительнее $E_{\text{кор}}$. При этом происходит переход металла из активного в пассивное состояние. Так, если потенциал свободной коррозии E_1 металла располагается в активной области, и соответствующая ему скорость растворения равна i_1 , то при его смещении в положительную сторону до значения E_4 скорость растворения снижается до величины i_4 .

10.1.1. Катодная защита

Катодная защита применяется в тех случаях, когда металл не склонен к пассивации, то есть имеет протяженную область активного растворения, узкую пассивную область, высокие значения критического тока ($i_{\text{кр}}$) и потенциала ($E_{\text{кр}}$) пассивации. Осуществление катодной защиты возможно различными способами: снижением скорости катодной реакции (например, деаэрацией растворов, в которых протекает коррозионный процесс); поляризацией от внешнего источника тока; созданием контакта с другим материалом, имеющим в рассматриваемых условиях более отрицательный потенциал свободной коррозии (протекторная защита).

Катодную защиту с использованием поляризации от внешнего источника тока применяют для защиты оборудования из углеродистых, низко- и высоколегированных и высокохромистых сталей, олова, цинка, медных и медноникелевых сплавов, алюминия и его сплавов, свинца, титана и его сплавов. Как правило, это подземные сооружения (трубопроводы и кабели различных назначений, фундаменты, буровое оборудование), оборудование, эксплуатируемое в контакте с морской водой (корпуса судов, металлические части береговых сооружений, морских буровых платформ), внутренние поверхности аппаратов и резервуаров химической промышленности. Часто катодную защиту применяют

одновременно с нанесением защитных покрытий. Уменьшение скорости саморастворения металла при его внешней поляризации называют защитным эффектом.

Основным критерием катодной защиты является защитный потенциал. Защитным потенциалом называется потенциал, при котором скорость растворения металла принимает предельно низкое значение, допустимое для данных условий эксплуатации. Характеристикой катодной защиты является величина защитного эффекта Z (%):

$$Z = (K_0 - K_1) / K_0 \cdot 100 \%, \quad (10.1)$$

где K_0 [г/(м²·ч)] — скорость коррозии металла без защиты, K_1 [г/(м²·ч)] — скорость коррозии металла в условиях электрохимической защиты. Коэффициент защитного действия K_3 [г/А] определяют по формуле:

$$K_3 = (\Delta m_0 - \Delta m_1) / i_k, \quad (10.2)$$

где Δm_0 и Δm_1 — потери массы металла соответственно без катодной защиты и при ее применении (г/м²), i_k [А/м²] — плотность катодного тока.

При организации катодной защиты отрицательный полюс внешнего источника тока присоединяют к защищаемой металлической конструкции, а положительный полюс — к вспомогательному электроду, работающему как анод. В процессе защиты анод разрушается и его необходимо периодически заменять.

Источниками внешнего тока при катодной защите служат станции катодной защиты, обязательными элементами которых являются: преобразователь (выпрямитель), вырабатывающий ток; токоподвод к защищаемой конструкции, электрод сравнения, анодные заземлители, анодный кабель.

Станции катодной защиты бывают регулируемые и нерегулируемые. Нерегулируемые станции катодной защиты применяются в том случае, когда изменения сопротивления в цепи тока практически отсутствуют. Указанные станции работают в режиме поддержания постоянного потенциала или тока и применяются для защиты резервуаров, хранилищ, высоковольтных кабелей в стальной броне, трубопроводов и др.

Регулируемые станции катодной защиты применяются при наличии в системе блуждающих токов (близость электрифицированного транспорта), периодических изменений сопротивления растеканию тока (сезонные колебания температуры и влажности грунтов), технологических колебаний (изменение уровня раствора и скорости течения жидкости). Регулируемым параметром мо-

жет служить ток или потенциал. Частота расположения станций катодной защиты по длине защищаемого объекта определяется электропроводностью эксплуатационной среды. Чем она выше, тем на большем расстоянии друг от друга будут располагаться катодные станции.

Анодные заземлители, соединяющие положительный полюс катодной станции с землей, изготавливаются из различных материалов — стали, графита, ферросилицида, титана, платинированного титана и др. Схема расположения анодных заземлителей определяется конфигурацией защищаемой конструкции. Мощность станции катодной защиты определяется максимальным сопротивлением растеканию тока с анодных заземлителей. С целью снижения указанного сопротивления анодные заземлители располагают либо на участках грунта, обладающих минимальным сопротивлением, либо в специальных коксовых обсыпках.

Засыпка представляет собой толстый слой кокса, в которую добавляют гипс и поваренную соль в соотношении 4:1. Такая засыпка имеет высокую электропроводность.

Для защиты водных объектов аноды устанавливают на дне рек и морей. При защите заводской аппаратуры аноды погружают в технологические среды.

Катодную защиту внешним током применяют как дополнительное средство к изоляционному покрытию. При этом изоляционное покрытие может иметь повреждения. Защитный ток протекает в основном по обнаженным участкам металла, которые и нуждаются в защите.

Применяют катодную защиту внешним током и к конструкциям, имеющим значительные повреждения, что позволяет приостановить дальнейшее распространение коррозии.

Использование катодной защиты сопряжено с опасностью так называемой перезащиты. В этом случае вследствие слишком сильного смещения потенциала защищаемой конструкции в отрицательную сторону может резко возрасти скорость выделения водорода. Результатом этого является водородное охрупчивание или коррозионное растрескивание материалов и разрушение защитных покрытий.

10.1.2. Протекторная защита

Протекторная защита является разновидностью катодной защиты. К защищаемой конструкции присоединяют более электроотрицательный металл — протектор — который, растворяясь в окружающей среде, защищает от разрушения основную кон-

струкцию. После полного растворения протектора или потери контакта с защищаемой конструкцией, протектор необходимо заменить.

Протектор работает эффективно, если переходное сопротивление между ним и окружающей средой невелико. Действие протектора ограничивается определенным расстоянием. Максимально возможное удаление его от защищаемой конструкции называется радиусом защитного действия протектора.

Протекторную защиту применяют в тех случаях, когда получение энергии извне для организации катодной защиты связано с трудностями, а сооружение специальных электролиний экономически невыгодно.

Протекторную защиту применяют для борьбы с коррозией металлических конструкций в морской и речной воде, грунте и других нейтральных средах. Использование протекторов в кислых растворах нецелесообразно вследствие высокой скорости саморастворения.

В качестве протекторов можно применять металлы: Al, Fe, Mg, Zn. Однако использовать чистые металл в качестве протекторов не всегда целесообразно. Так, например, чистый цинк растворяется неравномерно из-за крупнозернистой дендритной структуры, поверхность чистого алюминия покрывается плотной оксидной пленкой, магний имеет высокую скорость собственной коррозии. Для придания протекторам требуемых эксплуатационных свойств в их состав вводят легирующие элементы.

В состав цинковых протекторов вводят Cd (0,025–0,15 %) и Al (0,1–0,5 %). Содержание таких примесей, как Fe, Cu, Pb стараются поддерживать на уровне не более 0,001–0,005 %. В состав алюминиевых протекторов вводят добавки, предотвращающие образование оксидных слоев на их поверхности — Zn (до 8 %), Mg (до 5 %), а также Cd, In, Ga, Hg, Tl, Mn, Si (от сотых до десятых долей процента), способствующие требуемому изменению параметров решетки. Магниево-цинковые протекторные сплавы в качестве легирующих добавок содержат Al (5–7 %) и Zn (2–5 %); содержание таких примесей, как Fe, Ni, Cu, Pb, Si поддерживают на уровне десятых или сотых долей процента. Железо в качестве протекторного материала используют либо в чистом виде (Fe-армко) либо в виде углеродистых сталей.

Цинковые протекторы применяют для защиты оборудования, эксплуатирующегося в морской воде (морских судов, трубопроводов, прибрежных сооружений). Применение их в слабосоленой, пресной воде и грунтах ограничено вследствие образования на их поверхности слоев гидрооксида $Zn(OH)_2$ или оксида цинка ZnO .

Алюминиевые протекторы применяют для защиты сооружений, эксплуатирующихся в проточной морской воде, а также для защиты портовых сооружений и конструкций, располагающихся в прибрежном шельфе.

Магниевые протекторы преимущественно применяют для защиты небольших сооружений в слабоэлектропроводных средах, где эффективность действия алюминиевых и цинковых протекторов низка, — грунтах, пресных или слабосоленых водах. Однако, из-за высокой скорости собственного растворения и склонности к образованию на поверхности труднорастворимых соединений, область эксплуатации магневых протекторов ограничивается средами с $\text{pH} = 9,5\text{--}10,5$. При защите магневыми протекторами закрытых систем, например резервуаров, необходимо учитывать возможность образования гремучего газа вследствие выделения водорода в катодной реакции, протекающей на поверхности магниевого сплава. Использование магневых протекторов сопряжено также с опасностью развития водородного охрупчивания и коррозионного растрескивания оборудования.

10.1.3. Анодная защита

Анодную защиту применяют при эксплуатации оборудования в хорошо электропроводных средах и изготовленного из легко пассивирующихся материалов — углеродистых, низколегированных нержавеющей сталей, титана, высоколегированных сплавов на основе железа. Анодная защита перспективна в случае оборудования, изготовленного из разнородных пассивирующихся материалов, например, нержавеющей сталей различного состава, сварных соединений.

При анодной защите потенциал активно растворяющегося металла смещают в положительную сторону до достижения устойчивого пассивного состояния (рис. 10.1). В результате происходит не только существенное (в тысячи раз) снижение скорости коррозии металла, но и предотвращается попадание продуктов его растворения в производимый продукт. Смещение потенциала в положительную сторону можно осуществлять от внешнего источника тока, введением окислителей в раствор или введением в сплав элементов, способствующих повышению эффективности протекающего на поверхности металла катодного процесса.

Анодная защита пассивирующими ингибиторами-окислителями основана на том, что в процессе их восстановления возникает ток, достаточный для перевода металла в пассивное состояние. В качестве ингибиторов могут быть использованы соли Fe^{3+} ,

нитраты, бихроматы и др. Применение ингибиторов позволяет защищать металл в труднодоступных местах — щелях, зазорах. Недостатком этого способа защиты является загрязнение технологической среды.

Действие окислителя на металл аналогично действию анодной поляризации. Известны работы Я.М. Колотыркина и Н.Я. Бунэ, в которых два одинаковых образца никеля подвергали различной обработке. Один образец выдерживали в растворе 1 н. H_2SO_4 , в котором содержалось некоторое количество окислителя ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KMnO_4). Второй образец в растворе 1 н. H_2SO_4 без окислителей поляризовали потенциостатическим методом. Данные обоих опытов совпали. Это свидетельствует о том, что как при химической, так и при электрохимической обработке пассивное состояние металла определяется величиной потенциала, независимо от способа его достижения.

При анодной защите методом катодного легирования в сплав вводят добавки (чаще благородный металл), на котором катодные реакции восстановления деполаризаторов осуществляются с меньшим перенапряжением, чем на основном металле. Например, как было показано ранее, в сплавах титана с небольшим количеством палладия происходит селективное растворение титана, а поверхность непрерывно обогащается палладием. Палладий выступает как протектор и пассивирует сплав. Аналогичный эффект наблюдается и для хромистых сталей при введении в сплав благородных металлов.

Анодная защита от внешнего источника основана на пропускании тока через защищаемый объект и на смещении потенциала коррозии в сторону более положительных значений.

Установка для анодной защиты состоит из объекта защиты, катода, электрода сравнения и источника электрического тока.

Основным условием возможности применения анодной защиты является наличие протяженной области устойчивой пассивности металла при плотности тока растворения металла не более $(1,5-6,0) \cdot 10^{-1} \text{ А/м}^2$.

Основным критерием, характеризующим состояние поверхности металла, является электродный потенциал. Обычно возможность применения анодной защиты для конкретного металла или сплава определяют методом снятия анодных поляризационных кривых. При этом получают следующие данные:

- потенциал коррозии металла в исследуемом растворе;
- протяженность области устойчивой пассивности;
- плотность тока в области устойчивой пассивности.

Эффективность защиты определяют как отношение скорости коррозии без защиты к скорости коррозии под защитой.

Как правило, параметры анодной защиты, полученные в лабораторных и производственных условиях, хорошо согласуются между собой. В зависимости от конкретных условий эксплуатации область защитных потенциалов при анодной защите лежит на 0,3–1,5 В положительнее потенциала свободной коррозии, а скорость растворения металлов при этом может уменьшиться в тысячи раз.

Существенным ограничением применения анодной защиты является вероятность возникновения локальных видов коррозии в области пассивного состояния металла. Для предотвращения этого явления на основании предварительных исследований рекомендуют такое значение защитного потенциала, при котором локальные виды коррозии не возникают; или в раствор вводят ингибирующие добавки. Например, анодная защита стали 12Х18Н10Т в растворах хлоридов в присутствии ионов NO_3^- предотвращает образование питтингов и снижает скорость растворения стали в 2000 раз. В ряде случаев вследствие повышенной опасности возникновения локальных коррозионных процессов применение анодной защиты неэффективно. Резкий рост критического тока пассивации металлов с увеличением температуры агрессивных сред ограничивает применение анодной защиты в условиях повышенных температур.

При стационарном режиме работы установки величина тока поляризации, требуемого для поддержания устойчивого пассивного состояния, постоянно меняется вследствие изменения эксплуатационных параметров коррозионной среды (температуры, химического состава, условий перемешивания, скорости движения раствора и др.). Поддерживать потенциал металлоконструкции в заданных границах можно путем постоянной или периодической поляризации. В случае периодической поляризации включение и выключение тока производят либо при достижении определенного значения потенциала, либо при его отклонении на определенную величину. В обоих случаях параметры анодной защиты определяют опытным способом в лабораторных условиях.

В качестве катодов используют малорастворимые материалы, например, Pt, Ta, Pb, Ni, платинированную латунь, высоколегированные нержавеющие стали и др. Схема расположения катодов проектируется индивидуально для каждого конкретного случая защиты.

Для успешного применения анодной защиты объект должен отвечать следующим требованиям:

- материал аппарата должен пассивироваться в технологической среде;
- конструкция аппарата не должна иметь заклепок, количество щелей и воздушных карманов должно быть минимальным, сварка должна быть качественной;
- катод и электрод сравнения в защищаемом устройстве должны постоянно находиться в растворе.

В химической промышленности для анодной защиты наиболее пригодны аппараты цилиндрической формы, а также теплообменники. В настоящее время анодная защита нержавеющей стали применяется для мерников, сборников, цистерн, хранилищ в производстве серной кислоты, минеральных удобрений, аммиачных растворов. Описаны случаи применения анодной защиты теплообменной аппаратуры в производствах серной кислоты и искусственного волокна, а также ванн для химического никелирования.

10.1.4. Кислородная защита

Кислородная защита является разновидностью электрохимической защиты, при которой смещение потенциала защищаемой металлоконструкции в положительную сторону осуществляется путем насыщения коррозионной среды кислородом. В результате этого скорость катодного процесса настолько возрастает, что становится возможным перевод стали из активного

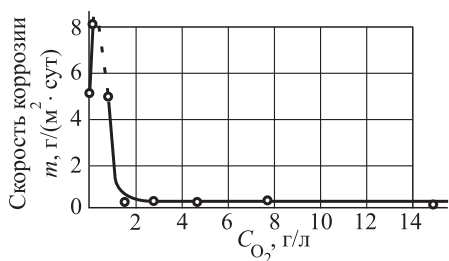


Рис. 10.2. Зависимость скорости коррозии низколегированной стали в воде при температуре 300 °С от концентрации кислорода в воде

в пассивное состояние. Поскольку величина критического тока пассивации сплавов Fe-Cr, к которым относятся и стали, существенно зависит от содержания в них хрома, ее эффективность возрастает с увеличением концентрации хрома в сплаве. Кислородная защита применяется при коррозии теплоэнергетического оборудования, эксплуатирующегося в воде при высоких параметрах (высокая температура и давление). На рис. 10.2 представлена зависимость скорости коррозии низколегированной стали от концентрации кислорода в высокотемпературной воде. Как видно, увеличение концентрации растворен-

в пассивное состояние. Поскольку величина критического тока пассивации сплавов Fe-Cr, к которым относятся и стали, существенно зависит от содержания в них хрома, ее эффективность возрастает с увеличением концентрации хрома в сплаве. Кислородная защита применяется при коррозии теплоэнергетического оборудования, эксплуатирующегося в воде при высоких параметрах (высокая температура и давление).

ного в воде кислорода приводит к первоначальному росту скорости коррозии, последующему ее снижению и дальнейшей стационарности. Низкие стационарные скорости растворения стали (в 10–30 раз ниже имеющих место без защиты) достигаются при содержании кислорода в воде $\sim 1,8$ г/л. Кислородная защита металлов нашла применение в атомной энергетике.

10.2. Изменение состава среды как метод противокоррозионной защиты

В промышленных условиях эксплуатации в ряде случаев уменьшение потерь от коррозии может быть достигнуто при помощи изменения состава агрессивной среды. Используют два приема:

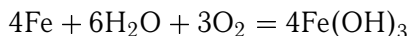
- удаление из агрессивной среды веществ, вызывающих коррозию металлов;
- введение в агрессивную среду специальных веществ, которые вызывают значительное снижение скорости коррозионного процесса. Такие вещества называются замедлителями или ингибиторами коррозии.

10.2.1. Снижение агрессивности коррозионной среды

Значительное изменение состава коррозионной среды может быть достигнуто одним из перечисленных способов:

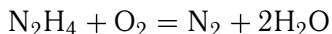
- удалением кислорода при помощи деаэрации раствора, насыщения его азотом или добавления в него поглотителей кислорода;
- удалением кислот путем нейтрализации раствора гашеной известью или едким натром;
- удалением солей из воды, идущей на питание паровых котлов, путем обработки ее ионообменными смолами;
- вакуумированием.

В случае металлов, пассивирующихся в данной среде, присутствие в ней кислорода или других окислителей способствует процессу пассивации и ведет к торможению коррозии. Во всех остальных случаях окислители стимулируют коррозию металлов. Железо в аэрированных водных растворах корродирует с кислотной деполяризацией:



Для снижения концентрации растворенного кислорода добавляют гидразин или сульфит натрия. Между гидразином

и растворенным кислородом идет реакция:

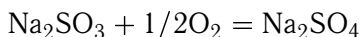


Избыток гидразина разлагается на аммиак и азот:



Присутствие в воде аммиака ведет к увеличению щелочности и поэтому имеет положительный эффект.

Применение сульфита натрия менее эффективно чем гидразина, т.к. увеличивает содержание солей в воде:



Обработка водных растворов гашеной известью широко применяется в промышленности. Таким образом регулируют pH растворов, а также снижают содержание в них солей. При подщелачивании растворов образуются гидроксиды металлов, которые имеют более низкую растворимость, чем соответствующие соли. Часть гидроксидов выпадает в осадок и содержание ионов металлов в растворе снижается.

Для глубокой очистки воды с целью предотвращения образования накипи в паровых котлах проводят ионообменную обработку. Как правило, применяют серию ионообменных аппаратов. Первоначально используют катионнообменные смолы и воду очищают от катионов металла. На последующих стадиях проводят анионнообменную очистку и освобождаются от анионов сильных и слабых кислот.

10.2.2. Ингибиторная защита

Согласно стандарту ISO 8044-1986 *ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента*. Ингибиторами коррозии могут быть и композиции химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим.

Эффективность ингибиторов оценивается степенью защиты Z (в %) и коэффициентом торможения γ (ингибиторный эффект) и определяется по формулам:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100 = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \cdot 100, \quad (10.3)$$

где K_1 и K_2 [г/(м²·ч)] — скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно; i_1 и i_2 [А/см²] — плотность тока коррозии металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно. При полной защите коэффициент Z равен 100 %.

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

$$\gamma = \frac{K_1}{K_2} = \frac{i_1}{i_2}. \quad (10.4)$$

Z и γ связаны между собой:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100, \quad (10.5)$$

$$\gamma = \frac{1}{1 - Z/100}. \quad (10.6)$$

Ингибиторы подразделяются:

- по механизму своего действия — на катодные, анодные и смешанные;
- по химической природе — на неорганические, органические и летучие;
- по сфере своего влияния — в кислой, щелочной и нейтральной среде.

Действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами, всегда тоньше наносимых покрытий.

Ингибиторы могут действовать двумя путями: уменьшать площадь активной поверхности или изменять энергию активации коррозионного процесса.

В результате адсорбции ингибитора происходит изменение структуры двойного электрического слоя, в том числе и величины адсорбционного скачка потенциала Ψ_2 . Экранирование части поверхности (Θ) сплошной пленкой ингибитора исключает ее из коррозионного процесса, который протекает на поверхности, равной $(1 - \Theta)$.

Катодные и анодные ингибиторы замедляют соответствующие электродные реакции, смешанные ингибиторы изменяют скорость обеих реакций. Адсорбция и формирование на металле защитных слоев обусловлены зарядом частиц ингибитора и способностью образовывать с поверхностью химические связи.

Катодные ингибиторы замедляют катодные реакции или активное растворение металла. Для предотвращения локальной коррозии более эффективны анионные ингибиторы. Часто для лучшей защиты металлов используют композиции ингибиторов с различными добавками. При этом может наблюдаться:

- аддитивное действие, когда ингибирующий эффект отдельных составляющих смеси суммируется;
- антагонизм, когда присутствие одного из компонентов ослабляет ингибирующее действие другого компонента;
- синергизм, когда компоненты композиции усиливают ингибирующее действие друг друга.

Влияние ингибиторов на коррозию можно оценить сравнением скоростей коррозионного процесса в отсутствии и в присутствии ингибитора.

- Одним из методов изучения механизма действия ингибиторов является снятие поляризационных (анодных и катодных) кривых. На рис. 10.3 представлены такие кривые для случая кислотной коррозии. Торможение ингибитором одной из стадий коррозионного процесса вызывает увеличение поляризации. Чем выше эффективность действия ингибитора, тем круче наклон соответствующей поляризационной кривой. На рис. 10.3 в полулогарифмических координатах показаны кривые

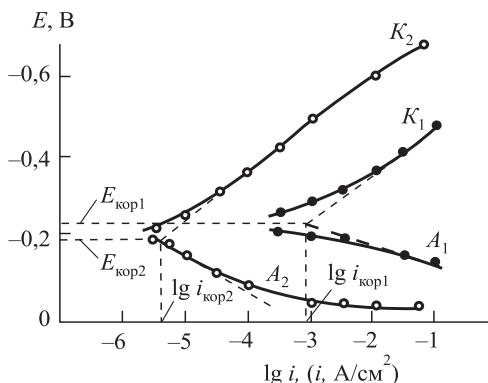


Рис. 10.3. Поляризационные кривые, поясняющие эффективность действия ингибитора.

A_1 и A_2 — анодные поляризационные кривые; K_1 и K_2 — катодные поляризационные кривые в отсутствии (K_1 и A_1) и присутствии (K_2 и A_2) ингибитора

катодной (K) и анодной (A) поляризации для раствора кислот в присутствии и отсутствии ингибитора. Экстраполяция линейных (тафелевских) участков поляризационных кривых позволяет определить потенциалы коррозии $E_{\text{кор}1}$ и $E_{\text{кор}2}$, и скорости коррозии — $i_{\text{кор}1}$ и $i_{\text{кор}2}$. Сопоставление этих величин показывает, что в присутствии ингибитора $E_{\text{кор}}$ смещается в сторону более положительных значений, а скорость коррозии уменьшается. Используя значения $i_{\text{кор}1}$ и $i_{\text{кор}2}$, можно оценить эффективность ингибитора и найти Z и γ .

Неорганические ингибиторы. Способностью замедлять коррозию металлов в агрессивных средах обладают многие неорганические вещества. Ингибирующее действие этих соединений обуславливается присутствием в них катионов (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) или анионов (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

Неорганические катодные ингибиторы ограничивают скорость коррозии металлов путем повышения перенапряжения катодного процесса и сокращения площади катодных участков.

Экранирующие катодные ингибиторы — это соединения, которые образуют на микрокатадах нерастворимые соединения, отлагающиеся в виде изолирующего защитного слоя. Для железа в водной среде такими соединениями могут быть ZnSO_4 , ZnCl_2 , а чаще $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Бикарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — самый дешевый катодный экранирующий ингибитор, применяемый для защиты стали в системах водоснабжения. Бикарбонат кальция в подщелоченной среде образует нерастворимые соединения CaCO_3 , осаждающиеся на поверхности, изолируя ее от электролита.

Катодные ингибиторы, повышающие перенапряжение катодного процесса, применяются в тех случаях, когда коррозия протекает с водородной деполяризацией. В качестве ингибиторов применяют соли, содержащие катионы некоторых тяжелых металлов (AsCl_3 , $\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$). Происходит контактное осаждение этих металлов на стали, вследствие чего повышается перенапряжение водорода. На рис. 10.4 показано влияние небольшой добавки As_2O_2 (0,045 % в пересчете на мышьяк) на скорость коррозии углеродистой стали в серной кислоте.

Анодные неорганические ингибиторы образуют на поверхности металла тонкие ($\sim 0,01$ мкм) пленки, которые тормозят переход металла в раствор. К группе анодных замедлителей кор-

розии относятся химические соединения — пленкообразователи и окислители, часто называемые пассиваторами.

Катодно-анодные неорганические ингибиторы, например KJ, KBr в растворах кислот, тормозят в равной степени анодный и катодный процессы за счет образования на поверхности металла хемосорбционного слоя.

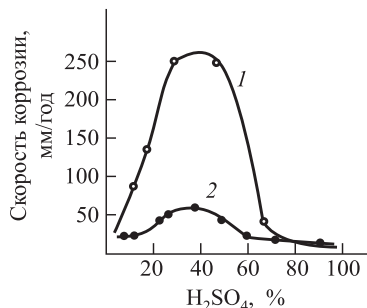


Рис. 10.4. Зависимость скорости коррозии стали в растворах H₂SO₄:
1 — H₂SO₄; 2 — H₂SO₄ + As³⁺ (0,045 %)

Пленкообразующие ингибиторы защищают металл, создавая на его поверхности фазовые или адсорбционные пленки. В их число входят NaOH, Na₂CO₃ и фосфаты. Наибольшее распространение получили фосфаты, которые широко используют для защиты железа и стали в системе хозяйственных и коммунальных стоков.

В присутствии фосфатов на поверхности железа образуется защитная пленка. Она состоит из гидроксида железа, уплотненного фосфатом железа. Для большего защитного эффекта фосфаты часто используются в смеси с полифосфатами.

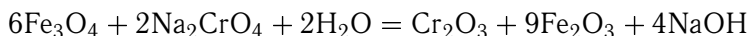
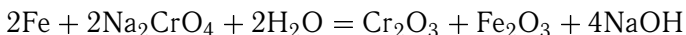
Пассиваторы тормозят анодную реакцию растворения металла благодаря образованию на его поверхности оксидов:



Эта реакция может протекать только на металлах, склонных к пассивации.

Пассиваторы являются хорошими, но опасными ингибиторами. При неверно выбранной концентрации, в присутствие ионов Cl[−] или при несоответствующей кислотности среды, они могут ускорить коррозию металла, и в частности вызвать очень опасную точечную коррозию.

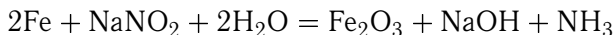
Хроматы и бихроматы натрия и калия используются как ингибиторы коррозии железа, оцинкованной стали, меди, латуни и алюминия в промышленных водных системах. В случае железа действие хроматов описывают реакциями:



Оксидная пленка состоит из 25 % Cr₂O₃ и 75 % Fe₂O₃.

Нитриты применяются в качестве ингибиторов коррозии многих металлов (кроме цинка и меди) при pH более 5. Они дешевы и эффективны в случае присутствия ржавчины.

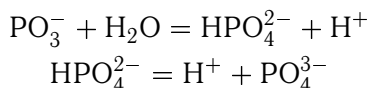
Защитное действие нитритов состоит в образовании поверхностной оксидной пленки по уравнению:



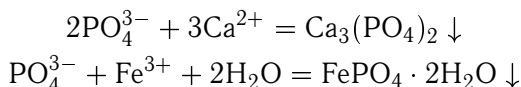
Силикаты относятся к ингибиторам смешанного действия, уменьшая скорости как катодной, так и анодной реакций.

Общая формула силикатов — $x\text{SiO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}$. Действие силикатов (рис. 10.5) состоит в нейтрализации растворенного в воде углекислого газа и в образовании защитной пленки на поверхности металла. Пленка не имеет постоянного состава. По структуре она напоминает гель кремневой кислоты, в которой адсорбируются соединения железа и соли жесткости. Ее толщина обычно равна $\approx 0,002$ мм.

Полифосфаты — растворимые в воде соединения метафосфатов общей формулы $(\text{MePO}_3)_n$. Защитное действие полифосфатов состоит в образовании непроницаемой защитной пленки на поверхности металла. В водных растворах происходит медленный гидролиз полифосфатов, в результате образуются ортофосфаты:



В присутствии Ca^{2+} и Fe^{3+} на поверхности образуется непроницаемая защитная пленка:



Наибольшее распространение в промышленности получил гексаметафосфат натрия. Фосфаты и полифосфаты находят применение в качестве замедлителей коррозии стали в воде и холодильных рассолах. Большой эффект достигается при совместном использовании фосфатов и хроматов.

Органические ингибиторы. Многие органические соединения способны замедлить коррозию металла. Органические соединения — это ингибиторы смешанного действия, т.е. они воздей-

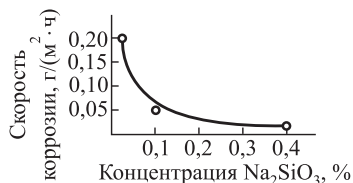


Рис. 10.5. Зависимость скорости коррозии стали в нейтральных водных растворах от концентрации Na_2SiO_3

ствуют на скорость как катодной, так и анодной реакций. Значительное влияние на развитие теории ингибирующего действия специальных добавок оказали исследования А.Н. Фрумкина и его сотрудников. Современные представления электрохимической кинетики позволяют в ряде случаев предвидеть направление течения той или иной реакции при введении в электролит специальных добавок. Удалось объяснить основные закономерности, наблюдающиеся при использовании в качестве ингибиторов галоидных ионов, органических катионов и соединений молекулярного типа. Экспериментальные данные показали, что многие химические соединения адсорбируются на поверхности металла в соответствии с изотермами Ленгмюра или Темкина.

Выявление зависимости эффективности ингибитора от химической структуры органического соединения является важнейшей научно-технической задачей. При изучении реакционной способности отдельных классов соединений, обладающих единым центральным реакционным ядром, свойства конкретного соединения можно прогнозировать, исходя из сведений о других соединениях этого класса.

Если в качестве стандартного берут соединение, описываемое в общем виде $X-Y-H$, то по отношению к нему следует рассматривать соединение $X-Y-R$, отличающееся радикалом R . Если эти вещества не вызывают блокировки поверхности, а изменяют только энергию активации реакции коррозии, то справедливо уравнение:

$$\lg \gamma_R = \gamma_H + \rho \sigma, \quad (10.7)$$

где γ_R и γ_H — коэффициенты торможения реакции коррозии соответственно каждым из соединений; ρ — реакционный параметр, принятый за единицу для стандартного соединения; σ — константа.

Если реализуются оба механизма действия ингибитора — блокировка поверхности и снижение энергии активации, то применяют уравнение:

$$\lg(\gamma_R/\gamma_H) = \rho \sigma - \lg(\Theta_R/\Theta_H), \quad (10.8)$$

где Θ — степень заполнения поверхности каждым из ингибиторов. Различные аспекты этой проблемы рассматриваются в ряде монографий и обзорах.

Органические ингибиторы адсорбируются только на поверхности металла. Продукты коррозии их не адсорбируют. Поэтому эти ингибиторы применяют при кислотном травлении металлов для очистки последних от ржавчины, окарины, накали. Органическими ингибиторами коррозии чаще всего бывают алифати-

ческие и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода.

Амины применяют как ингибиторы коррозии железа в кислотах и водных средах.

Тиолы (меркаптаны), а также органические сульфиды и дисульфиды проявляют более сильное ингибирующее действие по сравнению с аминами. Основные представители этого класса — тиомочевина, бензотриазол, алифатические меркаптаны, дибензилсульфоксид.

Органические кислоты и их соли применяют как ингибиторы коррозии железа в кислотах, маслах и электролитах, а также как ингибиторы процесса наводороживания. Наличие в органических кислотах амино- и гидроксильных групп улучшает их защитные свойства. Среди этой группы особенно выделяют бензоат натрия.

Спирты, особенно многоосновные — эффективные ингибиторы коррозии. В водных системах охлаждения — этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, в морской и речной воде — глюконат натрия $\text{NaOOC}(\text{CHON})_4\text{CH}_2\text{OH}$.

Необычайно широко применение ингибиторов в промышленности. В щелочных средах ингибиторы используются при обработке амфотерных металлов, защите выпарного оборудования, в моющих составах, для уменьшения саморазряда щелочных источников тока.

В последние годы появились новые смесевые ингибиторы для защиты стальной арматуры в железобетоне. Эти соединения — лигносульфонаты, таннины, аминокспирты — способны образовывать с катионами железа труднорастворимые комплексы. Среди них особое внимание заслуживают таннины, благодаря их положительному влиянию на бетон и способности взаимодействовать с прокорродировавшей сталью. Новый класс ингибиторов — это *мигрирующие ингибиторы*. Они обладают способностью диффундировать через слой бетона и адсорбироваться на поверхности стальной арматуры, замедляя ее коррозию. Впервые мигрирующие ингибиторы — MCI 2000 и 2200 были применены американской фирмой Cortec Corporation. В настоящее время появились отечественные разработки — ингибитор ИФХАН-16.

Из ингибиторов для нейтральных сред следует выделить группу ингибиторов для систем охлаждения и водоснабжения. Видное место здесь занимают полифосфаты, поликарбоксильные аминокислоты, так называемые комплексоны — ЭДТА, НТА и др.; и их фосфорсодержащие аналоги — ОЭДФ, НТФ, ФБТК. Комплексоны защищают металлы только в жестких водах, где они образуют соединения с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В мягких водах хорошие результаты получены с солями высших карбоксилатов, на основе которых созданы ингибиторы ИФХАН-31 и -34. Они надежно защищают охлаждающие системы, состоящие из различных конструкционных материалов (Fe, Cu, Al, Zn и их сплавы).

Летучие ингибиторы являются современным средством защиты от атмосферной коррозии металлических полуфабрикатов и готовых изделий на время их хранения и транспортировки. Принцип действия летучих ингибиторов коррозии заключается в образовании паров, которые диффундируют через слой воздуха к поверхности металла, и защищают ее.

Летучие ингибиторы коррозии раньше использовались преимущественно для защиты военной техники и энергетического оборудования. В последние годы к известным летучим ингибиторам НДА, КЦА, Г-2, ИФХАН-1, ВНХ-Л-20, ИФХАН-100, ВНХЛ-49 добавился ряд новых — ИФХАН-8А, -112, -118 и ВНХ-ЛФ-408. Установлена способность лучших летучих ингибиторов защищать металл от коррозии длительное время (более 3-х месяцев) даже после удаления их из упаковочного пространства — эффект последействия.

На практике получили применение пассивирующие растворы ИФХАН-39А и ИФХАН-33-ЛГ, которые применяют для защиты оксидированной и фосфатированной стали взамен их промасливания. Они пропитывают пористые покрытия и после сушки придают ему антикоррозионную стойкость. В последние годы видное место заняли *ингибированные восковые составы*. Объединяя в себе полезные качества тонкопленочных покрытий и масел, они формируют на поверхности металлов тонкие пластичные пленки. Наличие в них ингибиторов в совокупности с гидрофобностью воска обеспечивает сильный эффект антикоррозионного последействия. В настоящее время ведущую роль в практике противокоррозионной защиты играют пленкообразующие ингибированные нефтяные составы. Широкую известность получили Мовиль, Мовитин, ИФХАН-29А, НГ-216, Оремин, ИФХАН-30А и -30Т.

Коррозионная активность нефти колеблется в очень широких пределах. Это обусловлено различным содержанием в ней коррозионноактивных примесей и сероводорода. В нефти может содержаться также неэмульгированная вода и вода в виде устойчивой эмульсии. Концентрация солей в воде может достигать 10 %. Опасность коррозии оборудования сохраняется на всех стадиях — при добыче, транспортировке, хранении и переработке нефти. Поэтому одни и те же типы ингибиторов

используются как на стадии добычи, так и на стадии переработки нефти. Ингибиторы, которые добавляют в нефть, адсорбируются на поверхности металла полярной группой таким образом, что углеводородная цепь оказывается на внешней стороне образовавшейся пленки, вызывая гидрофобизацию поверхности. К ней присоединяется масло или другие углеводороды, благодаря чему на поверхности металла возникает двойная пленка, препятствующая протеканию коррозии. Хорошими защитными свойствами обладают соединения, в молекулу которых входят кислород и длинная углеводородная цепь с более чем десятью атомами углерода. Широкое применение в нефтедобыче получила технология рассредоточенного ингибирования, суть которого заключается в приближении точек его подачи к наиболее коррозионно-опасным участкам. Кроме отечественного ингибитора Олазол-Т2П, применяют импортные продукты Корексит-6350 (Налко-Эксен), ИСА-148 (Серво).

Проблема внутренней коррозии газопроводов является одной из важнейших проблем в газовой промышленности. Почти все месторождения содержат в составе газа большое количество CO_2 (до 20 об.%), а в некоторых случаях и сероводород (до 25 об.%) — например, Астраханское месторождение. Защита ингибиторами внутренней поверхности трубопроводов является одним из действенных методов противокоррозионной защиты.

Ингибитор коррозии — антивспениватель ИФХАНГАЗ-1 получил широкое применение в газовой промышленности. В результате взаимодействия ингибитора с сероводородом на поверхности металла возникает прочное соединение, которое затрудняет протекание электрохимических реакций.

Ингибиторы коррозии серии СЕКАНГАЗ (Секангаз 9, 9Б и 10) разработаны совместно ВНИИГАЗом, ИФХАН и французской фирмой СЕКА. Их основу составляют производные жирных аминов. Эти вещества представляют собой полярные молекулы, адсорбирующиеся на поверхности металла. Жирная липофильная цепочка удерживает масляный слой, который препятствует контакту воды с металлом.

Совместно с немецкими фирмами БАСФ и ХЕХСТ созданы ингибиторы Сепакор 5478 и Додиген 4482-1. Ингибитор Сепакор 5478 рекомендован для непрерывной закачки в пласт. Расход ингибитора составляет 14 л на 1 млн м^3 газа. Ингибитор подается в скважину в виде 16 % раствора в метаноле. В результате испытаний показано, что общая скорость коррозии составила 0,005 мм/год, а степень защиты от охрупчивания достигла 98 %. Аналогичные результаты получены и для ингибитора Додиген

481. Его термостабильность равна 200 °С и он рекомендован для технологий, предусматривающих как непрерывную, так и периодическую закачку в скважины и наземные трубопроводы.

10.2.3. Экологическая безопасность промышленных ингибиторов

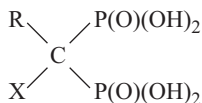
Видное место среди ингибиторов коррозии занимают комплексоны. Термин был предложен основоположником исследований этой группы соединений — Г. Шварценбахом. Комплексоны еще называют хелантами, а образующиеся с ними комплексы (в основном, металлов) — хелатами.

Г. Шварценбахом был установлен хелатоэффект, выражающийся в повышенной устойчивости хелатных соединений в водных растворах. Он зависит от природы металла, донорных атомов и стереохимии комплексона. Впервые комплексоны были выпущены в 1936 г. фирмой «Farben Industrie» (трилон А и трилон Б) для умягчения воды. С 1949 г. Г. Шварценбах использовал их в аналитической химии для определения катионов металлов. В России изучение хелантов было начато в 1959 г. Первым шагом в этом направлении был синтез комплексона «этилendiамин-NNN¹N¹-тетрауксусная кислота» (ЭТДА).

Первая публикация по фосфорсодержащим комплексонам появилась в 1949 г., когда Г. Шварценбах синтезировал аминотимленфосфоновую N₁N-диуксусную кислоту и исследовал реакцию ее взаимодействия с ионами металлов. В ряду фосфорсодержащих комплексонов нужно выделить оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновую (НТФ) кислоты.

Экономическая целесообразность их применения не вызывает сомнения. При расходе комплексона порядка 1–5 г/м³ обрабатываемой воды количество минеральных отложений снижается в 10–15 раз, значительно уменьшается скорость коррозии.

Фосфорсодержащие комплексоны при взаимодействии с катионами различных групп металлов проявляют специфичность. С щелочноземельными металлами они образуют прочные комплексы, что связано с участием кислорода гидроксильной группы в процессе комплексообразования. В этом случае необходимо поддерживать высокое значение pH. Основное звено фосфорсодержащих ингибиторов



где X = OH, NH₂; R = C₁–C₄, арил.

При взаимодействии с переходными металлами фосфорсодержащие комплексоны образуют прочные водородные и полиядерные комплексы. Сочетание в ОЭДФК фосфоновых (PO_3H_2) и основных (ОН) групп обуславливают возможность образования хелатных циклов с различными металлами.

Реагенты для обработки воды должны одновременно ингибировать образование минеральных отложений, коррозию и биообрастание. Эту проблему можно решить, проводя целенаправленный синтез с различными металлами. Так:

- калиевые соли ОЭДФК препятствуют солеотложению;
- цинковый комплекс ОЭДФК проявляет антикоррозионные свойства;
- медный комплекс ОЭДФК обладает биоцидным и альгецидным действием.

За последние 30 лет объем работ по комплексной обработке воды в водооборотных системах промышленного производства с использованием фосфорорганических комплексонов резко увеличился. Отечественная промышленность получает их путем взаимодействия треххлористого фосфора с уксусной кислотой или со смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

Растворенный в воде кислород является в 70 % случаев основной причиной возникновения коррозии в нейтральных средах. Для его нейтрализации применяются химические реагенты. В течение многих лет лучшим из них считался гидразин (NH_2)₂. Несмотря на его высокую токсичность и канцерогенность, а также запрет на работу с ним во многих странах, гидразин продолжает применяться на отечественных предприятиях.

Сравнительно новыми соединениями, используемыми для борьбы с коррозией, являются алифатические аминовые ингибиторы. Наиболее часто применяют октадециламин (ОДА). Он имеет формулу $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{NH}_2$ и представляет собой воскообразное вещество белого цвета с температурой плавления 325,68 К. Его применяют в виде водной эмульсии, температура которой должна быть выше температуры плавления ОДА, но ниже температуры кипения воды. В литературе приводятся сведения о высокой антикоррозионной активности этого ингибитора как при консервации оборудования, так и при проведении стационарного водно-химического режима.

При выборе ингибиторов коррозии рассматривают вопросы, касающиеся их эффективности, стоимости, экологической безопасности. Высшие аминокислоты представлены как весьма перспективные реагенты в борьбе с коррозией, накипью и биологическими отложениями. Однако, применение этих соединений

ограничивается высокой стоимостью их синтеза. Доступнее поликарбоновые аминокислоты (комплексоны ЭДТА, НТА и др.). Однако, несмотря на хорошие антинакипные свойства, они являются слабыми ингибиторами коррозии.

Более высокими защитными свойствами от коррозии обладают их фосфорсодержащие аналоги (ОЭДФ, НТФ, ФБТК). Введение этих комплексонов защищает металл только в жестких водах, где они образуют соединения с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Наиболее эффективна обработка воды цинкофосфонатом, на основе которого создан препарат ОЭДФЦ. Это же соединение послужило основой для разработки серии композиционных ингибиторов – ИФХАН-32, ИФХАН-42 и т.д.

Важным показателем является токсичность применяемого препарата. Ингибиторы применяют в многотоннажных производствах, связанных со сбросом большого количества сточных вод. При этом промышленная дозировка вещества не должна превышать его ПДК в сбросных водах. В соответствии с законодательством РФ сброс в водные объекты промышленных вод, в которых присутствуют вещества, для которых не установлены нормативы, запрещен. К экологическим нормативам относятся:

- ПДК — предельно допустимая концентрация;
- ОДУ — ориентировочно допустимые уровни;
- ОБУ — ориентировочно безопасный уровень воздействия.

Два последних норматива являются временными и устанавливаются сроком на 2 года.

Кроме того существуют санитарно-гигиенические и рыбохозяйственные нормативы. В большинстве случаев последние оказываются более жесткими. Они гарантируют сохранность, в пределах естественной изменчивости, основных параметров среды, определяющих структурную и функциональную целостность экосистемы водного объекта. В табл. 10.1 приведены систематизированные данные по экологической оценке отдельных представителей веществ или смесевых препаратов, применяемых в качестве ингибиторов. Как показывают табличные данные, из простых ингибиторов силикаты имеют наиболее высокое значение ПДК и, следовательно, они наименее токсичны. Фосфаты и нитриты более опасны. Очень высокой токсичностью обладают аминопроводные ингибиторы коррозии. Это относится как к простым веществам (гидразин, №3 табл. 10.1), так и к сложным смесевым препаратам (ИКБ-2-2 и ИКБ-6-2, табл.10.1, №9 и №10).

В последние годы увеличилось число исследований, направленных на изучение и использование экологически безопасных

Таблица 10.1

**Рыбохозяйственные экологические нормативы (ПДК, ОБУВ)
для ингибиторов коррозии и солеотложений**

№ п/п	Препарат	Химическая формула	Нормативы	
			Класс опасно- сти	ПДК, ОБУВ, мг/л
1	2	3	4	5
1	Аммиак (водный раствор)	$\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4	0,05
2	Гидразин	$(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2	0,0003*)
3	Морфолин	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	3	0,04**)
4	Фосфаты натрия, калия, одно-, двух- и трехзамещенные	NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4	4	0,05
5	Триполифосфат натрия	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	4	0,16
6	Нитритные соли	NO_2		0,08
7	Силикат калия	K_2SiO_3	3	2,0
8	ИКБ-4АФ. Состав: 2(N, N-ди-гидрооксиэтил) аминоэтилфосфат	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_6\text{P}$	4	0,3
9	ИКБ-2-2. Состав: керосин — 50%, смесь солей аминоксидов и имидазолинов с жирны- ми кислотами талловых масел — 50%	Смесевой препарат. Основное вещество — $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-RCOOH}$ R_2 $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n = 12-20$	3	0,005
10	ИКБ-6-2. Состав: N-ацилтриэтилентриа- мин — 50%, этанол — 50%	Смесевой препарат. Основное вещество — $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $n = 12-20$	1	0,0001
11	ИКБ-8. Состав: продукт конденсации моноэта- ноламина и жирных кислот — 50%, вода — 42%	Смесевой препарат. Основное вещество — $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	3	0,01
12	Икредол-1. Состав: этиленгликоль — 7-9%, мочевина — 15-18%, аммиак водный — 10-13%, нитрилтри- метилфосфоновая кислота — 28-32%	Смесевой препарат. Основное вещество — нитрилтриметилфосфо- новая кислота $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{— PO(OH)}_2 \\ \text{— PO(OH)}_2 \\ \text{— PO(OH)}_2 \end{array}$	3	0,06

Окончание таблицы 10.1

1	2	3	4	5
13	ПБ-5. Состав: продукт конденсации анилина с уротропином, соляная кислота	Смесевой препарат.	2	0,002
14	БВ. Состав: 50%-водный раствор смеси моно- и дикарбоксифосфатов	Смесевой препарат.	3	0,001
15	И-21-Д (состав не сообщается)	Смесевой препарат.	1	0,0001
16	ИБС-50. Состав: нитрилотриметилфосфоновая кислота, фосфористая кислота	Смесевой препарат. Основное вещество — $C_3H_{12}NO_9P_3$	3	0,1
17	ОДА октадециламин	$C_{18}H_{38}NH_2$	3	0,03***)
18	ИОМС-1 водный раствор натриевых солей аминометилфосфоновых кислот	Смесевой препарат. Основное вещество — $CH_3PO(OH)NH_2$	3	0,1
19	ЭДТА Трилон Б	$C_{10}H_{16}N_2O_8Na_2$	3	0,5
20	Гидро-Х (Hydro-X)	Смесевой препарат. Основные вещества — NaOH (20 %-ный р-р), лигнин, танин	4	5,9****)
*) Последними исследованиями выявлена высокая мутагенная актив- ность. Запрещено применение в производстве ряда стран. **) Неопубликованные данные. ***) Санитарно-гигиенический норматив. ****) Импортный препарат. Производство фирмы «Hydro-X A/S» (Дания).				

методов защиты от коррозии. Можно выделить два направления в решении этого вопроса:

- создание и производство нового класса ингибиторов, имеющих высокое значение ПДК;
- разработка альтернативных методов подготовки воды для предотвращения коррозии в водно-паровом тракте.

Одним из представителей нового класса ингибиторов является препарат Гидро-Х, который производится фирмой «Hydro-X A/S» (Дания) и экспортируется более чем в 80 стран мира. Он используется для выделения из воды соединений кальция и магния, а также для снижения скорости коррозии. Его получают методом экстракции щелочью морских водорослей. При этом природные вещества, такие как лигнин, танин, фосфаты и др., переходят в раствор и выполняют роль коагулянтов, флокулянтов, ингибиторов коррозии. Эффективность препарата высока, а допустимая

концентрация в воде более чем на порядок превышает ПДК других промышленных ингибиторов.

В качестве альтернативных методов подготовки воды предложены электрохимическая обработка воды для снижения биологической коррозии, а также применение ультразвуковых акустических устройств.

Эффективным методом снижения коррозии является повышение рН воды. Рядом исследователей показано, что при повышении $\text{pH} > 9,8$ происходит пассивация поверхности металла и скорость коррозии многократно снижается. Этот эффект оказался столь значительным, что новыми нормативными документами РАО ЕС введено разрешение на эксплуатацию и транспортировку воды в сетях промышленного и коммунального пользования при $\text{pH} = 9,8$, а в отдельных случаях — при $\text{pH} = 10,3$.

10.3. Практическое применение метода изменения состава среды как средство снижения скорости коррозии

Изложенные выше методы снижения скорости коррозии путем изменения состава рабочей среды находят широкое применение в промышленности. Знакомство с ними будет полезно для более полного изучения и понимания этого вопроса. В настоящей книге в качестве примера выбрана теплотехническая отрасль промышленности.

Остановимся на краткой характеристике отрасли.

Основными видами продукции теплотехнической промышленности являются горячая вода и пар. Они используются в коммунальном хозяйстве и во многих отраслях промышленности в качестве теплоносителей, для проведения технологических процессов и выработки электроэнергии.

Сырьем для получения готовой продукции является природная вода поверхностных или подземных источников.

Основное оборудование — водогрейные и паровые котлы, теплообменники, насосы, трубы и детали трубопроводов (арматура, компенсаторы, дренажные узлы и пр.). Наибольшая площадь контакта между сетевой водой и металлом образуется в стальных трубах теплосети, в трубках теплообменников, выполненных из медных сплавов, и в стальных трубах водогрейных котлов.

Основные конструкционные материалы. Стальные трубы для горячей воды и пара выполняются из сталей 5, 10, 10Г2, 17ГС (см. разделы 7.1.3 и 7.1.4), трубы водогрейных котлов изготавливают из стали 20. Сетевые насосы обычно имеют корпус,

крышку и рабочее колесо из чугуна, вал — из стали повышенной прочности, например, сталь 45 или 95Х18. Отдельные элементы аппаратов и арматуры выполнены из нержавеющей стали аустенитного класса: 05Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т. Наряду с отечественными сталями для трубопроводов теплосетей в России применяют импортные стали, которые выпускаются в соответствии с европейским стандартом DIN 1626 и 1629.

Трубки кожухотрубных подогревателей выполнены из латуни Л 68 и ЛО 70-1, отдельные детали — из бронзы (см. раздел 7.2.3).

Коррозионная стойкость различных металлов и сплавов в условиях работы и эксплуатации теплосетей неодинакова. В нейтральной и слабощелочной воде наиболее стойкой является нержавеющая сталь. Высокая стойкость характерна для чугуна и хромистых сталей, содержащих более 13 % хрома. Наименее стойки углеродистые и низколегированные стали. Подавляющее количество коррозионных разрушений при контакте металлов с сетевой водой связано с повреждениями трубопроводов теплосети и, следовательно, с коррозионными разрушениями углеродистых и низколегированных сталей. Скорость коррозии стальных изделий в условиях работы значительно превышает скорость коррозии медных деталей. Коррозионное воздействие воды на металлы сильно зависит от свойств пленок и осадков на поверхности металла.

В процессе эксплуатации оборудование подвергается различным видам коррозии — общей, щелевой, контактной, сульфидной, питтинговой, селективной, подшламовой.

Основным видом коррозии трубопроводов является питтинг, механизм возникновения которого был описан ранее (см. раздел 5.1.1). Язвы появляются по всему периметру трубы, они могут перерасти в свищи и коррозионные канавки. Питтинговые язвы бывают покрыты наростами из продуктов коррозии, которые содержат в своем составе магнетит и около 6 % сидерита — FeCO_3 . Одним из важнейших факторов, влияющих на скорость язвенной коррозии, является содержание O_2 в воде. Кислород, проникая внутрь нароста и окисляя ионы Fe^{2+} в Fe^{3+} , способствует резкому увеличению кислотности внутри язвы. Сидерит образуется в условиях высокой бикарбонатной щелочности воды и низком значении окислительно-восстановительного потенциала. При подкислении среды сидерит частично растворяется с образованием $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, который при нагревании диссоциирует на ионы Fe^{2+} и CO_2 . В результате в полости язвы накапливается свободная углекислота и увеличивается кислотность, при

которой происходит коррозия с водородной деполяризацией. Помимо соединений железа в твердых образованиях на поверхности труб могут находиться все слаборастворимые вещества, которые присутствуют в воде.

Источником коррозионной среды, которая применяется в теплотехнических процессах, являются природные воды. Они представляют собой сложные растворы различных веществ. Их состав влияет на вид твердых отложений и скорость коррозии оборудования. Поэтому целесообразно рассмотреть основные показатели состава и качества воды.

Показатели качества воды — это совокупность биологических, химических и физико-химических характеристик воды. Контроль качества воды — проверка соответствия показателей используемой воды установленным нормативам и требованиям (ГОСТ 27065-86).

При анализе воды особое внимание обращают на:

- наличие неорганических примесей, которое характеризует технологические свойства воды и возможность применения ее в энергетических и химических производствах;
- содержание растворенных газов — кислорода и оксида углерода (IV), которое определяет коррозионную активность воды.

Наличие взвешенных веществ

Взвешенные вещества — это видимые невооруженным глазом гетерогенные частицы, находящиеся в толще воды во взвешенном состоянии. Они неоднородны по форме и различны по происхождению.

В артезианской воде в качестве гетерогенных примесей обнаруживают мелкий песок, соединения железа, иногда волокнистые водоросли.

В речной воде взвесями могут быть объемные частицы, плавающие на поверхности (трава, листва, водоросли, бумага) и мелкие частицы (ил, песок, глина, остатки растений и живых организмов).

В технической воде в качестве взвешенных частиц могут присутствовать частицы шлама, которые появляются при образовании малорастворимых соединений или как продукты коррозии.

Из воды, используемой в теплопередающих системах, взвешенные частицы нужно удалять, так как их присутствие приводит к коррозионно-эрозионным разрушениям и механическому износу. Наиболее часто для этих целей применяется сочетание механической и магнитной фильтрации.

Неорганические соединения в составе воды

Природные воды содержат в своем составе нерастворимые и растворимые неорганические соединения, значительная часть последних диссоциирована на ионы.

Ионы, концентрация которых в природной воде равна или превышает 1 мг/л, формируют макрокомпонентный состав воды. Ниже представлены среднестатистические данные о содержании неорганических ионов в природных водах. Они расположены в порядке убывания их концентрации:

- катионы — Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{+2} ;
- анионы — HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{-2} , F^- .

При нагревании воды происходит образование малорастворимых соединений, которые выпадают в осадок. Эти соединения входят в состав накипи, которая образуется на нагревательных теплопередающих поверхностях и приводит к затруднению передачи тепла и значительному перерасходу топлива, а также увеличивает коррозионную активность воды.

Поэтому неорганические соединения в воде оценивают по степени их растворимости (используют показатель «произведение растворимости» — ПР) и по изменению этого показателя в зависимости от температуры (табл. 10.2).

Все натриевые соли в воде хорошо растворимы, высокую растворимость имеют хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов. Кроме того, они обладают положительным температурным коэффициентом растворимости, т. е. с повышением температуры их растворимость увеличивается. Поэтому эти соединения практически не встречаются в твердых отложениях при нагреве воды до 200 °С.

Условием образования твердой фазы какого-либо соединения является перенасыщение раствора по этому соединению, которое определяется неравенством

$$[\text{Kt}]^n \cdot [\text{An}]^m \cdot f_{\text{Kt}}^n \cdot f_{\text{An}}^m > \text{ПР}_{\text{Kt, An}},$$

где $[\text{Kt}]$ и $[\text{An}]$ — концентрации катионов и анионов в воде; f_{Kt} и f_{An} — коэффициенты активности этих ионов; $\text{ПР}_{\text{Kt, An}}$ — произведение растворимости данного соединения.

Рассмотрим растворимость отдельных соединений, которые могут образовываться в воде при ее нагревании (табл. 10.2).

Соединения магния. Из приведенных в таблице данных видно, что карбонат магния имеет высокое значение произведения растворимости (ПР) и при нагревании не будет образовывать твердую фазу. Наименьшую величину произведения раствори-

Таблица 10.2

Произведение растворимости некоторых соединений

Соединение	Формула	Произведение растворимости
Карбонат кальция	CaCO_3	$5 \cdot 10^{-9}$
Карбонат магния	MgCO_3	$2 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид магния	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-11}$
Гидроксид двухвалентного железа	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-15}$
Гидроксид трехвалентного железа	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-38}$
Фосфат железа(3)	FePO_4	$1 \cdot 10^{-22}$
Карбонат стронция	SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид стронция	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$

мости (ПР) имеет $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Но в нейтральных растворах концентрация гидроксил-ионов настолько мала, что твердая фаза $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не образуется. Вероятность выпадения в осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ резко повышается при pH более 9,0. При одной и той же концентрации иона CO_3^{2-} для создания насыщенного раствора по карбонатам магния или кальция, концентрация Mg^{2+} должна быть на несколько порядков больше, чем концентрация ионов Ca^{2+} . Поэтому в твердых отложениях карбонаты магния практически не встречаются, а основной составляющей накипи является карбонат кальция.

Соединения кальция. Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обладает хорошей растворимостью и в условиях проведения процессов водоподготовки в осадок не выпадает. Из солей угольной кислоты в природе распространен карбонат кальция — CaCO_3 . Он встречается в виде минералов — известняка, мела, мрамора. Карбонат кальция CaCO_3 в воде нерастворим, а кислая соль угольной кислоты — гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — обладает значительно большей растворимостью. Этим объясняется постоянное передвижение карбонатов в природе. В почвенных и грунтовых водах в результате химических и биохимических процессов накапливается CO_2 . Такая вода, просачиваясь сквозь пласты известняка, растворяет карбонат кальция и переводит его в гидрокарбонат кальция. Осуществляется реакция



Реакция является обратимой, на ее равновесие оказывают влияние температура, концентрация CO_2 и реакционный состав среды. При повышении температуры растворимость CO_2 снижается, часть газа улетучивается из раствора и реакция сдвигается в сторону образования карбоната кальция. Поскольку карбонат кальция имеет низкое значение произведения растворимости, то он выпадает в осадок и на поверхности теплообмена образуется слой накипи. В промышленных водооборотных системах надо предпринимать меры для исключения образования накипи.

Сульфат кальция при комнатной температуре присутствует в воде в растворенном состоянии. Но он имеет отрицательный температурный коэффициент, при повышении температуры его растворимость падает и он выпадает в осадок. Твердая фаза может содержать три различных кристаллогидрата: дигидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (алебастр) и безводный сульфат кальция CaSO_4 (ангидрит). Эти соли имеют разные произведения растворимости и кристаллизуются в разном интервале температур. Соли сульфата кальция начинают выпадать в осадок при температурах выше 60°C . При температурах до 100°C в осадок выпадает соль в виде дигидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он образует плотные, прочно связанные с поверхностью нагрева корки. При $100\text{--}130^\circ\text{C}$ кристаллизуется полугидрат сульфата кальция, а при температурах выше 130°C — ангидрит. При снижении температуры полугидрат и ангидрит сульфата кальция медленно взаимодействуют с водой и переходят в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Содержания катионов кальция и магния являются важнейшими характеристиками состава воды. Они определяют жесткость, щелочность и карбонатный индекс воды.

Жесткость воды (ЖВ) является одним из основных показателей, характеризующих ее качество. Она определяется суммой концентраций катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Жесткость может быть кальциевой (ЖВ_{Ca}), характеризующей содержание катионов кальция в воде, и магниевой (ЖВ_{Mg}) — катионов магния. Различают постоянную и временную жесткость.

Концентрация бикарбонат-ионов, эквивалентная содержанию ионов кальция и магния, определяет временную жесткость. Временная жесткость может быть устранена при нагревании. В этом случае бикарбонат-ион переходит в карбонат-ион и CaCO_3 выпадает в осадок.

Избыточная концентрация катионов кальция и магния, которые связаны с анионами сильных кислот, характеризует постоянную жесткость. Она не устраняется при нагревании.

Общая жесткость воды равна сумме временной и постоянной жесткости.

Щелочность воды (ЩВ) определяется суммой анионов гидрокарбонатов, карбонатов и гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Карбонатный индекс — равен произведению кальцевой жесткости на общую щелочность воды.

Соединения кремния могут присутствовать в воде в виде ионизированных соединений, коллоидных растворов и кремний-алюминатов кальция и магния (глинистые воды). Диоксид кремния SiO_2 — кислотный оксид. В воде он образует кремниевые кислоты, которые могут быть представлены общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В водных растворах находятся метакремниевая (H_2SiO_3) и ортокремниевая (H_4SiO_4) кислоты. Кремниевые кислоты являются очень слабыми и малодиссоциированными соединениями. Они легко образуют пересыщенные коллоидные растворы и гели. В коллоидной форме кремниевая кислота устойчива при комнатной температуре в широком диапазоне pH. Гели отличаются превосходной адсорбционной способностью, связанной с их сильно развитой поверхностью. При повышении температуры гели образуют очень твердые, прочно связанные с поверхностью осадки, обладающие сильными теплоизолирующими свойствами. Поэтому в тепловых сетях, работающих с большим перепадом температур, концентрацию SiO_2 нужно ограничивать и постоянно контролировать.

Газы, растворенные в воде

Вода поверхностных источников контактирует с атмосферой и насыщается газами, которые в ней присутствуют. В воду переходят, например, *кислород и азот*. Проникая в глубь почвы эти газы насыщают подземные воды. Растворенные в воде кислород и азот не вступают в химические реакции. Азот остается инертным и не оказывает влияния на качество воды или на использование ее в промышленных установках.

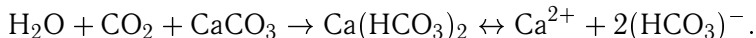
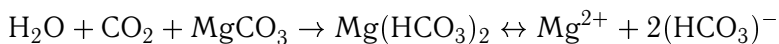
Напротив, концентрацию кислорода в воде постоянно контролируют, поскольку он оказывает наиболее сильное влияние на работу водохозяйственных систем. Кислород, растворенный в воде, при контакте с незащищенной поверхностью трубопроводов вызывает их коррозию.

В герметичной системе при отсутствии кислорода в воде не наблюдается коррозия оборудования. Если в местах расположения арматуры или при утечке насосов в систему проникает кис-

лород, то вода становится очень агрессивной и вызывает быстрое разрушение металлов.

В природной воде всегда находится значительное количество углекислого газа в результате его растворения из воздуха и протекания в почве различных биохимических процессов.

Растворенный в почвенной воде CO_2 вступает в реакции с компонентами минералов, в результате которых образуется бикарбонат — ион HCO_3^- :



При взаимодействии CO_2 с водой образуется угольная кислота H_2CO_3 , а при ее диссоциации бикарбонат-ион HCO_3^- и карбонат-ион CO_3^{2-} :



Константа диссоциации H_2CO_3 по первой ступени $K_1 = 4,5 \times 10^{-7}$, а по второй ступени $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Система $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{CO}_3\text{--CO}_3^{2-}$ является многокомпонентной, буферной и многопараметрической. В природных водах могут присутствовать все три компонента этой системы, соотношение которых определяется величиной pH, температурой и составом раствора.

Как показывают данные рис. 10.6, при значениях $\text{pH} \leq 4,5$ в растворе присутствует только растворенный диоксид углерода.

В интервале $\text{pH} = 4,5\text{--}8,0$ в растворе находятся CO_2 и бикарбонат-ион HCO_3^- . При $\text{pH} \geq 8,5$ в растворе возрастает концентрация карбонат-ионов CO_3^{2-} , а при $\text{pH} = 12$ она достигает 100%.

Необходимо отметить, что приведенная зависимость имеет приближенный характер, так как она не учитывает солевого характера раствора, который может оказывать влияние на соотношение форм углекислотных соединений.

Для природной воды содержание в ней CO_2 является одним из важных параметров, который определяет карбонатное равновесие и характеризует *карбонатную агрессивность воды*.

Вода поверхностных источников, которая контактирует с атмосферой, содержит равновесные концентрации CO_2 и является стабильной.

Вода, которую добывают из подземных скважин, может содержать избыточное количество CO_2 . Такую систему называют

Доля всех ионов
двуокиси углерода

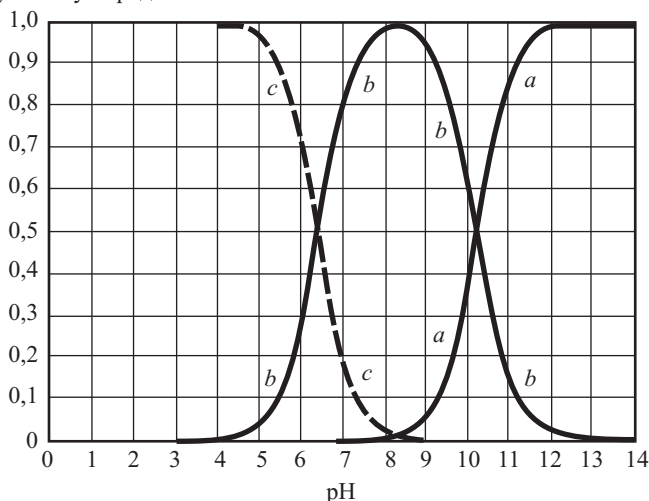


Рис. 10.6. Распределение соединений:

H₂CO₃ (кривая c), H₂CO₃⁻ (кривая b) и CO₃²⁻ (кривая a) в зависимости от pH

неустойчивой. В ней возможно самопроизвольное протекание реакций.

Для природной воды (pH обычно равно 7,0–7,8) основной углекислотной составляющей воды являются бикарбонаты. Определенному содержанию HCO₃⁻, находящемуся в равновесии с CaCO₃, отвечает строго определенное содержание CO₂. Воду в таком состоянии называют стабильной, а концентрацию CO₂ — равновесной.

При недостатке CO₂ будет наблюдаться распад части бикарбонатных ионов (HCO₃⁻) и выделение из системы твердой фазы CaCO₃. При использовании такой воды существует опасность забивки трубопроводов твердыми осадками.

Воду, содержащую избыток CO₂, называют агрессивной. Она обладает повышенной коррозионной активностью и при контакте растворяет бетонные сооружения. Избыточное количество CO₂ по отношению к равновесному количеству, называют агрессивным диоксидом углерода — CO₂агрес. Знание этой величины крайне важно для организации коррозионного безопасного технологического процесса водоподготовки.

Скорость коррозии и ее характер во многом определяются составом и структурой продуктов коррозии, образующихся на поверхности металла при контакте его с агрессивной средой. На

рис. 10.7 представлена диаграмма Пурбе для тройной системы $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$, из анализа которой видно, что при определенных условиях в этой системе может образовываться сидерит — карбонат железа (II) — FeCO_3 . Области существования сидерита и гидроксида железа (II) находятся рядом. При одинаковых

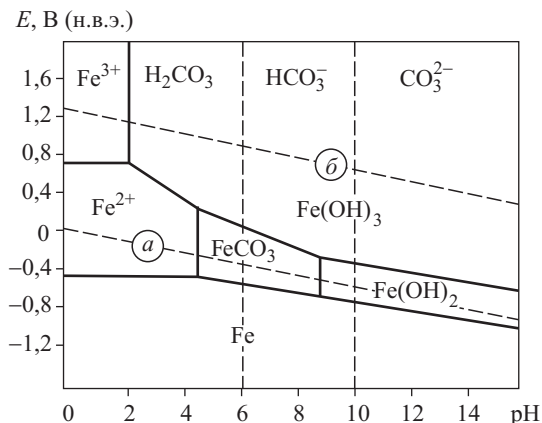


Рис. 10.7. Диаграмма Пурбе системы $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$:

a и *б* — нижний и верхний пределы устойчивости воды

значениях окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) при более низких значениях pH устойчив сидерит, при более высоких pH — гидроксид железа (II) — Fe(OH)_2 . Соответственно в зависимости от pH на поверхности металла могут образовываться пленки переменного состава. Для образования сидерита необходимы высокая бикарбонатная щелочность воды и низкий окислительно-восстановительный потенциал, т. е. низкая концентрация O_2 . Произведение растворимости (ПР) сидерита равно $3,47 \cdot 10^{-11}$. Сидерит осаждается при значениях pH выше 6,4. При подкислении среды сидерит частично растворяется с образованием $\text{Fe(HCO}_3)_2$, который при нагревании разлагается с образованием ионов Fe^{2+} и CO_2 .

Коррозионная активность воды во многом зависит от анионного состава.

Хлорид- и сульфат-ионы, которые присутствуют в исходной воде, являются активаторами коррозии углеродистой стали.

Нержавеющая сталь, которая используется в газовых и пластинчатых теплообменниках, имеет большое сопротивление коррозии. Однако при высоких температурах в присутствии *хлорид-ионов* ее стойкость к коррозии снижается. На рис. 10.8 приведены данные по исследованию скорости коррозии в зависи-

мости от температуры, полученные датскими исследователями, для двух европейских марок сталей AISI 304 и 316 (аналоги нашей стали 12Х18Н10Т) в воде, содержащей хлориды. Сталь AISI 304 выдерживает температуру до 94 °С, а сталь AISI 316 — до 108 °С. При более высоких температурах начинается область активной коррозии.

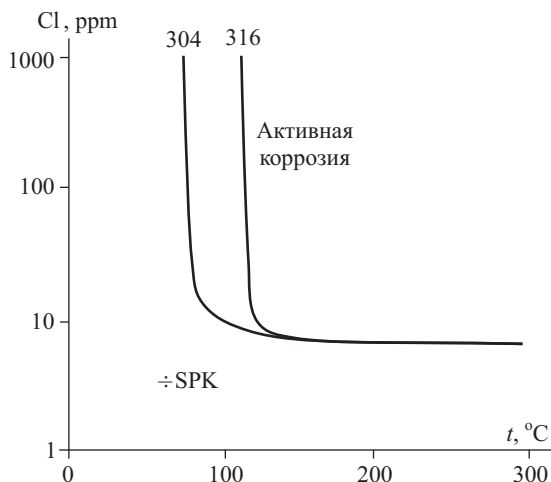


Рис. 10.8. Поля коррозионной активности для нержавеющей сталей AISI 304 и AISI 316 в зависимости от концентрации хлора и температуры

Причиной *сульфидной коррозии* являются серопоглощающие бактерии. Они разрушают латунь и сплавы меди. Продукты коррозии проявляются в виде черно-серого налета на медных трубках и деталях.

Коррозионные поражения составляют одну из основных причин аварий трубопроводов (см. табл. 1.2). Причиной коррозии являются жесткие условия работы — высокие температуры и агрессивный состав рабочей среды.

Одним из основных методов защиты от коррозии тепло-технической аппаратуры является корректирование состава рабочей среды.

В мировой практике наиболее широко используют два способа изменения состава рабочей среды:

- очистку исходной воды и удаление из нее коррозионноактивных составляющих. Этот процесс носит название «водоподготовка»;
- введение в исходную воду веществ, снижающих скорость коррозии и образования накипи.

В североевропейских странах принята система тщательной предварительной подготовки природной воды перед использованием ее в теплотехнической системе.

Основным направлением противокоррозионной защиты систем теплоснабжения в США является дозирование ингибиторов коррозии и антинакипинов в воду без ее предварительной тщательной подготовки.

Водоподготовка питательной воды — физико-химическая обработка природной воды, предназначенной для использования ее в высокотемпературных процессах в различных отраслях промышленности. К воде, которую предполагают использовать в высокотемпературных процессах, предъявляют особые требования. Вода должна быть освобождена от взвешенных частиц и растворимых солей.

Рассмотрим этот вопрос на примере сравнения состава природных и химически очищенных вод. В табл. 10.3 приведен состав (min–max) воды, полученный из пяти источников Московской области (г. Электросталь, г. Фрязино, г. Кашира, г. Ногинск, г. Подольск).

Таблица 10.3

Состав природной воды (min–max) Московской области

Компонент	Ca^{2+} , мг-экв/л	Mg^{2+} , мг-экв/л	$\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, мг-экв/л	HCO_3^{-} , мг-экв/л	Cl^{-} , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	pH
Показатель	3,0–5,2	1,1–2,0	0,5–5,5	3,0–5,6	0,3–5,6	0,3–12,8	6,8–7,5
Примечание. Разброс данных по содержанию железа в отдельных пробах был велик в пределах от 0,3 до 2,3 мг/л							

Требования к качеству обработанной воды регламентируются нормативными документами. Различают *умягченную воду*, которая предназначена для работы при температурах до 70 °С, и *обессоленную воду*, которая используется при высоких температурах и давлениях. Ниже приведены требования, которые предъявляют к качеству воды, используемой в энергетической и в химической отраслях промышленности (табл. 10.4). Для характеристики химически очищенной воды, применяемой в энергетической промышленности, использованы европейские стандарты (на примере Дании), как предъявляющие наиболее жесткие требования к качеству очищенной воды для питания котлов. В последнем столбце таблицы представлены нормативы для воды, используемой на предприятиях химической промышленности России.

Сравнение этих данных с составом природной воды (табл. 10.3) показывает, что для использования в высокотем-

Таблица 10.4

Показатели качества воды, применяемой в теплотехнических процессах

Показатель	Дания / 1999 г./		Химическая промышленность, Россия
	Умягченная вода	Обессоленная вода	
Общая жесткость, мг-экв/л	$\leq 0,1$	$\leq 0,01$	0,012
Взвешенные вещества, мг/л	< 5	< 1	3,0
Содержание кислорода, мг/л	0,02	0,01	—
Анионы, мг/л: Cl^- SO_4^{2-}	< 300 —	$< 0,1$ $< 0,1$	110–150 120–180
Катионы, мг/л: Fe^{2+} и Fe^{3+} Cu^{2+}	$< 0,05$ $< 0,05$	$< 0,01$ $< 0,01$	0,03 —
Диоксид кремния, мг/л	0,7	0,02	0,05
pH	8,0–10,0	7,0–9,0	6,2–8,3

пературных процессах вода природных источников должна быть тщательно очищена. Содержание взвешенных веществ и растворимых солей необходимо уменьшить в 50–100 и более раз.

С этой целью проводят процесс обессоливания или удаления из воды взвешенных веществ и растворенных солей. Для проведения водоподготовки используют различные методы: ионообменный, испарительный и мембранные методы.

Наибольшее распространение в промышленности получил ионообменный метод очистки. На рис. 10.9 приведена современная технологическая схема получения обессоленной воды.

Ее особенность состоит в том, что в одном технологическом процессе получают умягченную и обессоленную воду, а также происходит максимальное использование регенерационных стоков. Исходная вода первоначально поступает в осветлитель (О), где освобождается от механических и коллоидных примесей.

Затем осветленную воду подают в бак очищенной воды (БОВ). Далее вода проходит через цепочку ионообменных фильтров. На Na-катионитовых фильтрах удаляется до 70 % катионов щелочно-земельных и тяжелых металлов — происходит умягчение воды. Часть умягченной воды поступает в теплосеть

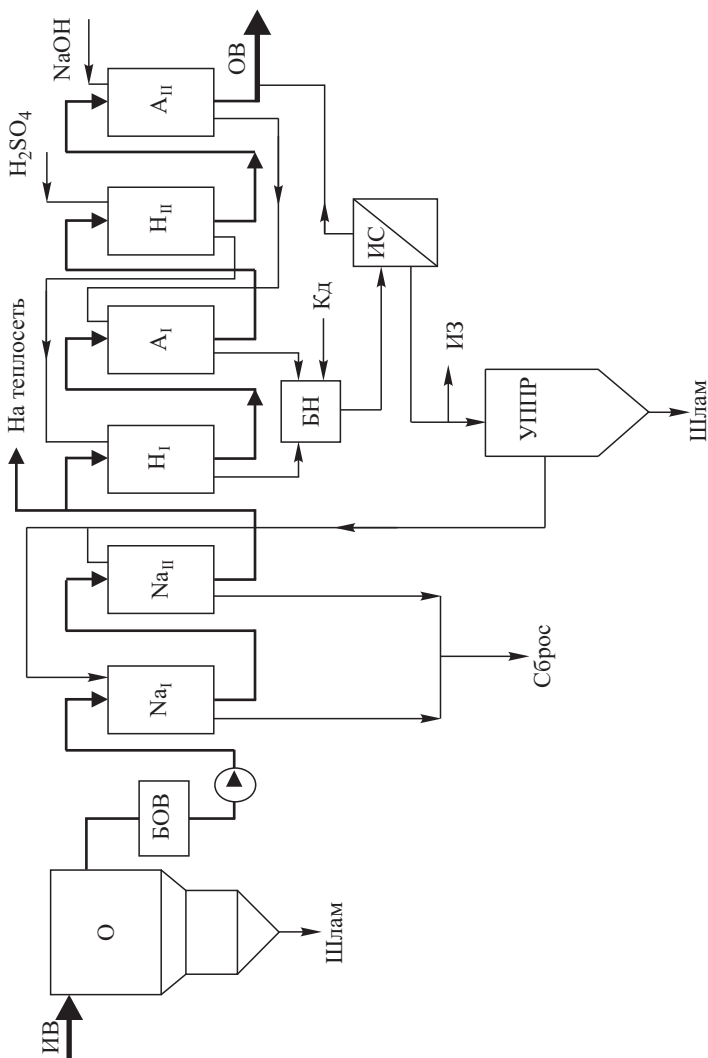


Рис. 10.9. Схема химического обессоливания воды с упариванием регенерационных стоков

О — осветлитель; БОВ — бак очищенной воды; NaI, NaII — Na-анионитовые фильтры I и II ступеней; HI, HII — H-катионитовые фильтры I и II ступеней; AI, AII — OH-анионитовые фильтры I и II ступеней; БН — бак-нейтрализатор; ИС — испарительная установка; УППР — узел приготовления регенерационных растворов; ИВ — исходная вода; ОВ — очищенная вода; Кд — корректирующая добавка; ИЗ — избыток натриевых солей

без дальнейшей обработки, а остальное количество воды подают в ионообменные аппараты для более глубокого обессоливания. Вода последовательно проходит очистку на двух ступенях Н-катионирования и ОН-анионирования и поступает потребителю (линия ОВ — обессоленная вода).

Н-катионитовые фильтры регенерируют раствором серной кислоты. Раствор последовательно проходит через Н-катионитовые фильтры II и I ступеней, регенерирует смолу и поступает в бак-нейтрализатор (БН).

Анионитовые фильтры проходят регенерацию раствором щелочи. Щелочь поступает в последний по ходу движения воды ОН-анионитовый фильтр, восстанавливает смолу и далее направляется на анионитовый фильтр I ступени. Регенерационные стоки направляют в бак-нейтрализатор (БН).

После введения корректирующих добавок (Кд) для установления заданной величины рН стоки поступают в испарительную установку (ИС). В процессе испарения получают очищенную воду, которую дополнительно направляют в линию ОВ. Упаренные концентрированные растворы частично выводят из системы (линия ИЗ), остальное количество направляют на узел приготовления регенерационного раствора (УПРР) для регенерации На-катионитовых фильтров. Шламы из осветлителя, установки приготовления регенерационных растворов и сбросы с фильтров передают на очистные сооружения.

При осуществлении полной схемы очистки получают воду, которая удовлетворяет требованиям, приведенным в табл. 10.4.

Помимо примесей минеральных солей на скорость коррозии оборудования оказывают влияние растворенные в воде газы.

Коррозия в теплосети протекает с кислородной деполяризацией. Считается, что для водных систем, не контактирующих с воздухом, скорость коррозии пропорциональна содержанию O_2 , и резко возрастает при изменении концентрации кислорода в воде от 40 до 70 мкг/л. Кислород, растворенный в воде, интенсивно расходуется в процессе коррозии металлов. Скорость его расходования тем выше, чем больше концентрация. В общем случае в процессе коррозии при участии 1 г кислорода растворяется 3,5 г железа. Присутствие уголекислоты значительно усиливает коррозию с кислородной деполяризацией.

Для удаления газов — кислорода и диоксида углерода — из воды проводят тепловую или вакуумную деаэрацию. При повышении температуры или создании вакуума растворимость газов уменьшается и они выделяются из растворов. Обычно деаэраторы используют при обработке больших объемов воды. Если

работают с небольшим количеством воды или в случае присутствия в воде небольших концентраций растворенных газов, деаэрацию исключают. В воду для корректировки ее состава вводят вещества, связывающие кислород.

Наиболее часто для этих целей используют гидразин (см. табл. 10.1), сульфит натрия и танины. Последние представляют собой многообразный класс органических соединений с молекулярной массой 60–2000. Они эффективны в щелочной среде, в которой образуют таннаты натрия. Для связывания 1 мг O_2 необходимо 2 г танната натрия. Танины ингибируют коррозию стали за счет образования на поверхности металла защитных пленок трехвалентного железа.

Изменение состава промышленной воды и ингибирование коррозии в системах теплоснабжения может быть осуществлено путем подщелачивания воды раствором щелочи.

Существует способ «естественного равновесия», который заключается в такой корректировке жесткости и щелочности воды, чтобы она находилась в равновесии как по отношению к образованию накипи, так и по отношению к коррозии.

Этот способ привлекает своей простотой, но имеет существенные ограничения. В водооборотных системах на отдельных стадиях происходит значительное изменение параметров — температуры, концентрации CO_2 , рН. В этих условиях откорректировать раствор практически невозможно.

Поэтому на практике чаще применяют искусственное повышение рН теплотехнической воды и эксплуатируют оборудование в слабых растворах щелочи.

На рис. 10.10 представлена зависимость скорости коррозии магнетитовой пленки от рН и температуры. Как показывают экспериментальные данные, скорость коррозии стали значительно снижается по мере увеличения величины рН. Особенно заметным этот эффект становится при рН более 9,25. Увеличение рН более 9,0 одновременно является эффективным средством борьбы с микробиологическими процессами, в частности с деятельностью сульфатовосстанавливающих бактерий.

При низких значениях рН в отложениях, которые образуются на поверхности трубопроводов, находят высокое содержание железа и низкое содержание кальция и фосфора. Поверхностные пленки имеют рыхлую структуру и плохо защищают металл от коррозии. При повышении рН на поверхности теплотехнического оборудования образуются смешанные железоокисно-кальцево-карбонатные пленки с содержанием кальция 30–50%. Они обладают высокими защитными свойствами. При рН более 10,0

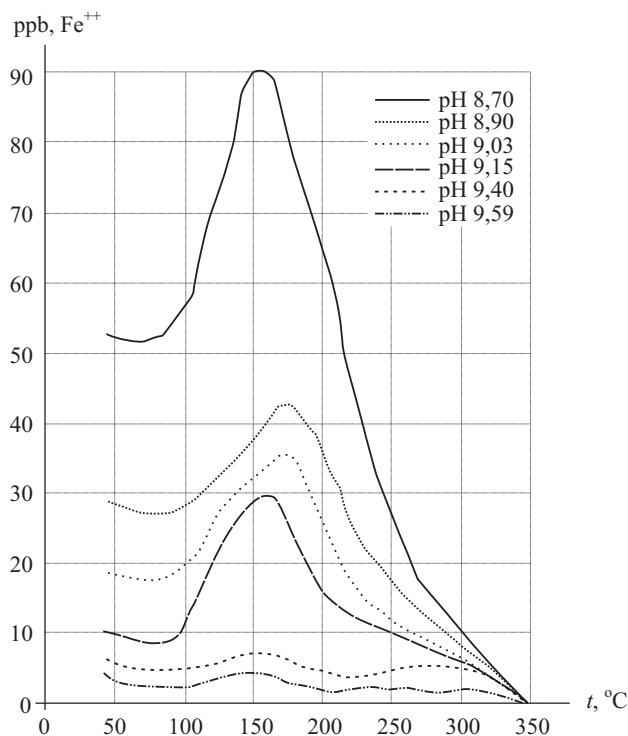


Рис. 10.10. Растворимость магнетитовой пленки как функция значений pH и температуры

в поверхностных пленках отмечается высокое содержание магния. В настоящее время большинство теплосетей работают на повышенном значении pH (в отдельных случаях до 10,0), которое достигают путем добавления в воду NaOH. Оптимальным значением pH в системах теплоснабжения считается диапазон 9,5–10. При этих значениях pH скорость коррозии углеродистой стали достаточно мала и в то же время pH менее 10 является безопасным с точки зрения коррозии латуни (рис. 10.11).

Другой способ, применяемый на практике для снижения скорости коррозии и образования накипи, — это введение в раствор специальных веществ, которые способны изменить состав осадка, его дисперсность и адгезию к поверхности. Наибольшее распространение он получил в США. В качестве реагентов используют хроматы, бораты, нитраты, сульфиты, силикаты, молибдаты.

Рассмотрим в качестве примера выбор ингибиторов для стабилизации воды в системах водооборотных циклов (табл. 10.5).

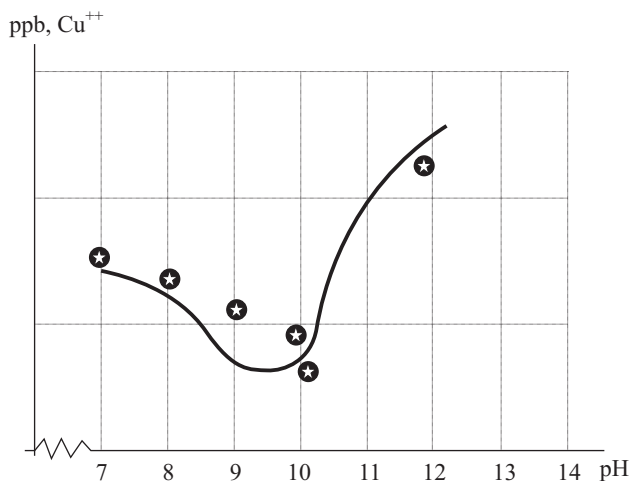


Рис. 10.11. Коррозия латуни в зависимости от величины pH

Таблица 10.5

Влияние ингибиторов на основе соединений хрома на скорость коррозии Ст. 3 в системе водоснабжения

Материал	Качество воды	Время экспозиции, ч	Скорость коррозии	
			г/(м ² ·ч)	мм/год
Ст. 3	Неингибированная	744	0,1036	0,1148
	Ингибированная	744	0,0027	0,003
	Неингибированная	3768	0,1038	0,1158
	Ингибированная	3768	0,0047	0,0052

Как видно из приведенных данных, добавление к воде ингибитора снижает скорость коррозии на два порядка.

Препараты на основе хроматов являются высокоэффективными ингибиторами коррозии. Хроматную обработку воды в закрытых системах теплоснабжения производят совместно с подщелачиванием до значений pH 9,0–9,5. При концентрации хроматов до 700 мг/кг рост бактерий подавляется.

Однако хроматы очень токсичны и экологически опасны. Для обеспечения норм ПДК перед сбросом в водоемы требуется разбавить промышленные воды, содержащие эти ингибиторы, не менее чем в 2000 раз. Это обстоятельство привело к тому, что во многих развитых странах за последние 20 лет исполь-

зование хромсодержащих ингибиторов снизилось многократно (табл. 10.6).

Таблица 10.6

Доля ингибиторов коррозии (%) на основе хроматов, применяемых для обработки воды

Страна	Год	Ингибиторы с хроматами	Ингибиторы без хроматов
США	1988	80	20
	2003	60	40
Италия	2002	20	80
Германия	2002	10	90
Япония	1989	70	30
	2004	10	90

Боратно-нитритный ингибитор коррозии в отличие от хроматов не загрязняет окружающую среду. Значение pH поддерживают на уровне 9,0–9,5 или около 10,5 в присутствии силикатов.

Силикаты не токсичны и не загрязняют окружающую среду. Стоимость обработки воды силикатами ниже, чем другими ингибиторами коррозии. Недостатком силикатов является их низкая эффективность в застойных условиях и образование кристаллических отложений CaSiO_3 , MgSiO_3 при дозировании ингибитора в воду.

В последнее время разрабатывают ингибиторы, содержащие композиции, в состав которых входят молибдаты, амины и полимерные продукты. Амины в этих композициях используют для повышения pH в закрытых системах теплоснабжения до 9,25–9,5. Эти композиции нетоксичны, не загрязняют окружающую среду, не служат питательной средой для бактерий и не образуют отложений.

Распространение получила гидразино-морфолиновая композиция, при применении которой устанавливается значение pH в пределах 9,0–9,5. Недостатком этой композиции ингибиторов является токсичность гидразина, а также коррозионное воздействие аммиака, образующегося при разложении гидразина, на медь и ее сплавы.

Стоимость обработки воды для питания теплосетей по северо-европейской технологии, основанной на изменении состава и свойств рабочей среды, включает в себя стоимость NaOH,

проведение химических анализов и контроль скорости коррозии. Стоимость обработки воды по американской технологии основана на изменении состава рабочей среды и включает в себя стоимость ингибиторов коррозии, проведения контроля за составом воды и скоростью коррозии. Сравнительный анализ затрат показывает, что североевропейская технология в 2–2,5 раза дешевле по сравнению с американской технологией. Однако европейскую технологию наиболее удобно применять в системах теплоснабжения с низким расходом подпиточной воды и небольшими утечками и присосами.

Методические рекомендации к главе 10

После изучения материала, изложенного в главах 9–10, **студенты должны знать:**

- методы защиты машин и аппаратов от коррозии;
- технологию применения конкретного метода и оценку его эффективности.

Студенты должны уметь на основе анализа технологических параметров выбрать и обосновать оптимальный метод защиты оборудования от коррозии.

Вопросы для самопроверки

1. Основные принципы, положенные в основу метода электрохимической защиты.
2. Поясните сущность метода анодной защиты.
3. Поясните сущность метода катодной защиты.
4. Что представляет из себя протекторная защита? Какие металлы применяют в качестве протекторов?
5. В каких условиях применяется кислородная защита? Сущность этого метода.
6. Как можно снизить агрессивность коррозионной среды? Приведите примеры.
7. Что называется ингибиторами? Каков механизм их действия?
8. Какие неорганические ингибиторы вам известны? На чем основан их принцип действия?
9. Приведите примеры органических ингибиторов и укажите области их применения.

Темы для самостоятельных и контрольных работ

1. Опишите сущность метода электрохимической защиты. Укажите ее разновидности.

2. Обоснуйте сущность противокоррозионной защиты при изменении состава рабочей среды. Приведите примеры из производственной практики снижения агрессивности коррозионной среды. Объясните сущность ингибиторной защиты. Приведите примеры.

Литература к главам 9 и 10

1. *Кузуб В.С.* Анодная защита металлов от коррозии. – М.: Химия, 1983. 182 с.
2. Прикладная электрохимия / Под ред. А.П. Томилова. – М.: Химия, 1984. 520 с.
3. *Акользин А.П., Жуков А.И.* Кислородная коррозия оборудования химических производств. – М.: Химия, 1985. 240 с.
4. *Вайнер Я.В., Дасоян М.А.* Технология электрохимических покрытий. – Л., 1972. 316 с.
5. *Цупак Т.Е., Новиков В.Т., Начинов Г.Н., Ваграмян Т.А.* Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. – М.: Химия, 1980. 160 с.
6. *Фокин М.Н., Емельянов Ю.В.* Защитные покрытия в химической промышленности. – М.: Химия, 1982. 256 с.
7. *Елисаветский А.М.* и др. Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование: Справочник. – М.: Химия, 1992. 412 с.
8. Лакокрасочные покрытия / Под ред. Е.Н. Владычиной. – М.: Химия, 1972. 304 с.
9. *Бэкман В., Швенк В.* Катодная защита от коррозии: Справочник / Под ред. И.В. Стрижевского. – М.: Металлургия, 1984. 495 с.
10. *Иоссель Ю.Я., Кленов Г.Э.* Математические методы расчета электрохимической коррозии и защиты металлов: Справочник. – М.: Металлургия, 1984. 271 с.
11. *Иванов В.Т., Глазов Н.П., Макаров В.А.* Математическое моделирование электрохимической защиты // В сб. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1987. Т. 13. С. 117.
12. *Красноярский В.В.* Электрохимический метод защиты металлов от коррозии. – М.: Машгиз, 1961. 125 с.
13. *Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техніка, 1981. 183 с.
14. *Алексеев С.Н., Ратинов В.Б., Розенталь Н.К., Кашурников Н.М.* Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. – М.: Стройиздат, 1985. 272 с.
15. *Решетников С.М.* Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. 144 с.

16. *Иванов Е.С.* Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах: Справочник. – М.: Металлургия, 1986. 175 с.
17. *Розенфельд И.Л., Персианцев В.П.* Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Наука, 1985. 278 с.
18. *Герасименко А.А., Александров Я.И., Андреев И.Н.* и др. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник. – М.: Машиностроение, 1987. 784 с.
19. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов / Под ред. Т.Е. Цупак. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. 172 с.
20. *Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М.* Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. – М.: Энергоатомиздат. 1999. 244 с.
21. *Шиленко Н.А., Соколова С.А., Анисова С.Н., Лесников Л.А., Лебедев А.Т., Семенова И.В.* Перечень рыбохозяйственных нормативов. – М.: ВНИРО. 1999. 303 с.
22. *Соколова С.А., Федотов А.С., Семенова И.В., Старцева А.И., Хорошилов А.В.* Разработка эколого-рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) на примере реагента Гидро-Икс для обработки воды // Энергосбережение и водоподготовка. №3. 2005. С.35-38.
23. *Семенова И.В., Хорошилов А.В.* Экологически эффективные ингибиторы для систем водопользования на предприятиях энергетического комплекса // Энергосбережение и водоподготовка. №4. 2000. С.85–89.

ТИПОВЫЕ РАБОТЫ УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Лабораторный практикум составляет неотъемлемую часть курсов коррозии. Отличительной чертой современных лабораторных работ по коррозии является унифицированность оборудования и методик. Это предопределило возможность постановки экспериментов, применимых как в учебном процессе, так и в исследовательских институтах.

Ниже представлено описание работ, рекомендуемых при организации учебного лабораторного практикума. В отдельных случаях, когда аналогичные установки были использованы при проведении исследовательских работ, приведены полученные научные результаты.

Теоретический материал, относящийся к большинству работ, приведен в основном тексте учебного пособия. В этом случае при рассмотрении работы указаны страницы учебного пособия, а изложение теоретических основ дано в сокращенном виде.

При описании представленных лабораторных работ предполагалось, что используется типовое оборудование для электрохимических лабораторий. Ниже приводится его перечень.

Источниками постоянного тока являются потенциостаты П-5848 или П-5827М с комплектующими приборами.

Используют стандартные 2-х или 3-х электродные электрохимические ячейки (ЯСЭ-1).

В качестве измерительных приборов применяют потенциометр КСП-4 или ПДП4-002 и микроамперметр типа М2038.

Образцы исследуемых материалов, используемых в качестве электродов, проходят стандартную обработку. Их шлифуют наждачной бумагой №0-1, промывают проточной водой, активируют 5%-ным раствором серной кислоты 1-2 минуты, промывают дистиллированной водой и сушат.

Новые приборы, разработанные для коррозионных испытаний, приведены в приложении к лабораторному практикуму.

11.1. Работа №1. Определение природы электродных потенциалов *)

При погружении металла в раствор на нем устанавливается потенциал. В зависимости от состава среды и характера процессов, протекающих на электроде, природа потенциалов может быть различной.

Если металл помещен в раствор, содержащий ионы данного металла и границу металл-электролит пересекают только ионы металла, то на электроде устанавливается равновесный (обратимый) потенциал E_p . В случае, когда активность ионов металла в растворе равна единице, измеряют стандартный потенциал $E_{ст}$. Когда в реакциях обмена участвуют не только ионы металла, но и другие компоненты раствора, то устанавливается необратимое или стационарное значение потенциала.

Рассмотрим отдельные варианты этого процесса.

Вариант 1. Металл погружен в раствор электролита, содержащий ионы того же металла. На границе металл-раствор электролита протекает реакция (см. с. 70):



Количество ионов металла, переходящих с поверхности металла в раствор, равно количеству ионов, разряжающихся на его поверхность. Имеет место баланс по массе и баланс электрических зарядов. Изменения массы металла не происходит.

Потенциал, который устанавливается на электроде, сохраняет свое постоянное значение бесконечно долгое время. Он носит название равновесного (обратимого) потенциала E_p . Равновесный потенциал E_p рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E_{p \text{ } Me^{n+}/Me} = E_{0 \text{ } Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (11.1)$$

или

$$E_{p \text{ } Me^{n+}/Me} = E_{0 \text{ } Me^{n+}/Me} + \frac{2,3RT}{nF} \lg (C_{Me^{n+}} \cdot \gamma_{Me^{n+}}), \quad (11.2)$$

где E_0 — стандартный потенциал металла; n — заряд иона; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T — абсолютная температура, К; F — число Фарадея (96500 Кл/моль); $\gamma_{Me^{n+}}$ — коэффициент активности ионов металла; $C_{Me^{n+}}$ — концентрация ионов металла, г-ион/л.

*) С. 70–75.

Из уравнения (11.2) следует, что равновесный потенциал металла в широких пределах зависит от концентрации ионов металла в растворе. Зависимость $E_{\text{p Me}^{n+}/\text{Me}} - f(\lg a_{\text{Me}^{n+}})$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона равным

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2,3RT}{nF} = \frac{0,059}{n}. \quad (11.3)$$

Для расчета равновесного потенциала необходимо знать активность ионов металла (табл. 11.1). Если продуктом растворения металла является его гидроксид:

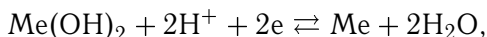


Таблица 11.1

Средние ионные коэффициенты активности (γ_{\pm}) некоторых сильных электролитов в водных растворах при 25 °С [1]

Электролит	Концентрация электролита, моль/1000 г H ₂ O				
	0,0001	0,001	0,01	0,1	1,0
CdSO ₄	0,85	0,699	0,404	0,150	0,042
CuSO ₄	0,85	0,740	0,400	0,150	0,042
FeCl ₂	—	0,890	0,750	0,520	0,508
NiSO ₄	—	0,764	0,455	0,180	0,042
NiCl ₂	—	—	—	0,520	0,542
ZnSO ₄	—	0,700	0,390	0,150	0,045
ZnCl ₂	—	0,880	0,710	0,500	0,330

то активность ионов металла определяется из величины произведения растворимости гидроксида (табл. 11.2):

$$\text{ПР} [\text{Me} (\text{OH})_2] = a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \quad (11.4)$$

Таблица 11.2

Произведение растворимости (ПР) для некоторых гидроксидов [1]

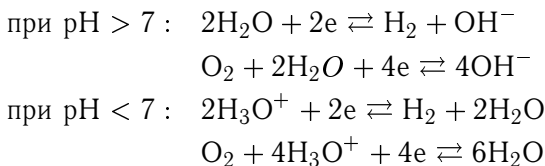
Реакция	Произведение растворимости
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1 \cdot 10^{-14}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2 \cdot 10^{-39}$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-9}$
$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$6,7 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1 \cdot 10^{-11}$

После преобразований получают уравнение для определения равновесного потенциала:

$$E_p [\text{Me}(\text{OH})_2/\text{Me}] = E_0_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{2} \text{pK}_{\text{Me}(\text{OH})_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (11.5)$$

Подобные закономерности наблюдают на металлах Ag, Cu, Cd, Hg. Равновесные значения потенциалов устанавливаются в растворах их собственных ионов в широком диапазоне концентраций.

Вариант 2. Есть ряд металлов, например Ni, Fe, Al, Mg и некоторые другие, на которых при погружении их в раствор собственных ионов равновесный потенциал не устанавливается. Значение потенциала не подчиняется уравнению Нернста. Вызвано это тем, что на металлическом электроде помимо реакции обмена электронами, протекают реакции восстановления окислителей, присутствующих в растворе. В качестве окислителей могут выступать кислород или вода. Реакции их восстановления выглядят так:



Потенциалы металлов, при погружении которых в электролит в переносе зарядов через границу металл–электролит участвуют не только ионы соответствующего металла, но и другие ионы и молекулы, называются неравновесными или необратимыми потенциалами. При этом наблюдается баланс по электрическим зарядам, но нет баланса по массе. Происходит растворение или коррозия металла.

Скорость растворения металла $i_{\text{кор}}$ можно представить как разность между скоростью ионизации металла (i_{Me}) и скоростью разряда ионов металла ($\overrightarrow{i_{\text{Me}}}$)

$$i_{\text{кор}} = \overleftarrow{i_{\text{Me}}} - \overrightarrow{i_{\text{Me}}}.$$

Устанавливающиеся значения потенциала называют потенциалом коррозии $E_{\text{кор}}$.

Если скорости всех частных реакций сопоставимы и ни одной из них нельзя пренебречь, то установившееся значение потенциала не отвечает ни равновесному потенциалу металла, ни равновесному потенциалу окислителя. Однако, на практике наблюдаются случаи, когда потенциал электрода $E_{\text{кор}}$ не очень сильно отличается от потенциала соответствующего металлического электрода или равновесного потенциала окислителя.

Если ток обмена металла значительно больше тока обмена водорода на этом металле, то установившееся значение потенциала $E_{\text{кор}}$ будет близко по своему значению к равновесному значению потенциала E_p . Пример такой системы — коррозия цинка в кислом растворе. Если ток обмена металла значительно меньше, чем ток обмена водорода на этом электроде, то установившееся значение потенциала будет близко к значению равновесного потенциала водородного электрода: $E_{\text{кор}} = E_{p(\text{H})}$. Пример такой системы — коррозия железа в слабокислых растворах.

При постановки лабораторной работы для решения вопроса о природе электродного потенциала, сравнивают теоретическое значение потенциала, рассчитанное по уравнению Нернста, с экспериментальным значением потенциала. Для растворов, которые содержат ионы металла электрода, также сопоставляют зависимость потенциала от активности ионов, полученную экспериментально и рассчитанную теоретически.

Если потенциал металла является неравновесным, то сравнивают $E_{\text{кор}}$ с рассчитанными величинами $E_{p(\text{Ox})}$ и $E_{p(\text{Me})}$. При этом можно установить:

— за счет какой катодной реакции протекает коррозия и определить термодинамическую возможность процесса коррозии:

$$\Delta G = -nF(E_{p(\text{Ox})} - E_{p(\text{Me})}) < 0; \quad (11.6)$$

— соотношение катодного и анодного перенапряжения:

$$\eta_k = E_{\text{Ox}} - E_{p(\text{Ox})} \quad (11.7)$$

$$\eta_a = E_{\text{Me}} - E_{p(\text{Me})} \quad (11.8)$$

Наиболее замедленная стадия коррозионного процесса называется контролирующим фактором. Для его выявления рассчитывают степень контроля каждой стадии по формулам:

$$C_k = \frac{\eta_k}{E_{p(\text{Ox})} - E_{p(\text{Me})}} \cdot 100, \quad (11.9)$$

$$C_a = \frac{\eta_a}{E_{p(\text{Ox})} - E_{p(\text{Me})}} \cdot 100, \quad (11.10)$$

где C_k — степень катодного контроля, C_a — степень анодного контроля.

Методика проведения работы

При проведении работы могут быть сформулированы несколько заданий.

Задание 1. Определение электродного потенциала металлов (Cu, Cd или Zn) в растворах сульфатов соответствующих

солей пяти различных концентраций (0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 1,0 моль/1000 г H_2O).

Задание 2. Определение электродных потенциалов металлов и сплавов (Pt, Cu, Zn, Sn, Fe, Ni, Al, Mg, Ti, нержавеющие стали и др.) в растворах, содержащих чужеродные ионы:

- в буферных растворах с различными значениями pH;
- в растворах HCl , H_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_4 и др. с концентрацией (н.) 0,001; 0,01; 0,1; 1,0;
- в растворах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или других окислителей с концентрацией (н.) 0,001; 0,01; 0,1; 1,0.

Каждый вариант задания включает измерение потенциалов:

- одного металла в одном растворе 4–5 концентраций;
- 5–6 металлов в различных растворах;
- одного металла в буферных растворах с 4–5 значениями pH.

Перед опытом электроды проходят стандартную подготовку. Электролиты заливают в химические стаканы, в которые помещают электроды. Потенциал измеряют с использованием компаратора напряжений или катодного вольтметра по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения. Первый замер проводят сразу после погружения электрода, а затем через каждые 5 минут на протяжении 0,5 часа (задание 1) или через 15 минут на протяжении 1,0 часа (задание 2).

Для задания 1 измеренное значение потенциала пересчитывают по отношению к стандартному водородному электроду. Строят график зависимости $E_{\text{Me}} - \lg a_{\text{Me}^{n+}}$ для рассчитанных (уравнение 11.1) и измеренных значений потенциала. Сопоставляя расчетную и экспериментальную зависимости, делают вывод о природе измеренных потенциалов.

По заданию 2 строят график зависимости $E_{\text{Me}} - \tau$. Данные измерений в буферных растворах представляют в виде графиков зависимости потенциала металла от pH раствора. Проводят объяснение полученных зависимостей.

Контрольные вопросы

1. При каких условиях возникает равновесный потенциал?
2. Условия возникновения неравновесного потенциала.
3. Приведите уравнение Нернста. Объясните влияние концентрации ионов металла электрода на величину E_p .
4. Объясните влияние окислительно-восстановительных реакций на величину потенциала.

5. Какие окислители могут мешать установлению равновесного потенциала? Приведите реакции их восстановления.
6. Какое значение потенциала называют потенциалом коррозии и как его устанавливают?

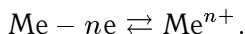
Литература

1. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. Под ред. Т.Е. Цупак. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. 172 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984. С. 186–192; 487–490.

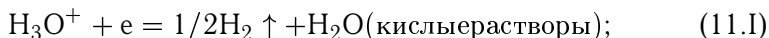
11.2. Работа №2. Изучение коррозионных процессов методом вольтамперометрии *)

Электрохимическая коррозия сопровождается одновременным протеканием сопряженных катодных и анодных реакций.

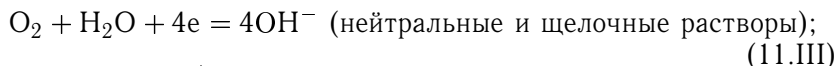
Металл является донором электронов и на его поверхности протекает анодная реакция



Катодная реакция осуществляется с участием компонентов электропроводящей среды. Акцепторами электронов могут быть ионы водорода (H^{3+} или H_3O^+) или вода H_2O (водородная деполяризация), либо кислород O_2 (кислородная деполяризация). Их участие в электрохимическом процессе коррозии описывают реакциями:



или



Если электрод имеет равновесное значение потенциала E_p , то ток в электрической цепи равен нулю. Если скорость одной из реакций превышает скорость противоположных реакций, то потенциал электрода сдвигается относительно равновесного потенциала, начинается направленный переход ионов через границу фаз и в электрической цепи возникает ток. Сдвиг потенциала

*) С. 81–104.

$\Delta E = E - E_p$ при прохождении тока через электрод называется поляризацией электрода.

Исследование процесса коррозии можно проводить при наложении внешнего тока. Устанавливают связь между поляризацией электрода ΔE и скоростью электрохимической реакции — силой тока i . Зависимость силы тока от потенциала называется поляризационной кривой (рис. 4.5–4.10).

Применительно к реакции растворения металла уравнение поляризационной кривой записывается как

$$i = i_{\text{кор}} \left(e^{\frac{\alpha F \Delta E}{RT}} - e^{\frac{\beta n F \Delta E}{RT}} \right), \quad (11.11)$$

где e — основание натурального логарифма, α — активность реагента, β — коэффициент переноса для анодной реакции.

Поляризационная кривая имеет сложную форму. Она состоит из нескольких участков, каждый из которых подчиняется разным закономерностям (рис. 4.10).

Методики постановки и проведения исследований

Могут быть выбраны и сформулированы различные цели и методы проведения исследований. В любом варианте объектами исследования являются металлы и сплавы, применяемые в технике.

В качестве электролитов могут быть использованы промышленные растворы, композиции для ускоренных коррозионных испытаний или определения пористости и толщины покрытий.

Переменными факторами являются: температура электролита, гидродинамический режим, искусственная аэрация или деаэрация, введение различных веществ, например, ингибиторов и т.д. Рассмотрим отдельные варианты проведения исследований.

Вариант 1. Анализ анодной и катодной кривых

Полную характеристику процесса коррозии можно получить при снятии анодной и катодной кривых. Первоначально отмечают стационарные потенциалы E_a и E_k , которые устанавливаются на электродах при погружении их в раствор, и снимают анодную и катодную поляризационные кривые. Точка пересечения этих кривых определяет максимальную плотность тока коррозии i_{max} и общий потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$. Анализ кривых позволяет определить характер коррозионного разрушения и лимитирующий фактор процесса (рис. 4.7).

Вариант 2. Исследование концентрационной поляризации

При прохождении тока концентрация веществ вблизи электрода меняется. Вследствие замедленности доставки реагирую-

щего вещества к поверхности электрода возникает разница концентраций в приэлектродном слое и в объеме раствора. Если лимитирующей стадией является диффузия одного из веществ, то на поляризационной кривой наблюдается область предельного тока, когда значение последнего не зависит от величины потенциала (рис. 4.5). В этих исследованиях часто применяют вращающийся дисковый электрод. Величина предельного тока на таком электроде пропорциональна $\omega^{1/2}$:

$$i_{\text{пр.диф.}} = \text{const} \cdot \omega^{1/2}, \quad (11.12)$$

где ω — угловая скорость вращения электрода. Зависимость $i_{\text{пр.диф.}} = f(\omega^{1/2})$ представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Исследования проводят с целью определения механизма реакции и расчета числа электронов, участвующих в лимитирующей стадии реакции.

Из экспериментальных данных можно рассчитать скорость коррозии (K_p , мм/год) и определить группу стойкости исследуемого металла.

Вариант 3. Метод поляризационного сопротивления

Начальный участок вольтамперной кривой отвечает области малых значений поляризации, когда $\Delta E = E - E_p \ll \frac{RT}{F}$. Чаше всего ΔE не превышает 25 мВ. В этом случае уравнение (11.11) можно разложить в ряд и тогда получается:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} = \frac{i}{i_0}, \quad (11.13)$$

где i_0 — плотность тока обмена.

Вблизи равновесного потенциала наблюдается линейная зависимость между потенциалом и плотностью тока. Эта закономерность была положена в основу метода исследований, который получил название метода поляризационного сопротивления. Более подробно этот метод изложен в работе №3.

Вариант 4. Исследование тафелевских участков поляризационных кривых

Если экстраполировать линейные участки поляризационных кривых в координатах $E - \lg i$ (рис. 4.8), то получим точку их пересечения. Соответствующие этой точке значения $E_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}$ называются потенциалом коррозии и скоростью коррозии. При использовании современных приборов, в программу работы которых заложено определение прямолинейных участков и их экстраполяция, точность эксперимента возрастает. Эту методику

используют для изучения эффективности действия ингибиторов (рис. 10.3) и влияния состава среды на скорость коррозии.

Изучение коррозионного процесса методом вольтамперометрии часто используется в исследовательских работах. Ниже приводится ряд примеров.

Во Всероссийском теплотехническом институте (ВТИ) метод вольтамперометрии использовали для изучения зависимости коррозионной активности материала трубопроводов от анионного состава воды в теплопередающей аппаратуре. Экспериментальная установка изображена на рис. 11.1. Она предназначена для проведения измерений при температурах ниже 100 °С. Для опытов при температурах 100–150 °С электродвигатель, электрод сравнения и ячейка помещались в корпус автоклава.

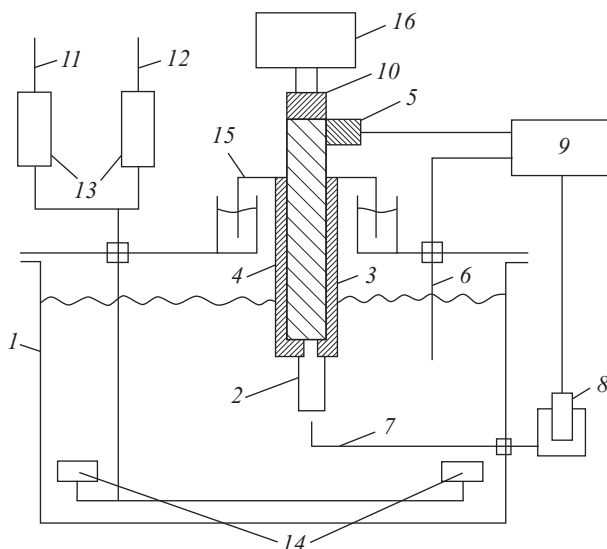


Рис. 11.1. Установка для проведения поляризационных измерений:

1 — ячейка с термообогревом; 2 — образец; 3 — водоизолирующая втулка; 4 — медный токопровод; 5 — токосъемник; 6 — вспомогательный платиновый электрод; 7 — капилляр Луггина; 8 — хлоридсеребряный электрод; 9 — потенциостат; 10 — токоизолирующая втулка; 11 — подвод смеси N_2-CO_2 ; 12 — подвод аргона; 13 — ротаметры; 14 — насадка для распыления газа; 15 — гидрозатвор; 16 — мотор

Электрод, высотой 40 мм и диаметром 10 мм изготовленный из Ст. 3, вращался со скоростью 1370 об/мин. Первоначально проводили катодную поляризацию электрода от потенциала коррозии до -1500 мВ (относительно х.с.э.) и в обратном направлении со скоростью $0,8$ мВ/с до потенциала нулевого тока. После

этого снимали анодную кривую, поляризуя электрод от этого потенциала до потенциала 300 мВ со скоростью 0,2 мВ/с. При потенциале 300 мВ для развития питтинговой коррозии делали выдержку 30 мин и снимали обратный ход кривой. Вид поляризационных кривых представлен на рис. 11.2. Анализ полученных кривых привел к следующим заключениям.

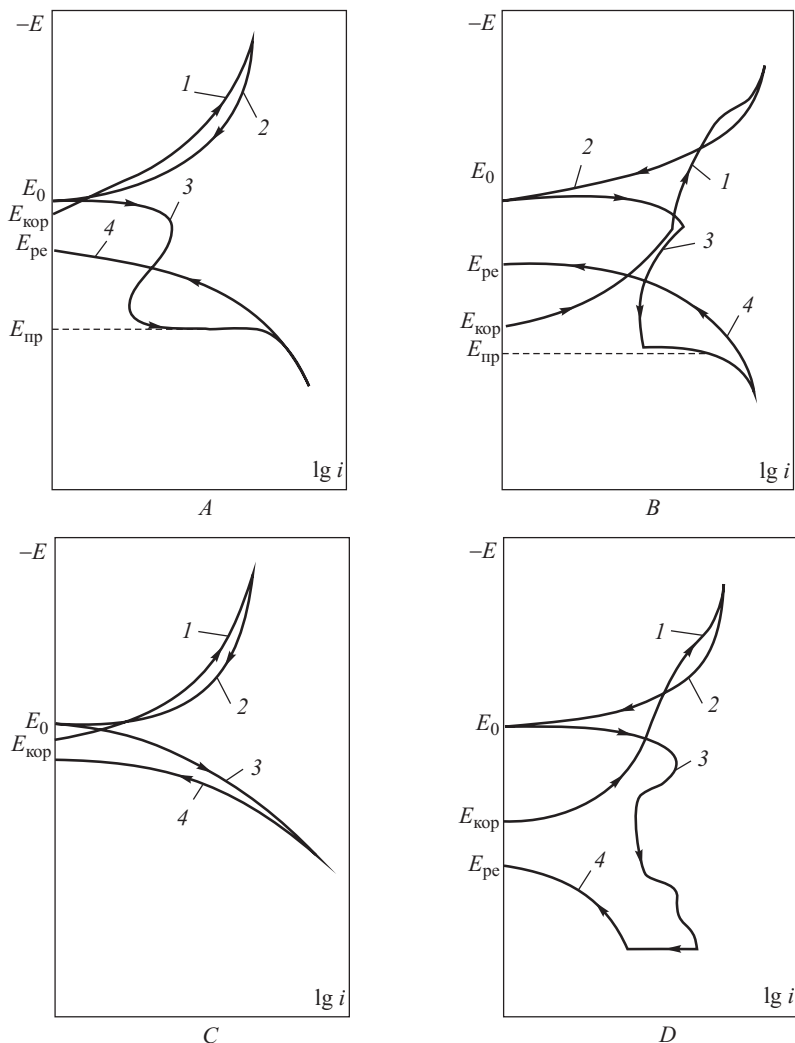


Рис. 11.2. Поляризационные кривые:

1, 2 — катодные кривые прямого и обратного тока; 3, 4 — анодные кривые прямого и обратного тока соответственно

Кривые типа А. При потенциале коррозии протекает равновесное растворение поверхности металла.

Кривые типа В. Вольтамперная кривая свидетельствует о неустойчивом протекании процесса коррозии. На поверхности металла образовывались питтинги, которые в течение короткого времени могли как разрастаться, так и репассивировать.

Кривые типа С. Этот тип поляризационных кривых характерен для случая, когда потери металла равномерно распределены по поверхности или протекает язвенная коррозия по всей поверхности металла.

Кривые типа D. Они характерны для состояния металла, близкого к полной пассивации.

Кривые были получены в опытах, когда исследуемая вода имела низкие концентрации хлоридов и не содержала сульфатов.

В совместной работе МГОУ и ИЭА им. А.Н. Фрумкина РАН применили метод линейной вольтамперометрии для изучения эффективности щелочного ингибитора с использованием прибора ЭЛ-02.06 (ТУ 4215-001-11431364-99) с автоматической записью вольтамперных кривых и их обработкой. На рис. 11.3 приведена поляризационная кривая в автоматической записи, а на

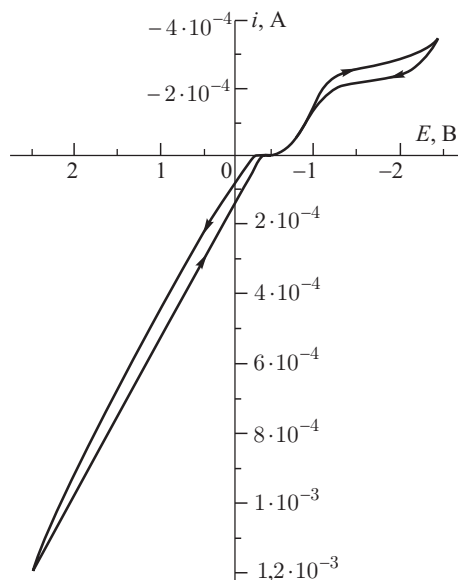


Рис. 11.3. Экспериментальная поляризационная кривая, записанная в автоматическом режиме(водопроводная вода + Hydro-X; pH = 9,8; $E_{\text{стац}} = -0,42 \text{ В}$)

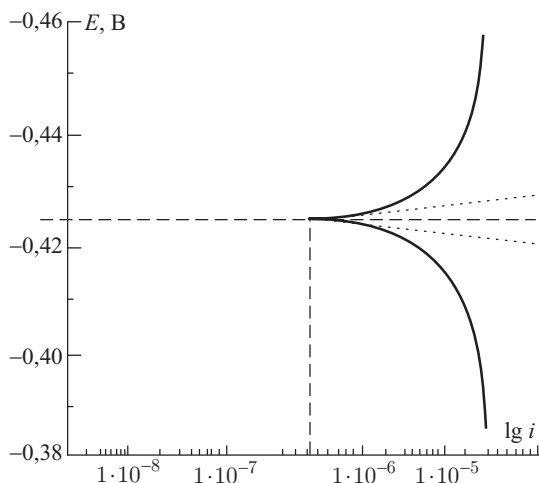


Рис. 11.4. Катодная и анодная потенциометрические кривые в логарифмических координатах (водопроводная вода + Гидро-Х; pH = 9,8; $E_{\text{стац}} = -0,42 \text{ В}$; $i = 8 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$)

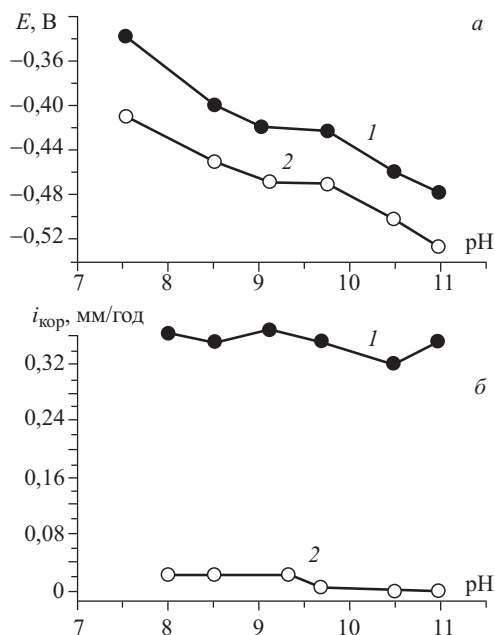


Рис. 11.5. Влияние pH на показатели коррозии металла:

а — изменение потенциала от pH раствора; *б* — изменение скорости коррозии от pH раствора (1 — водопроводная вода + 20 % NaOH; 2 — водопроводная вода + 20 % NaOH + тринатрийфосфат)

рис. 11.4 — ее обработка и определение потенциала ($E_{\text{кор}}$) и скорости ($i_{\text{кор}}$) коррозии.

На рис. 11.5 представлены полученные в этих исследованиях зависимости влияния рН при обработке воды щелочью и композиционным составом $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$ на показатель коррозии.

Контрольные вопросы

1. Что называется поляризационной кривой? Приведите ее графическое изображение.
2. Выделите основные участки на поляризационной кривой.
3. Приведите уравнение, описывающее поляризационную кривую.
4. Что называется концентрационной поляризацией? Что такое предельный ток? Приведите графическую зависимость.
5. Покажите, как используют вольтамперные кривые для определения показателей процесса коррозии — $E_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}$.

Литература

1. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов / Под ред. Т.Е. Цупак. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 172 с.
2. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику. — Л.: Химия, 1989. 455 с.
3. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. — Л.: Химия, 1972. с. 140–171.
4. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. — М.: Энергоатомиздат, 1999. 244 с.

11.3. Работа №3. Исследование коррозионных процессов методом поляризационного сопротивления (МПС)

Метод поляризационного сопротивления был предложен в 1957 г. Штерном и Гири и является одной из разновидностей способа вольтамперометрии. В последнее время он приобретает все большее применение в практике коррозионных испытаний. К числу его достоинств относятся быстрота измерений, простота постановки эксперимента, возможность определения общей и питтинговой коррозии в реальных средах и условиях эксплуатации.

Аппаратура. Определение скорости коррозии проводят с использованием портативных приборов — измерителей скорости коррозии Р5035, коррозиометров «КАРТЭК-00025» или «Эксперт-004». Отличительной особенностью ряда приборов, например, «Эксперта-004» является возможность параллельного определения скоростей общей и питтинговой коррозии. Для измерений используют двухэлектродную ячейку, в крышке которой жестко крепятся электроды из исследуемого материала. Форма, размер электродов и способ их крепления определяется видом прибора, используемого в эксперименте. По чувствительности и диапазону измеряемых скоростей коррозии метод МПС превосходит многие другие методы.

Цель работы. При проведении исследований с использованием МПС могут быть поставлены различные задачи:

- исследование кинетики коррозии стали в различных технологических средах;
- изучение коррозии различных материалов в одной и той же рабочей среде;
- исследование влияния режимов обработки технологических растворов на их коррозионные свойства;
- определение эффективности действия ингибиторов коррозии и т.д.

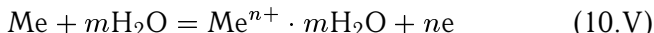
Коррозионный процесс состоит из нескольких стадий, каждая из которых может лимитировать скорость коррозионного процесса в целом. Различают несколько видов поляризационного сопротивления:

- сопротивление диффузионное, когда электродный процесс лимитируется подводом или удалением веществ в зоне реакции;
- реакционное сопротивление, если процесс определяется замедленностью химической стадии, константа скорости которой не зависит от потенциала;
- электрохимическое сопротивление, когда наиболее медленной является стадия с участием электронов;
- фазовое сопротивление, когда скорость процесса определяется фазовым превращением, например, изменением кристаллической структуры металла.

При коррозии металлов наиболее часто имеет место электрохимическое или диффузионное сопротивление.

Коррозионное разрушение протекает в электропроводящей среде благодаря осуществлению одновременно анодной и катодной реакций. Катодный процесс связан с присоединением электронов и может быть описан реакциями (11.I–11.IV). Анодный

процесс связан с растворением металла:



При этом электроны, которые освобождаются по реакции (11.V), участвуют в катодных реакциях.

При протекании электрохимического процесса анодный и катодный потенциалы выравниваются и принимают значение $E_{\text{кор}}$ — потенциала коррозии. При этом потенциале соблюдается равенство катодного и анодного токов, т. е.

$$i_a = i_k = i_{\text{кор}}, \quad (11.14)$$

где i_a и i_k — скорости анодной и катодной реакций, а $i_{\text{кор}}$ — скорость коррозии. Таким образом, при протекании коррозии в среде электролитов, ток во внешней цепи отсутствует. Штерн и Гири впервые показали, что при небольшом сдвиге потенциала ΔE от потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$, плотность тока, которая появляется во внешней цепи, связана определенным образом со скоростью коррозии.

Рассмотрим это на примере случая, когда скорость катодной реакции лимитируется стадией разряда ионов водорода или воды (реакция 11.I или 11.II), а анодной реакции — ионизацией атомов металла (реакция 11.V). Тогда скорость катодной реакции можно описать уравнением:

$$i_k = K_k \cdot [\text{H}^+]_{\text{пов}} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot F(E_{\text{кор}} + \Delta E)}{RT}}, \quad (11.15)$$

где i_k и K_k — скорость и константа скорости реакции выделения H_2 ; $[\text{H}^+]_{\text{пов}}$ — поверхностная концентрация ионов водорода; α — коэффициент переноса.

Скорость анодной реакции ионизации металла описывается уравнением:

$$i_a = K_a \cdot e^{\frac{\beta \cdot n_{\text{Me}} \cdot F(E_{\text{кор}} + \Delta E)}{RT}}, \quad (11.16)$$

где i_a и K_a — скорость и константа скорости реакции ионизации металла, β — коэффициент переноса; n_{Me} — число электронов, получаемых при ионизации металла. В уравнениях (11.15) и (11.16) F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — температура в градусах Кельвина.

Значение тока, измеряемого во внешней цепи, будет равно:

$$i_{\text{вн}} = \overset{\rightarrow}{i_k} - \overset{\leftarrow}{i_a} \quad (11.17)$$

или

$$i_{\text{вн}} = i_{\text{кор}} \left(e^{-\frac{\alpha \cdot F \cdot \Delta E}{RT}} - e^{\frac{\beta \cdot n \cdot F \cdot \Delta E}{RT}} \right). \quad (11.18)$$

При малых значениях сдвига потенциала ΔE , что отвечает малым значениям внешнего тока, экспоненты уравнения (11.18) можно разложить в ряд и ограничиться двумя членами:

$$i_{\text{вн}} = -i_{\text{кор}} \left(\frac{\alpha \cdot F \cdot \Delta E}{RT} + \frac{\beta \cdot n \cdot F \cdot \Delta E}{RT} \right). \quad (11.19)$$

Известно, что

$$\alpha = \frac{2,3RT}{b_{\text{к}}F}, \quad (11.20)$$

а

$$\beta = \frac{2,3RT}{b_{\text{а}}nF}, \quad (11.21)$$

где $b_{\text{а}}$ и $b_{\text{к}}$ — тафелевские наклоны анодного и катодного процессов.

Наклон линейной зависимости $\Delta E - \Delta i$, которая выражается как

$$R_{\text{п}} = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i} \right]_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{dE}{di} \quad (11.22)$$

получил название поляризационного сопротивления $R_{\text{п}}$.

Исходя из уравнений (11.19)–(11.22), имеем:

$$R_{\text{п}} = \pm \left[\frac{\Delta E}{\Delta i} \right]_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{b_{\text{к}} \cdot b_{\text{а}}}{2,3(b_{\text{к}} + b_{\text{а}})} \cdot \frac{1}{i_{\text{кор}}} \quad (11.23)$$

или

$$i_{\text{кор}} = \frac{b_{\text{к}} \cdot b_{\text{а}}}{2,3(b_{\text{к}} + b_{\text{а}})} \cdot \frac{1}{R_{\text{п}}} = \frac{K}{R_{\text{п}}}, \quad (11.24)$$

где K — коэффициент, характеризующий кинетические параметры коррозионного процесса.

Аналогичные зависимости получаются и для других случаев контроля коррозионного процесса. Например, если скорость анодной реакции контролируется стадией ионизации металла, а катодной — диффузией окислителя, что характерно для коррозии металлов в нейтральных средах, то имеет место зависимость:

$$i_{\text{кор}} = \frac{b_{\text{а}}}{2,3} \cdot \frac{1}{R_{\text{п}}} = \frac{K_1}{R_{\text{п}}}. \quad (11.25)$$

Если растворение металлов происходит в нейтральных средах, когда замедленной стадией является доставка ионов OH^- , то зависимость $i_{\text{кор}}$ от $R_{\text{п}}$ приобретает вид:

$$i_{\text{кор}} = \frac{b_{\text{к}}}{2,3} \cdot \frac{1}{R_{\text{п}}} = \frac{K_2}{R_{\text{п}}}. \quad (11.26)$$

Важным следствием из приведенных математических преобразований является заключение о существовании пропорциональности между скоростью коррозии $i_{\text{кор}}$ и обратной величи-

ной поляризационного сопротивления $1/R_p$ вне зависимости от механизма осуществления коррозионного процесса. Это предопределило возможность применения данного метода в широком спектре технологических систем.

Скорость питтинговой коррозии можно определить параллельно с общей скоростью коррозии на том же приборе. В основу определения положен метод амперометрии нулевого сопротивления. В ячейку помещают два электрода одинаковой площади из одного и того же материала. Показатель питтинговой коррозии определяется путем измерения плотности контактного тока, возникающего между электродами, с помощью микроамперметра с нулевым сопротивлением. Согласно законам Фарадея происходит пересчет значений тока в показатель питтинговой коррозии, выраженный в мкм/год. Если величина этого показателя значительно ниже значений скорости общей коррозии, то питтингообразование минимально. В случае обратного соотношения питтинговая или щелевая коррозия будут основными в изучаемом процессе. Если показатели двух видов коррозии соизмеримы, то наблюдают отдельные неглубокие питтинги с пологими краями.

Приведем один из примеров практического применения МПС. Так, этот метод был использован И.В. Семеновым (МГОУ) и Н.Г. Ануфриевым (РХТУ им. Д.И. Менделеева) с сотрудниками в совместной работе для определения коррозионной активности природных и технических вод г. Москвы и Подмосковья. Были испытаны четыре типа растворов:

- раствор №1 — природная артезианская вода г. Электросталь Московской области (жесткость 4,0–5,2 мг-экв/л; содержание катионов Ca^{2+} не более 75 %; следовые количества Cl^- и SO_4^{2-});
- раствор №2 — артезианская вода г. Фрязино Московской области (жесткость 4,5–5,7 мг-экв/л; содержание Cl^- — 9–12 мг/л; SO_4^{2-} — 16–20 мг/л);
- раствор №3 — водопроводная вода г. Москвы, полученная из поверхностных источников (жесткость 4,5 мг-экв/л; содержание Cl^- — 10,0–12,0 мг/л; SO_4^{2-} — 18,5–24,5 мг/л);
- раствор №4 — вода №1, прошедшая заводскую систему обессоливания перед подачей в котлы (остаточная жесткость $\sim 0,1$ мг-экв/л).

В табл. 11.3 приведены усредненные значения полученных скоростей общей и питтинговой коррозии по результатам 2–5 параллельных измерений.

Таблица 11.3

Показатели скорости общей (Кп, мкм/год) и питтинговой (П, мкм/год) коррозии Ст. 3 в природных водах г. Москвы и Подмосковья

Время испытаний, час	Раствор №1		Раствор №2		Раствор №3		Раствор №4	
	Кп	П	Кп	П	Кп	П	Кп	П
0,25			139,6	150,2	134,5	25,0		
0,5					156,3	8,5		
1,0	66,7	16,9	144,1	157,6	155,1	13,3	36,5	2,81
1,5					164,0	35,2		
2,0					164,0	40,5		
3,0	69,4	15,9	94,2	127,6	173,5	16,5	41,6	7,7
4,0					102,6	55,0		
5,0	70,4	10,85					48,2	5,6
6,0	69,7	0,15					38,6	6,88
15			69,0	50,6				
20			57,3	59,11				
23	56,5	2,61	69,0	42,04			50,2	17,8
47	54,4	3,88					31,8	4,81
144 (6 суток)	44,4	1,43	67,2	26,2			22,4	2,83
148			67,3	28,5				
150			65,0	27,2				
224			68,8	28,6				
228 (9,5 суток)			77,5	28,3				

На основании проведенных испытаний были сделаны заключения.

1. Скорость общей коррозии в артезианской воде, не содержащей хлоридов и сульфатов (раствор №1) ниже, чем в воде, содержащей эти анионы (растворы №2 и №3). Скорость питтинговой коррозии в присутствии в воде анионов Cl^- и SO_4^{2-} повышается в 7–10 раз. При этом не имеет значения получена эта вода из подземного или поверхностного источника.
2. Скорость общей коррозии в воде, прошедшей ионнообменную очистку в 1,7–2,0 раза ниже, чем в исходной воде. На скорость питтинговой коррозии катионнообменная очистка воды не влияет.

Литература

1. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. Под ред. Т.Е. Цупак. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. 172 с.
2. Антропов Л.И., Герасименко М.А., Герасименко Ю.С. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления. Защита металлов. 1976. Т. 2. №2. С. 115–121.

3. Антропов Л.И., Бабенков В.М., Будницкая Е.А., Герасименко Ю.С., Герасименко М.А., Кероль Н.А. Измеритель скорости коррозии Р-5035 // Защита металлов. 1976. Т. 12. №2. С. 234–237.
4. Ануфриев Н.Г., Абакишин С.В., Акользин А.П., Олейник С.В. Портативный автоматизированный прибор для контроля скорости коррозии металлов на предприятиях ТЭК. Практика противокоррозионной защиты. 1998. №1 (7). С. 19–23.
5. Семенова И.В., Ануфриев Н.Г., Хорошилов А.В., Нефедова А.В. Изучение коррозионной активности природных вод методом поляризационного сопротивления с использованием коррозиметра «Эксперт-004» // Известия Академии промышленной экологии. 2004. №1. С. 57–61.
6. Семенова И.В., Ануфриев Н.Г., Хорошилов А.В. Исследование влияния методов обессоливания воды на ее коррозионные свойства // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. №2. С. 56–58.

11.4. Работа №4. Исследование питтинговой коррозии сплавов *)

Питтинговая (точечная) коррозия — локальный вид коррозионного разрушения, который поражает металлоконструкции в нейтральных и морских водах, при эксплуатации оборудования в различных отраслях промышленности. Существует пять основных методов исследования процесса питтингообразования:

- метод химических испытаний;
- метод цветных индикаторов;
- метод микроскопического исследования;
- метод исследования активированного электрода;
- метод изучения возникновения единичного питтинга.

Первые три метода освещены в настоящем учебнике на с. 163–171. Рассмотрим методику изучения процесса питтингообразования при возникновении единичного питтинга.

Аппаратура и методика проведения эксперимента. Исследования проводят методом получения и анализа потенциодинамических поляризационных кривых. Применяют потенциостаты П-5848 или П-5827М с автоматической записью кривых на потенциометре КСП-4 или ПДП4-002. Используют электрохимическую ячейку без разделения анодного и катодного пространства. Электродом сравнения чаще всего является насыщенный хлорсеребряный электрод ($E_{\text{х.с.э.}} = +0,222 \text{ В}$).

*) С. 145–150, С. 163–171.

Исследование проводят с образцом сплава, который представляет собой запрессованный во фторопластовую оболочку цилиндр или проволоку диаметром 0,2–0,5 мм, торцевая часть образца является рабочей поверхностью. Анод и катод должны быть выполнены из одного и того же материала. В качестве последнего используют различные марки промышленных сталей — Ст.3, 1Х18Н9Т, 1Х18Н10Т, Х18Н14 и т. д. Электролитами могут быть смеси серной и соляной кислот или технологические растворы. Перед экспериментом электроды проходят стандартную обработку.

Первоначально измеряют потенциал коррозии в отсутствии тока — $E_{\text{кор}}$. Потом электрод катодно поляризуют в течение 30 секунд при потенциале на 200 мВ отрицательнее $E_{\text{кор}}$. После этого снимают анодную поляризационную кривую при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Отмечают характерные потенциалы на поляризационной кривой (рис. 10.11.). Фиксируют величины токов с помощью миллиамперметра или высокоомного вольтметра.

Цель работы. Могут быть сформулированы несколько задач:

- исследование стойкости различных марок сплавов к процессу питтингообразования в технологических средах;
- изучение влияния состава раствора и концентрации активизирующих ионов на скорость образования и зарождения питтингов;
- исследование влияния растворенных газов (O_2 , CO_2) на образование питтингов и т. д.

После проведения эксперимента строят зависимости изменения характерных показателей ($E_{\text{пас}}$, $i_{\text{пас}}$, $E_{\text{по}}$, $E_{\text{п.п.}}$) в зависимости от изучаемого параметра.

Краткие сведения по теории процесса. На рис. 11.6 показаны характерные точки, отражающие процесс возникновения и развития питтингов. Потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ — это потенциал, который стационарно устанавливается на образце при отсутствии тока в электрической цепи. Потенциал питтингообразования $E_{\text{по}}$ — это потенциал, отвечающий началу возникновения точечной коррозии. В зависимости от состава раствора величина $E_{\text{по}}$ может меняться. Чем отрицательнее значение $E_{\text{по}}$, тем больше склонность металла к образованию питтингов. В табл. 11.4 приводятся данные по величине потенциала питтингообразования для различных металлов в модельном растворе 0,1 н NaCl.

Питтинговая коррозия чаще всего образуется на легко пассивирующихся металлах и сплавах — на железе, никеле, алюминии

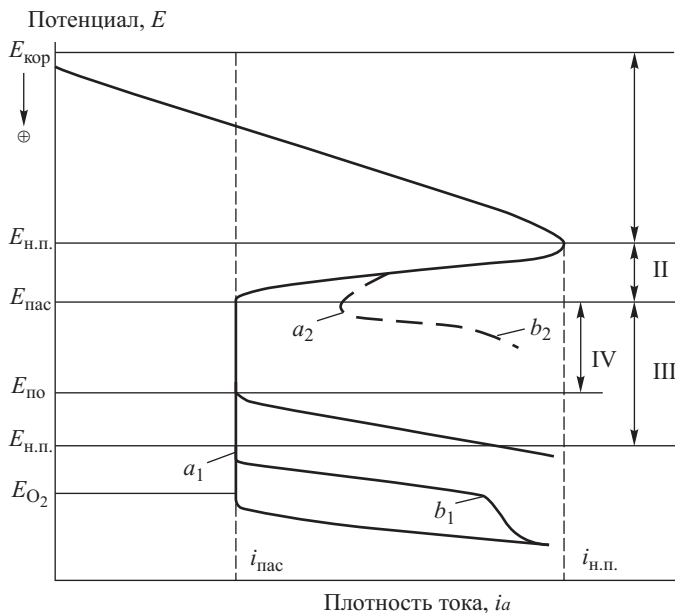


Рис. 11.6. Анодная потенциостатическая поляризационная кривая

$E_{кор}$ — потенциал коррозии; $E_{н.п.}$, $i_{н.п.}$ — потенциал и плотность тока начала пассивации; $E_{пас}$, $i_{пас}$ — потенциал и плотность тока полной пассивации; $E_{по}$ — потенциал питтингообразования; $E_{п.п.}$ — потенциал перепассивации; E_{O_2} — потенциал выделения кислорода. I — область активного растворения металла; II — область активно-пассивного состояния металла; III — область устойчивого пассивного состояния металла в растворе, не содержащем галогенид-ионов; IV — в растворе, содержащем галогенид-ионы. a_1 , a_2 — начало образования питтинга; a_1b_1 и a_2b_2 — распространение питтинга

Таблица 11.4

Потенциал питтингообразования $E_{по}$ некоторых металлов в 0,1 н растворе NaCl при 25 °C [2]

Металл	Al	Fe ^{*)}	Ni	X18H8	Cr	Ti
$E_{по}$, В (с.в.э.)	-0,45	0,23	0,28	0,26	1,0	12,0
*) в 0,01 н NaCl						

и их сплавах. Возникновение питтинга наблюдается тогда, когда происходит смещение потенциала металла в положительную сторону под действием окислителя или при анодной поляризации. Для протекания питтинговой коррозии необходимо, чтобы металл находился в пассивном состоянии (рис. 11.6) и чтобы в растворе одновременно присутствовали активаторы питтинговой коррозии и пассиваторы металла.

Стимуляторами питтинговой коррозии являются анионы Cl^- , Br^- , J^- , HS^- и др. Относительная эффективность действия анионов-активаторов располагается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^-$. Анионы-активаторы должны обладать способностью к адсорбции на поверхности металла и образованию с ним растворимых комплексов. Концентрация анионов-активаторов, ниже которой питтинговая коррозия в конкретных условиях не возникает, называется критической (минимальной) концентрацией — $C_{\text{крит}}$. Пассиваторами металла могут быть различные анионы, как правило, содержащие кислород (OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-). Универсальным пассиватором является вода.

Питтинговая коррозия развивается в растворах, содержащих одновременно анионы-активаторы и окислители, такие как Fe^{3+} , Cu^{2+} , H_2O_2 , растворенные газы — O_2 и CO_2 . Металл подвергается питтинговой коррозии в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал раствора положительнее потенциала питтингообразования.

Различают три стадии развития питтинговой коррозии:

- возникновение питтинга;
- рост питтинга;
- репассивация питтинга.

Третья стадия не всегда реализуется, но очень важна, т.к. в результате репассивации прекращается рост питтинга. Потенциал, отрицательнее которого прекращается анодный процесс в питтинге, называется потенциалом репассивации $E_{\text{рп}}$.

Потенциал питтингообразования ($E_{\text{по}}$) характеризует нарушение пассивного состояния. Он является наименьшим потенциалом, при достижении которого начинается стабильный рост образования питтингов. Базис питтингостойкости, который определяется как разность между граничными потенциалами $\Delta E = E_{\text{по}} - E_{\text{кор}}$ служит характеристикой склонности металла к питтинговой коррозии и влияния внешних параметров. Этот показатель и определяют при постановке исследований по данной методике.

Точки « a_1 » и « a_2 » (рис. 11.6) отвечают началу образования питтинга, участки « a_1b_1 » и « a_2b_2 » относятся к распространению питтинга на весь торец образца. После точки « b » вся поверхность образца работает как питтинг. При повышении концентрации хлорид-ионов скорость растворения стали в пассивном состоянии сильно возрастает. Участок « a_2b_2 » отвечает более высокой концентрации Cl^- -иона по сравнению с участком « a_1b_1 ».

Существует несколько способов снижения скорости питтинговой коррозии:

1. Применение коррозионностойких легированных сталей. Наиболее употребительные стали с присадкой 1–4 % молибдена (X18H12M2T, X18H12M3T, 03X17H14M2, 10X17H13M3T, 08X17H13M2T) (с.189, 196); более 3% кремния (X20H20) (с.195); высокохромистые стали (с. 184–187, 196–200). Дополнительно сплавы должны проходить специальную термообработку.
2. Применение ингибиторов коррозии. Этот способ широко используется в замкнутых системах водоснабжения, при транспортировке нефти и газа в магистральных трубопроводах (с. 300–307).
3. Электрохимическая защита (с. 288–293). Катодная поляризация и протекторная защита нержавеющей сталей препятствуют протеканию питтинговой коррозии.

Изложенная методика находит применение в исследовании и решении ряда практических задач. Большой объем экспериментальных и статистических данных по влиянию состава воды в сетях холодного и горячего водоснабжения приведен в [3]. Было показано, что величина локальной коррозии зависит от концентрации растворенных газов (O_2 и CO_2), содержания сульфатов и хлоридов в растворе и величины pH. При концентрации CO_2 в смягченной воде менее 2 мг/кг растворенный газ не оказывает влияния на коррозию. Такое низкое содержание CO_2 в воде отвечает высокому значению pH ($\geq 9,3$). За счет подщелачивания воды на стали образуется плотная оксидная пленка, препятствующая проникновению O_2 к поверхности металла. При повышении концентрации CO_2 и свободной H_2CO_3 в растворе, в пристеночном слое происходит непрерывная нейтрализация ионов OH^- , образующихся при ионизации кислорода. При этом защитные свойства поверхностной оксидной пленки ухудшаются.

При повышении концентрации O_2 в воде скорость коррозии резко увеличивается. В среднем при расходовании 1 г кислорода растворяется 3,5 г железа. Даже при кратковременном «проскоке» кислорода в сетевую воду отмечают появление питтингов на поверхности металла, которые продолжают развиваться и после ликвидации «проскока».

Значение pH оказывает решающее влияние на скорость коррозии. При повышении pH воды на величину более 9,5 единиц при прочих равных условиях резко (примерно в 7 раз) снижается скорость коррозии. При этом наблюдается локальная коррозия, но интенсивность ее очень мала. При pH менее 9,5 возрастает

общая скорость коррозии и увеличивается почти в 7 раз скорость локальной коррозии. Снижение рН до уровня менее 8,3 еще больше усиливает равномерную и локальную коррозии стали.

Контрольные вопросы

1. Приведите поляризационную кривую растворения металла. Укажите характерные потенциалы.
2. Условия возникновения питтинговой коррозии.
3. Каково влияние состава раствора на питтингообразование.
4. Методы исследования питтинговой коррозии.
5. Укажите способы защиты от питтинговой коррозии.

Литература

1. ГОСТ 5272-68. ЕСЗКС. Коррозия металлов. Термины.
2. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. Под ред. Т.Е. Цупак. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 172 с.
3. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. – М.: Энергоатомиздат. 244 с.
4. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986. 80 с.
5. Фрейман Л.И. Об оценке вероятности питтинговой коррозии нержавеющей сталей по данным электрохимических испытаний // Защита металлов. 1987. Т. 23, №2. С. 232–239.
6. Локальная коррозия металла теплоэнергетического оборудования / Под ред. В.П. Горбатов. – М.: Энергоатомиздат, 1992. 272 с.
7. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). – М.: Металлургия, 1970. 448 с.
8. Коррозия и защита химической аппаратуры / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1970. Т. 3.

11.5. Работа №5. Исследование межкристаллитной коррозии сплавов *)

Межкристаллитная коррозия (МКК) представляет собой вид коррозионного разрушения, распространяющегося по границам кристаллов (зерен) металла. В результате этой разновидности коррозии происходит потеря прочности и пластичности металлических конструкций и их разрушение.

Одной из разновидностей МКК является «ножевая» коррозия. Этот термин связан с внешним сходством коррозионных

*) С. 153–155, С. 165–169.

поражений, представляющих собой тонкие канавки, со следом ножевого разреза. Наиболее часто подобное явление наблюдается в сварных швах и в газо-, нефтепроводах (с. 169, с. 161–163, рис. 6.3).

Межкристаллитной коррозии подвергаются сплавы на основе железа (Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Mn-Ni-Cr и др.), сплавы на основе никеля (Ni-Mo, Ni-Cr-Mo) и алюминия (Al-Cu, Al-Mg-Si) и др.

Появление у металлических материалов склонности к МКК зависит не только от состояния металла, но и от свойств коррозионной среды. Наиболее агрессивными являются кислые среды. Присутствие в технологических растворах окислителей, таких как Cr^{2+} , Cr^{6+} и др., приводит к значительному ускорению МКК.

Одним из способов снижения склонности сплава к МКК является термообработка. На практике рекомендуют проводить закалку или перезакалку стали при 1050–1100 °С или стабилизирующий отжиг при температурах 850–950 °С в течение не менее двух часов.

При постановке исследовательской работы могут быть сформулированы различные задачи:

- определение склонности к МКК у различных типов сплавов;
- изучение влияния состава технологических растворов на МКК на примере выбранной марки сплава;
- определение влияния режима термообработки на МКК.

Методы испытаний сплавов на прочность против МКК.

Испытания металлических материалов на МКК рекомендуют проводить по методикам, описанным в ГОСТ (см. Приложение). Существуют стандартизированные методы ускоренных химических и электрохимических испытаний (ГОСТ 6032-89 и ГОСТ 9914-91).

Химические методы. Методы АМ и АМУ (ускоренный) заключаются в кипячении образцов в растворе сульфата меди и серной кислоты. По этим методикам испытания проводят на 80% марочного состава сталей, выпускаемых в РФ (например, X18H9T; X18H10T6; X17MBM(2-3)T и др.). Продолжительность обработки зависит от марки материала и составляет 8–15 часов. За рубежом аналог этого метода известен как метод Штрауса.

В методах В и ВУ (ускоренный) испытания проводят в растворе серной кислоты с добавлением цинковой пыли и сульфата меди (метод В) или сульфата железа (метод ВУ). Время опытов составляет 144 (метод В) и 48 часов (метод ВУ).

Метод ДУ предусматривает кипячение образцов в растворе 65 %-ной азотной кислоты. Проводят пять циклов по 48 часов каждый. Испытанию подвергаются стали марок 03X16H15M3, 03X17H14M3, 03X18H11, 03X18H12. Скорость коррозии оценивают по убыли массы с пересчетом на показатель K_p (мм/год) (с. 19).

Электрохимические методы. Электрохимические методы испытаний на МКК обладают высокой экспрессностью. Различают три основных метода (с. 168–169):

- метод потенциостатического травления, основанный на травлении металлографических шлифов в 50 %-ном растворе серной кислоты в течение 30 минут при неконтролируемом потенциале;
- потенциостатический метод с использованием раствора 1 н HClO_4 + 1 н NaCl ;
- потенциодинамический метод, в котором склонность к МКК определяют по виду анодных кривых обратного хода в растворе H_2SO_4 (10 %) + KCNS (0,0025 г/л). Наличие петли при потенциале около $-0,2$ В служит признаком склонности стали к МКК.

Методы контроля МКК.

Выявление МКК может производиться ультразвуковым, радиоизотопным, рентгеновским методами неразрушающего контроля. Для обнаружения и оценки МКК после окончания химических испытаний образцы изгибают на угол 90° по ГОСТ 14019-80. Свидетельством склонности к МКК является наличие сетки трещин.

В методе ДУ мерой интенсивности МКК служит потеря массы образцы. Материал считается склонным к МКК, если скорость коррозии превышает 0,5 мм/год.

При методе травления признаком склонности к МКК считается разрушение границ зерен не менее чем на 30 мкм (ГОСТ 6032-89).

Методика проведения потенциодинамических измерений.

Для получения поляризационной кривой используют потенциостат П-5848 (возможно П-5827, П-5827М), стандартную электрохимическую ячейку и потенциометр КСП-4 (или ПДП4-002).

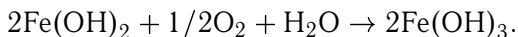
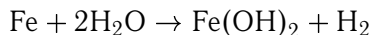
После подготовки образца его помещают в ячейку и катодно поляризуют при $E = -0,55$ В в течение одной минуты, затем выдерживают три минуты при $E = -0,2$ В. После этого устанавливают потенциал $E = +0,55$ В и записывают потенциоди-

намическую кривую от $E = +0,55 \text{ В}$ до $E = -0,25 \text{ В}$. Скорость развертки потенциала $2\text{--}4 \text{ мВ/с}$. Наличие на анодной кривой в интервале потенциалов от $0,0$ до $-0,25 \text{ В}$ петли с максимумом вблизи $E = -0,2 \text{ В}$ (х.с.э.) служит признаком склонности сплава к МКК. Наиболее часто этот метод используют для определения влияния термообработки на коррозионное поведение стали.

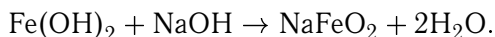
Можно привести несколько характерных примеров возникновения МКК при эксплуатации оборудования в химической промышленности.

В условиях эксплуатации металлических материалов в азотной кислоте, их склонность к МКК возрастает при увеличении содержания карбидов от $0,03$ до $0,12\%$. Установлено, что для предотвращения склонности к МКК содержание углерода в аустенитных сталях должно быть менее $0,04\%$, а в ферритных — менее $0,01\%$. Это связано с меньшей растворимостью карбидов в феррите, чем в аустените.

Углеродистые стали в растворах гидроксида натрия любых концентраций пассивны до 60°С . При повышенных температурах в концентрированных растворах NaOH стали подвержены МКК. Это явление получило название «щелочной хрупкости». Причина щелочного коррозионного растрескивания заключается в наводороживании металла. Протекают реакции:



В горячих концентрированных растворах щелочей образуется феррат натрия:



Феррат натрия растворим, что ухудшает защитные свойства пленки и интенсифицирует коррозионное растрескивание.

Нержавеющие стали типа X18H10T , X17P13M2T , 06X28MDT обладают большей стойкостью к МКК по сравнению с углеродистыми сталями. В растворах щелочей концентрацией более 50% они сохраняют пассивное состояние до 100°С . В расплавах NaOH нержавеющие стали нестойки. Происходит селективное растворение их отдельных компонентов и поверхность сталей разрыхляется. В этих условиях нужно применять сплавы с высоким содержанием никеля. Их стойкость объясняется образованием поверхностных плотных абразивоустойчивых защитных пленок.

Причиной склонности сплавов к МКК являются структурные превращения и выделение новых фаз на границах зерен (с. 153–155). Существует две области потенциалов, провоцирующих МКК (рис. 5.4 с. 154). В первой (I) области МКК возникает в слабоокисленных средах, но наиболее сильно этот вид коррозии проявляется во второй (II) области пассивно-активного состояния. В этих условиях границы зерен находятся в активном состоянии и корродируют с большой скоростью, а само зерно находится в пассивном состоянии и почти не разрушается.

Существует три основных метода защиты сплавов от межкристаллитной коррозии.

1. Снижение содержания углерода в стали. В аустенитных сталях устойчивость к МКК при всех режимах термообработки достигается при содержании углерода ниже 0,009%. Для высокой коррозионной стойкости сталей типа 000X18N10 с 0,02% углерода необходимо, чтобы содержание азота в них не превышало 0,02–0,03%.
2. Легирование стали карбидообразующими элементами: титаном, танталом, ниобием. Эти элементы связывают углерод в прочные карбиды и препятствуют образованию карбидов хрома. Необходимые количества этих металлов должны значительно превышать содержание углерода. Установлено, что оптимальным соотношением для сталей типа X10N10 являются (в масс. %): Nb/C — 11; Ti/C — 17; Ta/C — 20. Добавка ниобия предпочтительна по сравнению с титаном. Преимуществом ниобия является меньшая растворимость его карбидов при повышенных температурах закалки. Он также меньше выгорает при сварке. Добавку титана можно использовать, если сплав эксплуатируется в средах, не содержащих сильных окислителей. По величине коррозионной стойкости в окислительных средах карбиды располагаются в ряд: $\text{Fe}_3\text{C} < \text{Mo}_2\text{C} < \text{TiC} < \text{Cr}_7\text{C}_3 < \text{Cr}_{23}\text{C}_6 < \text{NbC}$.
3. Закалка стали при 1050–1100 °С (при этой температуре углерод и хром находятся в твердом растворе и такое состояние фиксируется быстрым охлаждением) или стабилизирующий отжиг при температуре 850–950 °С в течение двух и более часов. При этом режиме достаточно полно завершаются процессы выделения карбидов и выравнивание содержания хрома в твердом растворе; склонность стали к МКК уменьшается.

Контрольные вопросы

1. Основные характерные признаки МКК.
2. Условия возникновения МКК.

3. Химизм и причины возникновения МКК.
4. Методы испытаний металлических материалов на склонность к МКК.
5. Методы контроля МКК.
6. Защита нержавеющей сталей от МКК.

Литература

1. ГОСТ 5272-68. ЕСЗКС. Коррозия металлов. Термины., ГОСТ 6032-75. Стали и сплавы. Методы испытаний на межкристаллитную коррозию., ГОСТ 9914-91. ЕСЗКС. Сплавы и стали коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии.
2. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов / Под ред. Т.Е. Цупак. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 172 с.
3. Мамулова Н.С., Сухотин А.М., Сухотина Л.П., Флорианович Г.М., Яковлев А.Д. Все о коррозии. – Л.: Химиздат, 2000. 515 с.

11.6. Приложение к лабораторному практикуму

Современные приборы, применяемые в коррозионных исследованиях.

Измеритель скорости коррозии Р5035. Предназначен для определения скорости коррозии в растворах с $\text{pH} < 7,0$. Измеритель используют в коррозионной практике вместо гравиметрического метода, что позволяет значительно сократить время измерений.

Технические данные. При работе с электродами с поверхностью до 2 см^2 прибор позволяет измерять скорости коррозии от $4 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$. Пределы измерений могут быть расширены при изменении рабочей поверхности электродов. Погрешность измерений $\pm 5\%$. Габаритные размеры $400 \times 250 \times 80 \text{ мм}$, масса не более 3 кг. Температура эксплуатации от $+10$ до $+30^\circ \text{C}$.

Портативный коррозиметр «КАРТЭК-00025». Предназначен для определения скорости коррозии металлов и сплавов, гальванических и химических покрытий в жидких электропроводящих средах. Коррозиметр позволяет определять склонность металла к питтингообразованию и потенциалы коррозии. Он может применяться также при ионометрическом анализе технологических растворов и потенциометрическом тестировании. Коррозиметр используют для контроля коррозии и оценки эффективности методов защиты. Прибором можно

определять коррозию оборудования систем водяного охлаждения, хранилищ, трубопроводов, оборудования заводов и ТЭС.

Технические данные. Коррозиметр обеспечивает измерение скорости коррозии от 1 мкм/год до 20 мкм/год. Время установления рабочего режима не более 1 минуты. Питание прибора осуществляется от батареи типа «Крона» напряжением 9 В. Количество измерений от одной батареи — не менее 1000. Габаритные размеры 124 × 67 × 24 мм, масса 150 г. Температура эксплуатации от 0 до +50 °С.

Коррозиметр «Эксперт-004». Предназначен для автоматического определения показателей общей и питтинговой коррозии, потенциалов коррозии металлов, сплавов и покрытий в жидких средах и т. д. Коррозиметр собран на современной элементной базе и состоит из измерительного преобразователя с индикацией результатов измерений на жидкокристаллическом дисплее, а также электродного датчика, погружаемого в коррозионную среду. Прибор может использоваться для лабораторного и производственного контроля коррозии и комплексной оценки эффективности защитных мероприятий на промышленных предприятиях, в научных и учебных заведениях.

Технические данные. Диапазон измерений общей и питтинговой коррозии от 0,003 до 60000 мкм/год. Время измерений от 1 с до 100 мин (выбирается оператором). Время установки рабочего режима не более 5 мин. Габаритные размеры 200 × 10 × 60 мм. Температура эксплуатации от 0 до +50 °С.

Многофункциональный вольтамперометрический прибор ЭЛ-02.06 (ТУ 4215-001-11431364-99). Предназначен для решения фундаментальных и прикладных задач в различных областях науки и техники. Возможно сопряжение с любыми объектами исследования и датчиками, имеющими на выходе электрический сигнал. Обеспечивает широкий круг применения, включая:

- фундаментальные исследования физических, физико-химических и других процессов;
- контроль коррозионного состояния материалов и оборудования;
- экологический контроль окружающей среды;
- контроль и управление параметрами технологических процессов.

Основными режимами работы прибора являются:

- программирование эксперимента;
- проведение эксперимента;
- работа с результатами эксперимента.

После окончания эксперимента результаты могут быть:

- просмотрены на экране в виде графиков;
- записаны в долговременную память;
- переданы в ЭВМ.

Основными функциями прибора являются:

- программное регулирование заданного тока в режиме «гальваностат»;
- регистрация параметров (напряжение, ток, время) исследуемого процесса;
- отображение на экране прибора результатов исследования в виде вольтамперограмм, хронопотенциограмм, хроноамперограмм;
- хранение в памяти прибора программ и результатов исследований.

Прибор может работать как в автономном режиме, так и в режиме обмена информацией с ЭВМ через интерфейс RS232.

Технические данные. Диапазон задания напряжения $\pm 2,5$ В, погрешность не более $\pm 0,1$ %. Диапазон задания тока от $\pm 10^{-1}$ А до $\pm 10^{-6}$ А, погрешность не более $\pm 0,1$ %. Количество шагов в каждой программе от 1 до 32. Число опытов, сохраняемых в памяти прибора — 42. Габаритные размеры $200 \times 160 \times 60$ мм, масса не более 1 кг.

Компаратор напряжения Р3003. Предназначен для относительного измерения (компарирования) напряжений постоянного тока, выдачи калибровочных напряжений и усиления напряжений.

Технические данные. При использовании прибора совместно функционируют встроенные калибратор, дифференциальный измерительный усилитель, дифференциальный микровольтметр и делитель напряжения. Пределы измерения напряжения составляют: 1, 10, 100 мкВ; 1, 10, 100 мВ и 1, 10 В. Время установления рабочего режима — 1 час. Габаритные размеры $488 \times 170 \times 385$ мм, масса не более 15 кг. Температура эксплуатации от $+10$ до $+35$ °С.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости (ГОСТ 13819-68)

№ п/п	Группа стойкости металлов	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005 Свыше 0,005 до 0,01	2 3
3	Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05 Свыше 0,05 до 0,1	4 5
4	Пониженностойкие	Свыше 0,1 до 0,5 Свыше 0,5 до 1,0	6 7
5	Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0 Свыше 5,0 до 10,0	8 9
6	Нестойкие	Свыше 10,0	10

Таблица ГОСТов по коррозии и защите от коррозии

ГОСТ 51161-98	Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии
ГОСТ 5272-68	ЕСЗКС. Коррозия металлов. Термины
ГОСТ 5632-72	Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные
ГОСТ 6032-75	Стали и сплавы. Методы испытания на межкристаллитную коррозию ферритных, аустенито-мартенситных, аустенито-ферритных и аустенитных коррозионностойких сталей и сплавов на железоникелевой основе
ГОСТ 9.011-79	ЕСЗКС. Полуфабрикаты из алюминия и алюминиевых сплавов
ГОСТ 9.017-74	ЕСЗКС. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию
ГОСТ 9.019-74	ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые и магниевые. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание
ГОСТ 9.020-74	ЕСЗКС. Магний и сплавы магниевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию
ГОСТ 9.021-74	ЕСЗКС. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию
ГОСТ 9.024-74	ЕСЗКС. Магний и сплавы магниевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию
ГОСТ 9.039-74	ЕСЗКС. Коррозионная агрессивность атмосферы
ГОСТ 9.040-74	ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Расчетно-экспериментальный метод определения коррозионных потерь в атмосферных условиях

ГОСТ 9.301-86	ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Технические требования
ГОСТ 9.302-88	Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля
ГОСТ 9.710-84	ЕСЗКС. Старение полимерных материалов. Термины и определения
ГОСТ 9.902-81	ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на коррозионную агрессивность
ГОСТ 9.903-81	ЕСЗКС. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание
ГОСТ 9.904-82	ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые. Метод ускоренных испытаний на расслаивающую коррозию
ГОСТ 9.905-82	ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования
ГОСТ 9.906-83	ЕСЗКС. Станции климатические испытательные. Общие требования
ГОСТ 9.907-83	ЕСЗКС. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний
ГОСТ 9.908-85	ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости
ГОСТ 9.912-89	ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость против питтинговой коррозии
ГОСТ 9.914-91	ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии

Аббревиатура

АПП — активно-пассивный переход.
 ДЭС — двойной электрический слой.
 ГЦР — гранецентрированная решетка.
 ИК — ингибитор коррозии.
 КР — коррозионное растрескивание.
 КРН — коррозионное растрескивание под напряжением.
 КЭП — комбинированные электрохимические покрытия.
 ЛКМ — лакокрасочные материалы.
 МКК — межкристаллитная коррозия.
 ОЭС — оже-электронная спектроскопия.
 ОЦР — объемноцентрированная решетка.
 ПДК — предельно допустимая концентрация.
 ПК — питтинговая коррозия.
 ТЭК — теплоэнергетический комплекс.

Принятые обозначения

A — анион.

A — величина работы.

A_{Me} — атомная масса металла.

$[A], [B], \dots, [D]$ — концентрации химических реагентов.

a_0 — адсорбционный коэффициент.

$a_{\text{Me}^{n+}}$ — адсорбционный коэффициент.

α — активность.

α — степень диссоциации.

α — фаза.

b — адсорбционный коэффициент в уравнении изотермы.

b_a — тафелевский наклон.

$C_{\text{св}}$ — число степеней свободы.

δ — толщина диффузионного слоя.

D — коэффициент диффузии.

e — элементарный заряд, электрон.

E — энергия, энергия активации.

E — потенциал.

$E_{\text{р}}$ — равновесный потенциал.

E_0 — стандартный потенциал.

$E_{\text{кр}}$ — критический потенциал.

$E_{\text{кор}}$ — потенциал свободной коррозии металла.

$E_{\text{пас}}$ — потенциал пассивации.

$E_{\text{по}}$ — потенциал питтингообразования.

$E_{\text{пк}}$ — потенциал питтинговой коррозии.

$E_{\text{рп}}$ — потенциал репассивации.

$E_{\text{ред-ок}}$ — окислительно-восстановительный потенциал.

$E_{\text{пп}}$ — потенциал перепассивации.

f — коэффициент, отражающий функцию распределения в уравнении изотермы.

$F = 96491,2 \text{ к/г-экв}$ — число Фарадея.

G — изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия Гиббса.

h — толщина оксидной пленки.

A_h — исходная толщина оксидной пленки перед опытом.

H — энтальпия.

i — плотность тока.

i_a, i_k — плотность анодного и катодного тока.

i_0 — плотность тока обмена.

$i_{\text{кор}}$ — плотность тока (скорость) коррозии.

I — сила тока.

$k_1, k_2, k_3, \dots, k_i$ — константы скорости.

$k_{\text{ад}}$ — константа скорости адсорбции.

$k_{\text{дес}}$ — константа скорости десорбции.

K — катион.

K — константа равновесия.

K_{σ} — прочностной показатель коррозии.

K_m^{\pm} — массовый показатель коррозии.

K_N — очаговый показатель коррозии.

K_V — объемный показатель коррозии.

K_D — коэффициент диффузии.

$K_{\text{ком}}$ — число компонентов.

$K_{\text{мех}}$ — механический показатель коррозии.

$K_{\text{п}}$ — глубинный показатель коррозии.

μ — химический потенциал.

m — масса.

M — молекулярная масса.

Me — металл.

n — число электронов.

n_a — число переноса анионов.

n_k — число переноса катионов.

$n_э$ — число переноса электронов.

N_A — число Авогадро.

L — дислокация.

P — давление.

P_S — давление насыщенного пара.

P_{O_2} — парциальное давление кислорода.

P'_{O_2} — равновесное давление кислорода, упругость диссоциации оксида.

ρ — реакционный параметр в реакциях ингибирования.

Θ — величина поверхности металла.

Q — количество теплоты.

R — газовая постоянная.

ρ — плотность.

s_1, s_2 — плоскости кристаллических решеток.

S — площадь.

S — энтропия.

τ — время.

$\tau_{\text{инд}}$ — время индукционного периода.

$\tau_{\text{пит}}$ — время жизни питтинга.

t — температура в $^{\circ}\text{C}$.

T — абсолютная температура в К.

T_0 — температура равновесия твердой и жидкой фаз.

T_S — температура замерзания (затвердения).

U — внутренняя энергия.

v — скорость химической реакции.

$v_{\text{ад}}$ — скорость адсорбции.

$v_{\text{пк}}$ — условная скорость питтинговой коррозии.

$v_{\text{дес}}$ — скорость десорбции.

V — объем.

Ψ_1 — изменение потенциала в диффузной части двойного электрического слоя.

Ψ_2 — изменение потенциала в адсорбционной части двойного электрического слоя.

Ω — угол разориентирования кристаллов.

Π — число переменных параметров.

Φ — число фаз.

σ_{Π} — пороговое напряжение.

γ — фаза.

γ — ингибиторный эффект, коэффициент торможения.

Z — степень защиты.

Предметный указатель

А

Адгезия 14, 40, 47, 248–249, 260, 269, 277

Адмиралтейский металл 232

Адсорбат 40, 43–45

Адсорбция

газов 40

диссоциативная 106

изотерма Ленгмюра 41

изотерма логарифмическая
(Темкина) 42

кислорода 43, 44, 44, 44

мономолекулярная 43

полимолекулярная 43

смеси газов 42

уравнение 41–42

физическая 40, 43

химическая 40, 43–45

Азот 214

Активаторы питтинговой коррозии
146–150, 166

Активное растворение металлов 95,
116, 117

Активное состояние 152

Активность 72–74, 80

Алюминий 194, 195, 224, 299–300
влияние на скорость окисления
225

свойства оксида 64–65

сплавы 224–227

Аммиак 190

Андезит 251

Анодная защита 317–320

Анодирование 289

Аномальное растворение 115

Антегмит 279

Асбест 251

Асболокнит 271

Атмосферная коррозия 16, 174

Атомные радиусы 55

Атомы диссоциированные 26

Аустенит 202, 205

Б

Баббит 237

Базальт 252

Базис питтингостойкости 148

Бетон 261

Бештаунит 251

Биоциды 182

Бронза 231, 232

алюминиевая 232

кремнистая 232

В

Вакансии 26, 119, 291

Ванадий

влияние на скорость окисления
58

Ванадиевая коррозия 62

Винипласт 268

Влажность критическая 174

Внутренняя энергия 32

Вода 23, 174, 261

адсорбированная 23, 261

Водородная

деполяризация 74, 91

коррозия 188

хрупкость 188

Водородный электрод 74

Вольфрам 213

влияние на скорость окисления
58

Воронение 288

Вюстит 52, 68

Г

Газовая постоянная 59, 72

Газовая концентрационная поляриза-
ция 93

Гальваностатический метод 168

Гартблей 240, 241

Гематит 117

Гидратация 70

Гранит 251

Граница раздела фаз 70

Графит 206, 278–280

Графитовые материалы 23, 278–280

Д

Давление

равновесное 34

парциальное 34, 61

Двойной электрический слой (ДЭС) 71
Декарбюризация 187
Деполаризатор 87
Деполаризация
 водородная 74, 91
 кислородная 74, 93
Дефекты кристаллической структуры 25
Диабаз 252
Диаграммы
 потенциал – pH 75
 коррозионные 100, 175
 Пурбе 75
 состояния системы
 Fe–C 204
 Fe–Cr 209
 Fe–Ni 211
Дислокации 25–28, 149, 291
Диполь 72
Диффузия 50, 53–67, 82–84
 влияние на скорость газовой коррозии 49
 законы Фика 50, 83
Дюралюмины 227

Ж

Жаропрочность 23
 сталей 24
Жаростойкость 23, 58, 63–67, 193, 216, 217
Жаростойкие сплавы 66, 193, 216, 217
Железо
 диаграммы состояния 204, 209, 211
 пленки оксидные 52
 растворение 106
 свойства оксидов 52–53
 температурная устойчивость 53, 68
Железобетон 261

З

Зависимость тафелевская 85, 86, 97, 99, 108
Зависимость скорости коррозии от состава раствора 103
Закон
 распределения (Генри) 42

Закон Тафеля 85
 Фарадея 82, 83, 179
 Фика 83
Защита от коррозии
 анодная 317
 катодная 313
 кислородная 320
 протекторная 315
Защитный эффект 314

И

Изобарно-изотермический потенциал 32
Изотерма
 Ленгмюра 41
 Темкина 42
 уравнение 42
Ингибиторы
 неорганические 325
 органические 327
 эффективность 322
Индукционный период 145
Инконель 235
Ионные радиусы 55

К

Кавитационная эрозия 162
Кадмий 243
Кадмирование 293
Каломельный электрод сравнения 74
Каменное литье 251
Кантал 218
Карбид
 железа 203, 214
 хрома 213, 153, 219
Катодная защита 313
Каучуки 273, 264
Керамика огнеупорная 260
Керамические материалы 257
Кинетика
 газовой коррозии 47
 диффузионная 82
 закон роста пленки
 линейный 48
 параболический 49
 логарифмический 51
 электродных реакций 81
Кислородная защита 320
Кислородная деполаризация 74, 93

Кобальт 62, 218
Конвекция 83
Константа
 равновесия 33
 скорости 41
Концентрационная поляризация 82, 84,
Коррозия
 атмосферная 16, 174
 биологическая 180
 ванадиевая 195
 газовая 16
 диаграммы 100
 избирательная 17
 кавитационная 16, 162
 канавочная 185
 контактная 16, 144, 156
 межкристаллитная 18, 144, 153
 морская 180
 ножевая 155
 общая (определение) 14
 питтинговая 143, 145
 потенциал 214
 подземная 16
 при трении 17
 продукты 14
 радиационная 16
 скорость 47, 88
 сплошная 17
 фреттинг 17, 162
 химическая (опред.) 15
 целевая 18, 144
 электрохимическая (опред.) 15
 язвенная 143, 150
Коррозионно-механическое разруше-
ние 158
Коррозионное растрескивание 160
Коррозионная усталость 161
Конструкционные особенности
 влияние на коррозию 143, 175,
 182–186
Коэффициент
 защитного действия 314
 избирательности 109
Краски 307
Кремний
 влияние на скорость окисления 58,
 219, 227
 оксид 227, 251, 254
Кристаллизация металла 29, 30
Кристаллографическая структура 25

Л

Лаки 307
Лакокрасочные покрытия 306
Латунь 232
Легирование 207
Ленгмюр
 изотерма 41
Локальная коррозия (виды) 143
Лужение 303

М

Магналин 227
Магнетит 52
Магний 228
Марганец 214
Мартенсит 205
Медь 214, 228–233
Межкристаллитная коррозия 18, 144,
153
Металл
 изменение свободной энергии 37
 структура 24
 схема окисления 39, 48, 53,
 55–57
Металлизация напылением 304
Металлофонд
 состояние 11
 статистика 11
Метод
 АМ 167
 АМУ 167
 ВУ 168
 ДУ 167
 испытаний 163
 против локальных видов
 коррозии 165
 при коррозионно-механическом
 воздействии 169
 электрохимический 168
Механизм химической коррозии 53
Миграция 54
Молибден 195, 212
 влияние на скорость окисления
 212
 сплавы 234
Монель-металл 234
Мониторинг коррозионный 170
Морская латунь 232
Морская коррозия 180

Н

Наводороживание металла 93
Нернста уравнение 74
Никель 59, 193, 208, 233
 диаграмма состояния 211
 сплавы 233–236
 устойчивость в газовых средах
 62–63
Никелирование 295
Нимоник 235
Ниобий 214
Нирезист 220
Нихром 235
Нихросилаль 220
Ножевая коррозия 155

О

Обезуглероживание 187
Обесцинкование латуни 17, 156
Оксидирование 287
Олифа 307
Олово 236
 белое 236
 серое 236
 покрытия 294
Оловянная чума 236
«Отказы» оборудования, статистика 13

П

Пары дифференциальной аэрации 157
Пассивация металлов 95
Пассивность 95, 116, 212
Пассивирование 288, 312–315
Перлит 151, 205
Перепассивация 118
Питтинг (точечная коррозия) 145
Питтинги 17, 164–169
Питтингостойкость 166, 210, 312
Плакирование 227, 305
Пластификаторы 307
Пленки 45, 47, 48, 57
 на железе 46
 на металле 45
 оксидные 52
 пассивирующие 116–120
 фосфатные 286–287
Пленкообразователь 307
Плотность тока коррозии 88

Показатель коррозии 47
Покрытия
 гальванические 290
 жаростойкие защитные 299
 лакокрасочные 306–311
 стекловидные 253–256, 257
Поливинилхлорид 268
Полимерные материалы 264
Полипропилен 268
Полистирол 269
Полиэтилен 266
Поляризационная кривая
 (определение) 81
Порядок реакции по H^+ *при растворении* Fe 106
Постоянная газовая 59, 72
Потенциал
 водородного электрода 91
 кислородного электрода 93
 коррозии 88, 214
 критический 147
 необратимый 73
 пассивации 117–118, 312–313
 перепассивации 119, 312–313
 питтингообразования 147
 равновесный 72, 81
 «свободной» коррозии 214
 стандартный 73
 стационарный 87, 88
 репассивации 147
 Фладе 117
Потенциостатический метод 81
Потери от коррозии 12–14
Почвенная коррозия 176
Правило
 Таммана 209
 фаз (Гиббса) 32
Проводимость *p-n* 54
Протекторная защита 89, 315–317

Р

Работа 33
Равновесие 33
 адсорбционное
 диаграмма Пурбе 75
Разность потенциалов
 механизм возникновения 70–72
Растворение металла 95
 в активном состоянии 96
 избирательное 114, 215
 селективное 156, 246

Ржавчина 202
Реакция
 анодная растворения металлов
 74
 катодные сопряженные 74
Резины 275
Реновация 170
Репассивация 145
Ресурсосберегающие решения 12–14

С

Свинец 237
 покрытия 303
Свободная энергия Гиббса 33
Сегрегация 26
Селективность (коэф.) 109
Селективное вытравливание 144, 156, 230
Сиккативы 308
Силаль 220
Силиконовые
 смолы 273
 каучуки 273
Сил-никель 296
Силумины 227
Сильхром 217
Ситаллы 255
Скорость
 газовой коррозии 48
 электрохимической коррозии 82, 84–86
Стадия замедленного разряда–ионизации 84–86, 98
Сплошность пленки 46, 64
Стали
 аустенитные 220
 аустенитно-ферритные 221
 мартенситные 220
 ферритные 220
Стандарты 15
Станиоль 237
Стекло 253
Стеклотекстолит 271
Стойкость коррозионная 163
 алюминия 224–228
 никеля 233–236
 шкала 225, 233, 238, 245, 246

Т

Тантал 246

Тафелевская зависимость 85, 86, 97, 99, 108
Тафелев наклон 85
Текстолит 271
Температура
 влияние на скорость газовой коррозии 58
Теория
 жаростойкого легирования 64
 замедленного разряда 84
 микроэлементов 89
Термины 14
Термоалитирование 299, 300
Термодинамика
 газовой коррозии 32–34, 37
 процессов коррозии 32
 электрохимической коррозии 72
Термодинамическая устойчивость 75
Термосилицирование 299, 302
Термохромирование 299, 302
Титан 23, 243
Ток
 диффузионный предельный 83
 коррозии 88
 обмена 71
Транспассивация (перепассивация) 118, 312–313, 317–320
Турбулентная синь 163

У

Угол разориентировки 29
Уравнение
 Генри 42
 для водородного электрода 74
 Нернста 74
 Тафеля 85
 Фарадея 82, 83, 179
 Фика 50
 Эванса 51
Усталостная прочность

Ф

Факторы коррозии
 внутренние 15
 внешние 15
Фаолит 271
Фарадей (закон, число) 82, 83, 179, 82
Фарфор 259
Феррит 202, 220

Ферритно-перлитная структура 205
Ферросилид 220
Фехраль 217
Фик (закон) 83
Фосфатирование 286
Фреттинг-коррозия 17, 162
Фторопласт-3 270
Фторопласт-4 269

Х

Хастеллой 234
Хемосорбированный слой 45
Хемосорбция 40
Химический потенциал 75
Хлор 23, 195
Хлористый водород 195
Хром 189
 влияние на скорость окисления
 при высоких температурах 38
 свойства оксида 65
 сплавы 112
Хромали 217
Хромирование 296
Хрупкость 188

Ц

Цемент 260
Цементит 61
Цинк 241
Цинкование 292

Ч

Числа переноса 54
Число Фарадея 82

Чугун
 алюминиевый 220
 кремнистый 220
 никелевый 220
 никель-медно-кремнистый 220
 никель-хромо-кремнистый 220
 хромистый 219

Ш

Шкала коррозионной стойкости
Шлакоситаллы 255
Шпинель 52, 67
Щелевая коррозия 18, 144

Э

Эбонит 275
Эванс (коррозионные диаграммы) 101
Эквипотенциальная поверхность 157
Экономический ущерб от коррозии 10–14
Электроды сравнения
 водородный 74
 каломельный 74
Электрохимическая защита 312–321
Электрохимическая коррозия 15
Энергия
 внутренняя 32
 Гиббса 33
Энтальпия 32
Энтропия 32

Я

Явления на границе раздела фаз 70
Язвенная коррозия 143, 150

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	3
Предисловие ко второму изданию	3
Предисловие к первому изданию	4

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

1.1. Методические рекомендации по изучению курса «Коррозия и защита от коррозии»	7
1.2. Социальные, экологические и экономические аспекты проблемы борьбы с коррозией металлов	9
1.3. Термины и стандарты	14
1.4. Классификация коррозионных процессов	15
1.5. Показатели коррозии.	18
Литература.	20

Часть I. Основы теории коррозии металлов

ГЛАВА 2

ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

2.1. Общая характеристика процессов газовой коррозии	22
2.2. Структура металлов и ее влияние на коррозионные процессы.	24
2.3. Основы термодинамики процессов коррозии металлов	32
2.4. Коррозия металлов в неэлектролитах	34

ГЛАВА 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

3.1. Термодинамическая вероятность образования продуктов окисления на поверхности металла.	37
3.2. Основные стадии газовой коррозии металлов.	39
3.3. Адсорбция газов на поверхности металлов	40
3.4. Адсорбция кислорода на поверхности металла и образование оксида	43
3.5. Пленки на поверхности металлов.	45

3.6. Кинетика газовой коррозии металлов	47
3.6.1. Линейный закон роста пленки	48
3.6.2. Параболический закон роста пленок.	49
3.6.3. Сложные законы роста пленок	51
3.7. Оксидные пленки на поверхности железа	52
3.8. Механизм химической коррозии	53
3.9. Влияние внутренних и внешних факторов на скорость газовой коррозии	57
3.9.1. Влияние состава пленки	57
3.9.2. Влияние температуры	58
3.9.3. Влияние давления и состава газа	61
3.10. Теории жаростойкого легирования	64
Методические рекомендации к главе 3	68
Литература к главам 2 и 3	69

ГЛАВА 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

4.1. Явления на границе раздела фаз металл–электролит	70
4.2. Термодинамика электрохимической коррозии.	72
4.3. Диаграммы Пурбе.	75
4.4. Закономерности кинетики электродных реакций	81
4.4.1. Диффузионная кинетика. Концентрационная поляризация	82
4.4.2. Стадия замедленного разряда — ионизации	84
4.5. Общая характеристика электрохимического коррозионного процесса	87
4.6. Коррозионный процесс с водородной деполяризацией	91
4.7. Коррозионный процесс с кислородной деполяризацией	93
4.8. Анодная реакция растворения металлов	95
4.9. Закономерности растворения металлов в активном состоянии.	96
4.10. Анодное растворение металлов с участием компонентов раствора	98
4.11. Коррозионные диаграммы.	100
4.12. Зависимость скорости коррозии от состава раствора	103
4.13. Растворение двух металлов при их контакте	104
4.14. Растворение железа в кислых растворах	106
4.15. Механизм анодного растворения сплавов	109
4.16. Аномальные явления при растворении металлов.	114
4.17. Пассивность.	116
4.18. Поведение железа в природных и промышленных водах	120
Методические рекомендации к главе 4	137
Литература к главе 4	138

Часть II. Виды коррозии. Влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений машин и аппаратов

ГЛАВА 5

ЛОКАЛЬНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ КОРРОЗИИ

5.1. Локальные виды коррозии	143
5.1.1. Питтинговая коррозия	145
5.1.2. Язвенная коррозия	150
5.1.3. Щелевая коррозия и влияние конструктивных факторов на этот коррозий	152
5.1.4. Межкристаллитная коррозия	153
5.1.5. Селективное вытравливание	156
5.1.6. Контактная коррозия	156
5.2. Коррозионно-механическое разрушение металлов	158
5.2.1. Коррозионное растрескивание металлов	160
5.2.2. Коррозионная усталость металла	161
5.2.3. Фреттинг-коррозия	162
5.2.4. Кавитационная эрозия	162
5.3. Методы испытаний металлических материалов на стойкость против различных видов коррозии	163
5.3.1. Основные методы испытаний материалов	163
5.3.2. Испытания материалов на прочность против локальных видов коррозии	165
5.3.3. Испытания материалов на прочность при коррозионно-механических воздействиях	169
5.3.4. Коррозионный мониторинг	170
Методические рекомендации к главе 5	171

ГЛАВА 6

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

6.1. Коррозия металлов в природных средах	173
6.1.1. Атмосферная коррозия металлов	174
6.1.2. Почвенная коррозия металлов	176
6.1.3. Морская коррозия металлов	180
6.2. Влияние конструктивных факторов на развитие коррозионных разрушений машин и аппаратов	182
6.3. Некоторые случаи газовой коррозии металлов в технологических средах	186
6.3.1. Обезуглероживание стали	187

6.3.2. Водородная коррозия	188
6.3.3. Карбонильная коррозия	191
6.3.4. Сернистая коррозия	192
6.3.5. Коррозия в среде хлора и хлористого водорода	195
Методические рекомендации к главе 6	197
Литература к главам 5 и 6	198

Часть III. Коррозионная характеристика металлов и сплавов. Неметаллические материалы и защитные покрытия

ГЛАВА 7

КОРРОЗИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

7.1. Конструкционные материалы на основе железа	202
7.1.1. Стали и чугуны	205
7.1.2. Легирование сталей, как способ повышения коррозионной стойкости	207
7.1.3. Жаростойкие сплавы на основе железа	215
7.1.4. Современные коррозионностойкие сплавы и стали	220
7.2. Конструкционные материалы на основе цветных металлов	224
7.2.1. Алюминий и его сплавы	224
7.2.2. Магний и его сплавы	228
7.2.3. Медь и медные сплавы	228
7.2.4. Никель и его сплавы	233
7.2.5. Олово	236
7.2.6. Свинец	237
7.2.7. Цинк	241
7.2.8. Кадмий	243
7.2.9. Титан и его сплавы	243
7.2.10. Тантал	246
Методические рекомендации к главе 7	247

ГЛАВА 8

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

8.1. Неорганические конструкционные материалы	250
8.1.1. Природные силикатные материалы	251
8.1.2. Искусственные силикатные материалы	251
8.1.3. Керамические материалы	256
8.1.4. Вяжущие материалы	260
8.2. Коррозионностойкие неметаллические материалы на основе органических соединений	264
8.2.1. Полимерные материалы	264
8.2.2. Простые полимеризационные пластические массы	266

8.2.3. Сложные поликонденсационные пластические массы	270
8.2.4. Каучуки и резины	273
8.2.5. Графитовые материалы	278
Методические рекомендации к главе 8	281
Литература к главам 7 и 8	282

Часть IV. Методы защиты машин и аппаратов химических производств от коррозии

ГЛАВА 9

ЗАЩИТА МЕТАЛЛА ОТ КОРРОЗИИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ТОНКОСЛОЙНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

9.1. Фосфатные и оксидные защитные пленки	286
9.1.1. Фосфатирование	286
9.1.2. Оксидирование	287
9.1.3. Пассивирование	288
9.1.4. Анодирование	289
9.2. Гальванические покрытия	290
9.2.1. Цинкование и кадмирование	292
9.2.2. Покрытия из олова и свинца	294
9.2.3. Никелевые покрытия	295
9.2.4. Хромирование	296
9.3. Жаростойкие защитные покрытия	299
9.3.1. Термодиффузионный метод покрытия	299
9.3.2. Горячий метод или метод погружения в расплавленный ме- талл	303
9.3.3. Металлизация напылением	304
9.3.4. Плакирование — термомеханический способ	305
9.4. Лакокрасочные защитные покрытия	306
Методические рекомендации к главе 9	311

ГЛАВА 10

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТНЫЕ СРЕДЫ

10.1. Электрохимическая защита	312
10.1.1. Катодная защита	313
10.1.2. Протекторная защита	315
10.1.3. Анодная защита	317
10.1.4. Кислородная защита	320
10.2. Изменение состава среды как метод противокоррозионной защиты	321
10.2.1. Снижение агрессивности коррозионной среды	321
10.2.2. Ингибиторная защита	322
10.2.3. Экологическая безопасность промышленных ингибиторов	332

10.3. Практическое применение метода изменения состава среды как средство снижения скорости коррозии	337
Методические рекомендации к главе 10	356
Литература к главам 9 и 10	357

ГЛАВА 11

ТИПОВЫЕ РАБОТЫ УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

11.1. Работа №1. Определение природы электродных потенциалов	360
11.2. Работа №2. Изучение коррозионных процессов методом вольтамперометрии.	365
11.3. Работа №3. Исследование коррозионных процессов методом поляризационного сопротивления (МПС).	372
11.4. Работа №4. Исследование питтинговой коррозии сплавов	378
11.5. Работа №5. Исследование межкристаллитной коррозии сплавов . . .	383
11.6. Приложение к лабораторному практикуму.	388
Приложение	391
Предметный указатель	395

I.V. SEMENOVA, G.M. FLORIANOVICH, A.V. KHOROSHILOV

CORROSION AND CORROSION PROTECTION

edited by Prof. I.V. SEMENOVA. Handbook for students of higher educational establishments

ABOUT THE AUTHORS

I.V. SEMENOVA:

I.V. SEMENOVA, Doctor of Technical Sciences, Professor of Moscow State Open University, 22, P.Korchagin Ulitsa, 129805, Moscow, Russia. Academician of Academy of Industrial Ecology.

Scientific interests: physical chemistry of heterogeneous processes, corrosion-resistant materials, environmental protection technologies.

G.M. FLORIANOVICH:

G.M. FLORIANOVICH, Doctor of Chemical Sciences, Scientific adviser, Karpov Institute of Physical Chemistry, 10, Vorontsovo Pole, 103064, Moscow, Russia. Winner of State Prize, USSR; Merited Chemist of Russia.

Scientific interests: electrochemical kinetics, theory of metallic materials corrosion, corrosion protection.

A.V. KHOROSHILOV:

A.V. KHOROSHILOV, Candidate of Chemical Sciences, Research assistant, Laboratory of Thermodynamics Foundations of Inorganic Materials Technology, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, 31, Leninsky Prospect, 119991, Moscow, Russia.

Scientific interests: theoretical foundations of steel carbonate corrosion; synthesis and properties of new heat-resistant materials; thermodynamics of heterogeneous processes.

ABSTRACT

The handbook presents theoretical foundations of gaseous and electrochemical corrosion, types of corrosion, corrosion performance of metals, alloys and non-metallic materials as well as methods of protecting machines and apparatuses from corrosion.

Analysis of electrochemical laws of dissolution of metals and alloys is linked with the problem of metallic materials protection against corrosion. The handbook describes ways of application of electrochemical laws for the prediction of metals corrosion behavior and for optimization of methods of corrosion protection and analysis present day methods that have found wide application.

For students of higher educational establishments specializing in chemical technology and engineering.

CONTENTS

Foreword	3
----------------	---

Chapter 1. INTRODUCTION

1.1. Methodological recommendations to the course CORROSION AND CORROSION PROTECTION	7
1.2. Social, ecological and economic aspects of the problem of fighting metal corrosion	9
1.3. Terms and standards	14
1.4. Classification of corrosion processes	15
1.5. Corrosion indices	18
Bibliography	20

Part I. FUNDAMENTALS OF METAL CORROSION THEORY

Chapter 2. GASEOUS CORROSION OF METALS

2.1. General characteristics of gaseous corrosion processes	22
2.2. Metal structure and its effect on corrosion processes	24
2.3. Fundamentals of thermodynamics of metal corrosion processes	32
2.4. Metal corrosion in non-electrolytes	34

Chapter 3. PHYSICO-CHEMICAL LAWS OF GASEOUS CORROSION OF METALS

3.1. Thermodynamic probability of formation of oxidation products on metal surface	37
3.2. Basic stages of gaseous corrosion of metals	39
3.3. Adsorption of gases on metal surface	40
3.4. Oxygen adsorption on metal surface and formation of oxide ...	43
3.5. Films on metal surface	45

3.6. Kinetics of gaseous corrosion of metals	47
3.6.1. Linear law of film growth	48
3.6.2. Parabolic law of film growth	49
3.6.3. Complex laws of film growth	51
3.7. Oxide films on iron surface	52
3.8. Mechanism of chemical corrosion	53
3.9. Effect of internal and external factors on gaseous corrosion rate	57
3.9.1. Effect of film composition	57
3.9.2. Effect of temperature	58
3.9.3. Factor of pressure and gas composition	61
3.10. Theories of heat-resistant alloyage	64
Methodological recommendations to Chapters 2 and 3	68
Bibliography to Chapters 2 and 3	69

Chapter 4. ELECTROCHEMICAL CORROSION OF METALS

4.1. Performance on dividing boundary between metal-electrolyte phases	70
4.2. Thermodynamics of electrochemical corrosion	72
4.3. Purbe diagrams	75
4.4. Mechanism of electrode reaction kinetics	81
4.4.1. Diffusion kinetics. Concentration polarization	82
4.4.2. Stage of slow discharge - Ionization	84
4.5. General characteristics of electrochemical corrosion process	87
4.6. Corrosion process with hydrogen depolarization	91
4.7. Corrosion process with oxygen depolarization	93
4.8. Anodic reaction of dissolution of metals	95
4.9. Mechanism of dissolution of metals in active condition	96
4.10. Anodic dissolution of metals with participation of solution components	98
4.11. Corrosion diagrams	100
4.12. Dependence of corrosion rate on solution composition	103
4.13. Dissolution of two metals on contact	104
4.14. Dissolution of iron in acid solutions	106
4.15. Mechanism of anodic dissolution of alloys	109
4.16. Anomalies in metal dissolution	114
4.17. Passivity	116
4.18. Behaviour of iron in natural and industrial waters	120
Methodological recommendations to Chapters 4	137
Bibliography to Chapters 4	138

PART II. TYPES OF CORROSION. EFFECT OF STRUCTURAL FACTORS ON CORROSIVE DETERIORATION OF MACHINES AND APPARATUSES

Chapter 5. LOCALIZED TYPES OF CORROSION. METHODS OF CORROSION RESISTANCE TESTING OF DIFFERENT MATERIALS

5.1. Types of localized corrosion	143
5.1.1. Pitting corrosion	145
5.1.2. Honeycomb corrosion	150
5.1.3. Crevice corrosion. Effect of structural factors on crevice corrosion	152
5.1.4. Intergranular corrosion	153
5.1.5. Selective etching	156
5.1.6. Contact corrosion	156
5.2. Mechanical corrosion failure of metals	158
5.2.1. Corrosion cracking of metals	160
5.2.2. Corrosion fatigue	161
5.2.3. Fretting corrosion	162
5.2.4. Cavitation erosion	162
5.3. Methods of testing resistance of metallic materials to different types of corrosion	163
5.3.1. Basic methods of testing materials	163
5.3.2. Testing resistance of materials to localized corrosion . .	165
5.3.3. Testing resistance of metallic materials to corrosive mechanical attack	169
5.3.4. Corrosion monitoring	170
Methodological recommendations to Chapters 4	171

Chapter 6. CORROSION OF METALS IN NATURAL AND TECHNOLOGICAL ENVIRONMENTS

6.1. Corrosion of metals in natural environments	173
6.1.1. Atmospheric corrosion of metals	174
6.1.2. Soil corrosion of metals	176
6.1.3. Sea-water corrosion of metals	176
6.2. Effect of structural factors on propagation of corrosive deterioration of machines and apparatuses	182
6.3. Some cases of gaseous corrosion of metals in technological environments	186
6.3.1. Steel decarbonization	187
6.3.2. Hydrogen corrosion	188

6.3.3. Carbonyl corrosion	191
6.3.4. Sulphur corrosion	192
6.3.5. Corrosion in chlorine and hydrogen chloride medium . .	195
Methodological recommendations to Chapters 6	197
Bibliography to Chapters 5 and 6	198

PART III. CORROSION PERFORMANCE OF METALS AND ALLOYS. NON-METALLIC MATERIALS AND PROTECTIVE COATINGS

Chapter 7. CORROSION PERFORMANCE OF METALS AND ALLOYS

7.1. Iron-based structural materials	202
7.1.1. Steel and cast-iron	205
7.1.2. Steel alloyage as a way of raising corrosion resistance	207
7.1.3. Iron-based heat-resistant alloys	215
7.1.4. Present-day corrosion-resistant alloys and steels	220
7.2. Structural materials based on non-ferrous metals	224
7.2.1. Aluminum and its alloys	224
7.2.2. Magnesium and its alloys	228
7.2.3. Copper and its alloys	228
7.2.4. Nickel and its alloys	233
7.2.5. Tin	236
7.2.6. Lead	237
7.2.7. Zinc	241
7.2.8. Cadmium	243
7.2.9. Titanium and its alloys	243
7.2.10. Tantalum	246
Methodological recommendations to Chapter 7	247

Chapter 8. NON-METALLIC MATERIALS AND PROTECTIVE COATINGS

8.1. Inorganic structural materials	250
8.1.1. Natural silicate materials	251
8.1.2. Artificial silicate materials	251
8.1.3. Ceramic materials	256
8.1.4. Cementing materials	260
8.2. Corrosion-resistant non-metallic materials based on organic compounds	264
8.2.1. Polymeric materials	264
8.2.2. Linear polymerizational plastics	266

8.2.3. Three-dimensional polycondensational plastics	270
8.2.4. Caoutchouk and rubber	273
8.2.5. Graphitic materials	278
Methodological recommendations to Chapter 8	281
Bibliography to Chapters 7 and 8	282

PART IV. CORROSION PROTECTION OF MACHINES AND APPARATUSES IN CHEMICAL MANUFACTURING

Chapter 9. CORROSION PROTECTION OF METALS BY MEANS OF THIN SURFACE COATINGS

9.1. Phosphate and oxygen protective films	286
9.1.1. Phosphating	286
9.1.2. Oxidizing	287
9.1.3. Passivation	288
9.1.4. Anodizing	289
9.2. Galvanic coatings	290
9.2.1. Zinc plating and cadmium plating	292
9.2.2. Tin and lead coatings	294
9.2.3. Nickel coatings	295
9.2.4. Chrome-plating	296
9.3. Heat-resistant protective coatings	299
9.4. Thermodiffusional method of coating	299
9.4.1. Hot method or molten metal submersion	303
9.4.2. Metal pulverization	304
9.4.3. Plating, a thermomechanical method	305
9.5. Varnish and paint protective coatings	306
Methodological recommendations to Chapter 9	311

Chapter 10. ELECTROCHEMICAL METHODS OF CORROSION PROTECTION OF METALS. PROTECTIVE MEDIA

10.1. Electrochemical protection	312
10.1.1. Cathodic protection	313
10.1.2. Contact protection	315
10.1.3. Anodic protection	317
10.1.4. Oxygen protection	320
10.2. Change in medium composition as a method of corrosion protection	321
10.2.1. Reducing the aggressiveness of corrosive medium . . .	321
10.2.2. Inhibitional protection	322

10.2.3. Ecological safety of industrial inhibitors	332
Methodological recommendations to Chapter 10	356
Bibliography to Chapters 9 and 10	357
10.3. Practical application of a method of change of structure of environment as means of decrease in speed of corrosion . . .	337

Chapter 11. Typical works of a educational-research laboratory practical training

11.1. Work №1. Definition of the nature of electrolytic potentials . .	360
11.2. Work №2. Study of corrosive processes by a method voltamperometry	365
11.3. Work №3. Study of corrosive processes by a method polarization Resistances (MPR)	372
11.4. Work №4. A research of pitting corrosion of alloys 332	378
11.5. Work №5. A research intergranular corrosion of alloys 337 . .	383
11.6. Appendix to a laboratory practical training	388
APPENDIX	391
Index	395

Учебное издание

*СЕМЕНОВА Инна Владиславовна
ФЛЮРИАНОВИЧ Галина Матвеевна
ХОРОШИЛОВ Андрей Владимирович*

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *О.В. Салецкая*
Оригинал-макет: *В.В. Затекин*
Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

Подписано в печать 15.06.10. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 26. Уч.-изд. л. 28,6. Тираж 700 экз.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ППП «Типография «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-9221-1234-5