

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, Т. В. Булак, И. В. Ковалева

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

Лекция для студентов инженерных специальностей

Горки 2008.

УДК 54:620.190.3(078.5)
ББК 34.66 я7
К60

Одобрено методической комиссией факультета механизации сельского хозяйства 18.03.2008 (протокол № 5) и научно-методическим советом БГСХА 03.04.2008 (протокол № 7).

Цыганов, А. Р., Поддубная, О. В., Булак, Т. В., Ковалева, И. В.

К60 Коррозия металлов и методы защиты: лекция. – Горки: Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2008. 32 с.

Доступно и кратко даны теоретические основы современных знаний по коррозии металлов. С точки зрения электрохимии изложены способы защиты металлов от коррозии с помощью наложенного внешнего тока (электрохимическая защита) и использования специальных веществ для понижения агрессивности среды – ингибиторов коррозии.

Для студентов инженерных специальностей.

Таблиц 2. Библиогр. 7.

Рецензенты: А.А. МИРЕНКОВ, канд. техн. наук, зав. кафедрой технологии металлов (БГСХА); И. В. СУЧКОВА, канд. с.-х. наук, доцент кафедры химии (ВГАВМ).

УДК 54:620.190.3(078.5)
ББК 34.66 я7

© А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная,
Т. В. Булак, И. В. Ковалева, 2008
© Учреждение образования
«Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия», 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Металлы составляют одну из основ цивилизации на планете Земля. В XXI веке высокие темпы развития промышленности, интенсификация производственных процессов, повышение основных технологических параметров (температура, давление, концентрация реагирующих средств и др.) предъявляют высокие требования к надежной эксплуатации технологического оборудования и строительных конструкций. Особое место в комплексе мероприятий по обеспечению бесперебойной эксплуатации оборудования отводится надежной защите его от коррозии и применению в связи с этим высококачественных химически стойких материалов.

Необходимость осуществления мероприятий по защите от коррозии диктуется тем обстоятельством, что потери от коррозии приносят чрезвычайно большой ущерб. По имеющимся данным, около 10% ежегодной добычи металла расходуется на покрытие безвозвратных потерь вследствие коррозии и последующего распыления. Основной ущерб от коррозии металла связан не только с потерей больших количеств металла, но и с порчей или выходом из строя самих металлических конструкций, так как вследствие коррозии они теряют необходимую прочность, пластичность, герметичность, тепло- и электропроводность, отражательную способность и другие необходимые качества. К потерям, которые терпит народное хозяйство от коррозии, должны быть отнесены также громадные затраты на всякого рода защитные антикоррозионные мероприятия, ущерб от ухудшения качества выпускаемой продукции, выход из строя оборудования, аварий в производстве и так далее. Защита от коррозии является одной из важнейших проблем, имеющей большое значение для народного хозяйства.

Программа изучения курса химии на инженерных специальностях позволяет студентам понять сущность процессов коррозии металлов, а также познакомиться с современными способами защиты металлов.

Представления о коррозии металлов, коррозионностойких материалах и защите от коррозии, коррозионных испытаниях, проводимых при разработках и выборе материалов и средств защиты позволяют будущим специалистам лучше понять и усвоить информацию самостоятельной научно-технической дисциплины – сопротивление материалов.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ И СУЩНОСТЬ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Термин коррозия происходит от латинского слова *corrodere*, что означает разъедать, разрушать. **Коррозия** – это самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды. **Коррозия металлов** – разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов окружающей (коррозионной) среды. Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. Но свободная энергия сама по себе ещё не определяет скорость коррозионного процесса, т. е. величину, наиболее важную для оценки коррозионной стойкости металла. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (плёнки), возникающие на поверхности металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия прекращается или очень сильно тормозится. Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким (так, свободная энергия образования оксидов хрома и алюминия выше, чем у железа, и по стойкости они часто превосходят железо).

Среда, в которой металл подвергается коррозии (коррозирует) называется коррозионной или *агрессивной средой*. По степени воздействия на металлы коррозионные среды целесообразно разделить на:

- *неагрессивные,*
- *слабоагрессивные,*
- *среднеагрессивные,*
- *сильноагрессивные.*

Для определения степени агрессивности среды при атмосферной коррозии необходимо учитывать условия эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям внутри отапливаемых и неотапливаемых зданий, зданий без стен и постоянно аэрируемых зданий определяется возможностью конденсации влаги, а также температурно-влажностным режимом и концентрацией газов и пыли внутри здания. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям на от-

крытом воздухе, не защищенным от непосредственного попадания атмосферных осадков, определяется климатической зоной и концентрацией газов и пыли в воздухе. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям, которые представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Классификация степени агрессивности сред

Относительная влажность внутри помещений и характеристика климатической зоны	Степень агрессивности среды в зависимости от условий эксплуатации конструкций		
	на открытом воздухе	внутри зданий	
		в условиях периодической конденсации влаги	без конденсации влаги
60 % сухая	слабая слабая средняя сильная	неагрессивная слабая средняя средняя	неагрессивная неагрессивная слабая средняя
61–75% нормальная	слабая средняя средняя сильная	слабая средняя средняя сильная	неагрессивная неагрессивная слабая средняя
более 75% влажная	средняя средняя сильная сильная	слабая средняя сильная сильная	слабая средняя средняя средняя

Таким образом, защита металлических конструкций от коррозии определяется агрессивностью условий их эксплуатации. Наиболее надежными защитными системами металлических конструкций являются алюминиевые и цинковые покрытия.

Скорость коррозии металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях определяется комплексным воздействием ряда факторов:

- наличием на поверхности фазовых и адсорбционных пленок влаги,
- загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными веществами,
- изменением температуры воздуха и металла,
- образованием продуктов коррозии и т. д.

Оценка и расчет скорости коррозии должны основываться на учете

продолжительности и материальном коррозионном эффекте действия на металл наиболее агрессивных факторов.

В зависимости от факторов, влияющих на скорость коррозии, учитывают условия эксплуатации металлов, подвергаемых атмосферной коррозии:

- закрытые помещения с внутренними источниками тепла и влаги;
- закрытые помещения без внутренних источников тепла и влаги;
- открытая атмосфера.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Большинство металлов (кроме золота, серебра, платины, меди) встречаются в природе в ионном состоянии: оксиды, сульфиды, карбонаты и так далее и называются обычно рудами. Ионное состояние более выгодно, оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Это заметно при получении металлов из руд и их коррозии. Поглощенная энергия при восстановлении металла из соединений свидетельствует о том, что свободный металл обладает более высокой энергией, чем металлическое соединение. Это приводит к тому, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой, стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии. Первопричиной коррозии металла является термодинамическая неустойчивость металлов в заданной среде.

Любой коррозионный процесс является многостадийным:

- подвод коррозионной среды или отдельных ее компонентов к поверхности металла,
- взаимодействие среды с металлом,
- полный или частичный отвод продуктов от поверхности металла.

Коррозионные процессы классифицируют:

а) по виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объеме металла,

б) по механизму реакций взаимодействия металла со средой (химическая и электрохимическая коррозия),

в) по типу коррозионной среды,

г) по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

По виду (геометрическому характеру) разрушений коррозия бывает сплошной и местной. При равномерном распределении коррозионных разрушений по всей поверхности металла коррозию называют *равномерной* или *сплошной*. Она не представляет собой опасности для

конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Её последствия могут быть сравнительно легко учтены. Сплошную коррозию делят на равномерную и неравномерную в зависимости от того, одинакова ли глубина коррозионного разрушения на разных участках. Если же значительная часть поверхности металла свободна от коррозии и последняя сосредоточена на отдельных участках, то ее называют *местной*. Она гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Её опасность состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надёжность конструкций, сооружений, аппаратов. Местной коррозии благоприятствуют морская вода, растворы солей, в частности, галогенидных: хлорид натрия, кальция, магния. Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия, который разбрасывают в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снега и льда. В присутствии солей они плавятся, и образующиеся растворы стекают в канализационные трубы. Соли являются активаторами коррозии и приводят к ускоренному разрушению металлов, в частности, транспортных средств и подземных коммуникаций.

При местной коррозии поражения локальны и оставляют практически незатронутой значительную (иногда подавляющую) часть поверхности. В зависимости от степени локализации различают коррозионные пятна, язвы и точки (питтинг). Точечные поражения могут дать начало подповерхностной коррозии, распространяющейся в стороны под очень тонким (например, наклёпанным) слоем металла, который затем вздувается пузырями или шелушится. Наиболее опасные виды местной коррозии. — межкристаллитная (интеркристаллитная), которая, не разрушая зёрен металла, продвигается вглубь по их менее стойким границам, и транскристаллитная, рассекающая металл трещиной прямо через зёрна. Почти не оставляя видимых следов на поверхности эти поражения могут приводить к полной потере прочности и разрушению детали или конструкции. Близка к ним по характеру ножевая коррозия, словно ножом разрезающая металл вдоль сварного шва при эксплуатации некоторых сплавов в особо агрессивных растворах. Иногда специально выделяют поверхностную нитевидную коррозию, развивающуюся, например, под неметаллическими покрытиями, и послойную коррозию, идущую преимущественно в направлении пластической деформации. Специфична избирательная коррозия, при которой в сплаве могут избирательно растворяться даже отдельные компоненты твёрдых растворов (например, обесцинкование латуни). Коррозионное растрескивание возникает при одновременном

воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений. В металле появляются трещины транскристаллитного характера, которые часто приводят к полному разрушению изделий.

По механизму коррозионного процесса различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую. Строго отделить один вид от другого трудно, а иногда и невозможно.

Под *химической коррозией* подразумевают взаимодействие металлической поверхности с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических (электродных) процессов на границе фаз. Она основана на реакции между металлом и агрессивным реагентом. Этот вид коррозии протекает в основном равномерно по всей поверхности металла. В связи с этим химическая коррозия менее опасна, чем электрохимическая.

Примером химической коррозии служат ржавление железа и покрытие патиной бронзы. В промышленном производстве металлы нередко нагреваются до высоких температур. В таких условиях химическая коррозия ускоряется. Многие знают, что на прокатке раскаленных кусков металла образуется окалина. Это типичный продукт химической коррозии. Установлено, что коррозии железа способствует наличие в нём серы. Античные предметы, изготовленные из железа, устойчивы к коррозии именно благодаря низкому содержанию в этом железе серы. Сера в железе обычно содержится в виде сульфидов FeS и других. В процессе коррозии сульфиды разлагаются с выделением сероводорода H_2S , который является катализатором коррозии железа.

Механизм химической коррозии сводится к реактивной диффузии атомов или ионов металла сквозь постепенно утолщающуюся пленку продуктов коррозии (например, окислы) и встречной диффузии атомов или ионов кислорода. По современным воззрениям этот процесс имеет ионно-электронный механизм, аналогичный процессам электропроводности в ионных кристаллах. Особенно разнообразные процессы химической коррозии встречаются в различных производствах. В атмосфере водорода, метана и других углеводородов, оксида углерода (II), сероводорода, хлора, в среде кислот, а также в расплавах солей и других веществ протекают специфические реакции с вовлечением материала аппаратов и агрегатов, в которых осуществляется химический процесс. Задача специалистов при конструировании реактора – подобрать металл или сплав, который был бы наиболее устойчив к компонентам химического процесса. Практически наиболее важным видом химической коррозии является взаимодействие металла при высоких температурах с кислородом и другими газообразными активными сре-

дами (H_2S , SO_2 , галогены, водяные пары, CO). Подобные процессы химической коррозии металлов при повышенных температурах носят также название *газовой коррозии*. Многие ответственные детали инженерных конструкций сильно разрушаются от газовой коррозии (лопатки газовых турбин, сопла ракетных двигателей, элементы электронагревателей, колосники, арматура печей). Большие потери от газовой коррозии (угар металла) несет металлургическая промышленность. Стойкость против газовой коррозии повышается при введении в состав сплава различных добавок (хрома, алюминия, кремния). Добавки алюминия, бериллия и магния к меди повышают ее сопротивление газовой коррозии в окислительных средах. Для защиты железных и стальных изделий от газовой коррозии поверхность изделия покрывают алюминием (алитирование).

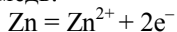
Под *электрохимической коррозией* подразумевают процесс взаимодействия металлов с электролитами в виде водных растворов, реже с неводными электролитами, например, с некоторыми органическими электропроводными соединениями или безводными расплавами солей при повышенных температурах. Сложность этого процесса заключается в том, что на одной и той же поверхности происходят одновременно два процесса, противоположные по своему химическому смыслу: окисление металла и восстановление окислителя. Оба процесса должны протекать сопряженно, чтобы сохранялось равенство числа электронов, отдаваемых металлом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. Только в этом случае может наступить стационарное состояние. По такому принципу протекают, например, взаимодействие металла с кислотами: $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.

Электрохимическая коррозия часто связана с наличием в металле случайных примесей или специально введенных легирующих добавок.

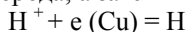
Многие химики в своё время были озадачены тем, что иногда реакция $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ не протекает. Было выяснено, что в такой ситуации в раствор нужно добавить немного сульфата меди (II) (медного купороса). В этом случае на поверхности цинка проявляется медь $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ и водород начнёт бурно выделяться. При объяснении данного явления в 1830 году швейцарским химиком А. деля Ривом была создана первая электрохимическая теория коррозии.

В 1800 году, вскоре после открытия итальянцем Л. Гальвани электрохимического явления, его соотечественник А. Вольта сконструировал источник электрического тока – гальванический элемент, что открыло человечеству эру электричества. В одном из вариантов источник состоял из чередующихся медных и цинковых дисков, разделен-

ных пористым материалом и пропитанных раствором соли. В зависимости от числа дисков получается ток различной силы. При осаждении на поверхности цинка металлической меди получается короткозамкнутый элемент. В нём цинк является анодом, а медь – катодом. Поскольку медь находится в контакте с цинком, и оба эти металла окружены раствором электролита, гальванический элемент является “включенным”. Цинк в виде иона Zn^{2+} переходит в раствор серной кислоты, а оставшиеся от каждого атома два электрона перетекают на более электроположительный металл – медь:



К медному аноду подходят ионы водорода, принимают электроны и превращаются в атомы водорода, а затем и в молекулы водорода:



Таким образом, потоки движения ионов разделены, и при избытке кислоты процесс протекает до тех пор, пока не растворится весь цинк.

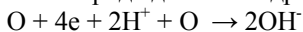
Сущность первой электрохимической теории состояла в том, что примеси в металлах создают микрогальванические элементы, в которых происходит перетекание электронов от анодных участков к катодным. Поскольку катодный и анодный процессы разделены на поверхности, то разделены и противоположные потоки ионов, атомов и молекул. Разделенные потоки не мешают друг другу, и по этой причине процесс коррозии протекает быстрее, чем в случае микрогальванических элементов.

Процессы электрохимической коррозии протекают по законам электрохимической кинетики, когда общая реакция взаимодействия может быть разделена на следующие, в значительной степени самостоятельные, электродные процессы:

- *анодный процесс* – переход металла в раствор в виде ионов (в водных растворах, обычно гидратированных) с оставлением эквивалентного количества электронов в металле;
- *катодный процесс* – ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов деполяризаторами.

Различают коррозию с водородной, кислородной или окислительной деполяризацией. При наличии в растворе газообразного кислорода и невозможностью протекания процесса коррозии с водородной деполяризацией основную роль деполяризатора исполняет кислород. Коррозионные процессы, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами коррозии металлов с *кислородной деполяризацией*. Это наиболее рас-

пространенный тип коррозии металла в воде, в нейтральных и даже в слабокислых солевых растворах, в морской воде, в земле, в атмосфере воздуха. Общая схема кислородной деполяризации сводится к восстановлению молекулярного кислорода до иона гидроксида:



Коррозия металла с кислородной деполяризацией в большинстве случаев происходит в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой равно 0,21 атм.

Каждый процесс с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

1. Растворение кислорода в электролите.
2. Транспортировка растворенного кислорода в растворе электролита.
3. Перенос кислорода в результате движения электролита.
4. Перенос кислорода в диффузионном слое электролита или в пленке продуктов коррозии металла к катодным участкам поверхности.
5. Ионизация кислорода.

В реальных условиях коррозии металла наиболее затрудненными стадиями процесса являются:

- Реакция ионизации кислорода на катоде. Возникающую при этом поляризацию называют перенапряжением кислорода. Говорят, что процесс идет с кинетическим контролем.

- Диффузия кислорода к катоду, либо перенапряжение диффузии. В этом случае говорят, что процесс идет с диффузионным контролем.

Возможны случаи, когда обе стадии – ионизация кислорода и диффузия кислорода оказывают влияние на процесс. Тогда говорят о кинетически-диффузионном контроле.

В настоящее время теории электрохимической коррозии выглядят гораздо более совершенными. Они основаны на многочисленных экспериментальных фактах и выражены в математической форме. Различают следующие *типы электрохимической коррозии*, имеющие наиболее важное практическое значение.

1. Коррозия в электролитах.

К этому типу относятся: коррозия в природных водах (морской и пресной), а также различные виды коррозии в жидких средах.

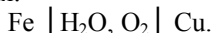
Электрохимическая коррозия протекает по двум различным механизмам и подразделяется на два типа: гальванокоррозию и электрокоррозию.

В практике часто имеют дело с контактом двух различных метал-

лов. При наличии электролита в месте контакта самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент. При гальванокоррозии различают атмосферную коррозию (коррозию металла в нейтральной среде в присутствии кислорода) и коррозию в кислой среде (как в присутствии, так и в отсутствии кислорода).

Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях.

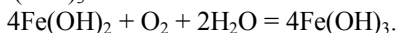
Атмосферная коррозия. Схема возникающего при этом коррозионного элемента следующая:



В таком элементе Fe - анод, а Cu - катод, так как $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$. На аноде протекает процесс: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, а на катоде – $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{OH}^-$ (кислородная деполаризация).

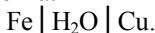
Суммарная реакция: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Продуктом коррозии является $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который окисляется кислородом воздуха до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

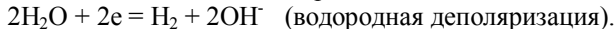


Коррозия в нейтральной среде.

Схема коррозионного элемента:



Процесс на аноде: $\text{Fe} - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$. Процесс на катоде:

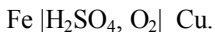


Суммарная реакция: $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$.

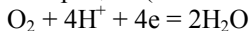
Продуктом коррозии, как и в первом случае, является $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который, по вышеуказанной реакции, превращается в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Коррозия в растворе серной кислоты с растворенным кислородом.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает тот же процесс ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$), а на катоде –



Суммарная реакция: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Продуктом коррозии является соль FeSO_4 .

Коррозия в растворе хлороводородной кислоты.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, на катоде – $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$.

Суммарная реакция: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$.

Продуктом коррозии является соль FeCl_2 .

2. Почвенная (грунтовая, подземная) коррозия.

При этом типе электрохимической коррозии воздействие на металл грунта должно рассматриваться как своеобразный электролит. Характерной особенностью подземной электрохимической коррозии является большое различие в скорости доставки кислорода (основной деполаризатор) к поверхности подземных конструкций в разных почвах (в десятки тысяч раз). Значительную роль при коррозии в почве играет образование и функционирование макрокоррозионных пар вследствие неравномерной аэрации отдельных участков конструкции, а также наличие в земле блуждающих токов. В ряде случаев на скорость электрохимической коррозии в подземных условиях оказывает существенное влияние также развитие биологических процессов в почве.

3. *Атмосферная коррозия* – коррозия металлов в условиях атмосферы, а также любого влажного газа; наблюдается под конденсационными видимыми слоями влаги на поверхности металла (*мокрая атмосферная коррозия*) или под тончайшими невидимыми адсорбционными слоями влаги (*влажная атмосферная коррозия*). Особенностью атмосферной коррозии является сильная зависимость ее скорости и механизма от толщины слоя влаги на поверхности металла или степени увлажнения образовавшихся продуктов коррозии.

4. *Коррозия в условиях механического воздействия*. Этому типу разрушения подвергаются многочисленные инженерные сооружения, работающие как в жидких электролитах, так и в атмосферных и подземных условиях.

Наиболее типичными видами подобного разрушения являются:

- Коррозионное растрескивание: при этом характерно образование трещин, которые могут распространяться не только межкристалльно, но также и транскристалльно. Примером подобного разрушения является щелочная хрупкость котлов, сезонное растрескивание латуней, а также растрескивание некоторых конструкционных высокопрочных сплавов.

- Коррозионная усталость, вызываемая воздействием коррозионной среды и знакопеременных или пульсирующих механических напряжений. Этот вид разрушения также характеризуется образованием меж- и транскристаллитных трещин. Разрушения металлов от коррозионной усталости встречаются при эксплуатации различных инженерных конструкций (валов гребных винтов, рессор автомобилей, канатов, штанг глубинных насосов, охлаждаемых валков прокатных станов и др.).

- Коррозионная кавитация, являющаяся обычно следствием энергичного механического воздействия коррозионной среды на поверх-

ность металла. Подобное коррозионно-механическое воздействие может приводить к весьма сильным местным разрушениям металлических конструкций (например, для гребных винтов морских судов). Механизм разрушения от коррозионной кавитации близок к разрушению от поверхностной коррозионной усталости.

- Коррозионная эрозия, вызываемая механическим истирающим воздействием другого твердого тела при наличии коррозионной среды или непосредственным истирающим действием самой коррозионной среды. Это явление иногда называют также коррозионным истиранием или фреттинг-коррозией.

По типу коррозионной среды.

В зависимости от характера среды различают:

- а) кислотную;
- б) щелочную;
- в) солевую;
- г) морскую коррозию.

По условиям воздействия жидкой среды на металл этот тип коррозии также характеризуется как:

- коррозия при полном погружении;
- при неполном погружении;
- при переменном погружении.

Каждый из этих подтипов имеет свои характерные особенности.

Некоторые коррозионные среды и вызываемые ими разрушения столь характерны, что по названию этих сред классифицируются и протекающие в них коррозионные процессы. Так, выделяют газовую коррозию, т. е. химическую коррозию под действием горячих газов (при температуре много выше точки росы). Характерны некоторые случаи электрохимической коррозии (преимущественно с катодным восстановлением кислорода) в природных средах: атмосферная – в чистом или загрязнённом воздухе при влажности, достаточной для образования на поверхности металла плёнки электролита (особенно в присутствии агрессивных газов, например CO_2 , Cl_2 , или аэрозолей кислот, солей и т. п.); морская – под действием морской воды и подземная – в грунтах и почвах.

Коррозия под напряжением развивается в зоне действия растягивающих или изгибающих механических нагрузок, а также остаточных деформаций или термических напряжений и, как правило, ведёт к транскристаллитному коррозионному растрескиванию, которому подвержены, например, стальные тросы и пружины в атмосферных условиях, углеродистые и нержавеющие стали в паросиловых установках,

высокопрочные титановые сплавы в морской воде и т. д. При знакопеременных нагрузках может проявляться коррозионная усталость, выражающаяся в более или менее резком понижении предела усталости металла в присутствии коррозионной среды.

Утечка электрического тока через границу металла с агрессивной средой вызывает в зависимости от характера и направления утечки дополнительные анодные и катодные реакции, могущие прямо или косвенно вести к ускоренному местному или общему разрушению металла – коррозия блуждающим током. Сходные разрушения, локализуемые вблизи контакта, может вызвать соприкосновение в электролите двух разнородных металлов, образующих замкнутый гальванический элемент, – контактную коррозию. В узких зазорах между деталями, а также под отставшим покрытием или наростом, куда проникает электролит, но затруднён доступ кислорода, необходимого для пассивации металла, может развиваться щелевая коррозия, при которой растворение металла в основном происходит в щели, а катодные реакции частично протекают рядом с ней на открытой поверхности.

Принято выделять также биологическую коррозию, идущую под влиянием продуктов жизнедеятельности бактерий и других организмов, и радиационную коррозию – при воздействии радиоактивного излучения.

Количественная оценка коррозии

Скорость общей коррозии оценивают по убыли металла с единицы площади (K), например в $\text{г/м}^2 \times \text{ч}$, или по скорости проникновения K , т. е. по одностороннему уменьшению толщины нетронутого металла (Π), например, в мм/год. При равномерной коррозии $\Pi = 8,75K/\rho$, где ρ – плотность металла в г/см^3 . При неравномерной и местной коррозии оценивается максимальное проникновение. По ГОСТу 13819-68 установлена 10-балльная шкала общей коррозионной стойкости (табл. 2). В особых случаях коррозия может оцениваться и по другим показателям (потеря механической прочности и пластичности, рост электрического сопротивления, уменьшение отражательной способности и т. д.), которые выбираются в соответствии с видом коррозии и назначением изделия или конструкции.

При подборе материалов, стойких к воздействию различных агрессивных сред в тех или иных конкретных условиях, пользуются справочными таблицами коррозионной и химической стойкости материалов или проводят лабораторные и натурные (непосредственно на месте

и в условиях будущего применения) коррозионные испытания образцов, а также целых полупромышленных узлов и аппаратов.

Таблица 2. Классификация металлов по коррозионной стойкости (ГОСТ-13819)

№ п.п.	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Пониженно-стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

Примечание. 10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов.

Для оценки скорости коррозии используют также и другие показатели.

Весовой показатель

$$K_m = \frac{\Delta m}{tS}, \text{ г/м}^2\text{ч},$$

где Δm – масса металла, разрушенного за время коррозии, г;

t – время коррозии, ч;

S – поверхность корродирующего металла, м².

Объемный показатель коррозии

$$K_v = \frac{V_r}{tS}, \text{ см}^3/\text{м}^2\text{ч},$$

где V_r – объем поглощенного или выделившегося с поверхности металла газа за время коррозии, см³.

Весовой показатель коррозии связан с объемным показателем коррозии следующим уравнением:

$$K_v = \frac{K_m \cdot V_{\text{экв}}(\text{газа})}{M_{\text{экв}}(\text{Me})}, \text{ см}^3/\text{м}^2\text{ч},$$

где $M_{\text{экв}}(\text{Me})$ – молярная масса эквивалента металла;

$V_{\text{экв}}(\text{газа})$ – объем эквивалента поглощенного или выделившегося газа (см³/моль).

Токовый показатель коррозии

$$i_{\text{кор}} = \frac{K_m \cdot F \cdot B \cdot 1000}{M_{\text{Me}}}, \text{ мА/м}^2,$$

где V – валентность корродирующего металла;
 F – постоянная Фарадея, равная 26,8 А·ч/моль;
 $M_{\text{ме}}$ – молярная масса атомов металла, г/моль.

Глубинный показатель коррозии

$$\Pi = \frac{K_{\text{ме}} \cdot 8,76}{\rho}, \text{ мм/год,}$$

где ρ – плотность корродирующего металла, г/см³.

Во всех случаях отрицательный весовой показатель необходимо брать в г/м·ч.

3. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и прежде всего легкоплавким оловом. В трудах древнегреческого историка Геродота (V век до нашей эры) уже имеется упоминание о применении олова для защиты железа от коррозии. Задачей химиков было и остается выяснение сущности явлений коррозии, разработка мер, препятствующих или замедляющих её протекание. Коррозия металлов осуществляется в соответствии с законами природы и поэтому ее нельзя полностью устранить, а можно лишь замедлить.

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае. Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах: повышение химического сопротивления конструкционных материалов, изоляция поверхности металла от агрессивной среды, понижение агрессивности производственной среды, снижение коррозии наложением внешнего тока (электрохимическая защита). Эти методы можно разделить на две группы. Первые два метода обычно реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия (выбор конструкционных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него гальванических и иных защитных покрытий). Последние два метода, напротив, могут быть осуществлены только в ходе эксплуатации металлоизделия (пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение в технологическую среду специальных добавок-ингибиторов) и не свя-

заны с какой-либо предварительной обработкой до начала использования. При применении первых двух методов не могут быть изменены состав сталей и природа защитных покрытий данного металлоизделия при непрерывной его работе в условиях меняющейся агрессивности среды. Вторая группа методов позволяет при необходимости создавать новые режимы защиты, обеспечивающие наименьшую коррозию изделия при изменении условий их эксплуатации. Например, на разных участках трубопровода в зависимости от агрессивности почвы можно поддерживать различные плотности катодного тока или для разных сортов нефти, прокачиваемой через трубы данного состава, использовать разные ингибиторы.

Различают следующие методы защиты металлов от коррозии:

- Электрохимическая защита
- Легирование
- Защитные пленки
- Грунтовки и фосфатирование
- Силикатные покрытия
- Цементные покрытия
- Покрытия металлами
- Ингибиторы

Электрохимическая защита

Электрохимическая защита основана на том, что, сдвигая потенциал металла пропусканием внешнего тока, можно изменять скорость его коррозии. При пропускании через корродирующий металл внешнего катодного тока потенциал его сдвигается в отрицательную сторону и принимает новое значение. Скорость коррозии металла, определяемая соответствующим током на прямой ионизации металла при этом новом значении потенциала. Причем часть этого тока идет на подавление анодной реакции ионизации металла (т. е. его коррозии), а другая часть – на ускорение катодного процесса. Увеличение внешнего катодного тока до определенной величины, обеспечивающей достижение равновесного потенциала корродирующего металла, полностью подавляет коррозионный процесс. В кислой среде основная часть пропускаемого внешнего тока идет на ускорение выделения водорода. Для кислых сред такой метод защиты малоэффективен и даже несколько рискован, так как, во-первых, значительная часть тока уходит не на подавление коррозии, а на выделение водорода, а, во-вторых, интенсивное выделение водорода на поверхности металла может привести к

его наводороживанию (растворению водорода в металле) и, как следствие этого, – ухудшению его механических свойств, отслаиванию защитных покрытий и т.д. Однако для наиболее распространенного вида коррозии металлов с кислородной деполяризацией в условиях ограниченного доступа кислорода наложение внешнего катодного тока эффективно для предотвращения коррозии. Этот способ также эффективен при коррозии металлов, когда отсутствует поляризация анодных участков.

Катодная защита. Электрохимическая защита, основанная на наложении катодного тока, носит название катодной. Она реализуется в производственных условиях в двух вариантах. В первом необходимый сдвиг потенциала обеспечивается подключением защищаемого изделия в качестве катода к внешнему источнику тока. В качестве анода используются вспомогательные инертные электроды. Так защищают буровые платформы, сварные металлические основания, подземные трубопроводы. Катодная защита эффективно используется для подавления не только общей коррозии, но и ее различных видов, например, для предотвращения питтинговой коррозии нержавеющей стали и алюминия, коррозионного растрескивания под напряжением латуней магния, межкристаллитной коррозии нержавеющей стали. Другой вариант этого вида защиты – протекторная или гальваническая катодная защита. В этом случае катодная поляризация металлоизделия достигается за счет контакта его с более электроотрицательным металлом. Последний в паре с защищенным металлом выступает в роли анода. Его электрохимическое растворение обеспечивает протекание катодного тока через защищаемый металл. Сам же анод (обычно это магний, цинк, алюминий и их сплавы) постепенно полностью разрушается. Этот вид защиты используют для сравнительно небольших конструкций или дополнительно покрытых изоляцией металлообъектов (например, трубопроводы) с низким потреблением тока. Указанная защита эффективна. С помощью одного магниевых анода защищают до 8 км трубопровода с покрытием, без него – всего 30 м. Протекторная защита широко распространена, например, в США на производство протекторов ежегодно расходуется около 11,5 млн. кг алюминия.

Анодная защита. Сдвиг потенциала коррозионной системы в положительную сторону до значения потенциала металла, так же, как и в случае наложения катодного тока приводит к снижению скорости коррозии. Это потребует наложения внешнего анодного тока, часть которого пойдет на подавление катодной реакции, а другая часть – на ускорение реакции ионизации металла. Хотя скорость коррозии и

уменьшается, однако общая скорость растворения металла возрастает. По этим причинам нельзя использовать наложение анодного тока для защиты от коррозии активно растворяющихся металлов.

Однако многие металлы прежде всего с незавершенными d-электронными слоями при смещении потенциала от величины $E_{кор}$ до E^{+n} переходят в пассивное состояние, которому отвечает резкое торможение реакции ионизации. При этом ток растворения металла падает в десятки раз. Плотность внешнего анодного тока, который необходим для перевода металла в пассивное состояние, обычно довольно велика. Когда же металл перешел в пассивное состояние, его поддержание требует дальнейшего наложения внешнего тока, незначительного по величине, что делает анодную защиту высокоэффективным методом борьбы с коррозией металлов. Например, для начала пассивации нержавеющей стали в 66%-ном растворе H_2SO_4 при комнатной температуре ($t = 24^\circ C$) необходим анодный ток плотностью $I = 6 A/m^2$, а для дальнейшего поддержания пассивного состояния – всего $10-3 A/m^2$. Токи анодной защиты обычно намного меньше, чем соответствующие токи катодной защиты.

Необходимо подчеркнуть, что анодная защита применима для борьбы с коррозией только легко пассивирующихся металлов при анодной поляризации (Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr) и неприменима для таких металлов, как Zn, Cu, Cd, Ag. Очень важно, чтобы в растворе не было веществ-депассиваторов в количествах, способных вывести металл из пассивного состояния, например, ионов Cl^- , S^{2-} . Вывод металла из пассивного состояния и дальнейшее его растворение при ранее заданном потенциале анодной защиты приведут к резкому возрастанию скорости ионизации металла и к быстрому выходу из строя анодно-поляризованного оборудования.

Электродренаж. К электрохимическим методам борьбы с коррозией можно отнести и защиту от разрушения конструкций блуждающими токами – электродренаж. Блуждающие токи возникают вследствие утечки из электрических цепей части тока в почву или водные растворы, где они попадают на металлические конструкции. В местах выхода тока из этих конструкций вновь в почву или воду возникает анодное растворение металла или, как принято обычно говорить, коррозия под действием блуждающих токов. Такие зоны разрушения металлов под действием блуждающих токов особенно часто наблюдаются в районах наземного электрического транспорта (трамвайные линии, железнодорожный транспорт на электрической тяге). Одним из способов устранения такой коррозии является соединение металлическим проводни-

ком участка А' конструкции А, с которого стекает блуждающий ток, с рельсом В. При большом расстоянии между А' и В, когда электродренаж трудно реализовать, то рядом с А закапывают дополнительный чугунный анод С, который соединяют с А' металлическим проводником. В этом случае под действием блуждающего тока растворяется именно анод С, и коррозия основной конструкции в зоне А' будет полностью прекращена. Блуждающие токи растворяют металл на анодных участках в соответствии с законом Фарадея. Эти токи могут достигать несколько ампер, что должно приводить к большим коррозионным разрушениям. Например, прохождение анодного тока в течение одного года силой в 1А вызовет растворение железа – 9,1 кг, цинка – 10,7, свинца – 33,4 кг. При осуществлении электродренажа важно правильно определить анодные зоны А', при ошибочном соединении вместо них катодных зон А'' металлическим проводником с В коррозия подземного сооружения резко возрастет на участке А' экономической целесообразностью.

Легирование

Имеется способ уменьшения коррозии металлов, который строго нельзя отнести к защите. Этим способом является получение сплавов, которое называется *легирование*. В настоящее время создано большое число нержавеющей сталей путем присадок к железу никеля, хрома, кобальта и др. Такие стали, действительно, не покрываются ржавчиной, но их поверхностная коррозия имеет место, хотя и с малой скоростью. Оказалось, что при использовании легирующих добавок коррозионная стойкость меняется скачкообразно. Установлено правило, названное правилом Таммана, согласно которому резкое повышение устойчивости к коррозии железа наблюдается при введении легирующей добавки в количестве 1/8 атомной доли, т. е. один атом легирующей добавки приходится на восемь атомов железа. Считается, что при таком соотношении атомов происходит их упорядоченное расположение в кристаллической решетке твердого раствора, что и затрудняет коррозию.

Защитные пленки

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность *защитных пленок*: лака, краски, эмали, других металлов. Лакокрасочные покрытия наи-

более доступны для широкого круга людей. Лаки и краски обладают низкой газо- и паропроницаемостью, водоотталкивающими свойствами, поэтому они препятствуют доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а, значит, лишь тормозит процесс коррозии. Именно поэтому важное значение имеет качество покрытия – толщина слоя, пористость, равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия). Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто она возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деструкции (при старении пленки). Поэтому обычно рекомендуют наносить не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри. Они образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия.

Для снижения смачиваемости водой лакокрасочные покрытия иногда, в свою очередь, защищают восковыми составами или кремнийорганическими соединениями. Лаки и краски наиболее эффективны для защиты от атмосферной коррозии. В большинстве случаев они непригодны для защиты подземных сооружений и конструкций, так как трудно предупредить механические повреждения защитных слоев при контакте с грунтом. Опыт показывает, что срок службы лакокрасочных покрытий в этих условиях невелик. Намного практичнее оказалось применять толстослойные покрытия из каменноугольной смолы (битума).

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

Грунтовки и фосфатирование

Часто под лакокрасочный слой наносят грунтовки. Пигменты, вхо-

дящие в ее состав, также должны обладать ингибиторными свойствами. Проходя через слой грунтовки, вода растворяет некоторое количество пигмента и становится менее коррозионно-активной. Среди пигментов, рекомендуемых для грунтов, наиболее эффективным признан свинцовый сурик Pb_3O_4 .

Вместо грунтовки иногда проводят фосфатирование поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью или распылителем наносят растворы ортофосфатов железа (III), марганца (II) или цинка (II), содержащих и саму ортофосфорную кислоту H_3PO_4 . В заводских условиях фосфатирование ведут при $99-97^{\circ}C$ в течение 30–90 мин. В образование фосфатного покрытия вносят вклад металл, растворяющийся в фосфатирующей смеси, и оставшиеся на его поверхности оксиды. Для фосфатирования поверхности стальных изделий разработано несколько различных препаратов. Большинство из них состоят из смеси фосфатов марганца и железа. Возможно, наиболее распространенным препаратом является “мажеф” – смесь дигидрофосфатов марганца $Mn(H_2PO_4)_2$, железа $Fe(H_2PO_4)_2$ и свободной фосфорной кислоты. Название препарата состоит из первых букв компонентов смеси. По внешнему виду мажеф – это мелкокристаллический порошок белого цвета с соотношением между марганцем и железом от 10:1 до 15:1. Он состоит из 46–52% P_2O_5 ; не менее 14% Mn ; 0,3–3% Fe . При фосфатировании мажефом стальное изделие помещается в его раствор, нагретый примерно до ста градусов. В растворе происходит растворение с поверхности железа с выделением водорода, а на поверхности образуется плотный, прочный и малорастворимый в воде защитный слой фосфатов марганца и железа серо-черного цвета. При достижении толщины слоя определенной величины дальнейшее растворение железа прекращается. Пленка фосфатов защищает поверхность изделия от атмосферных осадков, но мало эффективна от растворов солей и даже слабых растворов кислот. Таким образом, фосфатная пленка может служить лишь грунтом для последовательного нанесения органических защитных и декоративных покрытий – лаков, красок, смол. Процесс фосфатирования длится 40–60 минут. Для его ускорения в раствор вводят 50–70 г/л нитрата цинка. В этом случае время сокращается в 10–12 раз.

Силикатные покрытия

Для защиты металлов от коррозии используют стекловидные и фарфоровые эмали, коэффициент теплового расширения которых дол-

жен быть близок к таковому для покрываемых металлов. Эмалирование осуществляют нанесением на поверхность изделий водной суспензии или сухим напудриванием. Вначале на очищенную поверхность наносят грунтовочный слой и обжигают его в печи. Далее наносят слой покровной эмали и обжиг повторяют. Наиболее распространены стекловидные эмали – прозрачные или загашенные. Их компонентами являются SiO_2 (основная масса), B_2O_3 , Na_2O , PbO . Кроме того, вводят вспомогательные материалы: окислители органических примесей, оксиды, способствующие сцеплению эмали с эмалируемой поверхностью, глушители, красители. Эмалирующий материал получают сплавлением исходных компонентов, измельчением в порошок и добавлением 6–10% глины. Эмалевые покрытия в основном наносят на сталь, а также, на чугун, медь, латунь и алюминий. Эмали обладают высокими защитными свойствами, которые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высокая стойкость при повышенных температурах. К основным недостаткам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий может появиться сетка трещин, которая обеспечивает доступ влаги и воздуха к металлу, вследствие чего и начинается коррозия.

Цементные покрытия

Для защиты чугунных и стальных водяных труб от коррозии используют цементные покрытия. Поскольку коэффициенты теплового расширения портландцемента и стали близки, то он довольно широко применяется для этих целей. Недостаток портландцементных покрытий тот же, что и эмалевых – высокая чувствительность к механическим ударам.

Покрытие металлами

Широко распространенным способом защиты металлов от коррозии является покрытие их слоем других металлов. Покрывающие металлы сами корродируют с малой скоростью, так как покрываются оксидной пленкой. Покрывающий слой наносят различными методами:

- горячее покрытие – кратковременное погружение в ванну с расплавленным металлом,

- гальваническое покрытие – электроосаждение из водных растворов электролитов,
- металлизация – напыление,
- диффузионное покрытие – обработка порошками при повышенной температуре в специальном барабане.

Имеются и другие методы нанесения металлических покрытий. Например, разновидностью диффузионного способа является погружение изделий в расплав хлорида кальция, в котором растворены наносимые металлы.

В производстве широко используется химическое нанесение металлических покрытий на изделия. Процесс химического металлизирования является каталитическим или автокаталитическим, а катализатором является поверхность изделия. Используемый раствор содержит соединение наносимого металла и восстановитель. Поскольку катализатором является поверхность изделия, выделение металла и происходит именно на ней, а не в объеме раствора. В настоящее время разработаны методы химического покрытия металлических изделий никелем, кобальтом, железом, палладием, платиной, медью, золотом, серебром, родием, рутением и некоторыми сплавами на основе этих металлов. В качестве восстановителей используют гипофосфит и боргидрид натрия, формальдегид, гидразин. Естественно, что химическим никелированием можно наносить защитное покрытие не на любой металл.

Металлические покрытия делят на две группы:

- коррозионностойкие,
- протекторные.

Например, для покрытия сплавов на основе железа в первую группу входят никель, серебро, медь, свинец, хром. Они более электроположительны по отношению к железу, т. е. в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее железа. Во вторую группу входят цинк, кадмий, алюминий. Они более электроотрицательны по отношению к железу.

В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое оловом – белой жстью. Первое в больших количествах идет на кровли домов, а второе – на изготовление консервных банок. Впервые способ хранения пищевых продуктов в жестяных банках предложил повар Н.Ф. Аппер в 1810 году. И то, и другое железо получают главным образом протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла.

Металлические покрытия защищают железо от коррозии при со-

хранении сплошности. При нарушении же покрывающего слоя коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется работой гальванического элемента железо–металл. Трещины и царапины заполняются влагой, в результате чего образуются растворы, ионные процессы в которых облегчают протекание электрохимического процесса (коррозии).

Ингибиторы

Другим важнейшим, широко практикуемым методом защиты от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – ингибиторов. *Ингибиторы коррозии* – это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима, обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования.

Защита от коррозии с помощью ингибиторов нашла широкое применение во многих отраслях современного промышленного производства и сельского хозяйства: при транспортировании газа и нефти по трубопроводам, для сохранения металлоизделия в межоперационный период, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в водно-солевых, кислотных, щелочных, водно-органических и органических средах, в пресной, морской воде, при коррозии в атмосферных условиях и почве. Введение ингибиторов в агрессивную среду вызывает изменение поверхности корродирующего металла, а также влияет на кинетику частных электродных реакций, определяющих процесс его саморастворения. Механизм ингибирующего действия определяется несколькими факторами: природой металла, строением ингибитора, составом агрессивной среды, условиями протекания коррозии (температура и гидродинамическое состояние среды). По механизму действия ингибиторы делятся на адсорбционные и пассивационные.

Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку, защищающую металл от коррозии.

Ингибиторы в соответствии с Х. Фишером можно сгруппировать следующим образом:

- 1) экранирующие, т. е. покрывающие поверхность металла тонкой

пленкой. Пленка образуется в результате поверхностной адсорбции. При воздействии физических ингибиторов химических реакций не происходит;

2) эту большую группу ингибиторов составляют пассиваторы – ингибиторы, вызывающие формирование на поверхности металла защитной пленки и способствующие переходу металла в пассивное состояние. При этом имеет место сдвиг потенциала металла в положительную сторону. Наиболее широко ингибиторы-пассиваторы применяются для борьбы с коррозией в нейтральных или близких к ним средах, где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Механизм действия пассиваторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением. Различают несколько видов пассивирующих ингибиторов, например, неорганические вещества с окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). Последние способны создавать защитные оксидные пленки на поверхности корродирующего металла. В этом случае, как правило, наблюдается смещение потенциала в сторону положительных значений до величины, отвечающей выделению кислорода из молекул воды или ионов гидроксила. При этом на металле хемосорбируются образующиеся атомы кислорода, которые блокируют наиболее активные центры поверхности металла и создают добавочный скачок потенциала, замедляющий растворение металла. Возникающий хемосорбционный слой близок по составу к поверхностному оксиду. В качестве пассиваторов такого рода выступают только такие ионы, которые могут легко восстанавливаться. Ионы трудновосстанавливаемы, и потому пассиваторами не являются;

3) катодные – повышающие перенапряжение катодного процесса. Они замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот. К таким ингибиторам относятся соли или окислы мышьяка и висмута.

Эффективность действия ингибиторов зависит в основном от условий среды, поэтому универсальных ингибиторов нет. Для их выбора требуется проведение исследований и испытаний.

Наиболее часто применяются следующие ингибиторы: нитрит натрия, добавляемый, например, к холодильным соляным растворам, фосфаты и силикаты натрия, бихромат натрия, различные органические амины, сульфобензил, крахмал, танин и т. п. Поскольку ингибиторы со временем расходуются, они должны добавляться в агрессивную среду периодически. Количество ингибитора, добавляемого в агрессивные среды, невелико. Например, нитрита натрия добавляют в воду в количестве 0,01–0,05%. Ингибиторы подбираются в зависимо-

сти от кислого или щелочного характера среды. Например, часто применяемый в качестве ингибитора нитрит натрия может использоваться в основном в щелочной среде и перестает быть эффективным даже в слабокислых средах.

Применение противокоррозионных защитных покрытий

Для защиты оборудования и строительных конструкций от коррозии в отечественной и зарубежной противокоррозионной технике применяется большой ассортимент различных химически стойких материалов – листовые и пленочные полимерные материалы, биопластмасы, стеклопластики, углеграфитовые, керамические и другие неметаллические химически стойкие материалы.

В настоящее время расширяется применение полимерных материалов, благодаря их ценным физико-химическим показателям, меньшему удельному весу и др. Большой интерес для применения в противокоррозионной технике представляет новый химически стойкий материал – *шлакоситалл*. Значительные запасы и дешевизна исходного сырья (металлургических шлаков) обуславливают экономическую эффективность производства и применения шлакоситалла. Шлакоситалл по физико-механическим показателям и химической стойкости не уступает основным кислотоупорным материалам (керамике, каменному литью), широко применяемым в противокоррозионной технике.

Среди многочисленных полимерных материалов, применяемых за рубежом в противокоррозионной технике, значительное место занимают конструкционные пластмассы, а также стеклопластики, получаемые на основе различных синтетических смол и стекловолоконистых наполнителей.

В настоящее время химическая промышленность выпускает значительный ассортимент материалов, обладающих высокой стойкостью к действию различных агрессивных сред. Особое место среди этих материалов занимает *полиэтилен*. Он инертен во многих кислотах, щелочах и растворителях, теплостоек до температуры + 700⁰ С и т. д.

Другими направлениями использования полиэтилена в качестве химически стойкого материала являются порошкообразное напыление и дублирование полиэтилена стеклотканью. Широкое применение полиэтиленовых покрытий объясняется тем, что они, будучи одними из самых дешевых, образуют покрытия с хорошими защитными свойствами. Покрытия легко наносятся на поверхность различными способами, в том числе пневматическим и электростатическим распылением.

Также в противокоррозионной технике особого внимания заслуживают *монолитные полы* на основе синтетических смол. Высокая механическая прочность, химическая стойкость, декоративный вид - все эти положительные качества делают монолитные полы чрезвычайно перспективными.

Продукция лакокрасочной промышленности находит применение в различных отраслях промышленности и строительства в качестве химически стойких покрытий. Лакокрасочное пленочное покрытие, состоящее из последовательно наносимых на поверхность слоев грунтовки, эмали и лака применяют для противокоррозионной защиты конструкций зданий и сооружений (ферм, ригелей, балок, колонн, стеновых панелей), а также наружных и внутренних поверхностей емкостного технологического оборудования, трубопроводов, газоходов, воздухопроводов вентиляционных систем, которые в процессе эксплуатации не подвергаются механическим воздействиям твердых частиц, входящих в состав среды.

В последнее время большое внимание уделяется получению и применению *комбинированных покрытий*, поскольку в ряде случаев использование традиционных методов защиты является неэкономичным. В качестве комбинированных покрытий, как правило, используется цинковое покрытие с последующей окраской. При этом цинковое покрытие играет роль грунтовки.

Перспективно применение *резин* на основе бутилкаучука, которые отличаются от резин на других основах повышенной химической стойкостью в кислотах и щелочах, включая концентрированную азотную и серную кислоты. Высокая химическая стойкость резин на основе бутилкаучука позволяет более широко применять их при защите химической аппаратуры.

Данные способы находят широкое применение в промышленности в силу многих своих преимуществ – уменьшения потерь материалов, увеличения толщины покрытия, наносимого за один слой, уменьшения расхода растворителей, улучшение условий производства окрасочных работ и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов, Л. И. Ингибиторы коррозии металлов / Л. И. Антропов, Е. М. Макушин, В. Ф. Панасенко. Киев: Техника, 1981. 183 с.
2. Григорьев, В. П. Защита металлов от коррозии / В. П. Григорьев. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. гос. ун-та, 1999. 84 с.
3. Свиридов, В. В. Неорганический синтез / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Е. И. Василевская. Минск, 2000.
4. Свиридов, В. В. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Е. И. Василевская. Минск, 2003.
5. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви. Л.: Химия, 1989. 456 с.
6. Фрейман, Л. И. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы / Л. И. Фрейман. М., 1986.
7. Колотыркин, Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. М.: Металлургия, 2005. 388 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Характеристики и сущность коррозионных процессов	4
2. Классификация коррозионных процессов	6
3. Методы защиты от коррозии	17
Литература	30

Учебное издание

**Александр Риммович Цыганов
Ольга Владимировна Поддубная
Татьяна Васильевна Булак
Ирина Владимировна Ковалева**

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

Лекция

Редактор Т. П. Рябцева
Техн. редактор Н. К. Шапрунова
Корректор А. М. Дерюжкова

ЛИ № 348 от 09.06.2004. Подписано в печать 28.05.2008.

Формат 60x84 1/16. Бумага для множительных аппаратов.

Печать ризографическая. Гарнитура «Таймс».

Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,69.

Тираж 100 экз. Заказ . Цена 2380руб.

Редакционно-издательский отдел БГСХА
213407, г. Горки Могилевской обл., ул. Студенческая, 2
Отпечатано в отделе издания учебно-методической литературы, ризографии
и художественно-оформительской деятельности БГСХА

г. Горки, ул. Мичурина, 5