

1. Основы теории коррозии металлов

Причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в коррозионной среде. Мерой термодинамической неустойчивости служит изменение энергии Гиббса (ΔG), наблюдаемое при взаимодействии металла с веществами окружающей среды. С точки зрения термодинамики, коррозионный процесс возможен лишь при $\Delta G < 0$.

Коррозионные процессы протекают на границе раздела фаз при взаимодействии твердого вещества с газом или жидкостью. При этом процесс можно представить в виде следующих стадий:

- транспортировка реагирующего вещества к поверхности раздела фаз;
- взаимодействие вещества с металлом (или неметаллом);
- отвод образовавшегося вещества с поверхности раздела фаз из реакционной зоны.

Последняя стадия может в некоторых случаях отсутствовать. Любая из этих стадий может быть лимитирующей стадией, т.е. самая медленная стадия будет определять скорость всего процесса коррозии.

Коррозионную стойкость металлов (**скорость коррозии**) можно оценивать по следующим показателям:

- по изменению массы (Δm) металла при коррозии, отнесенной к единице поверхности (S) и единице времени (t) (массовый показатель – используется при равномерной или сплошной коррозии):

$$K_{\text{масс}} = \Delta m / St;$$

- по уменьшению толщины образца за единицу времени (мм/год):

$$П = K_{\text{масс}} 8760 / 1000\rho,$$

где ρ – плотность металла, г/см³; 8760 – число часов в году.

Коррозионную стойкость характеризуют количественными показателями, выбор которых определяется видом коррозии и эксплуатационными требованиями. Для количественной и качественной оценки коррозионной стойкости металлов установлена десятибалльная шкала коррозионной стойкости (табл. 1.1).

Для количественной оценки коррозионной стойкости может быть использовано любое свойство металла, в том числе и изменение механических характеристик металла (предела прочности на разрыв,

по растрескиванию образцов при изгибе на угол 90° и др.), если коррозия неравномерная.

Таблица 1.1

Шкала коррозионной стойкости металлов (ГОСТ 13819–68)

Группа стойкости	Скорость коррозии металла в год, мм/год	Балл	Группа стойкости	Скорость коррозии металла в год, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1	Пониженно-стойкие	0,1–0,5	6
				0,5–1,0	7
Весьма стойкие	0,001–0,005	2	Малостойкие	1,0–5,0	8
	0,005–0,01	3		5,0–10,0	9
Стойкие	0,01–0,05	4	Нестойкие	10,0	10
	0,05–0,1	5			

Коррозионные процессы подразделяются на следующие виды [1–3]:

- по механизму взаимодействия металла со средой;
- по виду коррозионного разрушения;
- по виду коррозионной среды.

По механизму взаимодействия окружающей среды с металлами коррозия делится на два основных типа: **химическая и электрохимическая коррозия**.

1.1. Химическая коррозия

К **химической коррозии** относятся процессы, протекающие при непосредственном химическом взаимодействии металла с веществами среды и не сопровождающиеся появлением электрического тока, т.е. процесс взаимодействия материала детали с веществом происходит в один этап без разделения в пространстве и во времени. К данному виду коррозии относятся **газовая коррозия**, протекающая при высоких температурах, и коррозия в растворах неэлектролитов. Типичным примером химической коррозии является взаимодействие металла с кислородом:



где z – валентность металла.

Механизм реакции сравнительно прост. Продукты реакции образуются на тех участках металлической поверхности, которые вступили

ли в реакцию. Так, на железе при 250–300 °С появляется видимая пленка оксидов, при 600 °С и выше поверхность металла покрывается слоем окалины, состоящей из оксидов железа различной степени окисления (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Окалина не может защитить металл от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые позволяют проникать кислороду к металлу. При повышении температуры свыше 800 °С скорость окисления железа резко увеличивается.

Химической коррозии подвержены детали и узлы машин – двигатели поршневого и турбинного типа, ракетные двигатели, а также другие узлы и детали. Например, железо при нагревании до высоких температур в атмосфере воздуха или печных топочных газов окисляется кислородом в продукты, называемые окалиной. Коррозионные разрушения в этом случае определяются в основном свойствами слоя продуктов коррозии (защитной пленкой), сцеплением с поверхностью металла и возникающего в результате самого коррозионного процесса. Свойства возникающих на металле защитных пленок зависят от состава металла, среды и условий (температуры, времени, скорости движения среды и др.).

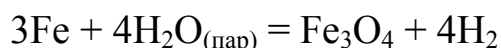
Защитными свойствами обладает только та пленка, которая может покрывать сплошь весь металл. Расчеты показывают, что это возможно, если объем оксида металла $V_{\text{окс}}$ больше объема самого металла $V_{\text{Ме}}$, пошедшего на образование этого оксида:

$$V_{\text{окс}}/V_{\text{Ме}} > 1.$$

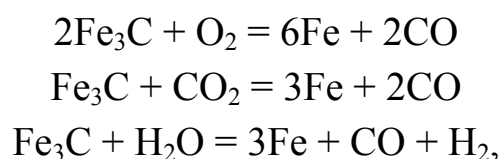
Для щелочных и щелочно-земельных металлов это условие не соблюдается ($V_{\text{окс}}/V_{\text{Ме}} < 1$). Такие пленки защитными свойствами не обладают, и металлы ввиду своей химической активности принадлежат к числу коррозионно-нестойких. На алюминии и хrome образуются хорошие защитные пленки, благодаря чему металлы в атмосферных условиях коррозионно стойки (хотя химически активны). Толщина пленок крайне мала, например, на алюминии она достигает только 100 Å. Такие пленки состоят всего из нескольких слоев молекул и могут быть обнаружены только специальными оптическими методами.

Если металл, покрытый пленкой, продолжает корродировать, то это означает, что имеет место диффузия атомов кислорода сквозь пленку к металлу, а атомов металла – в обратном направлении.

Химическая коррозия теплоэнергетического оборудования протекает под действием насыщенного и перегретого пара по уравнению

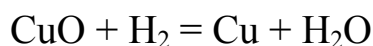


Наличие в воздухе водяных паров, диоксида углерода и других агрессивных компонентов увеличивает окисление углеродистых сталей. При этом может происходить обезуглероживание металла, в основе которого лежат следующие реакции:



что понижает механическую прочность металла.

Водород вызывает сильную коррозию меди при температурах выше 400 °С, что обусловлено образованием мелкодисперсной меди и, как следствие, приводит к нарушению связи между кристаллами по реакции



Величина (скорость газовой коррозии) зависит от многих факторов, в том числе от вида материала изделия, состава газовой среды, температуры, давления, скорости движения газовой среды и свойств образующихся пленок на поверхности детали.

Химическая коррозия протекает в жидких средах, которые не обладают электропроводностью, т.е. эти жидкости не проводят электрический ток. К таким жидкостям относятся органические вещества: масла, растворители, жидкие топлива и т.п. Наличие воды в этих жидкостях приводит к значительному повышению их коррозионной активности.

Как показали последние исследования, по химическому механизму коррозия может протекать и в растворах электролитов [1, 4].

1.2. Электрохимическая коррозия

К электрохимической коррозии относятся коррозионные процессы, протекающие в водных растворах электролитов, в расплавах солей, в щелочах и во влажном воздухе, так как поверхность детали покрыта тонкой пленкой воды толщиной в несколько микрон, которая сохраняется до температуры 80–100 °С.

Мерой термодинамической неустойчивости служит изменение энергии Гиббса, наблюдаемое при взаимодействии металла с электролитом:

$$\Delta G = -nF \Delta E^p,$$

где n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F – число Фарадея, равное 96 485 Кл/моль; $\Delta E^p = (E_k^p - E_a^p)$ – разность равновесных потенциалов катодной E_k^p и анодной E_a^p реакций.

С точки зрения термодинамики, коррозионный процесс возможен лишь при условии, что $\Delta G < 0$, поэтому $\Delta E^p > 0$, следовательно, $E_k^p > E_a^p$. Это означает, что электрохимическая коррозия металла будет происходить, если в растворе присутствует окислитель, равновесный потенциал которого положительнее равновесного потенциала металла.

Разрушение металла происходит под действием возникающих гальванических пар. Механизм электрохимической коррозии, определяемый разностью потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков, сводится к работе гальванического элемента. В результате электрохимической коррозии окисление металла может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (ржавчина), так и к переходу атомов металла в раствор в виде ионов.

Электрохимическая коррозия наблюдается и в случае контакта различных металлов. Так, если при изготовлении какой-либо детали из алюминия применены медные заклепки, то в таком варианте они играют роль катода, а алюминий является анодом, который будет интенсивно разрушаться.

В растворе электролита более активный металл посылает в раствор свои ионы, т.е. окисляется, а на менее активном металле идет процесс восстановления ионов водорода или молекул кислорода. Последние всегда присутствуют в растворе, поступая туда из воздуха.

В случае коррозии детали, изготовленной из стали, с анода в раствор переходят ионы железа: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ (рис. 1.1).

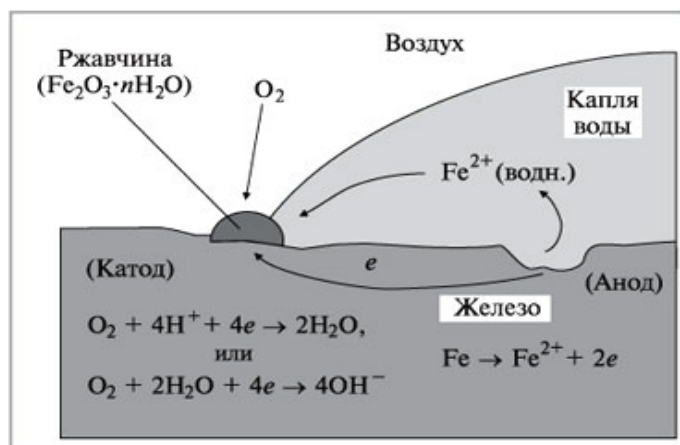


Рис. 1.1. Схема коррозионных процессов на железе

Освободившиеся электроны переходят с анодных участков к поверхности катода, где соединяются с имеющимися в растворе ионами водорода, выделяя газообразный водород: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

В качестве материала катода в данном случае выступают примеси других металлов или карбид железа. Последняя реакция облегчает протекание реакции окисления железа. В электрохимии данный случай коррозии называется процессом с **водородной деполяризацией**.

На катоде, помимо выделения водорода, могут протекать и другие реакции, например восстановление кислорода (коррозия) с **кислородной деполяризацией** $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$.

Эти два процесса снижают поляризацию катода и увеличивают скорость коррозии.

Примеси, имеющие более положительный стандартный электродный потенциал, способствуют увеличению электрохимической коррозии. Если в железе имеются примеси с более отрицательным стандартным электродным потенциалом (цинк, алюминий), то анодом будут служить примеси, а катодом – железо. При этом примеси будут растворяться, защищая железо от коррозии.

Короткозамкнутые гальванические элементы могут возникать и за счет разности потенциалов между участками различной механической обработки, структуры, состояния оксидной пленки на поверхности металла, отличия состава раствора у отдельных участков его поверхности и при наличии контакта различных металлов.

Ряд металлов (железо, хром, никель, титан, алюминий, цирконий и др.) в концентрированных растворах окислителей разрушаются значительно меньше, чем в более слабых растворах – происходит **пассивация металлов**. Металл в данном случае называют **пассивным**. Таким образом, пассивное состояние характеризуется относительно высокой коррозионной стойкостью, вызванной торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциала. Снижение скорости коррозии происходит в результате образования на поверхности металла фазовых или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс.

В процессе пассивации происходит резкое изменение электродного потенциала металла в положительную сторону. Например, железо в активном состоянии имеет потенциал около $-0,4$ В, а в пассивном $+1,0$ В. Такое изменение электродного потенциала указывает на торможение анодного процесса электрохимической коррозии.

Пассивность зависит от состава, структуры и состояния поверхности металла и сплава, концентрации агрессивной среды, темпера-

туры, наложения постоянного тока, движения раствора и т.д. Создать пассивное состояние возможно изменением состава сплава, внешних условий и состава агрессивной среды, соприкасающейся с металлом. Легко пассивируют металлы и сплавы окислители – пассиваторы: водные растворы HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , аэрированные растворы электролитов и др.

Способность к пассивации зависит от свойств металла. Так, никель легко переходит в пассивное состояние под действием некоторых органических (уксусная, лимонная, щавелевая) и минеральных (борная, ортофосфорная) кислот и в растворах ряда нейтральных солей; алюминий – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; хром – в разбавленной азотной кислоте. Все указанные металлы пассивируются значительно легче, чем железо, поэтому при введении в состав железоуглеродистых сплавов легко пассивирующихся металлов (Cr, Al, Ni) получают сплавы, коррозионная стойкость которых близка к стойкости легирующего элемента, хотя его содержание в сплаве невелико. Следует отметить, что металл, находящийся в пассивном состоянии, теряет некоторые свои свойства; например, пассивированное железо не вытесняет медь из растворов ее солей. Кроме того, запассивированное в концентрированной HNO_3 железо становится устойчивым и в разбавленной азотной кислоте, в воде, в некоторых других средах и после сушки в сухом воздухе.

На скорость коррозии металлов и сплавов значительное влияние оказывает pH (кислотность) раствора. Скорость коррозии благородных металлов (Ag, Pt, Au) очень низкая и практически не зависит от pH.

Железо, магний, цинк и некоторые другие металлы малоустойчивы в кислых растворах. При их коррозии происходит выделение водорода. При повышении pH скорость коррозии данных металлов снижается, как в результате уменьшения концентрации ионов водорода, так и в результате образования на поверхности металла нерастворимых гидроксидов.

Цинк, алюминий, олово, свинец устойчивы в нейтральных средах, но достаточно интенсивно разрушаются в кислых и щелочных растворах. Молибден, вольфрам и тантал устойчивы в кислых средах, но малоустойчивы в щелочных растворах. Никель и кадмий устойчивы в щелочных растворах и нестойки в кислых электролитах.

На скорость коррозии значительное влияние оказывают давление (с увеличением давления возрастает концентрация растворенного кислорода), температура (изменяется растворимость гидроксидов и оксидов, образующихся на поверхности металла, изменяется потен-

циал катодного и анодного участка), скорость движения электролита и его состав.

Таким образом, с определенным упрощением процесс электрохимической коррозии может быть представлен в виде схемы:

- анодный процесс – ионизация атомов металла с образованием ионов в растворе и избыточных электронов в металле;
- процесс переноса электронов в металле от зон анодной реакции и участками, на которых возможен катодных процесс;
- процесс подвода окислителя-деполяризатора к катодным зонам;
- катодный процесс – переход избыточных электронов на деполяризаторы.

Эту схему можно представить как работу короткозамкнутого гальванического элемента. Но это только схема, так как зоны анодных и катодных процессов меняются во времени. В ходе коррозионного процесса изменяются не только свойства металлической поверхности, но и контактирующего раствора (изменение концентрации отдельных его компонентов).

1.3. Виды коррозионных разрушений

По характеру изменения поверхности металла в результате взаимодействия с окружающей средой коррозионные разрушения могут быть нескольких видов (рис. 1.2) [1–3]:

- сплошные или равномерные;
- неравномерные (коррозия пятнами и язвами, точечная);
- структурно-избирательные (межкристаллитная коррозия – разрушение по границам зерен).

Если коррозия охватывает всю поверхность металла, то такой вид разрушения называется **сплошным или равномерным**. При данном виде коррозионных разрушений с течением времени происходит изменение катодных и анодных участков, т.е. катодные участки с течением времени становятся анодными, и наоборот.

Избирательная коррозия наиболее опасна, так как при малой общей площади поражений в отдельных местах может создать резкую концентрацию механических напряжений, в свою очередь содействующих дальнейшему разрушению металла. Межкристаллитная коррозия, ослабляющая связь между металлическими зернами, приводит к развитию трещин.

Подповерхностная коррозия начинается на поверхности, но затем распространяется в глубине металла. Продукты коррозии оказы-

ваются сосредоточенными в полостях металла. Этот вид коррозии вызывает вспучивание и расслоение металлических изделий.

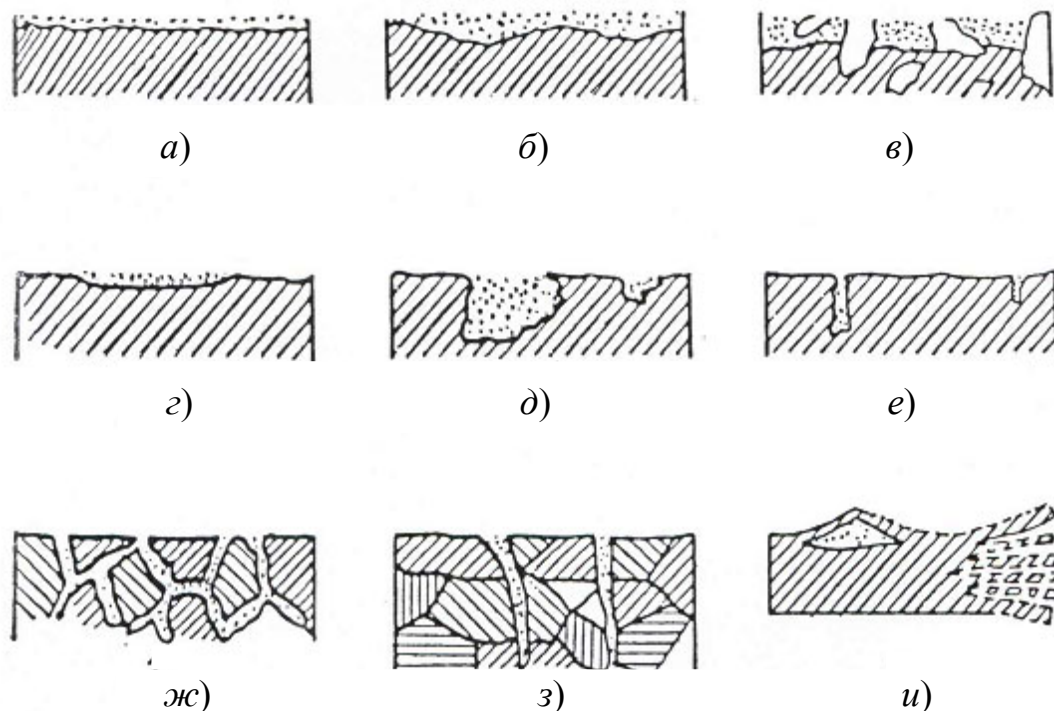


Рис. 1.2. Виды коррозии:

- a* – равномерная; *б* – неравномерная; *в* – структурно-избирательная;
г – пятнами; *д* – язвенная; *е* – точечная (питтинговая);
ж – межкристаллитная; *з* – коррозионное растрескивание;
и – поверхностная

Межкристаллитная коррозия 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.

Сплавы, как правило, подвержены избирательной коррозии, когда один из элементов или одна из структур сплава разрушается, а остальные практически остаются без изменения. К данному виду разрушения относятся межкристаллитная коррозия (разрушение по границам зерен), неравномерная коррозия, коррозия пятнами и язвами, точечная коррозия и структурно-избирательная коррозия.

Избирательная коррозия наиболее опасна, так как при малой общей площади поражений в отдельных местах может создать резкую концентрацию механических напряжений, в свою очередь содействующих дальнейшему разрушению металла. Межкристаллитная коррозия, ослабляющая связь между металлическими зёрнами, приводит к развитию трещин.

Часто одни и те же типы коррозионных разрушений металла могут быть вызваны разными процессами коррозии.

Питтинговая (точечная) коррозия – локальный вид коррозионного разрушения, который поражает металлоконструкции в нейтральных и морских водах, при эксплуатации оборудования в различных отраслях промышленности [1–3]. Среди причин коррозионных повреждений химического и энергетического оборудования доля питтинговой коррозии составляет от 15 до 50 %. В местах образования питтингов часто развиваются коррозионные трещины, что значительно повышает опасность питтинговой коррозии. По размерам питтинги различают [5]:

- микропиттинги (до 0,1 мм);
- питтинги (0,1–1 мм);
- пятно, язва (более 1 мм).

Этапы роста питтинга [5]:

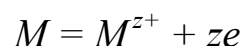
1) зарождение питтинга происходит в местах дефектов пассивной пленки (царапины, разрывы) или ее слабых местах (если имеет место неоднородность сплава) при достижении определенного потенциала – потенциала питтингообразования ($\varphi_{\text{по}}$). Ионы-активаторы вытесняют адсорбированный на поверхности кислород или при взаимодействии разрушают оксидную защитную пленку;

2) рост питтинга происходит по электрохимическому механизму, вследствие интенсивного растворения пассивной оксидной пленки. Из-за активного растворения пленки происходит усиление анодного процесса в самом питтинге (активационный рост питтинга). Со временем, когда питтинг будет достаточно расширен, активационный рост замедляется, начинается диффузионный режим роста питтинга;

3) иногда рост питтинга прекращается и наступает стадия репассивации. Основной причиной репассивации можно считать сдвиг потенциала поверхности в отрицательную сторону, т.е. сторону пассивации. Питтинг с диффузионным режимом роста (постепенно, стабильно растущий питтинг) не может перейти в стадию репассивации.

Питтинговая коррозия протекает по электрохимическому механизму. Линейная скорость углубления питтинга может достигать от

10 до 100 мм/год. Это обусловлено тем, что в питтинге локализуется анодная реакция



(z – зарядовое число иона), а катодная реакция чаще всего протекает в намного большей по размерам зоне поверхности вокруг питтинга, если защитный слой достаточно электропроводен. Таким свойством обладают многие пассивирующие слои, окалина, возникающая при высокотемпературной газовой коррозии, катодные металлические покрытия и др. [1–3].

Питтинговая коррозия чаще всего образуется на легко пассивирующихся металлах и сплавах, в частности, на железе, никеле, алюминии и их сплавах [1–3, 5]. Возникновение питтинга наблюдается в тех случаях, 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 и в растворе одновременно присутствовали активаторы питтинговой коррозии и пассиваторы металла.

Стимуляторами питтинговой коррозии являются анионы-активаторы (Cl^- , Br^- , I^- , HS^- , CNS^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} и др.), относительную эффективность действия которых можно представить в виде следующего ряда: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. 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+} , растворенные газы – O_2 и CO_2 . Металл подвергается питтинговой коррозии в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал раствора положительнее потенциала питтингообразования.

Питтинговая коррозия пассивных металлов обычно связана с воздействием того или иного активирующего аниона на активные центры пассивирующего слоя (дефекты). Такие центры периодически выходят на пассивную поверхность по мере растворения, образуя участки с кратковременно повышенной локальной скоростью растворения, которые могут стать зародышами питтингов.

В работе [1] дан исчерпывающий анализ стойкости металлов к питтинговой коррозии в зависимости от его состава, структуры, со-

стояния поверхности, а также раствора, его состава (вида агрессивных анионов), температуры и концентрации.

Деформация, шлифование, полировка, травление – все это значительно влияет на склонность к питтинговой коррозии. Поверхностные напряжения растяжений увеличивают, а напряжения сжатия уменьшают склонность коррозионно-стойких сталей к ее образованию и развитию. Электрополировка повышает склонность стали к питтинговой коррозии.

Структура металла также оказывает существенное влияние на коррозионную стойкость металла. Стали аустенитного класса имеют наибольшую устойчивость к коррозии в кислых средах в закаленном состоянии. Отпуск стали в области температур, вызывающих межкристаллитную коррозию (650 °С), значительно понижает стойкость к питтинговой коррозии. Снижение стойкости к коррозии может быть связано с обеднением границ зерен хромом в результате выпадения карбидов хрома. Зоны, обедненные хромом, могут стать участками преимущественного возникновения питтингов. Местами зарождения питтингов являются границы зерен, склонность к питтингу увеличивается с повышением содержания оксидных включений.

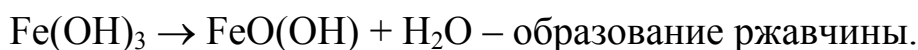
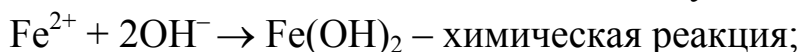
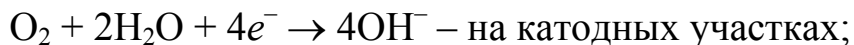
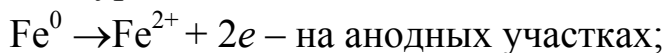
Питтинги образуются преимущественно на границах зерен, что делает их близкими по природе и протеканию с межкристаллитной коррозией. Зародышами питтингов становятся сульфидные частицы. Повышение чистоты снижает склонность к образованию питтинга. В некоторых случаях отдельные несовершенства кристаллической структуры являются местами образования питтинга.

Повышение температуры увеличивает число питтингов, при этом их средняя и максимальная глубина остается постоянной. В частности, при использовании сплава 03Н70М27ФВ в агрессивных средах при температуре свыше 700 °С в нем происходят структурные изменения: образуются интерметаллиды, наблюдаются охрупчивание, снижение ударной вязкости, интенсифицируется процесс питтингообразования.

1.4. Классификация коррозии по виду окружающей среды

По виду коррозионной среды различают коррозию в жидкостях-неэлектролитах, газовую, атмосферную, морскую и почвенную коррозию, коррозию под действием блуждающих токов и другие виды [1–3].

Атмосферная коррозия происходит во влажном воздухе при обычных температурах. На скорость атмосферной коррозии влияет влажность воздуха и содержание в нем газов, наличие на поверхности металла шероховатостей, микрощелей, пор, т.е. мест, облегчающих конденсацию влаги. Коррозия сталей может быть выражена следующими уравнениями:



Ржавчина является конечным продуктом атмосферной коррозии железа.

Почвенная коррозия приводит к разрушению проложенных под землей трубопроводов, оболочек кабелей, деталей строительных сооружений. Металл в этих условиях соприкасается с влагой грунта, содержащего растворенный воздух.

Коррозия при неравномерной аэрации наблюдается в тех случаях, когда деталь или конструкция находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным ее частям неодинаков. В этом случае восстановление кислорода протекает на более аэрируемых участках, а окисление металла – на менее аэрируемых участках поверхности. Локализация процесса окисления приводит к местной коррозии – интенсивному разрушению металла на определенных участках.

Морская коррозия – один из видов электрохимической коррозии. Морская вода – это электролит с $\text{pH} = 7,2 - 8,6$ с высоким содержанием растворенного кислорода (около 8 мг/л кислорода). В морской воде присутствуют соли кальция, калия, магния, сульфаты натрия, хлориды.

Из-за наличия в морской воде растворенных хлоридов (ионов-активаторов Cl^-) она обладает депассивирующим действием по отношению к металлической поверхности (разрушает и предотвращает появление пассивных пленок на поверхности металла).

Морской коррозии подвергаются: металлическая обивка днищ судов, подводные трубопроводы, морская авиация, различные металлоконструкции, находящиеся в воде, металлические конструкции в портах, прокатные валки на блюминге, которые охлаждаются морской водой и т.п.

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.

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, канаты, 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.

2. Коррозионно-стойкие конструкционные материалы

2.1. Коррозионно-стойкие материалы на основе железа

В машиностроении в качестве коррозионно-стойких конструкционных материалов применяются легированные стали и сплавы. Сталью называют сплав железа и углерода при содержании углерода менее 2,14 %; в конструкционных сталях содержание углерода от 0,05 до 0,6 %. В состав легированных сталей входят также другие элементы, которые придают сталям различные специальные свойства. Наиболее распространенными элементами являются хром, никель, кремний, марганец, титан, молибден, ниобий и др. Состав стали обозначают маркой, которая содержит информацию о массовой доле углерода и легирующих элементов. В соответствии с ГОСТ 5632–81 среднее количество углерода указывают в сотых долях процента в начале марки, затем буквенно-цифровой последовательностью – легирующие элементы и их массовую долю в процентах. Легирующие элементы обозначают заглавными буквами русского алфавита: Х – хром, Н – никель, С – кремний, Г – марганец, Т – титан, М – молибден, Б – ниобий, Ю – алюминий, Ф – ванадий, Д – медь, В – вольфрам, А – азот (буква в середине марки). Например, сталь 12Х17Г9АН4 содержит (по массе) 0,12 % углерода, 17 % хрома, 9 % марганца, 0,2 % азота и 4 % никеля.

Устойчивость сталей против коррозии повышается при введении в состав хрома, алюминия, кремния. Эти элементы образуют сплошную прочную оксидную пленку и повышают электродный потенциал. В наибольшей степени применяют легирование хромом. В системе Fe – Cr реализуется правило Таммана, согласно которому скачкообразное повышение устойчивости сплава происходит при доле атомов благородных или коррозионно-стойких металлов, равной $n/8$, где n – целое число (1, 2, 3, 4).

Сплав системы железо – хром при содержании хрома 11,8 масс. % имеет в кристаллической решетке $1/8$ долю атомов Cr. Потенциал такого сплава скачкообразно увеличивается от $-0,6$ до $+0,2$ В. Это соответствует первой границе устойчивости, которая характеризуется стойкостью в холодной разбавленной азотной кислоте. На поверхности сплава образуется плотная пленка оксида Cr_2O_3 . При содержании 23,7 масс. % хрома, что соответствует $2/8$ долям хрома, появляется

вторая граница устойчивости. Сплав Fe – Cr получает стойкость в горячей разбавленной HNO₃.

Коррозионно-стойкие стали классифицируют по составу, структуре и коррозионной стойкости.

По составу стали подразделяют на хромистые, хромоникелевые, хромомарганцевые, хромомарганцевоникелевые, хромоникельмолибденовые.

По структуре стали подразделяют на несколько классов. Структурный класс зависит от суммарного количества двух групп элементов: α -стабилизаторов и γ -стабилизаторов, а также от массовой доли углерода. Известно, что железо, составляющее основу сталей, обладает аллотропией, т.е. в твердом состоянии может иметь два типа кристаллической решетки: объемноцентрированную кубическую (ОЦК) и гранецентрированную кубическую (ГЦК). Элементы, которые растворяются в решетке ОЦК и повышают ее устойчивость, называются α -стабилизаторами (хром, молибден, вольфрам, кремний, алюминий, титан, ванадий). Соответственно, элементы, которые растворяются в решетке ГЦК и повышают ее устойчивость, называются γ -стабилизаторами (никель, марганец, медь).

Различают следующие три основных класса и три промежуточных класса:

- ферритный – содержит не более 0,1 % углерода и α -стабилизаторы;
- аустенитный – содержит γ -стабилизаторы;
- мартенситный – содержит более 0,1 % углерода и α -стабилизаторы;
- ферритно-аустенитный;
- ферритно-мартенситный;
- аустенитно-мартенситный.

Коррозионную стойкость сталей и сплавов оценивают в баллах от 1 до 10.

При введении легирующих элементов, таких как хром, никель, марганец, кремний, стали приобретают не только коррозионную стойкость, но и жаропрочность, жаростойкость, хладостойкость. **Жаропрочность** – способность материала выдерживать нагрузки при высоких температурах в течение длительного времени. **Жаростойкость** – способность материала сопротивляться окислению в нагретой газовой среде. **Хладостойкость** – это способность материалов, элементов, конструкций и их соединений сопротивляться хрупким разрушениям при низких температурах окружающей среды. **Крио-**

генные материалы применяют для оборудования и технологий, в которых используются температуры ниже минус 150 °С.

Хромистые стали после охлаждения на воздухе имеют ферритную, ферритно-мартенситную или мартенситную структуру. Уровень коррозионной стойкости определяется содержанием хрома. По этому признаку различают три группы: 1 – 13 % Cr; 2 – 17 % Cr; 3 – 25 % Cr. Химический состав хромистых сталей приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав хромистых сталей

Марка	Класс	Массовая доля элементов, %		
		C	Cr	Ti
08X13	ферритный	0,08	13	–
08X17T1	ферритный	0,08	17	1
15X25T	ферритный	0,15	25	до 1
12X13	ферритно-мартенситный	0,12	13	–
20X13	мартенситный	0,20	13	–
30X13	мартенситный	0,30	13	–
40X13	мартенситный	0,40	13	–
95X18	мартенситный	0,95	18	–

Хромистые стали с содержанием 13 % Cr имеют высокую стойкость при температуре до 300 °С в водопроводной воде, влажной атмосфере, слабых растворах азотной кислоты, солей и других слабоагрессивных средах. В морской воде они подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением и питтинговой коррозии. Стали с содержанием 17 и 25 % Cr отличаются более высокой стойкостью к коррозии из-за склонности к пассивации. Они имеют один балл в 65 %-й азотной кислоте, в концентрированных растворах щелочей. В сталях мартенситного класса 20X13, 30X13, 40X13 возможно повышение прочности и твердости, поэтому их применяют для изготовления хирургического, измерительного и режущего инструмента, бытовых приборов. Из сталей 08X13, 08X17T1, 15X25T производят оборудование пищевой и легкой промышленности, теплообменную аппаратуру, работающую в агрессивных средах.

Сталь 15X25T используют как жаростойкую для работы при температурах до 1000 °С. В качестве коррозионно-стойкого материала ее можно эксплуатировать до 300 °С в средах окислительного характера. Скорость коррозии стали 15X25T в азотной кислоте при $t_{кип}$

составляет 0,1 мм/год, в фосфорной кислоте при 20–70 °С – менее 0,01 мм/год, в калии двухромовокислом – 0,1–1,0 мм/год.

Сталь 12X13 отличается высокими технологическими свойствами, т.е. подвергается сварке, обработке давлением, и применяется для производства оборудования пищевой промышленности. Сталь 95X18 применяют для ножей, втулок, подшипников, работающих в условиях трения в агрессивных средах.

Недостатком хромистых сталей является повышенная хрупкость и относительно низкие технологические свойства.

Хромоникелевые стали впервые были разработаны в 1910 г. немецким инженером Штраусом, работавшим на заводе фирмы Крупп. Хромоникелевые стали широко известны в мировой практике под наименованием стали типа 18–10. Более 70 % всего объема производимых в мире нержавеющей сталей относится к типу 18–10. Стали типа 18–10 используют как коррозионно-стойкие, жаростойкие, жаропрочные и криогенные материалы. После охлаждения на воздухе хромоникелевые стали имеют аустенитную или аустенитно-ферритную структуру. Кроме хрома, они содержат такие легирующие элементы, как никель, титан, молибден, марганец, ниобий. Химический состав хромоникелевых сталей приведен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав хромоникелевых сталей

Марка	Класс	Массовая доля элементов, %					
		C	Cr	Ni	Ti	Mo	Nb
03X18H11	аустенитный	0,03	18	11	–	–	–
08X18H10	аустенитный	0,08	18	10	–	–	–
08X18H10T	аустенитный	0,15	18	10	0,6	–	–
08X18H12Б	аустенитный	0,12	18	12	–	–	1
12X18H10T	аустенитно-ферритный	0,12	18	10	до 0,8	–	–
10X17H13M2T	аустенитный	0,10	17	13	0,5	2	–
17X18H9	аустенитный	0,17	18	9			
08X22H6T	аустенитно-ферритный	0,08	22	6	0,65	–	–
08X21H6M2T	аустенитно-ферритный	0,08	21	6	0,65	2	–

Высокую коррозионную стойкость хромоникелевых сталей обеспечивает содержание хрома в количестве 17–22 %. Стали имеют высокую стойкость во многих средах окислительного характера, в том числе в азотной кислоте.

Легирование никелем в количестве 9–12 % переводит сталь в аустенитный класс, что обеспечивает высокие механические и технологические свойства. Никель облегчает пассивацию и повышает устойчивость пассивного состояния, в том числе в средах, провоцирующих развитие таких локальных видов коррозии, как питтинговая и щелевая коррозия.

Максимальную коррозионную стойкость хромоникелевых сталей обеспечивает однофазная аустенитная структура, в которой весь хром находится в твердом растворе. При определенных температурно-временных условиях технологической обработки, например сварке, пайке, в хромоникелевых сталях типа 18–10 может происходить выделение избыточных карбидов типа Cr_{23}C_6 , что повышает склонность к межкристаллитной коррозии. В результате нагрева однородного γ -твердого раствора по границам зерен наблюдается выделение карбидов хрома. В случае снижения концентрации хрома ниже предельно допустимого уровня 12 % развивается коррозия по границам зерен аустенита – межкристаллитная коррозия. Повышение содержания углерода расширяет область склонности к межкристаллитной коррозии. Существуют два способа предотвращения межкристаллитной коррозии: снижение содержания углерода и стабилизация состава карбидообразователями.

Уменьшение содержания углерода до 0,04 % не обеспечивает полной коррозионной стойкости сталей, но значительно снижает прочность. В качестве карбидообразующих элементов применяют титан или ниобий. Стали типа 18–10, дополнительно легированные Ti или Nb, называют стабилизированными. Эти элементы являются более активными карбидообразователями по сравнению с хромом и при нагреве связывают углерод в карбиды TiC и NbC, оставляя хром в твердом растворе. Необходимое для легирования количество титана определяют из соотношения $\text{Ti} = 5\text{C} \dots 0,8$, где C – содержание углерода в стали.

Пассивации хромоникелевых сталей способствует легирование молибдена в количестве 0,5–5 %. Молибден улучшает пассивируемость сталей в неокислительных средах, способствует снижению склонности к питтинговой и щелевой коррозии за счет затруднения питтингообразования, облегчения репассивации, снижения скорости растворения металла в очагах.

Стали типа 18–10 имеют один балл стойкости в следующих неорганических кислотах и щелочах:

– 65 и 80 %-й азотной кислоте при температурах 85 и 65 °C соответственно;

- 100 %-й серной кислоте при температуре до 70 °С;
- смеси азотной (25 %) и серной кислот (70 %);
- смеси азотной (10 %) и серной кислот (60 %) при температуре до 60 °С;
- 40 %-й фосфорной кислоте при температуре 100 °С;
- 25 %-й щелочи КОН при температуре $t_{\text{кип}}$;
- 50 %-й щелочи NaOH при температуре 120 °С.

Стали типа 18–10 имеют первый балл стойкости в следующих органических кислотах:

- 70 %-й уксусной кислоте при температуре $t_{\text{кип}}$;
- 50 %-й лимонной кислоте при температуре $t_{\text{кип}}$;
- 10 %-й муравьиной кислоте при температуре 100 °С.

Стали типа 18–10 характеризуются высокой стойкостью в различных атмосферных условиях – промышленной, сельской, тропической и морской атмосферах (в последнем случае проявляется склонность к питтинговой коррозии).

Сталь 03X18H11 применяется для изготовления трубопроводов и сварного оборудования в производстве азотной кислоты и аммиачной селитры.

Стали 08X18H10 и 17X18H9 применяются для изготовления деталей и конструкций, свариваемых точечной сваркой и работающих в условиях, не вызывающих межкристаллитную коррозию. Сталь 17X18H9 имеет повышенную прочность по сравнению со сталями 08X18H10Т, 12X18H10Т.

Стали 08X18H10Т, 08X18H12Б, 12X18H10Т используют для сварных конструкций, которые работают в условиях контакта с азотной кислотой и другими средами окислительного характера, органическими кислотами средней концентрации, для криогенной техники, работающей до температуры минус 269 °С. Сталь 08X18H12Б имеет более высокую стойкость против ножевой коррозии по сравнению со сталями 08X18H10Т, 12X18H10Т.

Сталь 10X17H13M2Т предназначена для сварных конструкций, работающих в условиях контакта с фосфорной, уксусной кислотами и другими средами повышенной агрессивности, с едким натром NaOH, для колонн синтеза мочевины, для конструкций, предназначенных к эксплуатации при температуре до 600 °С. Данные стали имеют один балл стойкости в перечисленных средах.

Устойчивость сплавов к МКК определяется содержанием никеля, углерода и элементов стабилизаторов, связывающих углерод в устойчивые карбиды (титан, ниобий).

Дуплексные стали 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т имеют аустенитно-ферритную структуру, отличаются повышенной прочностью по сравнению с аустенитными сталями 08X18Н10Т, 12X18Н10Т. Структура состоит из чередующихся зерен феррита и аустенита, каждой составляющей примерно одинаковое количество. Они обладают высокой коррозионной стойкостью в средах окислительного и окислительно-восстановительного характера. В некоторых случаях стали 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т имеют более высокую сопротивляемость межкристаллитной коррозии по сравнению с аустенитными сталями более высокой стойкостью против коррозионного растрескивания в хлоридных и щелочных средах. Они имеют один балл коррозионной стойкости в органических кислотах, фосфорной и серной кислотах. Стали применяют для емкостного, реакционного, теплообменного оборудования, работающего в условиях температур от минус 70 до 300 °С, оборудования для производства азотной кислоты, аммиачной селитры, уксусного ангидрида, серной кислоты, капролактама, целлюлозы, фосфорной кислоты. В ледяной уксусной кислоте (99,5–99,8 %) сталь 08X22Н6Т подвержена общей коррозии. Сталь с молибденом 08X21Н6М2Т в этой среде имеет один балл стойкости.

Общим недостатком хромоникелевых сталей является высокая стоимость из-за высокого содержания никеля.

Хромомарганцевоникелевые и хромомарганцевые стали были разработаны с целью снижения стоимости нержавеющей сталей путем замены в составе дорогостоящего никеля на более дешевый марганец. Марганец является γ -стабилизатором, но более слабым по сравнению с никелем. Для повышения стабильности аустенитной структуры стали дополнительно легируют небольшим количеством никеля или азота. Марганец не склонен к пассивации, поэтому скорость коррозии сталей в окислительных средах определяется содержанием хрома. Стойкость в азотной кислоте снижается с повышением содержания марганца. Дополнительное легирование азотом увеличивает устойчивость аустенита и позволяет увеличивать содержание хрома, и тем самым, способствует повышению коррозионной стойкости.

Химический состав хромомарганцевоникелевых и хромомарганцевых сталей приведен в табл. 2.3.

Хромомарганцевоникелевые и хромомарганцевые стали являются дешевыми заменителями хромоникелевых сталей и широко используются для производства бытовой техники, оборудования пищевой и перерабатывающей промышленности.

**Химический состав хромомарганцевоникелевых
и хромомарганцевых сталей**

Марка	Класс	Массовая доля элементов, %					
		C	Cr	Ni	Ti	Mn	N
10X17Г14Н4Т	аусте- нитный	0,10	17	4	0,5	14	–
10X17АГ15	аусте- нитный	0,10	17	–	–	15	0,2
12X17Г9АН4	аусте- нитный	0,15	17	4	–	9	0,2
20X13Н4Г9	аусте- нитно- мартен- ситный	0,20	13	4	–	9	–
03X20Н16АГ6	аусте- нитный	0,03	18	10	–	–	–

Сталь 10X17Г14Н4Т предназначена для сварных конструкций, работающих в средах химических производств слабой агрессивности, криогенной техники до температур минус 253 °С, деталей печной арматуры при эксплуатации до 700 °С, теплообменников. Сталь 10X17Г14Н4Т имеет один балл коррозионной стойкости в водопроводной воде при 85 °С, в ряде кислот невысоких концентраций и температур:

- 5–10 %-й азотной кислоте при температурах до 80 °С;
- 58–65 %-й азотной кислоте при температуре 20 °С;
- 10 %-й уксусной кислоте при температурах до 80 °С;
- 10 %-й фосфорной кислоте при температурах до 80 °С.

Сталь 10X17АГ15 рекомендуется для изготовления торгового и пищевого оборудования, бытовых приборов, применяется для деталей холодильников, баков стиральных машин, оборудования мясомолочной промышленности. Сталь 10X17АГ15 имеет первый балл коррозионной стойкости в контакте с пищевыми продуктами, моющими средствами, в атмосферных условиях.

Сталь 12X17Г9АН4 применяется для изделий, длительно работающих в атмосферных условиях при нагреве до 400 °С. Повышенную прочность обеспечивает нитридное упрочнение.

Сталь 20X13Н4Г9 имеет стойкость против окисления в атмосфере воздуха при температурах до 800 °С. В агрессивных средах выше 450 °С сталь склонна к межкристаллитной коррозии.

Сталь 03Х20Н16АГ6 применяется для изготовления крупнобаритных сварных емкостей, трубопроводов, находящихся длительное время под давлением при температурах от 600 до минус 269 °С. Сталь имеет коррозионную стойкость в промышленной атмосфере, в слабо- и среднеокислительных средах. В 15–55 %-й азотной кислоте стойкость близка показателям стали типа 18–10. Подвергается всем видам технологического воздействия (штамповке, гибке, сварке).

Коррозионно-стойкие сплавы на основе железа

Для эксплуатации в условиях повышенной агрессивности используют высоколегированные сплавы на основе железа. В этих сплавах суммарное количество легирующих элементов близко к 50 % или превышает. Сплавы имеют некоторое различие в маркировке по сравнению со сталями, они маркируются по основному легирующему элементу, массовую долю остальных элементов не указывают. Например, сплав 06ХН28МДТ содержит в среднем не более 0,06 % углерода, не более 0,8 % марганца, 24 % хрома, 28 % никеля, не более 1 % титана, 2,7 % молибдена, 3 % меди, остальное – железо. Таким образом, суммарная доля легирующих элементов составляет примерно 60 %.

Создание высоколегированных сплавов обусловлено необходимостью применения материала для определенной категории высокоагрессивных сред окислительно-восстановительного характера. Стоимость высоколегированных сплавов значительно превышает стоимость нержавеющей сталей.

Химический состав сплавов на основе железа приведен в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Химический состав сплавов на основе железа

Марка	Массовая доля элементов, %							
	С	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Mn	Прочие
06ХН28МДТ	0,06	28	24	2,7	3	0,8	< 0,8	–
ХН40МДТЮ	< 0,04	40	16	5,5	3,0	3,0	< 0,8	1,0 Al
ХН40МДБ-ВИ*	< 0,03	40	21	5,5	2,0	–	1,1	0,7 Nb

*ВИ – вакуумно-индукционный переплав

Железоникелевый сплав 06ХН28МДТ предназначен для эксплуатации в условиях производства серной кислоты различных кон-

центраций до температуры 80 °С, сложных минеральных удобрений, экстракционной фосфорной кислоты. Сплав используют для сварной аппаратуры: теплообменников, реакторов, емкостей, трубопроводов.

Сплав ХН40МДТЮ применяется для изготовления различной химической аппаратуры (центробежные сепараторы, центрифуги и др.), подвергающейся при эксплуатации одновременно воздействию агрессивной среды, а также упругих чувствительных элементов (мембран, сильфонов, пружин), работающих в высокоагрессивных средах при повышенных температурах. Сплав обладает высокой коррозионной стойкостью в растворах серной и фосфорной кислот, в газоконденсатных средах, содержащих повышенное количество сероводорода и углекислого газа.

Сплав ХН40МДБ-ВИ имеет стойкость против межкристаллитной коррозии после нагрева при температурах 550–950 °С в течение 100 ч. Сплав не склонен к коррозионному растрескиванию в кипящем растворе 42 %-го хлористого магния и кипящем растворе 50 %-й серной кислоты. Сплав обладает стойкостью против питтинговой и язвенной коррозии.

Сплав ХН40МДБ-ВИ предназначен для изготовления химического оборудования, которое эксплуатируется в условиях особо агрессивных сред с восстановительными и окислительными свойствами: технологические линии для производства серной, фосфорной кислот; растворы уксусной, муравьиной, кремнефтористоводородной кислот; среды, содержащие ионы хлора и сероводород.

2.2. Коррозионно-стойкие сплавы на основе цветных металлов

Коррозионно-стойкие цветные металлы подразделяют на две группы:

- непассивирующиеся металлы с высоким электродным потенциалом – Au, Pt, Ag, Cu;
- пассивирующиеся металлы, образующие на поверхности плотные защитные пленки оксидов – Ti, Al, Cr.

Золото, платина, серебро относятся к благородным металлам. Они имеют высокую стойкость практически в любых средах, кроме концентрированных кислот.

Сплавы на основе меди

Стандартный электродный потенциал меди Cu/Cu^{2+} равен +0,339 В. Медь хорошо сопротивляется коррозии в обычных атмо-

сферных условиях, в пресной воде, в морской воде и многих органических кислотах, но корродирует в сернистых газах и аммиаке. В сухом воздухе и кислороде при нормальных условиях медь не окисляется. Она достаточно легко вступает в реакции с галогенами, серой, селеном, водородом, а с углеродом и азотом медь не взаимодействует даже при высоких температурах. Медь отличается высокой пластичностью и низкой прочностью, поэтому не используется как конструкционный материал. Медь является основой нескольких групп сплавов, которые широко применяют в различных областях промышленности. Сплавы меди подразделяют на бронзы, латуни, мельхиоры, нейзильберы. Они могут быть легированы следующими элементами: К – кремний, Ж – железо, Н – никель, А – алюминий, О – олово, С – свинец, Б – бериллий, Мц – марганец, Х – хром, Ф – фосфор, Т – титан, Ц – цинк.

Латунями называют сплавы меди с цинком в количестве до 45 %. Латуни могут дополнительно содержать кремний, железо, никель, алюминий, олово, свинец. Эти элементы повышают прочность, коррозионную стойкость, обрабатываемость резанием. Латуни маркируют в зависимости от способа их обработки. Деформируемые латуни обозначают буквой Л, а затем указывают содержание меди в процентах. Если латунь содержит легирующие элементы, то их указывают буквами, а затем – числами после содержания меди. Например, Л96, Л80, ЛК80-3, ЛС59-1, ЛО60-1, ЛАН 59-3-2. В латуни ЛАЖ 60-1-1 содержится 60 % меди, 1 % алюминия, 1 % железа. Содержание цинка (в среднем) определяется вычетом из 100 % суммы процентов содержания меди и легирующих элементов. В литейных латунях сначала указывают букву Л, затем букву Ц и содержание цинка. После содержания цинка могут быть указаны другие элементы и их количество, например, ЛЦ40С, ЛЦ30А3. Содержание меди (в среднем) определяется вычетом из 100 % суммы процентов содержания цинка и легирующих элементов.

Латуни имеют достаточную стойкость в атмосфере, содержащей пары воды, для подавления склонности к коррозионному растрескиванию проводят термическую обработку для снятия напряжений. Коррозионная стойкость латуней увеличивается при легировании алюминием, оловом, никелем и марганцем. Никель повышает стойкость к коррозионному растрескиванию. Оловянные латуни ЛО90-1, ЛО70-1, ЛО62-1, ЛО60-1 отличаются высокой коррозионной стойкостью, их называют «морскими латунями».

Латуни применяют в теплообменных установках, в виде отливок для производства водо- и газозапорной арматуры, гребных вин-

тов в судостроении, трубопроводов, для изготовления фурнитуры и знаков отличия, как немагнитный и коррозионно-стойкий материал в приборостроении, в электротехнической промышленности для токопроводящих деталей.

Бронзами называют сплавы со многими легирующими элементами: алюминием, оловом, свинцом, железом, никелем, марганцем, кремнием.

Деформируемые бронзы маркируют буквами Бр, после которых буквами указывают легирующие элементы, а затем цифрами – содержание этих элементов в процентах в той же последовательности, например, БрО6, БрА10, БрОСЦ4-4-4, БрАЖН10-4-4, БрАМц9-2, БрБ2, БрКН1-3, БрХ. В бронзе БрАЖН10-4-4 содержится 10 % алюминия, 4 % железа, 4 % никеля. Содержание меди (в среднем) определяется вычетом из 100 % суммы процентов содержания всех легирующих элементов.

Бронзы называют по основному легирующему элементу: оловянные, алюминиевые, кремнистые, бериллиевые.

Оловянные бронзы имеют высокие литейные свойства, по коррозионной стойкости в морской воде превосходят медь и латунь.

В табл. 2.5 указано назначение литейных и деформируемых бронз.

Таблица 2.5

Назначение литейных и деформируемых бронз

Марка	Область применения
БрОЦСН3-7-5-1	Детали, работающие в масле, паре и в пресной воде
БрОФ4-0,25	Трубки, применяемые в аппаратостроении и для контрольно-измерительных приборов
БрО10Ц2	Арматура, антифрикционные детали, вкладыши подшипников, детали трения и облицовки гребных валов
БрОЦСН3-7-5-1	Детали, работающие в масле, паре и в пресной воде
БрА5	Детали, работающие в морской воде, детали для химического машиностроения
БрА7	Детали для химического машиностроения; стойкие к истиранию; коррозионно-стойкие к серной и уксусной кислотам
БрКМц3-1	Детали химических аппаратов, пружины и пружинящие детали, детали для судостроения
БрАЖН10-4-4 БрАЖМц10-3-1,5	Трубные доски конденсаторов, детали химической аппаратуры; детали криогенной техники

Марка	Область применения
БрАМц9-2	Антифрикционные детали, детали арматуры, работающие в пресной воде, жидком топливе и в паре при температуре до 250 °С
БрХ	Электроды сварочных машин и жала паяльников
БрНБТ	Детали машин стыковой сварки, электродов для сварки нержавеющей стали и жаропрочных сплавов
БХ1, БХ2, БХ3*	Художественное литье

*Марки литейных оловянных бронз

Сплавы меди с никелем

Медь образует с никелем непрерывный ряд твердых растворов во всем диапазоне температур и концентраций. Сплавы меди с никелем по назначению подразделяют на коррозионно-стойкие и электротехнические. К первой группе относят мельхиоры и нейзильберы.

Мельхиорами называют сплавы на основе системы Cu–Ni, дополнительно легированные марганцем, железом. Они отличаются высокой коррозионной стойкостью в пресной и морской воде, в водяном паре.

В табл. 2.6 приведен состав и назначение медно-никелевых сплавов.

Таблица 2.6

Состав и назначение медно-никелевых сплавов

Марка	Массовая доля элементов, %					Область применения
	Ni+ Co	Fe	Zn	Cu	Mn	
МНЖМц30-1-1 мельхиор	29–33	0,5–1	до 0,5	64,4–70	0,5–1	Конденсаторные трубы маслоохладителя, трубные доски кондиционеров, сплав коррозионно-стойкий, эрозионно-стойкий
МН25 мельхиор	24–26	0,5	–	72,7–76	0,5	Монеты
МНЦ15-20 нейзильбер	13,5–16,5	до 0,3	18–22	62–66	–	Столовые приборы

Нейзильберами называют сплавы тройной системы Cu–Ni–Zn. Сплавы устойчивы к окислению на воздухе, в растворах солей и органических кислот.

Сплавы на основе никеля

Никель имеет равновесный потенциал Ni/Ni^{2+} , равный +0,25 В, стационарный потенциал в 0,5 н растворе NaCl составляет –0,02 В. Никель термодинамически устойчив в нейтральных и умеренно щелочных растворах и неустойчив в кислых и сильных щелочных растворах. Никель пассивируется во многих водных растворах в широкой области значений рН. В кислых средах область пассивации охватывает ~0,5 В. Пассивация никеля в 1н H_2SO_4 наступает в результате адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов с кислородом воды и образованием слоя оксидной пленки NiO толщиной в несколько нанометров. В щелочных растворах формируется монослой $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В соляной кислоте никель не пассивируется. Пассивируемость никеля повышают хром, кремний, олово, титан, алюминий; добавки меди и молибдена делают никель благородным.

Питтинговая коррозия возникает в никеле только в случае нарушения пассивности в средах, содержащих хлориды. Примеси – углерод, кремний, фосфор, сера – снижают коррозионную стойкость.

Никель проявляет высокую стойкость в следующих средах:

- горячие и холодные щелочные и нейтральные растворы солей, не обладающие окислительным характером;
- разбавленные неокислительные неорганические и органические кислоты при низких и средних температурах преимущественно в неаэрированных растворах:
 - в 20 %-й серной кислоте при комнатной температуре;
 - в 5 %-й соляной кислоте до 55 °С;
 - в 0,5 %-й азотной кислоте до 20 °С;
- сухой хлор до 540 °С, хлористый водород, фтор, фтористый водород, сухой диоксид серы до 340 °С;
- атмосфера воздуха.

Никель не стоек в следующих средах:

- азотная кислота;
- растворы окислительных солей FeCl_3 , CuCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- аэрированные аммиачные растворы.

Никель марки НП-2 (99,5 % Ni) применяется для изготовления сварного химического оборудования в производствах жидкого хлора, хлора, каустической соды и др. Рекомендуемые рабочие параметры: температура стенки от –70 до 500 °С; давление не более 1,6 Н/мм².

Никель является основой многих промышленных коррозионно-стойких сплавов. К ним относятся сплавы системы Ni–Mo, Ni–Cr, Ni–Mo–Cr. Сплавы на никелевой основе находят широкое применение в химической промышленности и химическом машиностроении в качестве коррозионно-стойких материалов для сред особо высокой агрессивности, в которых существующие материалы на железистой основе не стойки. Состав никелевых сплавов приведен в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Состав никелевых сплавов (никель – основа)

Марка	Массовая доля, %							
	Mo	Cr	Fe	W	V	Mn	Ti	Nb
H63M	28–32	–	5,5	–	–	1,0	–	–
H70MФ	25–29	0,3	4,0	–	1,5	0,5	–	–
XH78T	–	19–20	1,0	–	–	0,5	0,15–0,35	–
XH58B	–	39–41	0,5	0,5–1,5	–	1,0	–	–
XH65MBУ	15–17	14,5–16,5	< 0,5	3,0–4,5	–	<1,0	–	–
XH60MB	23	17	0,5	–	–	<0,5	–	0,1

Никельмолибденовые сплавы с содержанием молибдена 25–30% имеют исключительно высокую коррозионную стойкость в средах восстановительного характера: соляной, серной, фосфорной кислотах, галогенах, влажном хлористом водороде, хлоридах, органических кислотах.

Сплавы системы Ni–Cr XH58B, XH78T применяют для изготовления сварного оборудования, работающего в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона, например, травильных ванн с азотно-фторидными растворами. Стойки против МКК в азотно-фторидных растворах имеют четыре балла коррозионной стойкости. Обладают высокой жаростойкостью в окислительной атмосфере спокойного воздуха, где скорость коррозии составляет при температуре 1150 °С 0,03 мм/год, а при 1200 °С – 0,06 мм/год.

Сплавы на основе системы Ni–Cr–Mo благодаря одновременному легированию никеля хромом и молибденом обладают высокой коррозионной стойкостью в широкой гамме агрессивных сред высокой активности окислительного и восстановительного характера. В сплавах системы Ni–Cr–Mo возможно развитие в сварных соединениях МКК ножевого типа. Коррозия этого вида развивается в том случае, когда в структуре закаленного металла присутствует много избыточных карбидных и интерметаллических фаз.

Увеличивают склонность сплавов к ножевой коррозии все элементы, снижающие стабильность γ – твердого раствора (углерод, кремний, железо, хром и молибден). Особенностью рассматриваемых сплавов является их высокая стойкость против коррозионного разрушения в растворах хлоридов.

Сплавы ХН65МВУ и ХН60МБ относятся к системе Ni–Cr–Mo. В состоянии закалки эти сплавы стойки против питтинговой коррозии в 10 %-м FeCl_3 и коррозионного разрушения в 42 %-м кипящем MgCl_2 . Они стойки против питтинговой коррозии независимо от температуры среды: в растворах солей неорганических кислот, в окислительных средах кислот, во влажном и сухом хлоре, хлористом водороде до 540 °С, в органических кислотах, в продуктах сгорания диоксида углерода и гидрокарбоната. Коррозионная стойкость в растворе 30 % H_2SO_4 + 10 % HNO_3 + 60 % H_2O при 80 °С составляет шесть баллов. Стойкость к коррозионному разрушению составляет 4–6 баллов. При повторном нагревании закаленного сплава ХН65МВ с содержанием углерода более 0,01 % могут привести к развитию питтинговой коррозии в 10 %-м FeCl_3 при 50 °С. Причиной снижения стойкости является гальванический эффект, приводящий к разрушению пассивной пленки.

Сплавы на основе титана

Титан – один из наиболее широко распространенных металлов, его содержание в земной коре достигает 0,58 %. Из конструкционных металлов титан по своему распространению в природе находится на четвертом месте после железа, алюминия и магния. Титан и его сплавы обладают исключительно благоприятным для многих условий эксплуатации сочетанием физико-механических свойств, что делает их перспективными конструкционными материалами. Титан с плотностью 4,5 г/см³ является переходным металлом между сталями и легкими сплавами – алюминием и магнием. По удельной прочности титан сопоставим с высокопрочными сталями. Коррозионная стойкость титана и его сплавов наблюдается в гораздо более широком наборе агрессивных сред, чем сплавов на основе железа или алюминия. Для широкого технологического использования титана и его сплавов особо важна их повышенная стойкость в средах, содержащих хлориды. Это как раз то качество, которого так недостает наиболее широкому классу конструкционных сплавов на основе железа, включая коррозионно-стойкие стали, а также алюминиевые и магниевые сплавы.

Ниже приведены некоторые характерные агрессивные среды, в которых титан стоек, а такой коррозионно-стойкий материал, как

аустенитная нержавеющая сталь типа 08X18H12M2, быстро разрушается:

- царская водка (25 °С);
- гипохлорит Na (10–20 г/л Cl₂, 100–130 °С);
- хлористый кальций (1–15 %, 35–100 °С);
- хлористое железо (1–20 %, 35–100 °С);
- фосфорная кислота (5–30 %, 35 °С);
- уксусная кислота (50 % + 5 % NaCl, 90 °С);
- хромовая кислота (50 %, 90 °С);
- анилин солянокислый (20 %, 35–100 °С).

Титан и его сплавы устойчивы во всех природных средах: атмосфере, почве, пресной и морской воде. Титан и особенно некоторые его сплавы имеют также высокую коррозионную стойкость и в ряде окислительных кислых сред устойчивы в хлоридах, сульфатах, гипохлоридах, азотной кислоте, царской водке, диоксиде хлора, влажном хлоре, во многих органических кислотах и физиологических средах. Отмечена повышенная стойкость титана и его сплавов по отношению к местным видам коррозии – питтинговой, межкристаллитной, щелевой коррозии, коррозионной усталости и растрескиванию. Однако титан не стоек во фтористоводородной кислоте и кислых фторидах, а также концентрированных горячих щелочах, хотя и устойчив в аммиачных растворах. Он не стоек и в горячих неокислительных кислотах (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, щавелевой, муравьиной, трихлоруксусной), в концентрированном горячем кислом растворе хлористого алюминия (во многих этих средах могут иметь высокую стойкость специальные сплавы титана). Титан не стоек в некоторых сильно окислительных средах – дымящей HNO₃, сухом хлоре и других безводных галогенах, в жидком или газообразном кислороде, сильно концентрированной перекиси водорода. Реакция титана с этими средами может носить даже взрывной характер. Титан мало склонен к контактной коррозии и ее интенсификации в отношении другого металла. Это позволяет соединять титан с другими металлами без специальной изоляции.

Современная титановая аппаратура самого различного назначения (теплообменная, выпарная, емкостная, реакционная и т.д.) успешно эксплуатируется на ряде предприятий химической, гидрометаллургической, авиационной и других отраслей промышленности.

Стандартный электродный потенциал для реакции ионизации титана с образованием трехвалентных ионов (что более характер-

но для активного растворения титана в большинстве условий) равен $-1,21$ В. Это значение гораздо более отрицательно, чем потенциалы ионизации таких металлов, как железо или цинк, что указывает на большую термодинамическую нестабильность титана по сравнению с этими металлами. Тем не менее титан коррозионно более стоек, чем железо или цинк. Это определяется большой склонностью титана к пассивации. Стационарные потенциалы коррозии титана и его сплавов обычно значительно положительнее, их значения зависят от конкретных условий коррозии и могут служить достаточно определенной характеристикой стойкости сплава. Можно считать, что в большинстве водных растворов стационарный потенциал титана и ряда его сплавов, равный $-0,38$ В по водородному электроду, относится к началу пассивации и, следовательно, все потенциалы отрицательнее этого значения характеризуют активное, коррозионно-нестойкое состояние. Потенциалы положительнее $0,0$ В характеризуют полностью пассивное и, как правило, коррозионно-стойкое состояние сплавов. Значения потенциалов между $0,03$ и $0,0$ В характеризуют частичную пассивность и неполную стойкость. В табл. 2.8 даны стационарные потенциалы титана в ряде характерных сред.

Таблица 2.8

Потенциалы коррозии титана $E_{ст}$ в различных средах относительно нормального водородного электрода при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Электролит	$E_{ст}$, В	pH	Электролит	$E_{ст}$, В	pH
0,5 %-я HF	$-0,74$	2,4	2,2 М H_3PO_4	$+0,18$	0,80
2 %-я HF	$-0,81$	1,2	4,6 М H_3PO_4	$+0,16$	0,50
10 %-я HF	$-0,82$	1,0	9,8 М H_3PO_4	$+0,13$	$-0,45$
0,01 М HCl	$+0,26$	2,0	0,2 М HClO_4	$+0,26$	0,78
0,1 М HCl	$+0,24$	1,1	1,2 М HClO_4	$+0,29$	0,36
1,0 М HCl	$+0,22$	0,1	10 М HClO_4	$+0,40$	$-1,0$
10 М HCl	$-0,35$	$-1,0$	1 М NaOH	$+0,27$	13,7
0,1 М H_2SO_4	$+0,36$	0,65	5 М NaOH	$+0,045$	14,1
1 М H_2SO_4	$+0,26$	0,30	9,8 М NaOH	$-0,016$	14,9
5 М H_2SO_4	$-0,36$	$-0,70$	6 %-я HNO_3	$+0,54$	0,1
10 М H_2SO_4	$-0,41$	$-0,9$	Морская вода	$+0,14$	0,97

Пассивация титана в электролитах происходит только в присутствии воды, так как осуществляется за счет кислорода воды, а не молекулярного кислорода, растворенного в воде. Однако растворенный в воде кислород воздействует как катодный деполяризатор (окислитель) и, смещая стационарный потенциал в положительную сторону, также способствует пассивации благодаря повышению эффективности катодного процесса. В отличие от молибдена, хрома и ванадия титан не склонен к перепассивации, т.е. к потере пассивности и коррозионной стойкости в кислых растворах сильных окислителей или при анодной поляризации до значительно положительных потенциалов.

Титан сохраняет высокую прочность в условиях глубокого холода. При повышенных температурах титан активно взаимодействует с газами: кислородом, азотом, водородом, двуокисью углерода. К недостаткам титана относят:

- стоимость производства выше, чем железа, алюминия;
- трудности в переработке отходов;
- титан имеет низкую обрабатываемость из-за высокой пластичности и низкой теплопроводности.

В наибольшей степени повышают коррозионную стойкость титана следующие легирующие элементы: Mo, Ta, Nb, Zr, V (расположены в порядке убывания благоприятного воздействия на коррозионную стойкость).

Химический состав конструкционных титановых сплавов приведен в табл. 2.9. Они обладают высокой жаропрочностью, кавитационной, коррозионной стойкостью.

Таблица 2.9

Химический состав конструкционных титановых сплавов

Марка	Массовая доля, %							
	Al	Zr	Mo	V	Si	Cr	Nb	Fe
BT6	5,3–6,8	–	–	3,5–5,3		–	–	–
BT9	5,8–7,0	0,8–2,5	2,8–3,8	–	0,2–0,35	–	–	–
BT15	2,3–3,5	–	6,5–7,5	–	–	9,5–11,5	–	–
BT18	7,2–8,2	10–12	0,4–0,8	–	0,05–0,18	–	0,8–1,2	0,15
4201	–	–	33	–	–	–	–	–

В нашей стране в полупромышленном масштабе производят β -сплав 4201 (Ti + 33 % Mo), отличающийся высокой коррозионной стойкостью. В ряде областей применения он может заменять тантал, коррозионно-стойкие никелевые сплавы и даже золото и платину. Сплав отличается высокой технологической пластичностью, хорошо сваривается всеми видами сварки.

Титан и его сплавы применяют для изготовления компрессоров и насосов для перекачки агрессивных сред, трубопроводов, запорной арматуры, химических реакторов, колонн, фильтров, теплообменного оборудования (кожухотрубчатых теплообменников, холодильников).

Сплавы на основе алюминия

Алюминий – химически активный металл. Он отличается высокой коррозионной стойкостью из-за наличия на его поверхности плотной трудно растворимой оксидной пленки Al_2O_3 . На воздухе ее толщина составляет 5–10 нм. При этом электродный потенциал повышается, в 3 %-м растворе поваренной соли он равен $-0,55$ В. При нагреве до температуры плавления толщина пленки на поверхности твердого металла возрастает до 200 нм. Окись алюминия имеет удельный объем, близкий к удельному объему алюминия, поэтому окисная пленка плотная. Она обладает очень хорошим сцеплением с металлом и малопроницаема для всех газов. Коррозионная стойкость алюминия в атмосферной среде и в нейтральных растворах равна четырем баллам и составляет 0,025 мм/год. Стойкость алюминия в неорганических кислотах зависит от температуры и концентрации. Алюминий устойчив во многих органических кислотах: лимонной, яблочной, уксусной, винной и др. Растворы солей, сероводород, аммиак не разрушают оксидную пленку, однако скорость коррозии возрастает в присутствии хлора, ртути, меди и щелочей.

Минеральные кислоты действуют на алюминий, причем с повышением температуры действие усиливается. Некоторые разбавленные кислоты взаимодействуют с алюминием сильнее, чем концентрированные. Концентрированная холодная азотная кислота не растворяет алюминий, а разбавленная – разрушает очень быстро. Слабые растворы серной кислоты (до 10 % H_2SO_4) мало действуют на алюминий, но с повышением температуры и концентрации скорость коррозии возрастает. Однако концентрированная серная кислота слабо взаимодействует с алюминием. Соляная кислота, растворы фтороводородной и бромистоводородной кислот быстро растворяют алюминий. Разбавленные растворы фосфорной (менее 1 %) и хромовой (до 10 %) кислот незначительно растворяют алюминий.

Алюминий устойчив во многих органических кислотах: уксусной, масляной, лимонной, винной, пропионовой, яблочной, глюконовой. В щавелевой и муравьиной кислотах коррозионная стойкость алюминия мала. Алюминий быстро растворяется в растворах едких щелочей. При нагревании алюминий восстанавливает большинство окислов, что положено в основу алюмотермии.

Благодаря защитному действию окисной пленки алюминий устойчив на воздухе даже в условиях чрезвычайно влажного и переменного климата. При обычных температурах алюминий не взаимодействует с водой, парами воды, CO, CO₂, он реагирует с ними при достаточно высоких температурах. Энергичное взаимодействие алюминия с парами воды начинается с 500 °С и резко ускоряется при его плавлении.

Алюминий устойчив в тех средах, которые не разрушают защитную окисную пленку. Так, например, соли не действуют на алюминий. Сернистый газ, аммиак, сероводород, содержащиеся в атмосфере промышленных районов, мало влияют на стойкость алюминия на воздухе. Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в морской воде. Скорость коррозии алюминия резко возрастает в присутствии примесей щелочей, солей, ртути, меди, ионов хлора.

В качестве конструкционных материалов применяют сплавы алюминия с медью, кремнием, магнием, марганцем. К группе деформируемых сплавов относят сплавы систем Al-Mg и Al-Mn. Сплав АМц содержит 1,5 % марганца. Сплавы АМг содержат от 1 до 6 % магния. Их маркируют АМг1, ..., АМг4, АМг6, число указывает количество магния в процентах. Сплавы Al-Mg отличаются высокой коррозионной стойкостью в морской воде, хорошо устойчивы к воздействию азотной кислоты HNO₃, разбавленной серной кислоты H₂SO₄, ортофосфорной кислоты H₃PO₄. Коррозионная стойкость соответствует трем баллам.

Сплавы системы Al-Cu-Mg называют дюралюмины. Наиболее распространенным сплавом является дюралюмин Д16. Состав дюралюминов приведен в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Состав дюралюминов

Марка	Массовая доля, %		
	Cu	Mg	Mn
Д1	4,3	0,6	0,6
Д16	4,3	1,6	0,6
Д19	4,0	2,0	0,75

В качестве примесей в дюралюминах присутствуют железо и кремний.

Дюралюмины широко применяют в авиационной промышленности.

2.3. Биметаллические и многослойные коррозионно-стойкие материалы

Стоимость высоколегированных сталей, цветных металлов и сплавов значительно выше стоимости углеродистых и низколегированных сталей (до 3 % легирующих элементов). Одним из распространенных способов снижения стоимости технологического оборудования, работающего в агрессивных средах, является плакирование. Плакированием называют нанесение на рабочую поверхность слоя металла или сплава, более стойкого в коррозионном отношении по сравнению с основным материалом конструкции. В результате образуется двухслойная или многослойная структура, которая обеспечивает высокую коррозионную стойкость и заданные показатели прочности. Толщина двухслойных листов, производимых по ГОСТ 10885–85, составляет от 4 до 60 мм. Толщина плакирующего слоя обычно составляет 15–20 % от толщины биметаллического листа. Марки сталей основного слоя и плакирующего слоя приведены в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Марки сталей основного слоя и плакирующего слоя

Основной слой	Плакирующий слой	Основной слой	Плакирующий слой
Ст3	08X13 08X17T 15X25T 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T 08X22H6T 06XH28MДT НП-2	16ГС	08X13 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T XH65MB, XH65MBY H70MФB-BИ
20К	08X13 08X17T 15X25T 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T 08X22H6T 06XH28MДT	10XCHД	08X18H10T 12X18H10T
09Г2С	08X13 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T	12MX	08X18H10T 12X18H10T

Теплопроводность двухслойной стали с плакирующим слоем из коррозионно-стойкой стали несколько ниже, чем основного слоя, и в 2–3 раза выше теплопроводности коррозионно-стойкой стали, что существенно при изготовлении теплообменной аппаратуры. Коррозионная стойкость биметалла полностью определяется стойкостью плакирующего слоя.

Двухслойные стали с плакирующим слоем из аустенитных хромоникелевых сталей типа 08X18H10T применяют для изготовления аппаратов, работающих в большинстве органических соединений и в таких средах, как растворы азотнокислых, сернокислых и хлористых солей, углекислый и сернистый газы, сухой хлор. Плакированные хромоникельмолибденовыми сталями листы идут для изготовления аппаратов, работающих в растворах кислот, в том числе при повышенных температурах. В особо агрессивных средах используют двухслойную сталь с плакирующим слоем из сплавов на никелевой основе, титана и других цветных металлов и их сплавов.

В химическом машиностроении биметаллы с плакирующим слоем из сталей 08X18H10T и 08X13 применяют при изготовлении кристаллизаторов, конденсаторов, реакторов, теплообменников, варочных котлов, смесителей, аппаратуры сернокислых заводов и др. Двухслойные листы, плакированные сталями 08X17T и 15X25T, используют для изготовления химической аппаратуры, работающей под давлением и при повышенной температуре. В нефтяном машиностроении коррозионно-стойкие биметаллы служат для производства реакторов отгонки бензина из сырой нефти, реакторов для рафинирования, смесителей, теплообменников и т.п.

Широко применяются коррозионно-стойкие биметаллы в тракторном и сельскохозяйственном машиностроении при производстве машин для подготовки и внесения в почву твердых и жидких минеральных удобрений и химических средств защиты растений, что позволило увеличить срок их службы в 2–3 раза. В последние годы для изготовления деталей и узлов сельскохозяйственных машин используют тонколистовой трехслойный биметалл с плакирующим слоем из коррозионно-стойкой стали толщиной 0,2–0,3 мм.

В судостроении коррозионно-стойкие биметаллы служат основой для изготовления цистерн, опреснителей, деталей корпусных установок; в легкой и пищевой промышленности – для производства оборудования молочных заводов, резервуаров для брожения, перегонных кубовых установок, барабанных сушилок и другого оборудования. В целлюлозно-бумажной промышленности двухслойные стали применяют для изготовления варочных котлов, смесителей бумажной

массы, резервуаров. Из листового биметалла сталь + никель изготавливают электролизные ванны для алюминиевой промышленности.

Алюминий и его сплавы в композиции со сталью образуют материалы, в которых сочетаются коррозионная стойкость, хорошая электрическая проводимость, достаточная прочность наряду с низкой плотностью. Такие биметаллы применяют в авиационной, судостроительной, электротехнической, химической, пищевой промышленности, в строительстве и бытовой технике. Сталь с алюминиевым покрытием заменяет такие дорогостоящие металлы, как свинец и олово, она легко поддается обработке давлением и пайке, на нее хорошо наносятся эмали и лаки. В теплообменной аппаратуре широко применяют листы и ленты с основным слоем из алюминиевого сплава АМц, плакированного силумином. Двух- и трехслойные листы шириной до 1300 мм имеют общую толщину 0,8–10,0 мм. Толщина плакирующего слоя составляет 1–10 % от общей толщины биметалла. Рулонные ленты шириной до 360 мм и толщиной 0,3–0,5 мм имеют плакирующий слой до 6 % от общей толщины. В тяжелом и транспортном машиностроении используют трехслойные листы из дюралюмина, плакированного коррозионно-стойким слоем алюминия.

2.4. Многослойные материалы, полученные электрохимическим способом

Как отмечалось выше, многослойные металлические материалы с правильно подобранными составами слоев позволяют эффективно защищать поверхности изделий от коррозии, в том числе препятствовать развитию питтинговой коррозии. Главным показателем качества многослойных покрытий является способность защищать основной металл от коррозии. Данная способность проявляется в процессе эксплуатации изделия и зависит не только от условий коррозионного процесса, но и от толщины слоев, активности металлов каждого слоя, пористости и др. Последние параметры обеспечиваются, прежде всего, технологией формирования слоев.

Способов создания многослойных материалов в настоящее время существует достаточно много. В данном разделе большее внимание будет уделено электрохимическому, а именно: гальваническому способу формирования многослойных материалов.

Для защиты от коррозии и для декоративной отделки поверхности изделий машиностроения и приборостроения наиболее часто используются такие металлы, как цинк и никель. Покрытия индивиду-

альными металлами, нанесенными на материал основы, не всегда позволяют эффективно защищать его от коррозии.

Например, покрытия цинком по отношению к стали Ст3 являются анодными до температур 50...70 °С (в зависимости от среды). При более высоких температурах потенциал цинка смещается в область менее отрицательных значений и теряет способность к электрохимической защите стали, в данных условиях имеет место только механическая защита.

В условиях атмосферы промышленных районов цинк покрывается пленкой из малорастворимых соединений, которые обеспечивают дополнительную защиту всей конструкции. Однако в условиях морского климата с высокой концентрацией хлоридов скорость коррозии цинкового покрытия значительно возрастает, что не позволяет обеспечить длительную защиту основного металла.

Никелевые покрытия по отношению к стали являются катодными и механически защищают ее. Таким образом, при эксплуатации никелированных стальных изделий во влажной атмосфере наблюдается образование продуктов коррозии основного металла («красная коррозия»). Данные продукты коррозии появляются в местах пор или дефектов покрытия, которые неизбежно появляются при эксплуатации.

Для повышения защитных свойств никелевого покрытия увеличивают его толщину, наносят подслоем другого металла, например меди, используют многослойные покрытия «би-никель» и «три-никель» либо заменяют покрытия никелем на его сплавы.

Основным преимуществом гальванического метода нанесения покрытий является экономия цветных металлов, а также возможность получения покрытий одним и тем же металлом, обладающих различными свойствами, в том числе и разными значениями электрохимических потенциалов. Так, в системах «би-никель» и «три-никель» чередуются слои, сформированные из электролитов различного состава (с разным количеством выравнивающих и блескообразующих добавок).

При этом компоненты электролита включаются в покрытия и, таким образом, меняют его электрохимический потенциал. Так, серо-содержащие и бессернистые никелевые покрытия в разных средах имеют различные значения стационарного потенциала (табл. 2.12).

Из данных, приведенных в табл. 2.12, видно, что наибольшие различия в значениях стационарных потенциалов наблюдаются в кислой среде, не содержащей сернистый газ.

**Значения стационарных электродных потенциалов
никелевых покрытий в различных средах**

Покрытие	Значение стационарного потенциала (с.в.э.) в различных средах, В		
	pH≈7,0	pH≈3,0	pH ≈ 2,1 раствор SO ₂
Серосодержащий никель	-0,06	-0,12	-0,11
Бессернистый никель	-0,07	-0,03	-0,1

Более широкого варьирования величинами стационарных потенциалов слоев можно добиться путем использования различных металлов. Так, по литературным данным, нанесение на поверхность стали многослойного покрытия медь–никель–хром обеспечивает полную защиту основного материала в условиях промышленной атмосферы в течение двух лет.

При выборе материалов для многослойного покрытия необходимо учитывать возможность их комбинации в соответствии с ГОСТ 9.005–72. В зависимости от скорости коррозии материала анода в многослойном покрытии предложены следующие критерии для обоснования допустимости контакта:

$$\text{Скорость коррозии анода, } \frac{\Gamma}{\text{м}^2 \cdot \text{год}} :$$

абсолютно допустимые контакты	0–50;
условно допустимые контакты	50–150;
недопустимые контакты	> 150.

Для эксплуатации условно допустимых контактов определяют условия их работы: промышленная атмосфера или морская, необходимость периодического нанесения смазки, возобновления лакокрасочного покрытия и очистки поверхности от продуктов коррозии.

На основании вышеизложенного рассмотрим несколько примеров многослойных гальванических покрытий на стали. Электрохимический потенциал чистого никеля в активном состоянии, измеренный в морской воде, составляет –0,12 В, по отношению к углеродистой стали (потенциал в морской воде –0,40 В) данное покрытие будет выполнять роль катода, а по отношению к меди (потенциал в морской воде –0,08 В) – анода (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Схема, иллюстрирующая соотношение потенциалов углеродистой стали (Ст 3), никеля и меди

Особенностью никелевых покрытий является возможность пассивации, которая наблюдается в нейтральной и щелочной среде, а также в среде, содержащей окислители. В данном случае электрохимический потенциал никеля смещается в область более положительных значений потенциалов (см. рис. 2.1). Так, потенциал никеля в пассивном состоянии, измеренный в морской воде ($\text{pH} \approx 7$) составляет $+0,25 \text{ В}$, а в щелочной среде ($\text{pH} 10$) в присутствии ионов-окислителей (гипохлоритов) $+0,47 \text{ В}$. Это приводит к тому, что даже по отношению к меди данное покрытие будет катодным (рис. 2.2).

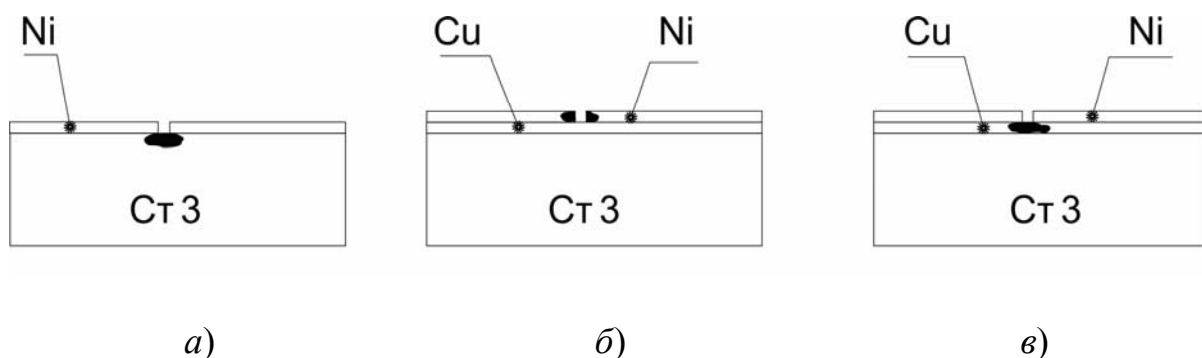
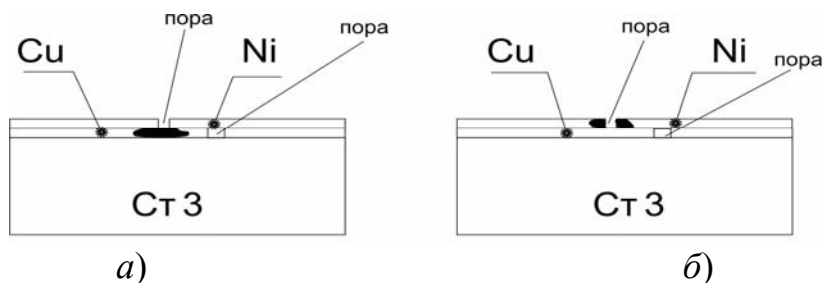


Рис. 2.2. Схематическое изображение возможных вариантов коррозионного разрушения в системах сталь Ст 3 – Ni (а), Cu – Ni (б, в) в различных средах:
а, б – кислой, не содержащей окислители;
в – щелочной, содержащей окислители

Таким образом, при эксплуатации стальных изделий в нейтральной и щелочной среде, содержащей ионы окислителей целесообразно применение двухслойного медь-никелевого покрытия. В данном случае на сталь наносится слой меди, на поверхности которого будет затем формироваться никелевое покрытие. При наличии пор в тонком никелевом покрытии медь, не пассивирующаяся в данном случае, будет выполнять функции анода и активно растворяться, защищая при этом сталь. Развитие питтинга в глубину в данном случае наблюдаться не будет.

В кислой среде, например в растворе хлороводородной кислоты, покрытие никелем не будет пассивироваться, следовательно, будет анодом по отношению к меди (рис. 2.3). Последнее обстоятельство делает нецелесообразным применение данной системы в кислой среде.



Рису. 2.3. Схема развития коррозионного разрушения в системе сталь Ст. 3 – медь – никель в различных средах:
а – в нейтральной и щелочной среде, содержащей окислители;
б – в кислой среде, не содержащей окислители

В системе, изображенной на рис. 2.3*а*, появление «красной» коррозии стали Ст 3 будет наблюдаться в случае совпадения пор в медном и никелевом покрытиях, что маловероятно, так как технологически более целесообразно наносить медное покрытие вначале из низкопроизводительного цианистого электролита, а затем наращивать более толстое покрытие в кислом электролите. В данном случае само медное покрытие будет многослойным и практически беспоровым.

По мнению авторов пособия, для более эффективной защиты от коррозии между сталью и никелем необходимо наносить подслой цинка. Цинковое покрытие, нанесенное на сталь, будет исполнять роль анода по отношению и к стали и к никелю при наличии пор в никелевом слое и препятствовать образованию продуктов «красной» коррозии.

В нашем эксперименте на поверхности стали Ст 3 из щелочного электролита был сформирован слой цинка толщиной 5 мкм, затем на него был нанесен никель толщиной 5 мкм. Полученные таким образом образцы были помещены в раствор хлорида натрия (концентрация 0,5 моль/л) и выдерживались при температуре 25 ± 1 °С. Продукты «красной» коррозии в виде отдельных пятен были обнаружены через 120 ч, причем площадь данных пятен не увеличивалась на протяжении 14 суток. Исследование никелированной стали в данных условиях показало, что продукты красной коррозии становятся заметными через 2–3 ч. Увеличивая толщину промежуточного слоя цинка можно увеличить время до начала коррозии основы.

При формировании никелевого покрытия на цинке для предотвращения коррозии цинка в электролите никелирования необходимо вносить образец в раствор «под током», что создает определенные трудности при использовании данной технологии в промышленном масштабе. Устранить указанные недостатки, а также формировать слои покрытий различного состава из одного раствора можно с использованием импульсного электролиза.

Очевидно, что толщина каждого слоя, а также состав слоев и их количество будут в значительной степени определять коррозионную стойкость всего изделия. Считаем, что актуальным будет исследование по выявлению оптимального состава многослойного покрытия, наиболее подходящего к конкретной коррозионной среде. Достоинством именно электрохимического способа формирования покрытий по сравнению с другими является то, что в данном способе возможно нанесение покрытий на детали сложной формы, в том числе и на сварные швы.

3. Защита металлов от коррозии

Необратимые коррозионные процессы наносят экономике огромный вред: потери чугуна и стали вследствие коррозии исчисляются десятками миллионов тонн. Из-за коррозионного разрушения даже одной детали может выйти из строя целая машина, коррозия снижает точность показаний приборов и стабильность их работы, выводит из строя электрические приборы. В связи с этим защита металлов от коррозии в технике, промышленности, сельском хозяйстве имеет огромное значение [1–3].

Конечно, в обычных условиях применения металлов и их сплавов полностью исключить коррозию невозможно, но резко уменьшить ее с помощью ряда методов вполне реально.

Можно выделить четыре основных принципа защиты металлов от коррозии (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Основные принципы защиты металлов от коррозии

3.1. Электрохимические методы защиты металлов от коррозии

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.

В зависимости от направления смещения потенциала металла электрохимическая защита подразделяется на катодную и анодную.

Электрохимическую защиту применяют в том случае, если потенциал свободной коррозии $E_{кор}$ конструкционного материала рас-

полагается в области активного растворения или перепассивации, т.е. материал растворяется с высокой скоростью.

При катодной защите снижение скорости растворения металла происходит вследствие смещения потенциала в область значений, отрицательнее $E_{\text{кор}}$.

При анодной защите потенциал защищаемой конструкции смещают в область, положительнее $E_{\text{кор}}$. При этом происходит переход металла из активного в пассивное состояние.

3.1.1. Катодная защита

Катодная защита применяется в тех случаях, когда металл не склонен к пассивации, т.е. 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 (%):

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100 \%,$$

где K_0 – скорость коррозии металла без защиты, г/(м²·ч); K_1 – скорость коррозии металла в условиях электрохимической защиты, г/(м²·ч).

Коэффициент защитного действия K_3 , г/А, определяют по формуле

$$K_3 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{i_k},$$

где Δm_0 и Δm_1 – потери массы металла соответственно без катодной защиты и при ее применении, г/м²; i_k – плотность катодного тока, А/м².

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 может 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 материа-

лов – 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 который 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.

3.1.2. 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 конструкцию. 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 металлы 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 гидроксида $Zn(OH)_2$ 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.

Магниево-цинковые протекторы преимущественно применяют для защиты небольших сооружений в слабоэлектропроводных средах, где эффективность действия алюминиевых и цинковых протекторов низ-

ка: грунтах, пресных или слабосоленых водах. Однако из-за высокой скорости собственного растворения и склонности к образованию на поверхности труднорастворимых соединений область эксплуатации магниевых протекторов ограничивается средами с $pH = 9,5-10,5$. При защите магниевыми протекторами закрытых систем, например, резервуаров, необходимо учитывать возможность образования гремучего газа вследствие выделения водорода в катодной реакции, протекающей на поверхности магниевого сплава. Использование магниевых протекторов сопряжено также с опасностью развития водородного охрупчивания и коррозионного растрескивания оборудования.

В основу одной из разновидностей протекторной защиты предложено создание многофункциональных многослойных металлических материалов. Сущность его состоит в следующем. Вместо монометалла или биметалла используют многослойный материал, который имеет, по крайней мере, три слоя. Состав слоев выбирают в зависимости от состава среды и коррозионных свойств металлов, составляющих слои. Принципиально новым является расположение протектора между защищаемыми слоями.

В качестве материала первого слоя выбирается тот материал, который имеет достаточно высокую коррозионную стойкость и находится в пассивном состоянии в данной среде. При контакте данного слоя с агрессивной средой, не содержащей окислителей, на нем возникают очаги поражения в виде питтинга, которые с течением времени увеличивают глубину и достигают второго слоя. Материал второго слоя выбирается таким образом, чтобы его коррозионные свойства в данной среде были меньше коррозионных свойств материала внешнего слоя. При достижении питтингом металла второго слоя последний начинает корродировать, тогда как материал внешнего слоя коррозии не подвергается. При этом металл второго становится анодом, а металл первого слоя – катодом. Анод, т.е. протектор, постепенно растворяется. Реакция анодного растворения может протекать до образования в протекторе полости значительных размеров – линзы. На материале первого слоя в зависимости от состава среды происходит выделение водорода, восстановление кислорода или другие электрохимические реакции.

Состав третьего слоя аналогичен первому. Когда глубина полости в протекторе оказывается равной его толщине, третий слой также становится катодом, как и первый. Скорость коррозии второго слоя может увеличиться и будет при этом протекать вплоть до полного растворения протектора. В случае, если продуктами реакции яв-

ляются нерастворимые вещества, они могут зашлаковывать отдельные питтинги и снижать скорость коррозионного разрушения многослойного материала в целом.

На рис. 3.2 приведен образец с искусственным питтингом, изготовленный из трех слоев 08X18H10T – сталь 10 – 08X18H10T, после коррозионных испытаний в растворе хлорида натрия с концентрацией 0,1 моль/л при комнатной температуре в течение 4100 ч, из которого отчетливо видно, что за счет анодного растворения в протекторе образовалась полость на всю глубину слоя. Граница растворения проходит по сварному шву, который имеет волновой характер, что является отличительной особенностью сварки взрывом.



Рис. 3.2. Вид образца 08X18H10T – сталь 10 – 08X18H10T

Как показывают расчеты, соотношение площадей протектора и защищаемой поверхности равно 1 : 250.

Многослойные металлические материалы высокой коррозионной стойкости могут быть востребованы для производства оборудования химической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, энергетики, в том числе атомной, оборудования по переработке и утилизации отходов.

3.1.3. 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. В результате происходит не только существ-

венное (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.

При анодной защите методом катодного легирования в сплав вводят добавки, чаще благородный металл, на котором катодные реакции восстановления деполяризаторов осуществляются с меньшим перенапряжением, чем на основном металле.

Анодная защита от внешнего источника основана на пропуске 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.

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. 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.

Разновидностью анодной защиты является многослойный материал, средний слой которого в рабочей среде имеет более положительный потенциал, чем потенциал наружного слоя, т.е. если рабочая среда содержит окислитель, то материал первого слоя выбирается из условия, что он находится в пассивном состоянии и имеет высокую стойкость

в контакте с данной средой. Материал второго слоя выбирается из условия, что коррозионная стойкость в данной среде должна быть больше аналогичного свойства металла первого слоя. С течением времени в первом слое возникают питтинги и достигают второго слоя, при этом материал первого слоя, который в данном случае является анодом, покрывается малорастворимыми продуктами, что приводит к дополнительной его пассивации и, как следствие, к остановке роста питтинга. В данном случае второй слой является катодным протектором.

На рис. 3.3 приведены фотографии трехслойных образцов 08X18H10T – медь М1–08X18H10T после коррозионных испытаний в растворах хлората (а) и дихромата (б) калия с концентрацией 0,1 г-экв/л при комнатной температуре в течение 4700 ч, из которых видно, что следов коррозии внешнего слоя не обнаружено ни на поверхности нержавеющей стали, ни на поверхности меди. Стенки отверстий сохранили свою форму, питтинги на наружной поверхности стали 08X18H10T отсутствовали.

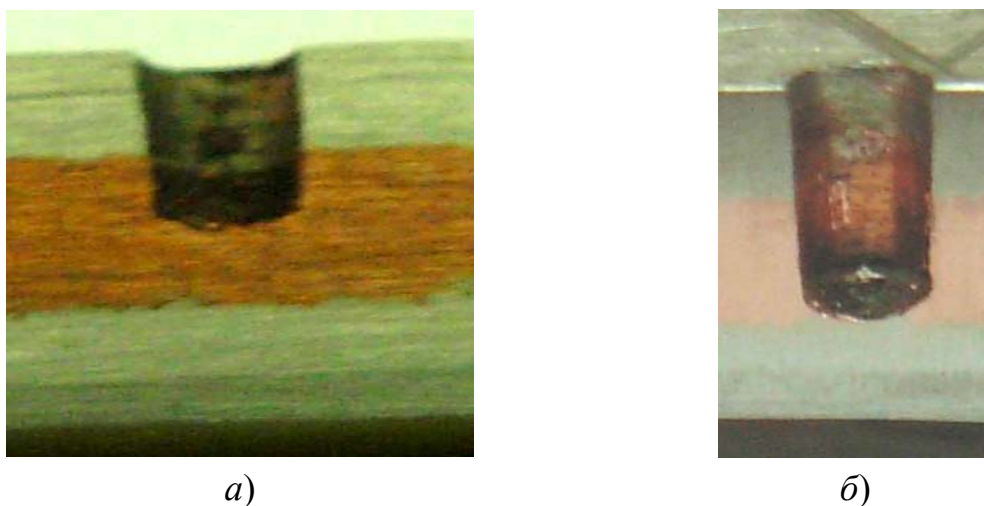


Рис. 3.3. Вид образцов 08X18H10T – медь – 08X18H10T

В химической промышленности для анодной защиты наиболее пригодны аппараты цилиндрической формы, а также теплообменники. В настоящее время анодная защита нержавеющей стали применяется для цистерн, хранилищ в производстве серной кислоты, минеральных удобрений, аммиачных растворов.

3.2. Другие методы защиты металлов от коррозии

3.2.1. Изоляция металла от коррозионной среды

Придать металлу устойчивость к коррозии можно путем создания защитной пленки на его поверхности. Применяется несколько разновидностей таких пленок:

– металлическую поверхность окрашивают раствором пигмента (красящего вещества) в олифе (частично окисленном в растительном масле). Олифа в тонком слое быстро окисляется кислородом воздуха и образует плотную защитную пленку;

– на поверхность металла наносят раствор высокомолекулярных соединений в низкокипящем растворителе. После испарения растворителя на поверхности металла остается полимерная пленка, преграждающая доступ окислителей к металлу;

– металлические изделия смазывают неокисляющимися маслами, которые хорошо смачивают металл при повышенной температуре в жидком виде и при застывании образуют на поверхности слой, изолирующий металл от окружающей среды. Для более надежной защиты металла в состав смазок вводят ингибиторы (замедляют процесс коррозии);

– на поверхности металла создают неметаллические покрытия из неорганических веществ. Наиболее известны методы оксидирования (воронения) – образования на поверхности металлов слоя оксидов, например, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , через которые кислород воздуха почти не проникает. Нанесение данного вида покрытия можно осуществить термическим, химическим и электрохимическим методами;

– корродирующий металл покрывают слоем другого металла, практически не корродирующего в тех же условиях (Zn , Cd и др.) Такие покрытия называют анодными, если они изготовлены из металла с более отрицательным потенциалом, и катодными, если они состоят из металла с более положительным потенциалом.

Наибольшее распространение нашли для защиты от коррозии лакокрасочные материалы, представляющие собой многокомпонентные, жидкие смеси, которые высыхают после нанесения на поверхность с образованием прочно сцепленной пленки. В состав лакокрасочного материала входят синтетические и природные смолы, растворители и разбавители, пластификаторы и пигменты.

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.

Эффективность применения лакокрасочных покрытий 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.

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:

- 1) способ подготовки поверхности;
- 2) методы нанесения и отверждения лакокрасочного покрытия;
- 3) толщина комплексного 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.

Марка лакокрасочного материала складывается из буквенных обозначений, которые указывают состав пленкообразующих компонентов, и нескольких цифр, из которых первая указывает условия эксплуатации (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Обозначение условий эксплуатации лакокрасочных материалов

Группа	Условное обозначение
Атмосферостойкие	1
Ограниченно атмосферостойкие (под навесом или внутри помещения)	2
Водостойкие	4
Маслобензостойкие	6
Химические, стойкие	7
Термостойкие	8
Электроизоляционные	9

Другим распространенным способом защиты изделия от коррозии является нанесение покрытия из другого более стойкого металла в данных условиях гальваническим методом.

Гальванические покрытия

Одним из способов защиты от коррозии является нанесение поверхностных гальванических покрытий. Электроосаждение имеет ряд преимуществ перед другими методами защиты, так как оно позволяет:

- регулировать толщину слоя;
- экономно расходовать цветные металлы;
- наносить покрытия из металлов, имеющих высокую температуру плавления, таких как 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.

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, так как адсорбция примесей тормозит линейный рост кристаллов, а высокое перенапряжение способствует возникновению большого числа кристаллов. В этом случае осадки получаются твердые, малопластичные, а иногда и хрупкие.

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. Медь является катодным покрытием по отношению к железу, так как имеет более положительный потенциал. Поэтому разрушению будет подвергаться железо и тем в большей степени, чем выше пористость медного покрытия.

Рассмотрим действие никелевого и цинкового покрытия на стальной детали (рис. 3.4).

При эксплуатации в атмосферных условиях поверхность детали практически всегда покрыта тонким слоем воды (см. рис. 3.4, позиция 1), содержащим поглощенные из атмосферного воздуха оксиды углерода, серы или азота. Данная пленка толщиной 20 и более микрон достаточно прочно удерживается на поверхности металла вплоть до температуры 80 °С. Таким образом, водная пленка представляет собой раствор-электролит.

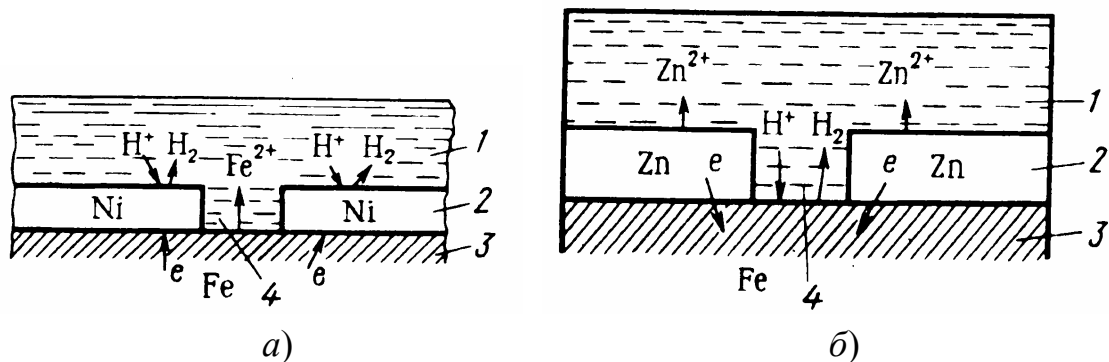
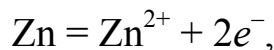
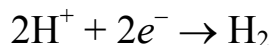


Рис. 3.4. Действие покрытий на стальной детали:
a – никелевого; *б* – цинкового

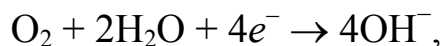
Цинковое покрытие 2 (рис. 3.4,*б*) является анодным по отношению к железу 3, так как стандартный электрохимический потенциал цинка более электроотрицателен, чем потенциал железа. Следовательно, цинк более активен, чем железо. В данном случае цинковое покрытие будет являться анодом по отношению к железу, которое будет катодом, т.е. цинк будет растворяться



а на железе будут протекать реакции выделения водорода

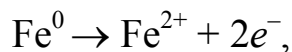


или восстановления кислорода



что зависит от состава водного раствора. Эти процессы будут протекать до тех пор, пока не будет разрушен весь слой цинка.

Никелированное железо также представляет собой гальваническую пару (рис. 3.4,*а*), где катодом служит никель 2, а анодом – железо 3. Последнее обусловлено тем фактом, что стандартный потенциал никеля положительнее стандартного потенциала железа. В данном случае происходит растворение железа



а на никеле в зависимости от состава раствора происходят реакции выделения водорода или восстановления кислорода, т.е. никелевое покрытие защищает железо только механически, а при его повреждении ускоряет процесс коррозии железа.

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.

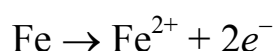
Фосфатирование

Технология процесса фосфатирования проста. Фосфатирование применяют для черных и цветных металлов, и оно состоит в образовании малорастворимых фосфатов железа, марганца или цинка.

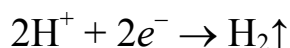
В воде растворяются только фосфаты аммония и щелочных металлов. Двух- и трехзамещенные фосфаты железа, марганца и цинка малорастворимы. Следовательно, если создать условия для их образования, то они будут оставаться на поверхности металла.

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 покроется сплошной пленкой, и выделение водорода прекратится. Фосфатные пленки обладают хорошей адгезией, имеют шероховатую высокоразвитую 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.

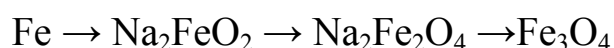
Оксидирование

Оксидирование – это процесс образования оксидных пленок на поверхности металлических изделий.

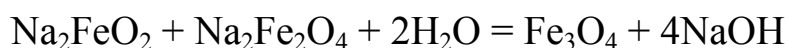
Современный метод оксидирования – химическая и электрохимическая обработка деталей в щелочных растворах.

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 мин.

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 возникновением 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 этого 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.

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.

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 пористого внешнего слоя толщиной до 200–400 мкм.

Химическое оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют в щелочных хромистых растворах состава (г/л): Na₂CrO₄ – 15; NaOH – 2,5 и Na₂CO₃ – 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.

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.

3.2.2. Изменение свойств коррозионной среды

Изменение свойств окружающей среды возможно осуществить двумя путями – удалением агрессивного компонента среды или введением ингибитора.

Значительное снижение скорости коррозии наблюдается при удалении влаги (паров воды) из окружающей среды, что достигается изоляцией изделий от окружающей среды путем упаковки в полимерный материал и введением в ограниченный объем веществ, способных поглощать влагу, в частности, для этих целей используется силикагель.

Вещества, способные при незначительных добавках их к коррозионной среде эффективно уменьшать коррозию металла или сплава, называют **замедлителями (ингибиторами) коррозии**. Чаще всего применяют такие замедлители коррозии, добавки которых к раствору электролита вызывают заметное изменение потенциала металла в этом растворе, приближая его к потенциалу малоактивных металлов.

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 формуле

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100 = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \cdot 100,$$

где K_1 и K_2 – скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно, г/(м²·ч); i_1 и i_2 – плотность тока коррозии металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно, А/см². При полной защите коэффициент Z равен 100 %. Коэффициент торможения показывает, во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате действия ингибитора:

$$\gamma = \frac{K_1}{K_2} = \frac{i_1}{i_2},$$

Z и γ связаны между собой

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

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

Ингибиторы подразделяются:

- по механизму своего действия: катодные, анодные и смешанные;
- по химической природе: 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 .

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. Торможение ингибитором одной из стадий коррозионного процесса вызывает увеличение поляризации. Чем выше эффективность дейст-

вия ингибитора, тем круче наклон соответствующей поляризационной кривой. Экстраполяция линейных (тафельских) участков поляризационных кривых позволяет определить потенциалы коррозии и скорости коррозии. Сопоставление этих величин показывает, что в присутствии ингибитора $E_{кор}$ смещается в сторону более положительных значений, а скорость коррозии уменьшается.

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-} , $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^- , 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 микроэлектродах нерастворимые соединения, отлагающиеся в виде изолирующего защитного слоя. Для железа в водной среде такими соединениями могут быть $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, а чаще $Ca(HCO_3)_2$.

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. Происходит контактное осаждение этих металлов на стали, вследствие чего повышается перенапряжение водорода.

Анодные неорганические ингибиторы образуют на поверхности металла тонкие ($\sim 0,01$ мкм) пленки, которые тормозят переход металла в раствор. К группе анодных замедлителей коррозии 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.

Пленкообразующие ингибиторы защищают металл, создавая на его поверхности фазовые или адсорбционные пленки. В их число входят $NaOH$, Na_2CO_3 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 присутствии 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.

Нитриты применяются в качестве ингибиторов коррозии многих металлов (кроме цинка и меди) при pH более 5. Они дешевы и эффективны в случае присутствия ржавчины.

Силикаты относятся к ингибиторам смешанного действия, уменьшая скорости как катодной, так и анодной реакций. Действие силикатов состоит в нейтрализации растворенного в воде углекислого газа и в образовании защитной пленки на поверхности металла.

Полифосфаты – растворимые в воде соединения метафосфатов общей формулы $(\text{MePO}_3)_n$. Защитное действие полифосфатов состоит в образовании непроницаемой защитной пленки на поверхности металла.

Наибольшее распространение в промышленности получил гексаметафосфат натрия. Фосфаты и полифосфаты находят применение в качестве замедлителей коррозии стали в воде и холодильных растворах. 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 воздействуют 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.

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, окалина, накипи. Органическими ингибиторами коррозии чаще всего бывают алифатические 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 $\text{NaOOC}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$.

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, аминоспирты – 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.

Из ингибиторов для нейтральных сред следует выделить группу ингибиторов для систем охлаждения и водоснабжения. Видное место здесь занимают полифосфаты, поликарбоксовые 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, Si, 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. Установлена способность лучших летучих ингибиторов защищать металл от коррозии длительное время (более трех месяцев) даже после удаления их из упаковочного пространства – эффект последействия.

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.

Коррозионная активность нефти колеблется в очень широких пределах. Это обусловлено различным содержанием в ней коррозионно-активных примесей и сероводорода. В нефти могут 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.

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.

4. Методы испытаний материалов на коррозионную стойкость

Коррозионные исследования – это ряд испытаний, которым подвергают тот или иной материал для определения его долговечности в определенных коррозионных условиях. Более детально *основные цели коррозионных испытаний сформулировал Г. В. Акимов*. Их можно представить следующим образом:

1) установление механизма, по которому протекает коррозионный процесс (электрохимическая коррозия, химическая или смешанная);

2) определение активного компонента окружающей среды, который вызывает процесс электрохимической коррозии (деполяризаторы: H_2SO_3^- , O_2 , H_3O^+ и др.) или химической (пары воды, кислород, углекислый газ и т.п.);

3) установление контроля процесса коррозии (если химическая коррозия – смешанный, кинетический или диффузионный; в случае электрохимического разрушения – катодного при основной роли диффузии кислорода и др.);

4) определение внешних и внутренних факторов, которые влияют на протекание процессов коррозии и коррозионную стойкость металлов, сплавов (структура, состав металла и коррозионной среды, внешняя температура, давление, внутренние напряжения и т.д.);

5) выбор сплава или металла, который будет отличаться самой высокой коррозионной стойкостью в данных условиях эксплуатации (при этом нужно также учитывать его стоимость, прочностные характеристики и т.п.);

6) определение эффективности методов защиты металлов от коррозии (устойчивости защитных покрытий, эффективности ингибирующих добавок, электрохимической защиты и др.);

7) сравнение устойчивости разных металлов в одной и той же коррозионной среде, определение коррозионной активности сред, по отношению к металлам или сплавам;

8) контроль качества выпускаемых материалов (проверка коррозионной стойкости продукции).

4.1. Классификация методов коррозионных исследований

По общему характеру методы коррозионных исследований подразделяются:

- на лабораторные исследования – изучение коррозионного поведения металлических образцов в искусственно созданных условиях;
- на внелабораторные исследования – коррозионные исследования образцов в естественных эксплуатационных условиях;
- на эксплуатационные исследования – испытания машин, аппаратов, сооружений и средств коррозионной защиты в условиях эксплуатации.

Обычно вначале проводят лабораторные, затем внелабораторные и последними – эксплуатационные испытания. Различные виды исследований дополняют друг друга.

Коррозионные исследования могут быть ускоренными, т.е. проводимыми в искусственных условиях, ускоряющих коррозионные процессы, протекающие в естественных условиях эксплуатации. Ускорение испытаний достигается облегчением протекания контролируемых процессов, но без изменения характера коррозионного процесса. В некоторых случаях проводят длительные испытания, соответствующие по продолжительности времени эксплуатации. Ускоренные и длительные методы исследований дополняют и контролируют друг друга. Сопоставление результатов при этих исследованиях позволяет получить коэффициенты пересчета, что освобождает от необходимости проведения длительных испытаний.

Методы ускоренных испытаний должны учитывать условия эксплуатации. Режим необходимо подобрать таким образом, чтобы обеспечивалась высокая скорость коррозии в течение всего периода испытаний. Ускорение процесса атмосферной коррозии, например, достигается созданием условий периодической конденсации влаги на поверхности изделий, т.е. повышением концентрации коррозионного компонента.

Экспресс-методы исследований коррозионных процессов при эксплуатации и ремонте оборудования и металлоконструкций занимают особое место. Например, своевременное обнаружение коррозии металлов, находящихся в контакте с агрессивной средой, – определение склонности металла к межкристаллитной коррозии и выявление ее начальных стадий – имеет большое значение при эксплуатации аппаратов химической промышленности.

4.2. Критерии оценки коррозионных эффектов

Множество факторов, обуславливающих возникновение коррозионных процессов и механизмов их протекания, требуют индивидуального подхода к выбору метода коррозионных испытаний и оценки коррозионных разрушений.

При проведении коррозионных испытаний, а также во время эксплуатации оборудования о развитии коррозионных процессов судят, выполняя измерения различных коррозионных эффектов (площади коррозионного разрушения, его глубины, массы продуктов коррозии и др.), по изменению некоторых физико-механических свойств металла (электросопротивление, механическая прочность и др.) и величине коррозионного тока. В некоторых случаях проводят периодические проверки эксплуатационных факторов, например, концентрации агрессивных загрязнений в окружающей среде, температурного режима эксплуатации, влажности поверхности металла и др.

Очаговый показатель коррозии K_n – число коррозионных участков, возникающих на единице металлической поверхности за определенный промежуток времени в данных условиях эксплуатации.

Глубинный показатель коррозии K_v характеризует максимальную или среднюю глубину коррозионного разрушения металла в течение определенного времени, мм/год.

Массовый показатель коррозии K_m – снижение или увеличение массы металла за счет потерь или, наоборот, роста продуктов коррозии на единице поверхности за единицу времени, г/м²·ч.

Электрические показатели коррозии: K_i – токовый, который соответствует скорости коррозионного процесса, мА/см²; K_r – показатель изменения электросопротивления поверхности металла за определенное время, %.

Механический показатель коррозии $K_{пр}$ характеризует изменение предела прочности металла за определенное время, %.

Показатель склонности металла к коррозии K_c – срок эксплуатации или проведения испытаний до начала коррозионного процесса, т.е. когда коррозионное поражение поверхности металла составляет 1 % площади. Измеряется в часах или сутках.

Для оценки коррозионной стойкости металлов, а также средств защиты от коррозии рекомендуется десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов ГОСТ 13819–68 (см. табл. 1.1). Скорость коррозии измеряется глубинным показателем, мм/год, а в случае равномерной коррозии возможно пересчитать массовый показатель коррозии на глубинный.

В некоторых отраслях, в частности, в химическом машиностроении, имеются свои допуски на коррозию, которые зависят от характера использования оборудования. Например, в химической промышленности для часто сменяемых металлических узлов, таких как сифоны, барботеры и другие, допустимое значение скорости коррозии составляет 6 мм/год, а для металлических воздухопроводов она не должна превышать 0,05 мм/год.

Сравнивать различные металлы по величине скорости коррозии можно лишь в том случае, если известна кинетика процесса коррозии. Для некоторых металлов скорость коррозии остается постоянной во времени, для других она или снижается, или, наоборот, увеличивается. Поэтому для более полного суждения о коррозионной стойкости металла необходимо иметь не только отдельные значения скорости коррозии, но и знать кинетику процесса коррозии этого металла.

4.3. Методы коррозионных испытаний

Методы исследования коррозионных процессов можно поделить на несколько основных групп.

Визуальный метод применяют при эксплуатации оборудования. Он позволяет установить изменение микрогеометрии поверхности металла, вид коррозионного разрушения, нарушение защитного покрытия и т.д. Этот метод используют для оценки сплошной коррозии и некоторых видов местной коррозии (точечная, пятнами и др.).

На блестящих металлических поверхностях начальные стадии коррозии обнаруживают по изменению коэффициента отражения света (блескомеры ФБ-2, ФМ-58 и др.).

Металлографические методы позволяют обнаружить начальные стадии структурной коррозии. Их можно применить в условиях эксплуатации оборудования без отбора образцов. Разработан метод обнаружения начальных стадий межкристаллитной коррозии (МКК) непосредственно на элементах металлических конструкций. Шлифы делают в профильном сечении. После обезжиривания и травления поверхности шлифа определяют расположение границ зерен. Замкнутые границы зерен характеризуют склонность металла к МКК или ее начало.

Также для выявления структуры металла на поверхности эксплуатируемого оборудования устанавливается специальная ячейка. Она выполнена в виде накладной шайбы под объектив микроскопа. Внутреннее пространство разделено тонкой стеклянной перегородкой, изолирующей объектив микроскопа от электролита. Имеется два

штуцера для протекания электролита. Устройство позволяет наблюдать процесс коррозии во времени.

Химические и электрохимические методы позволяют идентифицировать состав металла элементов оборудования и продуктов коррозии, определить анодные и катодные зоны в условиях неравномерной и местной коррозии металлов, выявить гетерогенные включения, выходящие на поверхность металла (капельный метод или наложение влажной индикаторной бумаги).

Большое распространение получил экспресс-метод коррозионного испытания нержавеющей стали на склонность к МКК кипячением в 65 %-й HNO_3 . При проведении данного анализа полученный раствор анализируют фотоколориметрически или спектрофотометрически. При соотношении в растворе ионов Fe^{3+} к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 1:4,5 данный металл не склонен к МКК, если соотношение 1:(4,5–20), то металл склонен или имеет начальную стадию разрушения по механизму МКК. Для этого анализа используется металлическая стружка, взятая с поверхности конструкций вблизи ожидаемых зон разрушения металла.

Электрохимические методы включают метод поляризационных кривых и поляризационного сопротивления, а также метод измерения электродного потенциала металла.

Методы механических испытаний заключаются в сравнении механических свойств металла до и после коррозии. К ним относят испытания на прочность, растяжение, ударную вязкость, изгиб и др. В некоторых случаях исследуют такие механические свойства металла, как текучесть, предел выносливости и др.

Химическое оборудование испытывают на прочность воздухом или водой. При этом фиксируют предельные значения давления рабочего тела (воздуха, воды), по которым рассчитывают усилия разрушения конструкции в процессе эксплуатации по сравнению со стандартными. Эти испытания помогают установить влияние условий эксплуатации и развития коррозионных процессов на прочностные характеристики металлических конструкций, а также на другие физико-механические свойства данного металла.

Рентгенографический метод, в частности, микроанализ с помощью электронного зонда, применяют для исследования продуктов, образующих оксидную пленку на металлах: определение размеров и ориентации кристаллов, измерение параметров кристаллической решетки.

Метод радиоактивных изотопов применяют для исследования скорости и механизма диффузии в оксидных пленках.

4.4. Мониторинг коррозионных процессов

Для диагностики коррозионного состояния оборудования и своевременного выявления возможных коррозионных отказов находящиеся в эксплуатации металлоконструкции периодически проверяют. В каждый момент времени состояние оборудования характеризуется коррозионным эффектом (КЭ), определяющим стойкость металлов и покрытий к воздействию агрессивным факторам. В процессе эксплуатации величина КЭ должна находиться в допустимых для данного оборудования пределах. Выход фактических значений КЭ за пределы допустимых – признак опасного коррозионного состояния металла или покрытия.

Для дистанционного контроля применяют устройства с датчиками, которые производят замеры влажности поверхности металла, рН пленки влаги, других агрессивных компонентов среды.

Дистанционная диагностика коррозионного состояния в дальнейшем даст возможность проводить ускоренные испытания и моделировать отдельные стадии процесса коррозии.

К методам автоматического контроля процессов коррозии и устройствам для их реализации предъявляют следующие требования:

- обеспечение достоверных результатов измерений;
- своевременность обнаружения опасного коррозионного состояния;
- возможность контроля факторов, влияющих на результаты измерений;
- возможность получения интегральных оценок коррозионных эффектов.

Создание и внедрение устройств для автоматических измерений параметров коррозионных процессов позволит контролировать процессы коррозии во время эксплуатации оборудования, внедрить методы защиты от коррозии воздействием на среду, дозированием ингибиторов коррозии, автоматически регулировать параметры электрохимической защиты и др.

5. Лабораторные работы

Лабораторная работа № 1 Коррозия металлов

Цель работы: закрепление теоретических знаний по процессу коррозии металлов и исследование влияния различных факторов на коррозию.

Реагенты: растворы сульфата и хлорида меди, гидроксида натрия, серная и хлороводородная кислоты, растворы красной кровяной соли и бихромата калия, полоски меди, цинка, железа и алюминия.

Оборудование: пробирки и химический стакан.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Влияние гальванической пары на коррозию железа. Налейте в пробирку 6 мл дистиллированной воды, несколько капель раствора серной кислоты и раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, которая при наличии ионов железа образует соединение с интенсивно синей окраской. Разлейте полученный раствор в три пробирки.

Для приготовления гальванических пар в надрезы двух железных пластин вставьте тонкие цинковую и медную или оловянную пластинки. Полученные две гальванические пары совместно с одной железной пластинкой поместите в три ранее приготовленные пробирки с раствором. Через несколько минут в некоторых пробирках произойдет окрашивание раствора.

Задание 1. Определите, какой металл в проведенных экспериментах выполняет роль катода (или анода).

Задание 2. Напишите уравнения реакций, происходящих в пробирках на металлах.

Опыт 2. В стеклянный стакан налейте 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты и погрузите в него поочередно полоски цинка, меди и обе одновременно. При одновременном опускании двух полосок в стакан с кислотой соедините их выступающие на воздух концы.

Задание 1. Напишите реакции, которые протекают при опускании полосок меди и цинка в раствор кислоты.

Задание 2. Объясните явление, которое происходит при замыкании двух полосок. Напишите уравнения реакций, протекающих на медной и цинковой полосках.

Опыт 3. В две пробирки налейте 3–4 мл раствора серной кислоты и в одну из них добавьте 4–5 мл раствора бихромата калия. В обе пробирки опустите полоски железа.

Задание 1. Напишите уравнение реакций в первой пробирке и объясните, почему она не протекает во второй (где присутствует бихромат калия).

Опыт 4. В две пробирки налейте по 2–3 мл хлороводородной кислоты и раствора гидроксида натрия. В обе пробирки поместите полоски железа на 5–10 мин. Выньте полоски из пробирок и добавьте в каждую по 2–3 капли раствора красной кровяной соли.

Задание 1. Опишите наблюдения. Какое влияние оказывает гидроксид натрия на коррозию железа?

Опыт 5. В две пробирки налейте по 2–3 мл сульфата и хлорида меди. В обе пробирки поместите полоски алюминия.

Задание 1. Опишите ваши наблюдения. Какое влияние оказывает хлорид-ион на коррозию алюминия?

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия металлов? Каковы причины возникновения коррозии?
2. По каким признакам классифицируется коррозия металлов?
3. Какие методы (способы) защиты от коррозии вы знаете?
4. Что такое электрохимическая коррозия металлов?

Лабораторная работа № 2

Построение коррозионных диаграмм для бинарных металлических систем [1]

Цель работы: познакомиться с электрохимическими методами исследования коррозионной стойкости металлов; приобрести практические навыки построения коррозионных диаграмм и расчета основных количественных показателей коррозии.

Порядок выполнения работы

Для проведения исследования зависимости потенциала металла от величины коррозионного тока собрать установку, изображенную на рис. 5.1.

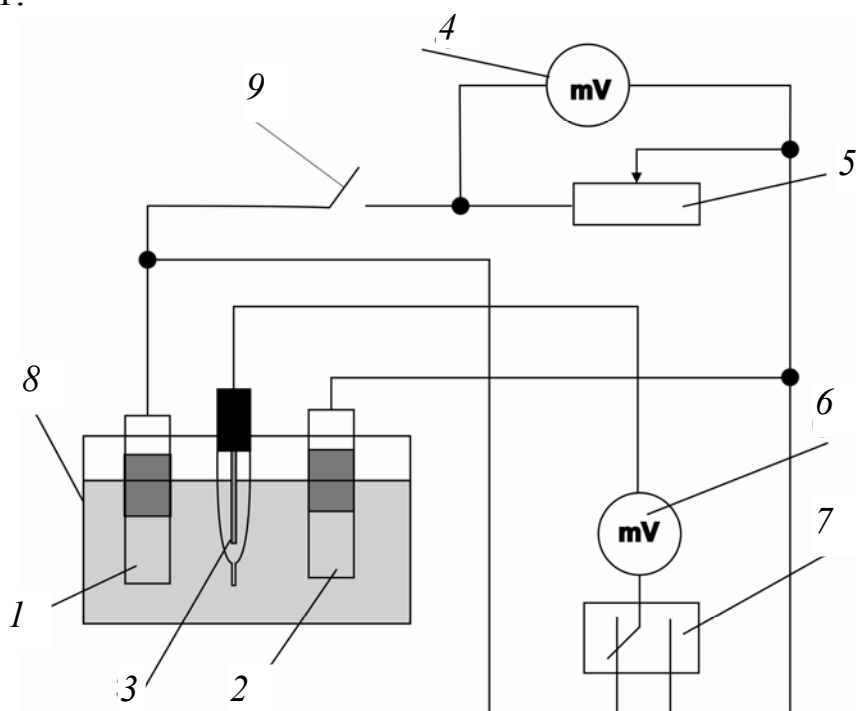


Рис. 5.1. Схема установки для исследования зависимости потенциалов металлических электродов от величины коррозионного тока:

1 – электрод из первого исследуемого металла; 2 – электрод из второго исследуемого металла; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – цифровой высокоомный милливольтметр для расчета величины силы тока; 5 – магазин сопротивлений типа Р-33; 6 – цифровой высокоомный милливольтметр для измерения электродного потенциала; 7 – переключатель; 8 – термостатируемая электролитическая ячейка с раствором; 9 – тумблер

Составить коррозионный элемент из двух исследуемых металлов. Металлический образец – плоская пластинка толщиной 2–3 мм и шириной 5–7 мм – изолировать по длине термоусадочной трубкой для создания определенной площади поверхности и предотвращения кон-

такта металлической поверхности с границей раздела фаз «раствор–воздух». Затем произвести обработку поверхности в соответствии с ГОСТ 9.305–84 (обезжирить и протравить поверхность).

Подготовленные электроды поместить в раствор хлорида натрия ($C(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л) или хлорида железа (III) ($C(\text{FeCl}_3) = 10\%$) и закончить сборку установки, причем тумблер 9 должен быть разомкнут.

Измерить потенциалы первого и второго металлического электродов при отсутствии тока в цепи, используя переключатель 7.

Далее на магазине сопротивлений выставить сопротивление в 5 Ом, включить тумблер 9 и производить замер потенциалов исследуемых электродов и напряжения на милливольтметре 4. После установления постоянных значений на милливольтметрах 4 и 6 записать результаты и увеличить сопротивление электрической цепи. Исследование проводить при следующих значениях сопротивления: 5, 10, 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 5000, 7500, 10 000, 20 000, 50 000 и 100 000 Ом.

Запись результатов произвести после установления постоянного значения (как минимум спустя 3 мин после ввода нового значения сопротивления).

Затем рассчитать значение силы коррозионного тока по известному значению введенного сопротивления и показанию милливольтметра 4, полученные результаты внести в таблицу.

Номер эксперимента	I_0 , мкА	I , мкА	Потенциал катода относительно электрода сравнения, мВ		Потенциал анода относительно электрода сравнения, мВ		R , Ом
			ХСЭ	НВЭ	ХСЭ	НВЭ	

По табличным данным построить коррозионную диаграмму в координатах $E_{(СВЭ)} = f(I)$. На рис. 5.2 приведен пример такой диаграммы.

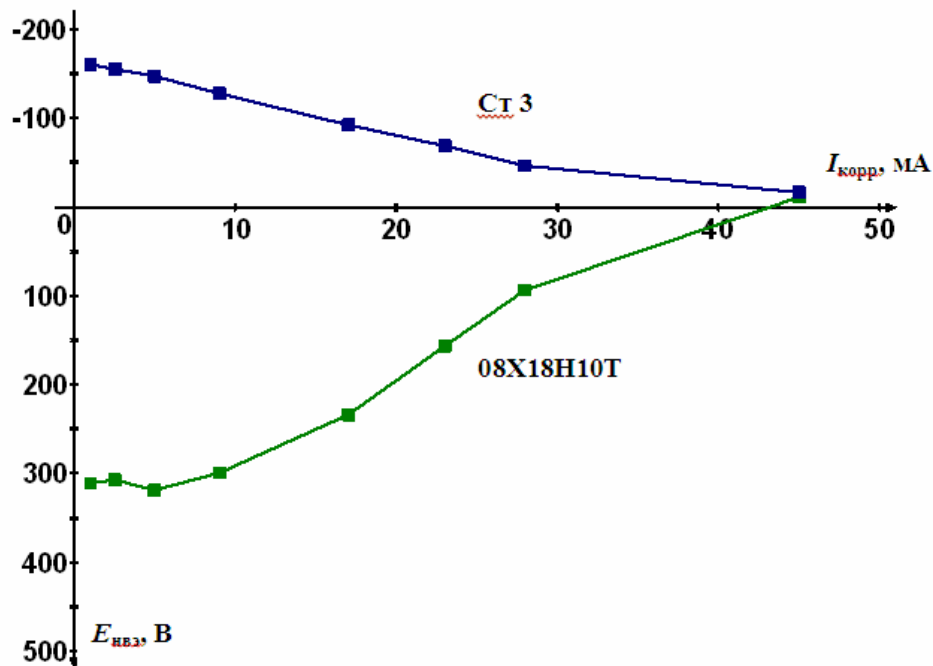


Рис. 5.2. Пример коррозионной диаграммы

Затем произвести расчет степени анодного, катодного и омического контроля по следующим формулам:

$$C_A = \frac{\Delta E_A}{\Delta E_A + \Delta E_K + \Delta E_R} \cdot 100 \% = \frac{\Delta E_A}{E_K^0 - E_A^0} \cdot 100 \%;$$

$$C_K = \frac{\Delta E_K}{\Delta E_A + \Delta E_K + \Delta E_R} \cdot 100 \% = \frac{\Delta E_K}{E_K^0 - E_A^0} \cdot 100 \%;$$

$$C_R = \frac{\Delta E_R}{\Delta E_A + \Delta E_K + \Delta E_R} \cdot 100 \% = \frac{\Delta E_R}{E_K^0 - E_A^0} \cdot 100 \%,$$

где C_A – степень анодного контроля; C_K – степень катодного контроля; C_R – степень омического контроля; $\Delta E_A = E_A - E_A^0$ – анодная поляризация, т.е. смещение потенциала анода при протекании через него тока, В; E_A^0 – начальный потенциал анода, В; E_A – эффективный потенциал анода (потенциал анода при пропускании через него тока), В; E_K^0 – начальный потенциал катода, В; E_K – эффективный потенциал катода (потенциал катода при пропускании через него тока), В; $\Delta E_K = E_K^0 - E_K$ – поляризация катода, В; $\Delta E_R = IR = E_K - E_A$ – омическое падение потенциала при величине тока пары I , В; R – омическое сопротивление, Ом; $E_K - E_A$ – эффективная разность потенциалов электродов при токе пары I , В.

Затем, зная величину коррозионного тока, произвести расчет весового показателя коррозии $K_{\text{вес}}^-$, г/м²:

$$K_{\text{вес}}^- = \frac{I \cdot A}{26,8 \cdot n \cdot S}.$$

По результатам выполненной работы сделать вывод о механизме контактной коррозии исследуемых металлов в условиях испытания (контролирующем факторе), о коррозионной стойкости анода.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение контактной коррозии.
2. Какие количественные показатели коррозии вы знаете?
3. В чем заключается суть электрохимических методов коррозионных исследований, как можно интерпретировать получаемые результаты?