

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
Донбасская государственная машиностроительная академия

А.П.АВДЕЕНКО, А.Е.ПОЛЯКОВ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Краткий курс лекций

**Одобрено Министерством образования и науки Украины
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений
направления 0904 «Металлургия»**

Краматорск ДГМА 2003

ББК 6П4.52
УДК 620.197
А – 18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Гетьман Е.И., д.х.н, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Донецкого государственного университета;

Бурмистров К.С., д.х.н, профессор кафедры физической химии Украинского государственного химико-технологического университета;

Евграфова Н.И., доцент кафедры химии и охраны труда Донбасской государственной машиностроительной академии.

Авдеенко А.П., Поляков А.Е.

А –18 Коррозия и защита металлов: Краткий курс лекций. – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.

ISBN 5-7763-2074-7

Учебное пособие представляет собой краткий курс по коррозии и защите металлов, предназначенный для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Рекомендуются для предварительного изучения перед освоением полного курса «Коррозия и защита металлов».

ОДОБРЕНО

Министерством науки и образования Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, письмо №2/428 от 29.03.2000 г.

РЕКОМЕНДОВАНО

ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии, протокол № 6 от 22.02.2000 г.

ISBN 5-7763-2074-7

© А.П.Авдеенко, проф.,
А.Е.Поляков, доц., 2003.

© ДГМА, 2003.

1 ВВЕДЕНИЕ

Повсюду, где эксплуатируются металлоизделия, есть вещества, взаимодействующие с металлами. Происходит разрушение металлов окружающей средой.

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и металлических материалов при химическом или электрохимическом взаимодействии с окружающей средой. В системе международной стандартизации (ИСО) понятие коррозии существенно шире: коррозией называется физико-химическое взаимодействие между металлом и окружающей средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы.

К коррозии не относится преднамеренное разрушение металлов при их растворении в кислотах, гальванических элементах.

Изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией, называется коррозионным эффектом. В результате коррозии образуются новые вещества, включающие оксиды или гидроксиды и соли корродирующих металлов, это – продукты коррозии. Видимые продукты атмосферной коррозии железа, состоящие в основном из гидратированных оксидов, называют ржавчиной; продукты газовой коррозии – окалиной.

Эффект повреждений, связанный с потерями механической прочности металла, определяют термином – коррозионное разрушение, глубину его в единицу времени – скоростью проникновения коррозии.

Способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию, называется коррозионной стойкостью. Коррозионную стойкость определяют качественно и количественно – скоростью коррозии в данных условиях, группой или баллом стойкости по принятой шкале.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1 Потери от коррозии

Все убытки, связанные с коррозией металлов, можно разделить на две части.

К прямым потерям от коррозии принято относить стоимость пришедших в негодность металлоизделий.

К косвенным потерям относятся затраты на замену металлоизделий (их стоимость намного больше стоимости металла), затраты на профилактику коррозии, простои, порча пищевых и химических продуктов, применение дорогих металлов, потери сырья и материалов и т.д.

В США ежегодно около 50 миллиардов долларов (5-10 % национального дохода) составляют потери от коррозии.

1.2 Классификация коррозии

Классифицируют коррозию по нескольким взаимно перекрывающимся признакам, поэтому подробная классификация коррозии выглядит громоздко.

1 По механизму протекания

Химическая		
Электрохимическая	Коррозия с катодным контролем	
	Коррозия с анодным контролем	
	Коррозия с омическим контролем	
	Коррозия со смешанным контролем	

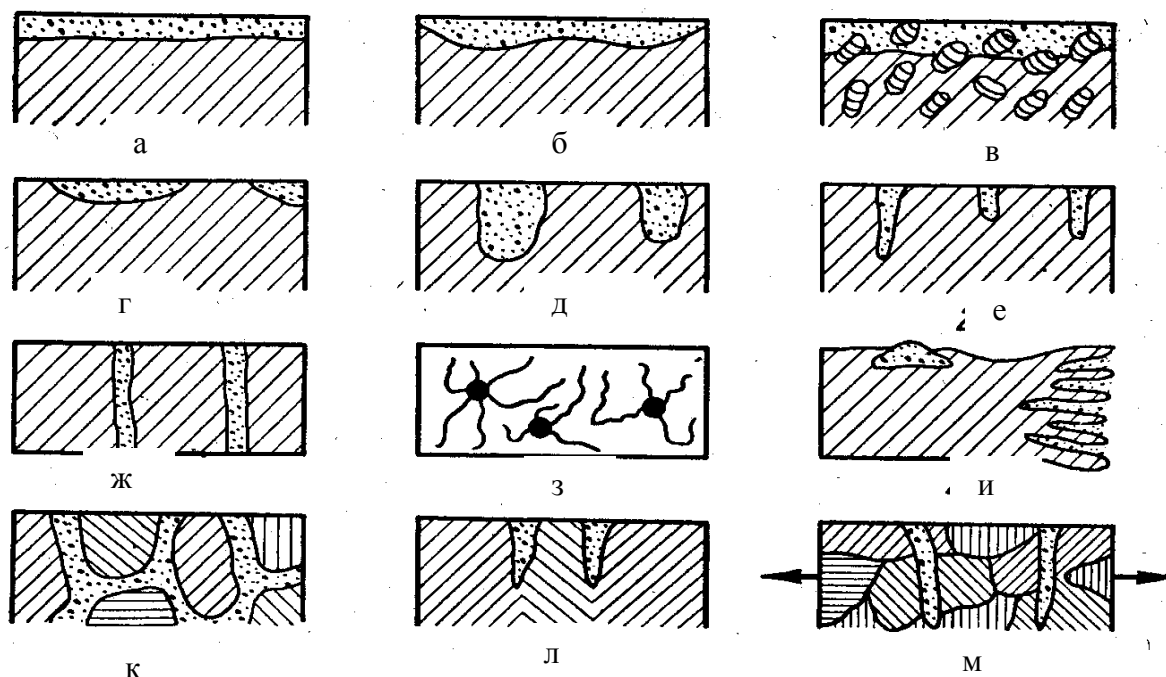
2 По условиям протекания

Жидкостная	В водной среде	В растворах солей
		В растворах кислот
		В растворах щелочей
		Морская
		Речная
		При полном погружении
		При неполном погружении
		При переменном погружении
	В неводной среде	В органических электропроводных средах
		В органических неэлектропроводных средах
		В расплавах солей
		В жидких металлах
При облучении	Радиационная	
	В космосе	
Подземная	Почвенная (грунтовая)	
	В зоне блуждающих токов	
	С наложением электрического тока	
Атмосферная	По характеру хранения и эксплуатации	В искусственных средах
		На открытых площадках
		Под навесом
		При разряде или под давлением
		В замкнутых пространствах
		В ограниченном объеме
	По виду загрязнений	В сельской местности
		В промышленной атмосфере
		В приморской атмосфере
		В специфических средах

Контактная		
Щелевая		
В застойных зонах		
Механокоррозия	Коррозия при трении	
	Коррозионная эрозия	
	Коррозионная кавитация	
	Коррозионная усталость	
	Коррозионное растрескивание	
	Коррозия под статическим напряжением	
	Коррозия под знакопеременными нагрузками	
	Коррозионная хрупкость	
Биокоррозия	Ферментативная	
	Бактериальная	
	Грибная (микروмицельная)	
	Органогенная	

3 По характеру разрушений

Сплошная коррозия	Равномерная		
	Неравномерная		
Местная коррозия	Нитевидная		
	Точечная (питтинг)		
	Пятнами, язвенная		
	Ножевая		
	Сквозная		
	Избирательная	Обесцинкование	
		Графитизация чугуна	
		Компонентоизбирательная	
		Структуроизбирательная	
		Межкристаллитная	
Подповерхностная			
Послойная			



а – сплошная равномерная коррозия; б – сплошная неравномерная коррозия; в – избирательная коррозия (разрушение одной из составляющих сплава); г – пятнистая местная коррозия; д – местная язвенная коррозия; е – местная точечная коррозия (питтинг); ж – сквозная коррозия; з – нитевидная коррозия; и – подповерхностная коррозия; к – межкристаллитная коррозия; л – ножевая коррозия; м – коррозионная хрупкость (способность разрушаться под действием коррозии без заметного поглощения механической энергии)

Рисунок 1.1 – Примеры коррозионных разрушений

1.3 Показатели коррозии (скорость коррозии)

В настоящее время используется множество критериев оценки степени или скорости коррозии.

Прямые показатели:

- убыль (увеличение) массы на единицу поверхности, $г/(м^2 \cdot час)$;
- глубина коррозионного разрушения (проницаемость), мм/год;
- объем выделившегося газообразного продукта коррозии;
- время появления первого коррозионного разрушения;
- количество очагов коррозии на единицу поверхности.

Косвенные показатели:

- величина тока коррозии;
- изменение физико-механических свойств;
- электрическое сопротивление.

Чаще всего скорость коррозии выражают весовым показателем:

$$v = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (1.1)$$

где v – скорость коррозии, г/(м²·час); Δm – изменение массы металла за промежуток времени τ на поверхности металла S . Для листового металла и обечаек применяют глубинный показатель коррозии Π , мм/год:

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

где σ – глубина проникновения коррозионного разрушения в тело металла за время τ . Между этими двумя показателями существует простая взаимосвязь:

$$\Pi = \frac{8,76v}{\rho}, \quad (1.3)$$

где ρ – плотность металла.

1.4 Факторы коррозии

Факторы, влияющие на вид и распределение коррозии и связанные с природой металла (состав, структура, внутренние напряжения, состояние поверхности), называют внутренними факторами коррозии.

Факторы, влияющие вид и распределение коррозии, но связанные с составом коррозионной среды и внешними условиями процесса (температура, влажность, обмен среды, давление и т. д.) называют внешними факторами коррозии.

В ряде случаев факторы коррозии целесообразно делить в соответствии с таблицей 1.1.

Таблица 1.1 – Факторы коррозии

Группа факторов	Название
1	2
По состоянию металла	Термодинамическая устойчивость металла
	Положение металла в периодической системе
	Соотношение компонентов в сплаве
	Структура металла
	Гетерогенность (неоднородность) поверхности
	Шероховатость поверхности
	Внутренние напряжения

Продолжение таблицы 1.1

1	2
По конструктивному исполнению изделия	Контакт разнородных металлов
	Контакт металлов и полимера
	Характер соединения элементов конструкции
	Слитность сечения, обтекаемость формы и т. д.
	Общая компоновка, размещение элементов
	Концентрация напряжений
	Доступность восстановления покрытий
	Возможность дополнительной защиты
Технологические	Химический состав металла
	Химический состав сплава
	В состоянии поставки
	Технологические особенности полуфабрикатов
	Технологические особенности обработки
	Технологические особенности защитных покрытий
	Особенности дополнительной обработки
	Технологические особенности соединения
Эксплуатационные	Продолжительность эксплуатации
	Температура и ее изменения
	Толщина и равномерность водной среды
	рН раствора
	Характер загрязнений
	Наличие стимуляторов или ингибиторов коррозии
	Давление среды
	Солнечная радиация
	Движение среды
	Внешние нагрузки
	Характер контакта с агрессивной средой
	Воздухообмен

2 ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

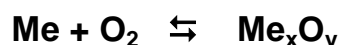
Химическая коррозия – это коррозия, не сопровождающаяся возникновением электрического тока. Окислительно-восстановительный процесс протекает в одном акте. Типичный пример – коррозия в газовой среде при высокой температуре или в среде неэлектролитов.

2.1 Жаропрочность и жаростойкость

Жаропрочность и жаростойкость – различные характеристики металлических материалов. Под жаропрочностью понимают способность материалов сохранять высокие прочностные характеристики в условиях высоких температур. Жаростойкостью называется способность материала сопротивляться коррозионному разрушению при высоких температурах. Эти два качества не всегда сочетаются: алюминиевые сплавы жаростойки, но не жаропрочны при 400...450°C, а быстрорежущая вольфрамовая сталь при 600...700°C жаропрочна, но не жаростойка. Система Ni – Cr и жаростойка и жаропрочна.

2.2 Термодинамика газовой коррозии

Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов, т.е. для реакции окисления металлов кислородом воздуха



энергия Гиббса $\Delta G < 0$,

то есть такая реакция для большинства металлов стремится проходить самопроизвольно. Константа равновесия для гетерогенного процесса окисления металла кислородом воздуха может быть выражена:

$$K_P = \frac{1}{P'_{\text{O}_2}}. \quad (2.1)$$

Из термодинамики следует:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}}, \quad (2.2)$$

где P'_{O_2} – парциальное давление кислорода в условиях эксплуатации изделия;

P_{O_2} – упругость диссоциации оксида (равновесное давление кислорода над оксидом в условиях эксплуатации).

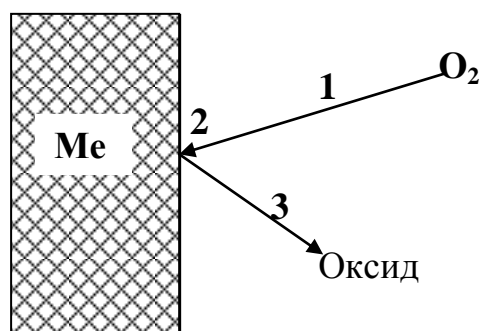
Если $P_{O_2} < P'_{O_2}$, тогда $\Delta G < 0$ и процесс коррозии термодинамически возможен; пример – железо, цинк.

Если $P_{O_2} > P'_{O_2}$, тогда $\Delta G > 0$ и процесс коррозии термодинамически невозможен; пример – серебро при температуре более 400°C, медь при температуре более 2000°C.

Упругость диссоциации оксида P_{O_2} увеличивается с ростом температуры, поэтому температура, хотя и ускоряет коррозию, но снижает ее термодинамическую вероятность.

2.3 Кинетика газовой коррозии

Гетерогенный процесс газовой коррозии состоит из трех последовательных стадий. Рассмотрим этот процесс на примере наиболее распространенного случая газовой коррозии – взаимодействия металла с кислородом воздуха (рисунок 2.1).



1 – перенос кислорода к поверхности металла; 2 – реакция кислорода с металлом; 3 – отвод продуктов реакции

Рисунок 2.1 – Последовательные стадии газовой коррозии

Наиболее медленная (лимитирующая) стадия – чаще всего третья (диффузионный контроль процесса). Образуется оксидная пленка, сильно влияющая на скорость коррозии (1836, Фарадей). Такая пленка может быть существенным препятствием для протекания первой стадии и, следовательно, для всего процесса в целом. Коррозионные пленки на металлах (чаще всего оксидные) сильно снижают активность металлов.

Пленки бывают:

- тонкие (невидимые) толщиной $\delta < 40$ нм;
- средние (дают цвета побежалости) – $40 < \delta < 500$ нм;
- толстые (видимые) – $\delta > 500$ нм.

Толщина пленки зависит и от природы металла, и от времени, и от условий коррозии. Есть много способов измерения их толщины. Измеряя толщину пленки δ с течением времени, изучают кинетику процесса газовой коррозии.

Таблица 2.1 – Примеры пленок

Металл	Условия коррозии	Толщина пленки, нм
Fe	Сухой воздух, несколько дней (или 60 минут в концентрированной HNO_3)	1,5-4,0
Al	Сухой воздух, несколько дней	10-30
Fe	400 °С, 2-2,5 ч	60-65
Al	600 °С, 60 ч	200
Fe	900 °С, 7 дней	600
Al	Анодирование	3...300

Защитные свойства пленки продуктов коррозии определяются ее механической прочностью, газонепроницаемостью, прочностью удерживания на поверхности металла, эластичностью. Важнейшей характеристикой такой пленки является ее сплошность. Пленки могут быть сплошными или не сплошными и этим определяется их эффективность в снижении скорости коррозии.

2.3.1 Условие сплошности пленки, критерий Бэдфордта

Оксидная пленка будет сплошной, если ее объем превысит объем окислившегося металла ($V_{\text{окс}} > V_{\text{мет}}$), однако если объем пленки слишком велик, она вспучивается и плохо защищает металл. В реальных условиях можно пользоваться эмпирическим критерием Бэдфордта: эффективность защитного действия пленки высокая, если

$$1 \leq \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} \leq 2,5. \quad (2.3)$$

Это соотношение не зависит от количества прородированного металла, зависит лишь от природы металла и природы оксида и легко может быть вычислено. Если взять 1 моль металла, то получаем:

$$V_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{n\rho_{\text{окс}}}; \quad V_{\text{мет}} = \frac{A_{\text{мет}}}{\rho_{\text{мет}}};$$
$$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} = \frac{M_{\text{окс}}\rho_{\text{мет}}}{n\rho_{\text{окс}}A_{\text{мет}}}, \quad (2.4)$$

где n – число атомов металла в молекуле оксида; $M_{\text{окс}}$ – мольная масса оксида; A – атомная масса металла; $\rho_{\text{мет}}$ и $\rho_{\text{окс}}$ – плотности металла и оксида соответственно. Пользуясь формулой (2.4), можно легко определить защитную эффективность оксидной пленки металла:

если $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} < 1$ – пленка несплошная и плохо защищает от газовой коррозии; если $2,5 < \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} < 1$ – сплошная пленка, хорошо защищает от газовой коррозии; если $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} > 2,5$ – вспученная пленка, газопроницаемая, плохо защищает от газовой коррозии. В этом случае внутренние напряжения в пленке настолько велики, что пленка вспучивается и отслаивается.

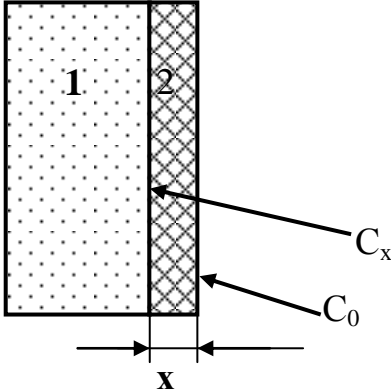
Приведем примеры критерия Бэдфордта для некоторых оксидов:

Таблица 2.2 – Критерий Бэдфордта для некоторых оксидов

Металл	K	Ca	Al	Cr	Fe			W	Mo
Оксид	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	WO ₃	MoO ₃
$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}}$	1,48	0,63	1,31	2,02	1,77	2,09	2,14	3,36	3,45

2.3.2 Кинетические уравнения скорости газовой коррозии

Удобно скорость газовой коррозии выразить через скорость роста оксидной пленки. Если на поверхности металла 1 за время $d\tau$ образовалась пленка продуктов коррозии 2 толщиной dx , то скорость роста пленки (а следовательно, и скорость коррозии) можно представить:

$$v = \frac{dx}{d\tau} \quad (2.5)$$


The diagram illustrates a cross-section of a metal surface (labeled 1) and an oxide film (labeled 2) of thickness x . The metal surface is on the left, and the oxide film is on the right. The concentration of oxygen is C_x at the metal surface and C_0 at the outer surface of the film. The thickness of the film is indicated by a double-headed arrow labeled x .

- 1 – металл;
- 2 – пленка продуктов коррозии

Рисунок 2.2 – Схема образования оксидной пленки на поверхности металла

Возможны следующие случаи:

а) Кинетический контроль – при отсутствии пленки или при ее высокой газопроницаемости (пористая, несплошная пленка). Тогда диффузия кислорода через пленку значительно выше скорости взаимодействия металла с кислородом, то есть концентрации кислорода на поверхности металла C_x и на поверхности пленки C_0 практически одинаковы. В соответствии с законом действия масс скорость такого процесса пропорциональна концентрации кислорода:

$$\frac{dx}{d\tau} = kC_0, \quad (2.6)$$

где k – константа скорости реакции; $C_0 = C_x$ – концентрация кислорода у поверхности металла.

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$dx = k C_0 d\tau, \quad (2.7)$$

$$\int dx = kC_0 \int d\tau, \quad (2.8)$$

$$x = kC_0 \tau + A = k'\tau + A, \quad (2.9)$$

где $k' = kC_0$, A – константа интегрирования. Найдем величину A :

при $\tau = 0$ $x = A$, то есть физический смысл величины A – начальная толщина пленки. Считая, что $A = 0$, получим:

$$x = k'\tau. \quad (2.10)$$

Скорость роста пленки линейная, то есть толщина пленки пропорциональна времени. Линейный рост пленки характерен для очень тонких или газопроницаемых пленок.

б) Диффузный контроль – если пленка сплошная и сильно тормозит коррозию (диффузия кислорода через пленку значительно медленнее, чем химическое взаимодействие металла с кислородом). Тогда скорость коррозии ограничивается (и описывается) скоростью диффузии кислорода через пленку продуктов коррозии. Скорость диффузии, как известно, отображается уравнением Фика:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_d S \frac{dC}{dx}, \quad (2.11)$$

где K_d – коэффициент диффузии; S – сечение диффузии; $\frac{dC}{dx}$ – градиент концентрации (изменение концентрации кислорода по толщине пленки).

Выражая градиент концентрации как $\frac{C_0 - C_x}{X}$, получаем :

$$\frac{dx}{d\tau} = K_d S \frac{C_0 - C_x}{X}. \quad (2.12)$$

Примем во внимание, что для данных неизменных условий произведение $K_d S = k_d$ есть величина постоянная и что если диффузия – лимитирующий фактор, то $C_x = 0$. В этом случае уравнение (2.12) приобретает вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k_d \frac{C_0}{x} . \quad (2.13)$$

Разделим переменные

$\int x dx = k_d C_0 \int d\tau$, после интегрирования получаем:

$$\frac{x^2}{2} = k_d C_0 \tau + A_1 . \quad (2.14)$$

Обозначим $k_d C_0 = k'_d$ и найдем, что $A_1 = 0$ (так как при $\tau = 0$ $x = 0$), тогда уравнение (2.14) приобретет вид

$$x^2 = k'_d \tau . \quad (2.15)$$

В итоге получаем параболический закон роста пленки.

В общем случае, если контроль не является целиком диффузным или целиком кинетическим (смешанный контроль), $C_x \neq 0$ и $C_x \neq C_0$ (диффузно-кинетический режим), получим универсальную формулу

$$\frac{x^2}{k_d} + \frac{2x}{k} = k'' \tau , \quad (2.16)$$

где $k'' = 2C_0$.

При очень малой толщине пленки ($x \rightarrow 0$) первым слагаемым можно пренебречь $\left(\frac{x^2}{k_d} \ll \frac{2x}{k} \right)$ и формула (2.16) трансформируется в $x = k' \tau$ (линейный закон роста пленки).

При значительной толщине пленки можно пренебречь вторым слагаемым и тогда формула 2.16 выглядит как $x^2 = k'_d \tau$ (параболический закон роста пленки).

На практике часто рост пленки происходит медленнее, чем по параболическому закону (из-за уплотнений, расслоений и других дефектов пленки). Тогда имеет место логарифмический закон роста пленки:

$$x = \ln (k\tau) . \quad (2.17)$$

Примеры:

Линейный закон роста пленки характерен для газовой коррозии натрия, магния, кальция; параболический – для меди (температура более 100°C), железа (температура более 400°C), никеля; логарифмический – для алюминия, цинка, хрома, меди (температура менее 100°C), железа (температура менее 400°C).

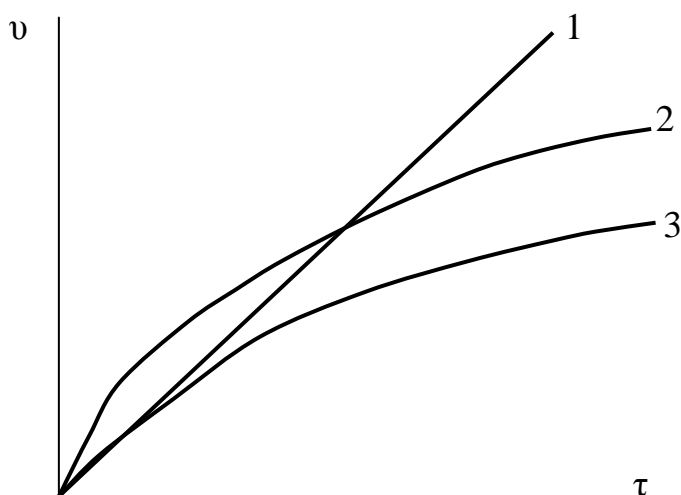


Рисунок 2.3 – Кинетика высокотемпературной газовой коррозии при линейном (1), параболическом (2) и логарифмическом (3) законах роста пленки продуктов коррозии

На кинетику роста пленки сильно влияет температура и внешние условия, вследствие чего закон роста пленки может изменяться.

Примеры:

Для меди при температуре менее 100°C наблюдается логарифмический закон роста пленки; в интервале температур 300...1000°C – параболический. Для железа при температурах до 400°C имеет место логарифмический закон роста пленки, а в интервале температур 500...1100°C – параболический.

Иногда рост окисных пленок при диффузионно-кинетическом режиме может быть выражен степенным законом:

$$x^n = k\tau \quad (n > 2). \quad (2.18)$$

Это наблюдается при частичном разрушении защитной окисной пленки. Примером может быть газовая коррозия кобальта в кислородной атмосфере.

2.4 Внутренние и внешние факторы газовой коррозии

Разнообразные причины, влияющие на скорость коррозии, принято называть факторами коррозии. Их можно разделить на внутренние (зависящие от природы и состава металлического материала) и внешние (зависящие от условий протекания коррозии).

Факторы, влияющие на вид и распределение коррозии и связанные с природой металла (состав, структура, внутренние напряжения, состояние поверхности), называют внутренними факторами коррозии.

2.4.1 Внутренние факторы газовой коррозии

а) Состав и структура сплава

Защитные свойства оксидной пленки сильно зависят от природы и состава сплава. Скорость окисления сталей при высоких температурах с повышением содержания углерода понижается. Это связано с интенсификацией образования CO (присутствие S, P, Mn, Ni практически не влияет на скорость газовой коррозии).

Влияние легирующих элементов на скорость газовой коррозии связывают с образованием более или менее эффективных защитных пленок и с относительным химическим сродством к кислороду легирующих элементов и основы сплава. Основные теории жаростойкого легирования будут рассмотрены позже.

Наиболее эффективными легирующими элементами, снижающими скорость газовой коррозии, являются кремний, алюминий и хром. Их влияние иллюстрируется рисунком 2.4.

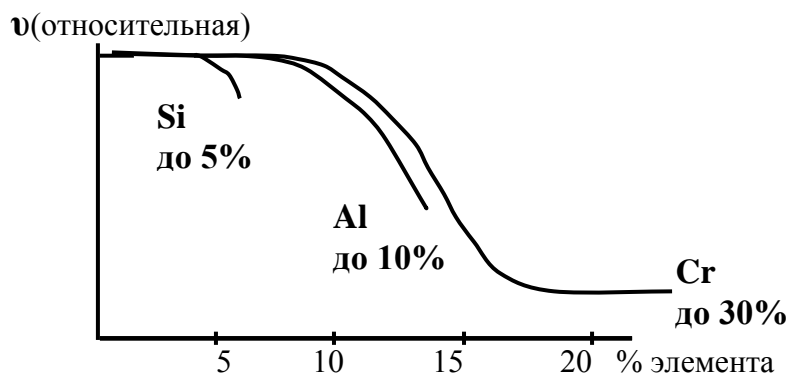


Рисунок 2.4 – Влияние содержания легирующих элементов на скорость газовой коррозии

Ti, Cu, Co, Be замедляют скорость коррозии, но незначительно, их применяют для жаростойкого легирования нецелесообразно.

V, W, Mo усиливают высокотемпературную газовую коррозию – их оксиды летучи и играют роль катализаторов высокотемпературной газовой коррозии.

Сплавы Ni – Cr (нихромы) проявляют очень высокую устойчивость к высокотемпературной газовой коррозии. Нихромы обладают и высокой жаростойкостью и относительно высоким электрическим сопротивлением и применяются для изготовления тепловыделяющих электрических изделий.

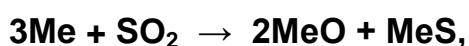
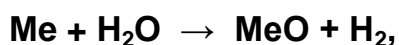
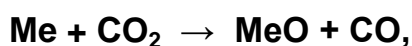
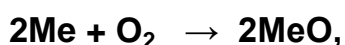
б) Деформация металлов в условиях газовой коррозии нарушает сплошность пленок и ускоряет коррозию. Этим, в частности, объясняется высокий процент потерь металла (угар) при ковке.

2.4.2 Внешние факторы газовой коррозии

Факторы, влияющие на вид и распределение коррозии, но связанные с составом коррозионной среды и внешними условиями процесса (температура, влажность, обмен среды, давление и т. д.), называют внешними факторами коррозии.

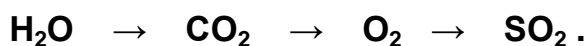
а) Состав газовой среды

Важнейшие окислители металлов при высоких температурах – O₂, CO₂, H₂O(пар), SO₂. В общем виде взаимодействие металлов с этими коррозионными агентами при высоких температурах может быть выражено такими схемами:



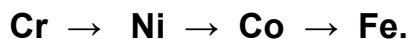
Константы скоростей этих реакций и защитные свойства образующихся пленок различны и это определяет относительные скорости этих реакций.

Для Fe, Co, Ni при температуре 900°C скорость окисления возрастает в ряду



Сильно влияют даже незначительные количества примесей этих веществ в атмосфере.

Во всех атмосферах скорость окисления увеличивается в ряду



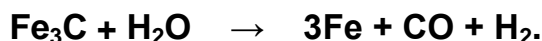
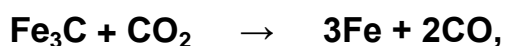
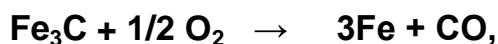
Примером может служить коррозия стали, содержащей 0,17%С (900°C).

Таблица 2.3 – Газовая коррозия стали в различных атмосферах при 900°C

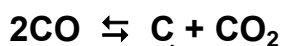
Состав газовой среды	V _к относит., %
Чистый воздух	100
Чистый воздух + 2 % SO ₂	118
Чистый воздух + 5 % H ₂ O(пар)	134
Чистый воздух + 5 % CO ₂	139
Чистый воздух + 5 % SO ₂ + 5 % H ₂ O(пар)	276
Чистый кислород	200

Присутствие SO₂ в воздухе может вызывать межкристаллитную коррозию стали.

В атмосферах, содержащих O₂, CO₂ и H₂O, может происходить обезуглероживание (декарбонизация):



Наоборот, при большом содержании CO или CH₄ наряду со снижением скорости газовой коррозии может происходить науглероживание:



Очень опасно присутствие в газах (продуктах сгорания мазута) оксида ванадия V_2O_5 . Зола, содержащая V_2O_5 , налипает на металл и увеличивает скорость коррозии в десятки раз (ванадиевая коррозия). Причина – V_2O_5 растворяет оксидные пленки:



Ванадат, образующийся в реакции (а), разрушает оксидную пленку, что приводит к ее отслаиванию. Реакции (б) и (в) иллюстрируют каталитическое действие оксидов ванадия, благодаря чему скорость высокотемпературной газовой коррозии многократно возрастает. Такое влияние ванадия учитывается при оценке качества топлив, особенно мазута.

б) Температура

Для всех металлов повышение температуры смещает величину энергии Гиббса ΔG_p в положительную сторону, тем самым уменьшает термодинамическую вероятность коррозии. Но, с другой стороны, температура увеличивает скорость (константу скорости) реакции и ускоряет диффузионные процессы в пленках.

Таким образом, в том температурном интервале, где сохраняется отрицательное значение энергии Гиббса реакции, температура увеличивает скорость коррозии. Для иллюстрации рассмотрим график зависимости скорости коррозии от температуры для железа.

Зависимость скорости газовой коррозии от температуры (рисунок 2.5а) близка к экспоненциальной. Рисунок 2.5б иллюстрирует температурную зависимость константы скорости коррозии, которая выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.19)$$

или в логарифмической форме –

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (2.20)$$

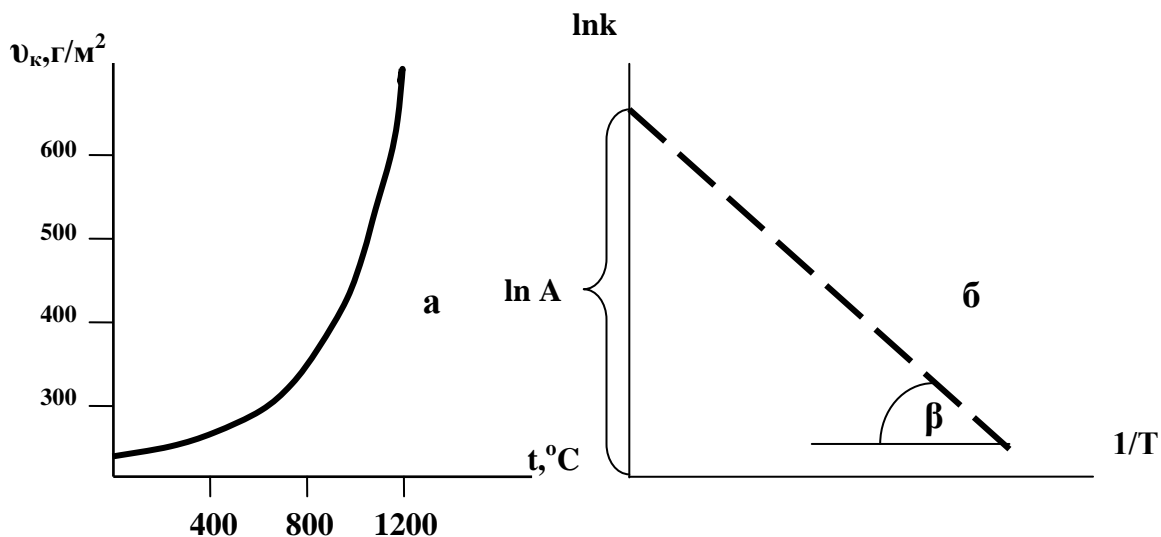


Рисунок 2.5 – влияние температуры на скорость газовой коррозии железа (а); и зависимость константы скорости коррозии от температуры (б)

Здесь k – константа скорости коррозии; E_a – энергия активации процесса коррозии; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; A – предэкспоненциальный множитель. Из рисунка 2.5б прекрасно видно, что $\ln A = \ln k$ при $1/T = 0$ и $E_a/R = \text{tg}\beta$.

Следует помнить, что температура влияет на состав и закон скорости роста пленок. Иллюстрацией этого служит таблица 2.4.

Таблица 2.4 – Влияние температуры на состав и закон скорости роста оксидной пленки для железа

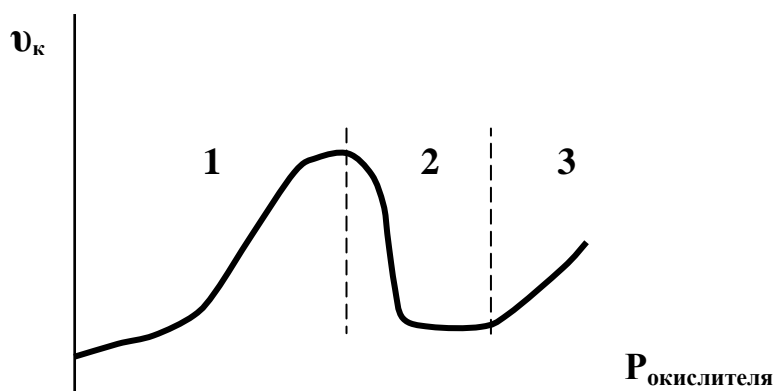
Температура, °C	Состав пленки	Закон скорости роста
Менее 400	Fe_2O_3	Логарифмический
400-575	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Степенной, $n > 2$
575-730	$\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Степенной, $n > 2$

в) Давление газа

При снижении парциального давления окислителя скорость коррозии уменьшается.

При окислении многих металлов (в условиях постоянной достаточно высокой температуры) повышение парциального давления кислорода сначала увеличивает скорость окисления, а затем, при достижении не-

которого критического значения парциального давления кислорода, – резко уменьшает (рисунок 2.6). Явление уменьшения скорости газовой коррозии при повышении парциального давления кислорода называется высокотемпературной пассивацией. Пассивное состояние металла объясняется образованием на его поверхности более совершенной пленки. Пассивация приводит к резкому падению скорости коррозии при повышении парциального давления окислителя (зона 2 на рисунке 2.6). Высокотемпературная пассивация характерна для хромистых сталей, меди, титана, циркония и ряда других металлов и сплавов. Для целого ряда нержавеющей сталей (например, 08X13, 30X13, 12X17, 08X18H10T) может наблюдаться перепассивация – ускорение коррозии при дальнейшем повышении парциального давления окислителя (зона 3 на рисунке 2.6).



1 – зона активной коррозии; 2 – зона пассивации металла; 3 – зона перепассивации
Рисунок 2.6 – Влияние давления газообразного окислителя на скорость газовой коррозии

г) Скорость движения среды

Скорость движения среды влияет подобно давлению. Повышение скорости движения газовой среды может вызвать увеличение скорости окисления.

д) Режим нагрева

Режим нагрева может существенно повлиять на скорость высокотемпературной газовой коррозии. Колебания температуры при нагреве в ходе термообработки или в условиях эксплуатации металла увеличивают скорость коррозии, так как в защитной пленке возникают термические

напряжения, что приводит к ее растрескиванию и отслаиванию. Иногда термостойкость пленки можно увеличить легированием.

е) Деформация металла

Деформация может несколько усилить высокотемпературную коррозию, если температура не превышает температуру рекристаллизации. Такое влияние предварительной деформации существенно лишь в начальной стадии коррозии и объясняется повышенной энергией деформированных поверхностных участков металла.

ж) Характер обработки поверхности металла

Чем чище и тщательнее обработана металлическая поверхность, тем скорость окисления металла меньше. Это объясняется лучшими условиями образования бездефектной защитной пленки на поверхности металла.

2.5 Защита от газовой коррозии

Основные методы защиты от газовой коррозии:

- 1 жаростойкое легирование;
- 2 создание защитных атмосфер;
- 3 защитные покрытия.

Рассмотрим эти методы последовательно.

2.5.1 Легирование

Стали для повышения жаростойкости легируют хромом, алюминием и кремнием. Рассмотрим механизм действия легирующих добавок.

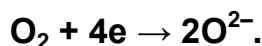
Теория жаростойкого легирования

Для выяснения принципа высокотемпературного легирования рассмотрим механизм высокотемпературного окисления металлов.

В соответствии с ионно-электронной теорией окисления в оксидной пленке протекает встречная диффузия ионов Me^{n+} и ионов O^{2-} . При этом поверхность металла является анодом, на ней протекает процесс ионизации атомов металла:



Внешняя поверхность пленки является катодом, на ней кислород принимает электроны:



Образовавшиеся в анодном процессе ионы металла и электроны двигаются в пленке отдельно, причем электроны перемещаются быстрее. Встречное движение ионов металла и кислорода может быть описано как электрический ток и охарактеризовано законом Ома (рисунок 2.7).

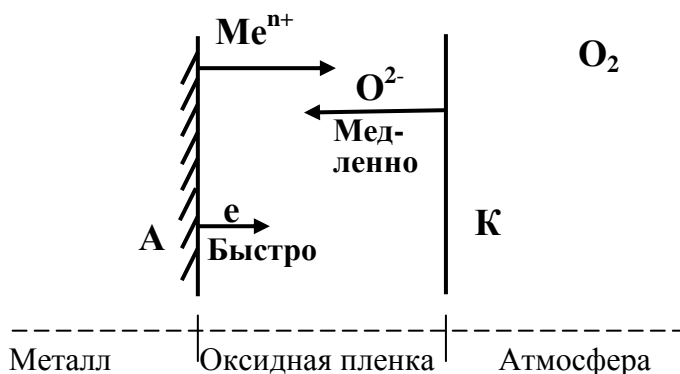


Рисунок 2.7 – Схема ионно-электронного механизма образования оксидной пленки при высокотемпературной газовой коррозии

Скорости диффузии Me^{n+} немного больше, чем O^{2-} , поэтому рост пленки происходит вследствие рекомбинации противоположно заряженных ионов в середине толщины пленки, ближе к поверхности оксида. Скорости диффузии ионов в оксидной пленке могут быть оценены величиной удельного электрического сопротивления или удельной электропроводности слоя оксида – чем ниже электропроводность, тем медленнее окисление металлического материала.

Сравним величины удельной электропроводности некоторых оксидов со смешанной ионно-электронной электропроводностью при температуре 1000 °С:

Оксид	Al_2O_3	SiO_2	NiO	Cr_2O_3	FeO
$\chi, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	10^{-7}	10^{-6}	10^{-2}	10^{-1}	10^2

Существует несколько теорий жаростойкого легирования:

а) Теория Вагнера и Хауффе – теория дефектов. Согласно этой теории диффузия ионов металла протекает главным образом в результате перемещения по дефектам кристаллической решетки оксида. По-

этому уменьшение дефектов в пленке оксида должно замедлять коррозию. В зависимости от типа проводимости оксида (электронная или дырочная) следует легировать металлом, имеющим большую валентность, чем основной металл, или имеющим меньшую валентность.

б) Теория Смирнова и Томашова базируется на идее создания на поверхности оксида легирующего элемента, способного предохранить основной металл от коррозии. К легирующему элементу предъявляются такие требования:

- ✓ оксид легирующего элемента должен образовывать сплошную пленку;

- ✓ оксид легирующего элемента должен иметь высокое электрическое сопротивление;

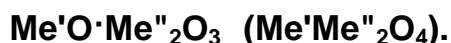
- ✓ радиус атома легирующего элемента должен быть меньше радиуса атома основного металла, чтобы он легче диффундировал к внешней поверхности металла и затруднял диффузию атомов основного металла через оксидную пленку;

- ✓ теплота образования оксида легирующего элемента должна быть больше, чем оксида основного металла;

- ✓ оксид легирующего элемента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки, он не должен образовывать низкоплавкие эвтектики в смеси с оксидами основного металла;

- ✓ легирующий элемент должен при данном содержании в сплаве образовывать с основным металлом твердый раствор, чтобы равномерно распределяться в сплаве и образовывать защитную пленку на всей поверхности металлического изделия.

в) Теория Архарова В.И. – повышение жаростойкости достигается, если легирующий элемент образует с основным металлом двойные (смешанные) оксиды типа шпинели:



Такие оксиды обладают более высокими защитными характеристиками, чем оксиды каждого металла в отдельности. По этой теории легирующие элементы должны предотвращать образование на поверхно-

сти железа вюстита FeO , который наиболее проницаем для диффузии ионов железа. Высокими защитными свойствами обладают: FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 – их проницаемость для ионов низкая, коррозия медленная.

Все вышеупомянутые теории не противоречат друг другу, а являются удачными взаимодополнениями.

2.5.2 Создание защитных атмосфер

В отдельных случаях при производстве или высокотемпературной обработке металлов создают вакуум или искусственные защитные атмосферы из инертных газов (азот, аргон и др.). Примером может служить производство титана.

2.5.3 Защитные покрытия

В качестве защитных покрытий на практике находят применение металлические и неметаллические покрытия. Металлические покрытия весьма надежные. Часто используются термодиффузионные покрытия: алюминиевые (термоалитирование), хромовые (термохромирование), кремниевые (термосилицирование).

Термодиффузионные покрытия дают экономию легирующего элемента, относительно легко наносятся и являются довольно эффективными.

В качестве неметаллических покрытий применяются жаростойкие эмали.

3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Электрохимическая коррозия металлов – самопроизвольное разрушение металлов вследствие электрохимического взаимодействия с окружающей электролитически проводящей средой. Этот тип коррозии металлов является самым распространенным. Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов

в присутствии растворов электролитов. В случае электрохимической коррозии процессы окисления металла и восстановления окислителя протекают не в одном акте, они пространственно разделены и протекают с высокими скоростями. Это возможно в случае одновременного выполнения двух условий:

- 1 Поверхность металла неоднородна, содержит участки, имеющие (вследствие наличия примесей или деформации) разные значения электродного потенциала.
- 2 Металл контактирует с раствором электролита.

Оба эти условия выполняются очень часто: технические металлы всегда электрохимически неоднородны, в условиях эксплуатации очень часто соприкасаются с атмосферной или технологической влагой. Примерами электрохимической коррозии металлов могут служить коррозия различных металлоизделий и конструкций (станков, оборудования заводов, мостов, каркасов зданий, транспортных средств) в атмосферных условиях, коррозия металлических корпусов судов, ржавление подземных металлических коммуникаций и коммунально-энергетических сетей, коррозионное разрушение емкостей и реакторов в химической промышленности.

3.1 Возникновение электродного потенциала

Впервые электрохимическое объяснение коррозии металлов предложил швейцарский химик де ла Рив в 1830 году. Он обнаружил, что при растворении в растворе соляной кислоты цинка, содержащего 10% олова, свинца, меди или железа, равные объемы водорода выделяются за разные промежутки времени. Это наблюдение дало возможность предположить, что на поверхности сплавов образуются микрогальванические элементы и поэтому сплавы растворяются гораздо быстрее, чем чистый металл. Теория микрогальванических элементов развита в работах Г.В.Акимова и его сотрудников. Основы этой теории актуальны и в настоящее время.

Важнейшим понятием в теории электрохимической коррозии является понятие электродного потенциала – скачка потенциала на границе

металл-раствор. Это явление подробно рассматривалось в курсах химии и физической химии, здесь остановимся вкратце лишь на основных моментах. Если металл контактирует с электролитом, то находящиеся на поверхности металла катионы металла имеют определенный избыток потенциальной энергии. Полярные молекулы растворителя (например, воды) в результате действия кулоновских сил ориентируются около поверхностных катионов металла и облегчают переход катионов в раствор. Движущей силой этого процесса является энергия сольватации катионов. Эта энергия делает процесс перехода ионов в раствор энергетически выгодным, покрывая расход энергии на выход иона из кристаллической решетки. Электроны, которые по причине малого размера не могут быть сольватированы, остаются в теле металла. Такой обратимый процесс может быть выражен химическим уравнением



Поскольку между катионами металла, находящимися в растворе, и отрицательно заряженной поверхностью металла существуют силы взаимного притяжения, возникает так называемый двойной электрический слой (рисунок 3.1).

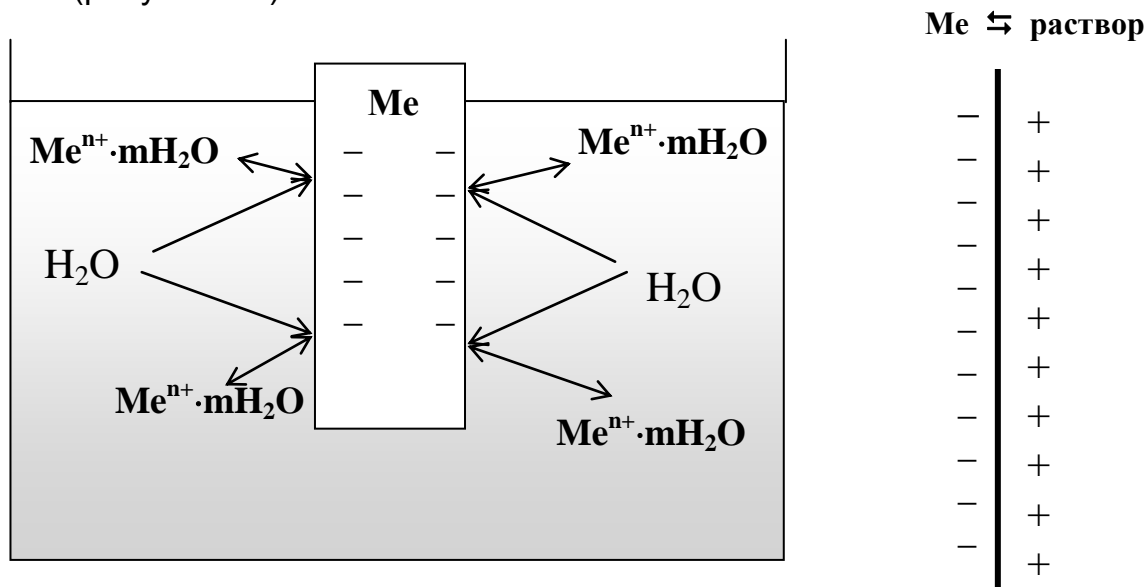


Рисунок 3.1 – Происхождение электродного потенциала. Образование двойного электрического слоя на границе раздела «металл-раствор»

Скачок потенциала на границе «металл-раствор» называется электродным потенциалом. Его абсолютную величину измерить невозможно, поэтому оперируют величиной относительного потенциала электрода (обозначается φ), измеренного по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно равен 0 вольт. Для обратимого металлического электрода потенциал может быть вычислен по формуле Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (3.1)$$

или при $T \approx 298 \text{ K}$:

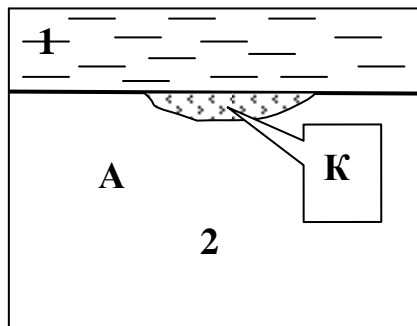
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (3.2)$$

где φ и φ^0 – нестандартный и стандартный электродные потенциалы; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; z – количество участвующих в электродном процессе электронов (для металлического электрода z численно равно заряду иона металла n); F – постоянная Фарадея; a – активность ионов металла в растворе, в разбавленных растворах практически совпадает с концентрацией.

3.2 Механизм электрохимической коррозии

Электрохимический механизм коррозии состоит в том, что процессы окисления и восстановления разделены пространственно. Возможность разделения процесса коррозии на два сопряженных процесса – анодный и катодный – облегчает его протекание. Окислитель играет лишь роль деполяризатора, отнимающего электроны у металла, но не реагирующего с металлом.

Металл никогда не бывает однородным, он содержит участки, отличающиеся по химическим или физическим свойствам – катодные и анодные участки, образующие короткозамкнутые микрогальванические элементы (рисунок 3.2).



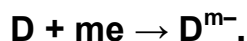
1 – окружающая среда-электролит; 2 – металлическое изделие; А и К – или разные металлы, или интерметаллиды, или структурно неоднородные частицы металла, обладающие различными электродными потенциалами – $\varphi_A < \varphi_K$

Рисунок 3.2 – Образование гальванического элемента при электрохимической коррозии

При этом на анодном участке происходит окисление металла:



а на катодном – восстановление деполаризатора:



В реальных условиях коррозии встречается 2 вида катодной деполаризации:

а) Водородная деполаризация:

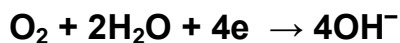


$$\varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = - 0,059 \text{ pH}, \quad (3.3)$$

при pH = 7 $\varphi_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = - 0,41 \text{ В}.$

Водородная деполаризация встречается в кислой среде, а также в нейтральной или (редко) в щелочной среде при отсутствии кислорода.

б) Кислородная деполаризация:



$$\varphi_{\text{O}_2 / \text{OH}^-} = +1,23 - 0,059 \text{ pH}, \quad (3.4)$$

при pH = 7 $\varphi_{\text{O}_2 / \text{OH}^-} = + 0,82 \text{ В}.$

Количество электронов, высвобождаемых металлом, равно числу электронов, присоединенных деполаризатором.

3.3 Термодинамика электрохимической коррозии

Термодинамическая возможность протекания электрохимической коррозии определяется изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G = -z F \varepsilon < 0, \quad (3.5)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса в результате электрохимической коррозии; z – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; F – постоянная Фарадея; ε – электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

Из уравнения (3.5) вытекает, что коррозия термодинамически возможна, если ЭДС самопроизвольно образовавшегося гальванического элемента положительна

$$\varepsilon = \varphi_K - \varphi_A > 0,$$

$$\text{откуда } \varphi_K > \varphi_A, \quad (3.6)$$

то есть потенциал катодной деполяризации должен быть больше потенциала анодного окисления металла. Величины обратимых электродных потенциалов металлов в реальных условиях коррозии сильно отличаются от их стандартных потенциалов и могут быть рассчитаны по известному уравнению Нернста.

Зависимости потенциалов водородного и кислородного электродов от pH представляют собой прямые линии (рисунок 3.3).

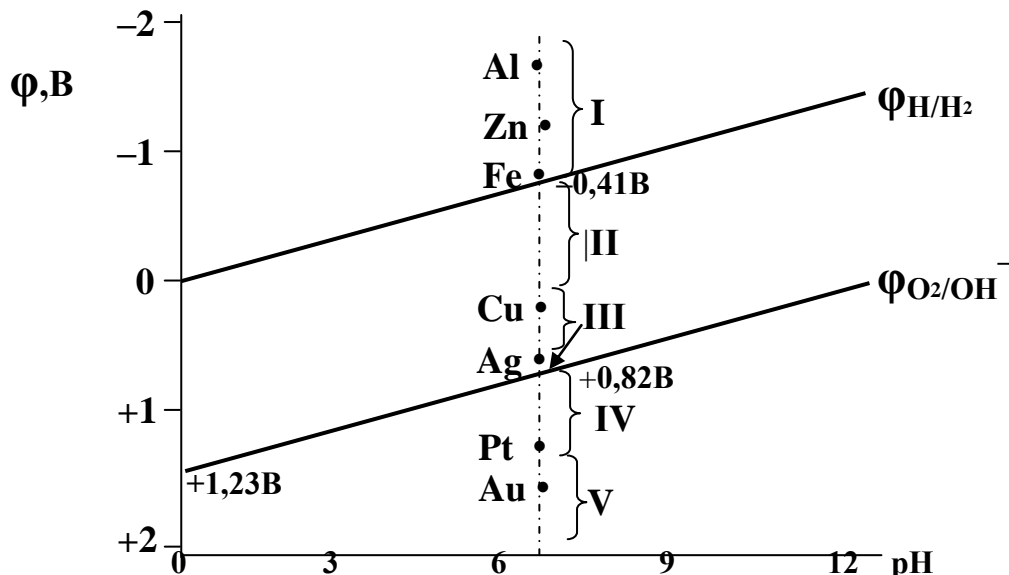


Рисунок 3.3 – Сравнение потенциалов водородного и кислородного электродов с потенциалами стандартных металлических электродов

Таким образом, учитывая конкретные анодную и катодную реакции, можно предсказать термодинамическую возможность протекания электрохимической коррозии для различных металлов в зависимости от характера среды

Те металлы, потенциалы которых расположены выше линий равновесия водородного или кислородного электрода, (то есть условие (3.6) соблюдается) могут корродировать соответственно с водородной или кислородной деполяризацией. По этому признаку все металлы можно разделить на пять групп (см. рис. 3.3):

I – металлы, способные корродировать в любой среде как с кислородной, так и с водородной деполяризацией ($\varphi < -0,41$ В);

II – металлы, способные корродировать в любой среде с кислородной деполяризацией, но с водородной деполяризацией корродирующие только в кислой среде ($0 > \varphi > -0,41$ В);

III – металлы, способные корродировать только с кислородной деполяризацией в кислой или нейтральной среде ($+0,82 > \varphi > 0$ В);

IV – металлы, способные корродировать только с кислородной деполяризацией в кислой среде ($+1,23 > \varphi > +0,815$ В);

V – металлы, не способные корродировать в любой среде с любой деполяризацией ($\varphi > +1,23$ В).

Полученные выводы сильно искажаются при наличии защитных пленок. Наличие и защитные свойства пленок определяются главным образом величиной электродного потенциала металла (то есть природой металла) и водородным показателем окружающей среды, т.е pH. Оба этих фактора нашли отражение в диаграммах Пурбэ.

3.4 Диаграммы Пурбэ

Бельгийский ученый Пурбэ построил диаграммы состояния системы «металл – вода» в координатах «электродный потенциал – pH». Эти диаграммы позволяют оценить возможность протекания процесса коррозии для каждого технически важного металла. В этих диаграммах учитываются три возможных равновесия в системе «металл – вода».

1 Равновесия, связанные только с окислительно-восстановительными процессами, например:



Эти равновесия определяются только величиной электродного потенциала и не зависят от pH. На диаграммах такие равновесия представлены горизонтальными линиями $\varphi = \text{const}$.

2 Равновесия ионного обмена, не связанные с окислительно-восстановительными процессами, например:



В этих равновесиях нет перехода электронов от восстановителя к окислителю, они не зависят от величины электродного потенциала и на диаграммах они представлены вертикальными линиями – $\text{pH} = \text{const}$.

3 Смешанные равновесия, которые зависят и от pH, и от величины электродного потенциала, например:



Для этих равновесий электродный потенциал зависит от pH:

$$\varphi = \varphi^0 - 0,059 \text{ pH}, \quad (3.7)$$

на диаграммах Пурбэ им соответствуют наклонные линии.

Рассмотрим в качестве примера диаграмму Пурбэ для цинка (рис. 3.4):

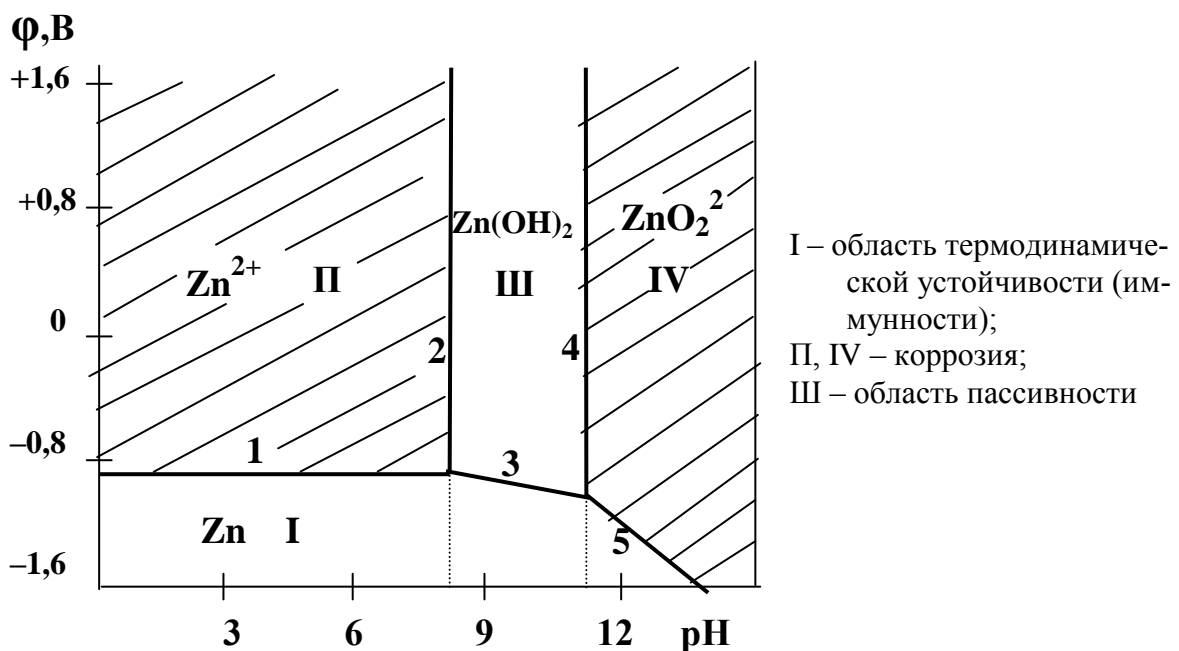
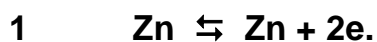


Рисунок 3.4 – Диаграмма Пурбэ для цинка

Линии диаграммы соответствуют следующим равновесиям:



Пассивность зоны III объясняется образованием пленок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO .

Следует помнить, что положение областей существенно зависит от состава среды, например от присутствия ионов Cl^- и SO_4^{2-} . Далее приведены диаграммы Пурбэ для некоторых металлов.

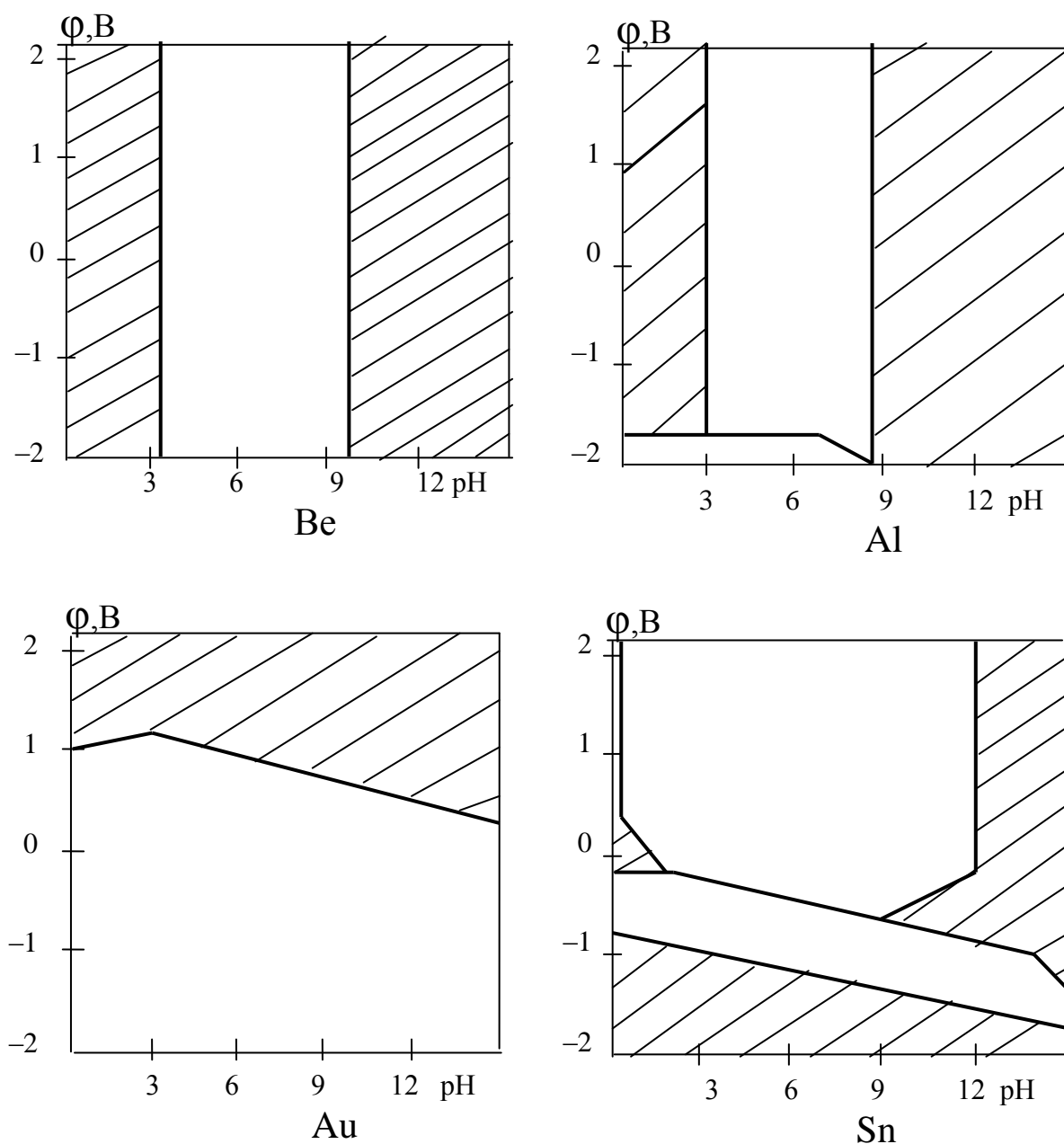


Рисунок 3.5 – Диаграммы Пурбэ для некоторых металлов

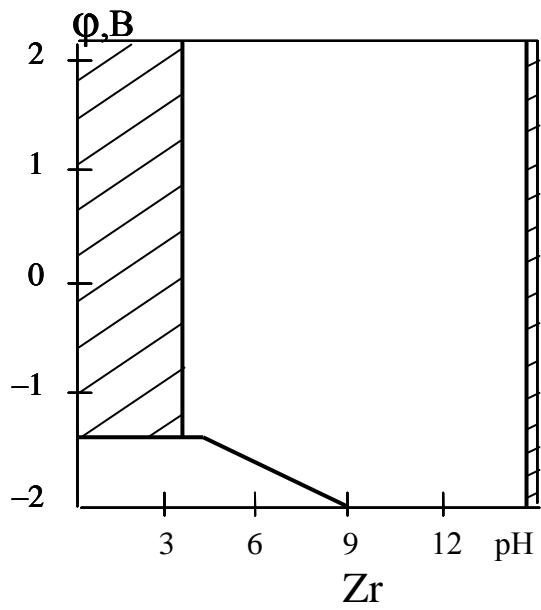
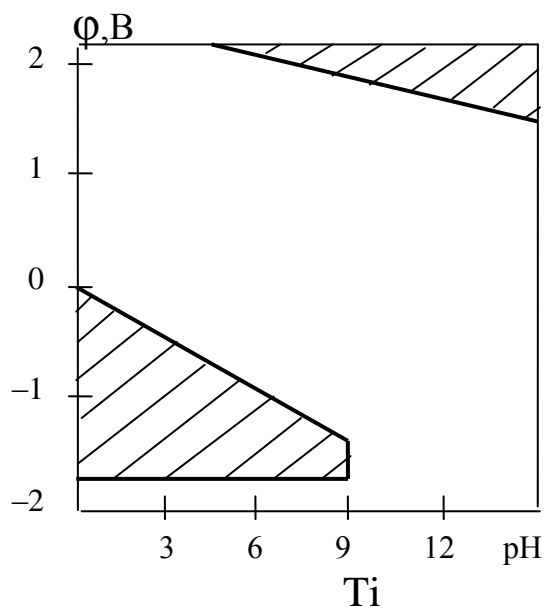
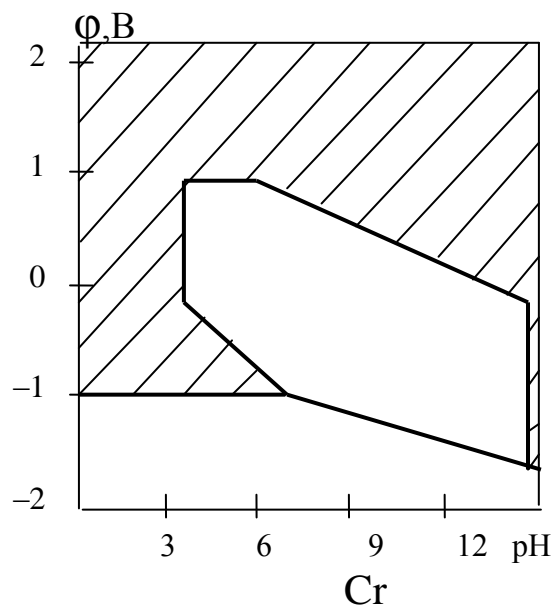
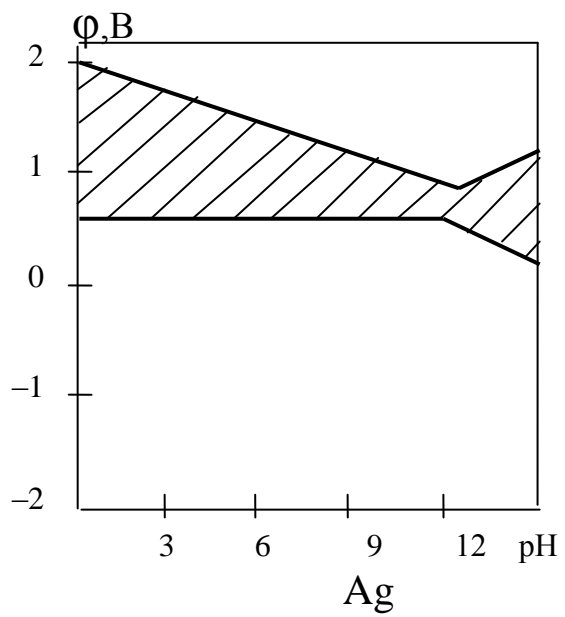


Рисунок 3.5, лист 2

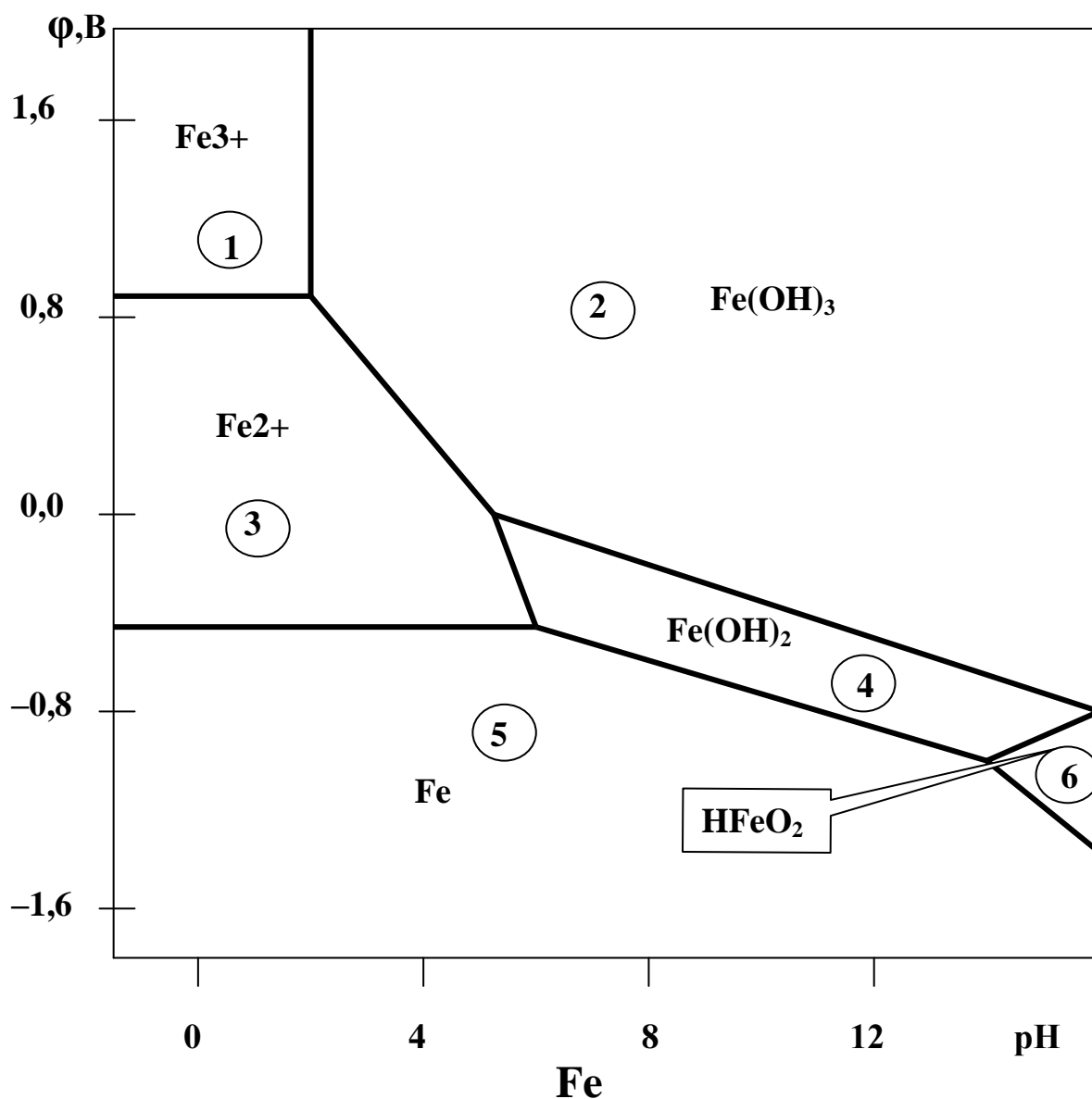


Рисунок 3.5 лист 3

3.5 Кинетика электрохимической коррозии

Термодинамические данные не дают возможности оценить истинную опасность коррозии, так как не дают информации о возможной скорости коррозии. При рассмотрении кинетики процесса коррозии следует принимать во внимание оба сопряженных процесса – анодный и катодный. Они взаимосвязаны условием электронного баланса: количество электронов, генерированных на аноде, должно строго соответствовать количеству электронов, связанных депольризатором. Рассмотрим сначала кинетику анодной реакции. Ее результат может быть определен по убыли массы металла, но не менее удобно характеризовать скорость

величиной тока коррозии I или величиной плотности тока i (то есть отношением силы тока к поверхности). Такой способ выражения скорости следует из закона Фарадея, в соответствии с которым масса окисленного на аноде металла dm пропорциональна его электрохимическому эквиваленту k_3 , силе тока и времени $d\tau$. Так как изменение массы во времени, отнесенное к единице поверхности, есть скорость коррозии

$$dm/d\tau = k_3 i, \quad (3.8)$$

а электрохимический эквивалент для данного металла есть величина постоянная, то плотность тока прямо пропорциональна скорости коррозии.

Скорость коррозии может быть выражена через силу тока коррозии:

$$I_{\text{корр}} = \frac{\varepsilon}{R} = \frac{\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0}{R}, \quad (3.9)$$

где I – коррозионный ток; ε – ЭДС коррозионного гальванического элемента; $\varphi_{\text{к}}^0$ и $\varphi_{\text{а}}^0$ – равновесные потенциалы катодной и анодной реакций; R – электрическое (омическое) сопротивление коррозионной цепи.

На самом деле ток всегда меньше, потому что электроды поляризуются, т.е. потенциал анода становится более положительным, потенциал катода – более отрицательным по отношению к их равновесным значениям:

$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{а}}^0 + \Delta\varphi_{\text{а}}, \quad (3.10)$$

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{к}}^0 - \Delta\varphi_{\text{к}}, \quad (3.11)$$

где $\Delta\varphi_{\text{а}}$ и $\Delta\varphi_{\text{к}}$ – анодная и катодная поляризации, отклонение потенциалов электродов от их равновесных значений. Причина поляризации – отставание электродных процессов от скорости перемещения электронов. Величина поляризации зависит:

- от плотности тока: $i = \frac{I}{S}$;
- от природы и состояния поверхности металла;
- от концентрации и природы присутствующих в растворе ионов;

- от температуры.

Катодные процессы для электрохимической коррозии практически всегда сводятся к уже упомянутым процессам водородной и кислородной деполяризации. Водородная деполяризация характерна для коррозии металлов в кислых средах, но может протекать и в нейтральной среде при отсутствии растворенного кислорода в случае коррозии металлов, имеющих большие отрицательные значения электродных потенциалов. Разряд ионов водорода на катодных участках



протекает сравнительно медленно. В результате потенциал катода сдвигается в отрицательную сторону (поляризация электрода). Это явление сходно с перенапряжением при электролизе и количественно выражается перенапряжением η . Перенапряжение характеризует затрудненность протекания катодного процесса и описывается уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \ln i. \quad (3.12)$$

Коэффициент **b** для большинства металлов в случае водородной деполяризации при 20°C близок к 0,12. Коэффициент **a**, численно равный перенапряжению при плотности тока, равной единице, очень зависит от природы материала катода.

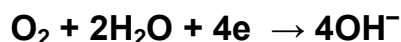
Таблица 3.1 – Значения коэффициента **a** уравнения Тафеля для некоторых металлов

Металл	Cd	Zn	Cu	Fe	Pt
a , В	1,40	1,24	0,87	0,70	0,1

Нужно заметить, что при очень малых плотностях тока зависимость перенапряжения от величины плотности тока линейная. Высокое перенапряжение водородной деполяризации может быть использовано для замедления коррозии, если искусственно в гетерогенном сплаве локализовать катодные участки на компонентах, имеющих высокое пере-

напряжение выделения водорода. Практически никогда водородная деполяризация не лимитируется диффузионными процессами, поэтому перемешивание не влияет на скорость этого процесса.

Процесс кислородной деполяризации



характерен для коррозии металлов в нейтральных и щелочных средах в присутствии растворенного кислорода. Кислородная деполяризация встречается гораздо чаще, чем водородная. Уравнение перенапряжения для кислородной деполяризации аналогично уравнению Тафеля. Важной особенностью процесса кислородной деполяризации является то, что растворимость кислорода в воде невелика (около 8 мг/л при комнатной температуре) и уменьшается при нагревании. Поэтому очень часто скорость коррозии с кислородной деполяризацией лимитируется скоростью диффузии кислорода к катодным участкам металла. Тогда плотность катодного тока, ограничиваемая диффузией, описывается модифицированным законом диффузии:

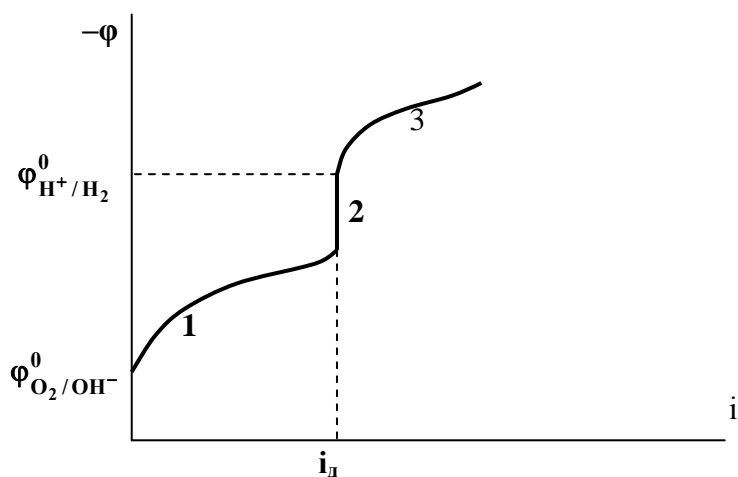
$$i = zFD \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (3.13)$$

или с учетом участия четырех электронов в реакции кислородной деполяризации:

$$i = 4FD \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (3.14)$$

где i – плотность коррозионного тока; z – число участвующих электронов; F – константа Фарадея; D – коэффициент диффузии; C_0 и C – концентрация кислорода в массе раствора и на поверхности катода; δ – толщина диффузионного слоя. Коэффициент диффузии кислорода в воде при температуре 20°C равен $1,87 \cdot 10^{-8}$ см²/с. При возрастании коррозионного тока концентрация кислорода вблизи поверхности металла стремится к нулю (рисунок 3.6, участок 2 кривой) и тогда достигается величина предельного диффузионного тока i_d :

$$i_d = 4FD \frac{C_0}{\delta}. \quad (3.15)$$



1 – кислородная деполяризация; 2 – участок предельного (диффузионного) тока; 3 – водородная деполяризация

Рисунок 3.6 – Полная кривая катодной деполяризации

Последнее уравнение показывает, что в случае кислородной деполяризации можно довольно эффективно снижать скорость коррозии, уменьшая содержание (растворимость) кислорода в среде электролита.

3.6 Коррозионные диаграммы

Принято проводить анализ коррозионных систем с помощью диаграмм, на которых графически отражена кинетика катодного и анодного процессов. Эти диаграммы могут быть построены в различных координатах. Обычно в качестве показателя скорости коррозии применяют величину тока I или плотность тока i , иногда $\ln i$. По другой оси откладывают либо значение потенциала ϕ , либо величину поляризации $\Delta\phi$. Наиболее удобной и наиболее распространенной формой коррозионных диаграмм является форма, предложенная английским ученым Эвансом. На этих диаграммах отрицательное значение потенциала откладывают на оси ординат, а на оси абсцисс откладывают величины катодного и анодного токов, вне зависимости от того, что они имеют противоположное направление (рисунок 3.7).

Начальная разность потенциалов (то есть ЭДС коррозионного гальванического элемента) представляет собой разность между равновесными потенциалами катодного и анодного процессов (при отсутствии

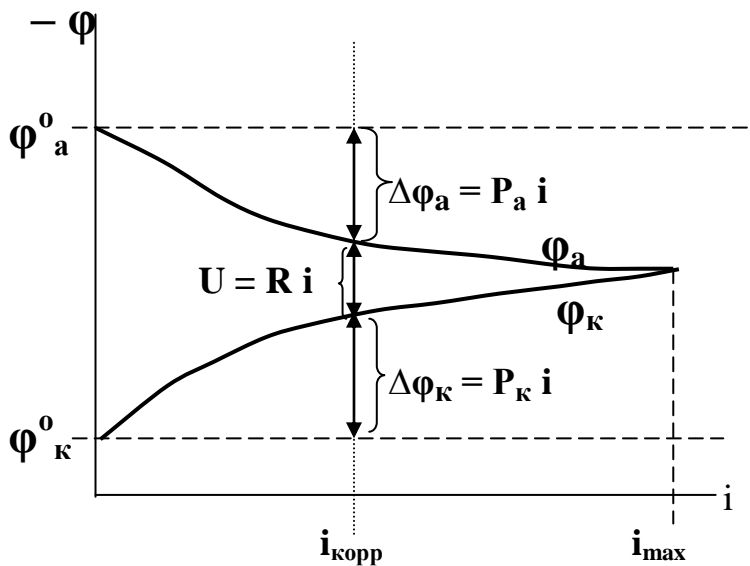


Рисунок 3.7 – Пример коррозионной диаграммы Эванса

тока в цепи, то есть при отсутствии коррозии) $\varepsilon = \varphi_k^0 - \varphi_a^0$. В соответствии с кинетическими особенностями катодного и анодного процессов при протекании тока ($i_{\text{корр}}$) в системе наблюдается анодная $\Delta\varphi_a$ и катодная $\Delta\varphi_k$ поляризации и разность потенциалов между электродами уменьшается до величины U . Если омическое сопротивление цепи пренебрежимо мало (это часто встречается, если сечение металлического изделия большое, а расстояние между анодным и катодным участками очень мало), то устанавливается общее для обоих электродов значение потенциала φ_x , а плотность коррозионного тока достигает максимума i_{max} .

Из приведенной диаграммы Эванса хорошо видно, что плотность коррозионного тока не может быть рассчитана по закону Ома [уравнение (3.9)] как отношение электродвижущей силы к омическому сопротивлению коррозионной цепи. Для расчета плотности коррозионного тока (скорости коррозии) необходимо учитывать кинетику электродных процессов. Это можно сделать, если ввести понятия катодной и анодной поляризуемости (поляризационного сопротивления):

$$P_a = \Delta\varphi_a/i \quad \text{и} \quad P_k = \Delta\varphi_k/i. \quad (3.16)$$

С учетом вышесказанного уравнение для расчета скорости коррозии (плотности коррозионного тока) можно записать следующим образом:

$$i = \frac{\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0}{R + P_{\text{к}} + P_{\text{а}}} = \frac{\Delta\varphi^0}{R + P_{\text{к}} + P_{\text{а}}}. \quad (3.17)$$

С помощью этого уравнения можно довольно точно рассчитать скорость коррозии по поляризационным кривым.

Максимальный коррозионный ток соответствует полному отсутствию омического сопротивления, что возможно при минимальном расстоянии между анодным и катодным участками металла в сочетании с относительно большим сечением тела металла:

$$i_{\text{max}} = \frac{\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0}{P_{\text{к}} + P_{\text{а}}}. \quad (3.18)$$

Установившаяся скорость электрохимической коррозии, соответствующая силе коррозионного тока, определяется сопротивлением его отдельных стадий (R , $P_{\text{а}}$, $P_{\text{к}}$). Стадия процесса коррозии, которая имеет наибольшее сопротивление и поэтому оказывает основное влияние на скорость процесса в целом, называется контролирующей (лимитирующей) стадией. Количественно это выражается степенью контроля процесса данной стадией

$$C_{\text{а}} = \frac{P_{\text{а}}}{R + P_{\text{а}} + P_{\text{к}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{а}}}{\Delta\varphi_{\text{R}} + \Delta\varphi_{\text{а}} + \Delta\varphi_{\text{к}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{а}}}{\Delta\varphi^0}; \quad (3.19)$$

$$C_{\text{к}} = \frac{P_{\text{к}}}{R + P_{\text{а}} + P_{\text{к}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{к}}}{\Delta\varphi_{\text{R}} + \Delta\varphi_{\text{а}} + \Delta\varphi_{\text{к}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{к}}}{\Delta\varphi^0}; \quad (3.20)$$

$$C_{\text{R}} = \frac{R}{R + P_{\text{а}} + P_{\text{к}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{R}}}{\Delta\varphi_{\text{R}} + \Delta\varphi_{\text{а}} + \Delta\varphi_{\text{к}}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{R}}}{\Delta\varphi^0}, \quad (3.21)$$

где $C_{\text{а}}$, $C_{\text{к}}$, C_{R} – степени анодного, катодного и омического контроля, выраженные в долях единицы. Эти величины иногда выражают в процентах, для чего полученные по формулам (3.19 – 3.21) цифры умножают на 100.

В реальных условиях по данным Н.Д. Томашова встречается шесть основных случаев контроля электрохимических процессов коррозии металлов. Эти случаи приведены на рисунке 3.8.

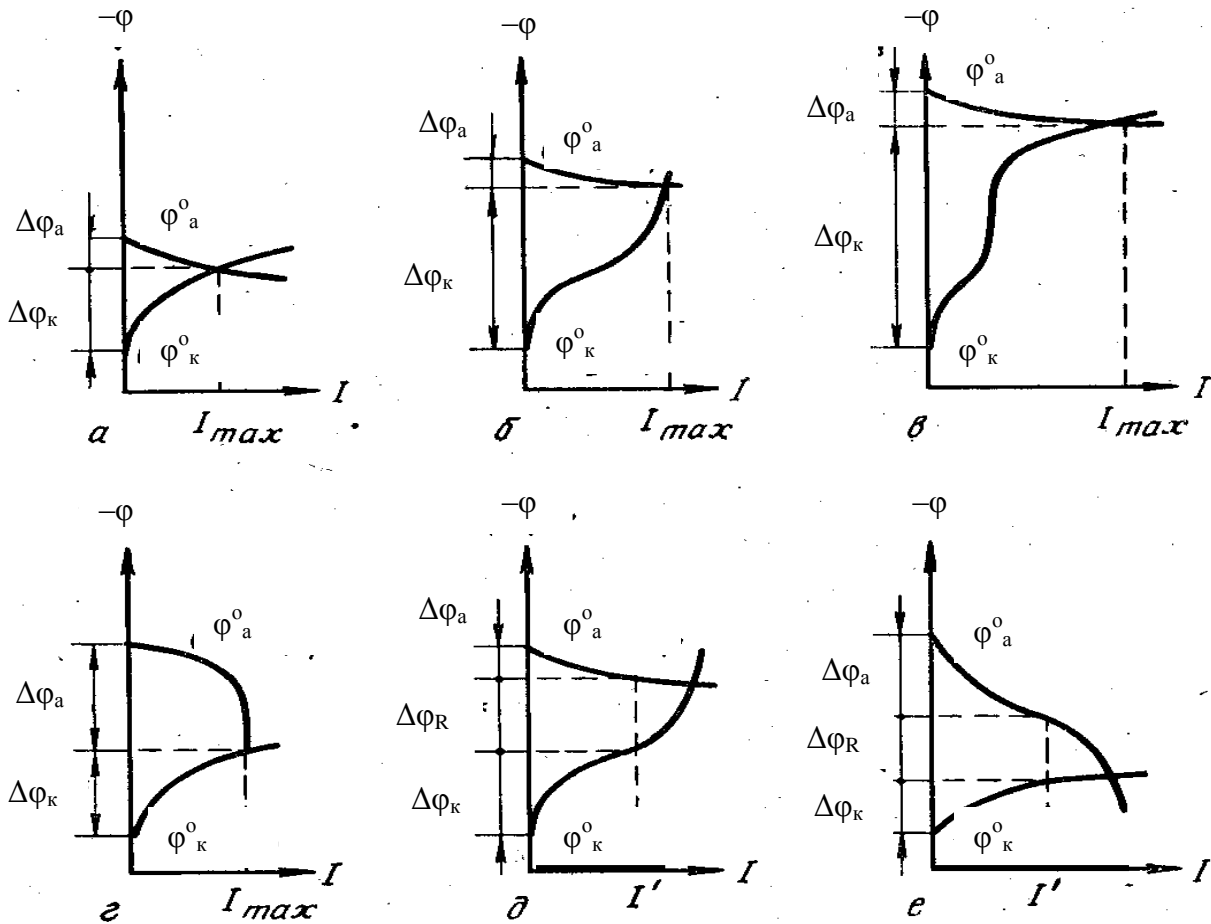


Рисунок 3.8 – Поляризационные коррозионные диаграммы для основных случаев контроля процесса электрохимической коррозии

На рисунке обозначены:

а – катодный контроль при основной роли перенапряжения ионизации кислорода, – в этом случае $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$; наблюдается в случае коррозии металлов в нейтральной среде при хорошем подводе кислорода к поверхности металла;

б – катодный контроль при основной роли диффузии кислорода. В этом случае $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$ Наблюдается при коррозии в нейтральной среде в неперемешиваемых электролитах;

в – катодный контроль при основной роли перенапряжения водорода, – в этом случае $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \gg \Delta\phi_a$ и $I_{H_2} > I_{O_2}$; наблюдается при коррозии железа, цинка и других металлов, имеющих отрицательное значение стандартного электродного потенциала в растворах неокисляющих кислот, а также при коррозии магниевых сплавов в нейтральной среде;

г – смешанный анодно-катодный контроль. – в этом случае $R \approx 0$, $\Delta\phi_k \approx \Delta\phi_a$; наблюдается при коррозии железа, нержавеющей стали, алюминия и ряда других металлов в пассивном состоянии;

д – смешанный катодно-омический контроль, – в этом случае $R \neq 0$, $\Delta\phi_k \approx \Delta\phi_R \gg \Delta\phi_a$; этот вид контроля встречается при коррозии вследствие работы макропар на больших расстояниях в электролитах с очень низкой электропроводностью, например при коррозии подземных коммуникаций вследствие работы макропар, обусловленных неравномерной аэрацией;

е – смешанный катодно-анодно-омический контроль, – в этом случае, $\Delta\phi_k \approx \Delta\phi_a \approx \Delta\phi_R$; этот вид контроля встречается при легком доступе кислорода к легкопассивирующейся поверхности металла при большом омическом сопротивлении электролита, например при влажной коррозии стали под тонкой пленкой атмосферной влаги.

Определение типа контроля имеет большое практическое значение, так как наиболее эффективного замедления коррозии можно добиться, воздействуя именно на контролирующий процесс.

3.7 Пассивность металлов

Пассивность – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металлов, вызванное торможением анодной реакции. Потенциал металла в пассивном состоянии сильно смещается в положительную сторону, что свидетельствует о сильном анодном контроле. Степень пассивности металла можно охарактеризовать коэффициентом пассивности π , который представляет собой отношение анодной поляризации к катодной:

$$\pi = \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi_k} . \quad (3.22)$$

Пассивное состояние, как правило, наступает при контакте металлов с сильными окислителями, такими как кислород O_2 , пероксид водорода H_2O_2 , ионы хромата CrO_4^{2-} , дихромата $Cr_2O_7^{2-}$, перманганата MnO_4^- с концентрированной азотной или серной кислотой и другими. Склонны к

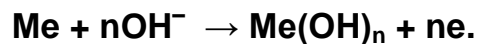
переходу в пассивное состояние железо, хром, алюминий, титан, никель и другие. Хотя склонность к образованию пассивного состояния металла сильно зависит от многих условий, можно представить приблизительный ряд уменьшения степени пассивности металлов:

Zr – Ti – Ta – Nb – Al – Cr – Be – Mo – Mg – Ni – Co – Fe – Mn – Zn – Cd – Sn – Pb – Cu.

Торможение анодного процесса связано с образованием на поверхности металла нерастворимого гидроксида или оксида:

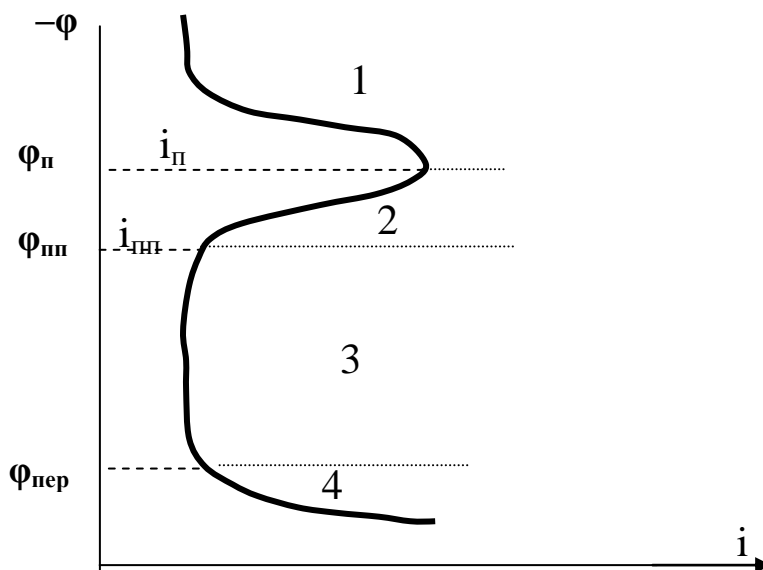


или



3.8 Анодные поляризационные кривые

Основной метод исследования пассивности – потенциостатический. На исследуемый металл подается строго определенный потенциал и регистрируется скорость анодного процесса, то есть величина анодного тока. На рисунке 3.9 приведена типичная анодная потенциостатическая кривая.



- 1 – область активного растворения;
- 2 – формирование пассивного состояния, наступает после достижения потенциала пассивации ϕ_p и плотности тока пассивации i_p ;
- 3 – область пассивности, наступает при достижении потенциала полной пассивности ϕ_{pp} (Фладе-потенциал) и характеризуется величиной плотности тока полной пассивации i_{pp} ; скорость коррозии резко снижается (для Cr \approx в 10^6 раз);
- 4 – область перепассивации, начинается при достижении потенциала перепассивации $\phi_{пер}$ (происходит образование ионов высшей валентности)

Рисунок 3.9 – Анодная поляризационная кривая

3.9 Внешние и внутренние факторы электрохимической коррозии

а) Термодинамическая устойчивость и положение металла в периодической системе

В зависимости от величины стандартного электродного потенциала φ^0 все металлы можно разделить на пять групп, разделенных величиной потенциалов водородного и кислородного электродов в различных средах: (табл.3.2):

Таблица 3.2 – Потенциалы водородного и кислородного электродов в различных средах

Среда	Нейтральная	Кислая
Потенциал водородного электрода, В	-0,415	0,000
Потенциал кислородного электрода, В	+0,815	+1,23

- 1 Величина потенциала металла отрицательнее, чем $-0,415$ В. Металлы повышенной термодинамической нестабильности (Na, Mg, Be, Al, Zn, Fe и т.д.). Могут корродировать даже в нейтральной водной среде при отсутствии растворенного кислорода и окислителей.
- 2 Потенциал металла лежит в пределах $0,00 > \varphi > -0,415$ В. Термодинамически нестабильные металлы (Cd, Mn, Ni, Si, Pb). Они устойчивы в нейтральных средах при отсутствии растворенного кислорода, но в кислых средах корродируют.
- 3 Потенциал металла лежит в пределах $+0,815 > \varphi > 0,00$ В. Металлы промежуточной термодинамической стабильности (Bi, Re, Cu, Rh, Ag). При отсутствии растворенного кислорода стабильны в кислых и нейтральных средах.
- 4 Потенциал металла лежит в пределах $1,23 > \varphi > +0,815$ В. Металлы сравнительно высокой термодинамической стабильности (Ir, Pd). В нейтральных средах устойчивы и в присутствии кислорода.

5 Потенциал металла более +1,23 В. Металлы полной термодинамической стабильности (Au, Pt). Они устойчивы в любых средах в присутствии кислорода. Могут корродировать в присутствии комплексообразователей при наличии сильных окислителей.

Положение металлов в группах периодической системы не является однозначной характеристикой его коррозионной устойчивости, тем не менее имеются некоторые закономерности:

- наименее стабильны металлы IA и IIA групп;
- металлы группы IB устойчивы (Cu, Ag, Au);
- металлы группы IIB более устойчивы, чем группы IIA;
- легко пассивируются металлы групп IVB и VIB (Ti, Zr, Cr, Mo), а

также группы VIIB.

б) Состав и структура сплавов

Металлы в промышленности очень редко применяют в чистом виде, обычно применяются сплавы. Гомогенные сплавы более коррозионно устойчивы. Самый неблагоприятный фактор гетерогенности – катодные включения. Для чугуна – это карбид, графит, для дюралюминия – интерметаллид CuAl_2 . Однако катодное легирование может и тормозить коррозию (например, Mg_2Si в системе Al-Mg-Si) либо вызывает питтинг или межкристаллитную коррозию.

Н. Д. Томашов на основании электрохимической теории классифицировал важнейшие пути создания коррозионной устойчивости сплавов, среди них:

- повышение термодинамической стабильности сплава – легирование меди золотом, никеля – медью, хромистой стали – никелем;
- уменьшение площади катодных участков путем перевода катодных участков сплава в твердый раствор (например, при закалке углеродистых сталей или дюралюминия);
- введение добавок, увеличивающих перенапряжение катодной реакции – легирование кадмием, ртутью, марганцем, мышьяком (для латуней);

- легирование, повышающее анодную пассивность, – легирование железных сплавов хромом, нержавеющей сталей – титаном, ниобием, танталом.

в) Влияние состава и концентрации агрессивной среды

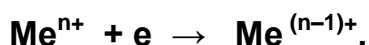
Чаще всего именно анионы влияют на скорость коррозионного процесса, но иногда влияют и катионы.

Все ионы внешней среды принято делить на активаторы и ингибиторы.

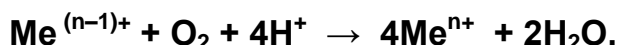
Анионы-активаторы действуют двояко:

- могут нарушать пассивное состояние металла или препятствовать его возникновению (Cl⁻, Br⁻, I⁻) – они, адсорбируясь на пленке оксида, вытесняют кислород и растворяют пленку;
- могут облегчать ионизацию металла, связывая ионы металла Meⁿ⁺ в комплексы. Это уменьшает активность ионов металла, снижает анодную поляризацию. Пример: аммиак ускоряет коррозию меди, образуя устойчивое комплексное соединение [Cu(NH₃)₄]²⁺.

Катионы-активаторы – это ионы металлов, имеющих переменную валентность (ионы двух- и трехвалентного железа, одно- и двухвалентной меди и т.д.), они участвуют в катодном процессе как деполяризаторы:



затем взаимодействуют с кислородом:



Растворимость ионов металлов больше, чем у кислорода, поэтому значительно ускоряется катодный процесс.

Анионы-ингибиторы могут оказывать различное действие на процессы коррозии:

- анионы-окислители переводят металл в пассивное состояние, тормозят протекание анодного процесса, к таким анионам относятся Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, MnO₄⁻ и другие;
- анионы могут взаимодействовать с ионами металла, образуя нерастворимые пленки. Для сплавов на основе железа замедление кор-

розии достигается в присутствии OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} ; для алюминиевых сплавов – S^{2-} , SiO_3^{2-} ; HPO_4^{2-} ; для магниевых сплавов – F^- , PO_4^{3-} , OH^- , AlO_2^- ; для свинцовых сплавов – F^- , SO_4^{2-} .

Катионы-ингибиторы образуют труднорастворимые гидроксиды с ионами OH^- , которые образуются в результате катодной реакции. Они тормозят катодный процесс, создавая на катодных участках изолирующую пленку. К таким катионам относятся: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} .

Пассивация металлов (железа, хрома, алюминия) кислотами-окислителями (азотной и серной кислотами) хорошо известна и используется на практике. Азотная кислота пассивирует железо при концентрациях выше 35 – 40%, серная кислота – при концентрациях 50 – 55% и более.

а) Влияние кислотности

Кислотность среды влияет двояко:

- Увеличение концентрации ионов водорода (уменьшение pH) изменяет величину потенциала водородного и кислородного электродов:

$$\varphi_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}; \quad \varphi_{\text{O}/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}.$$

Чем меньше pH, тем положительней величина потенциала, больше вероятность коррозии. На анодный процесс pH не влияет.

- pH влияет на растворимость продуктов коррозии.

На основе типа зависимости «коррозия-кислотность среды», все металлы делятся по А.Я.Шаталову на 5 групп (рис.3.10):

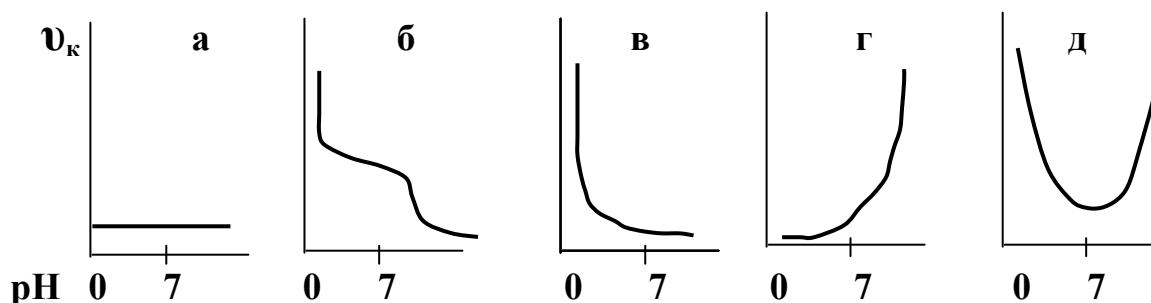


Рисунок 3.10 – Зависимости скорости коррозии от кислотности среды

а – металлы, устойчивые в любой среде в силу очень положительного значения потенциала (Au, Ag, Pt), скорость не зависит от pH;

б – металлы, стойкие в щелочной среде, но нестойкие в кислой и нейтральной (Mg, Mn, Fe), в щелочной среде они образуют нерастворимую пленку гидроксидов;

в – металлы, неустойчивые в кислой, но устойчивые в щелочной и нейтральной среде (Ni, Co, Cd), гидроксидные пленки отличаются высокими защитными свойствами;

г – металлы, стойкие в кислой и нейтральной среде, но неустойчивые в щелочной (Ta, Mo, W), эти металлы образуют кислые гидроксидные пленки, которые хорошо растворяются в щелочной среде;

д – металлы, стойкие только в нейтральной среде (Al, Zn, Sn, Pb), они образуют амфотерные оксиды и гидроксиды.

д) Влияние температуры

Температура повышает скорость электрохимической коррозии в силу нескольких причин:

- температура увеличивает скорость диффузии деполяризатора к катодным участкам металла;
- она снижает перенапряжение, увеличивает скорость электрохимического процесса;
- температура увеличивает растворимость продуктов коррозии.

Температура может и замедлять коррозию, уменьшая растворимость кислорода при температуре более 70-80°C в открытом резервуаре. Это приводит к снижению скорости кислородной деполяризации.

е) Влияние давления

Давление, как правило, увеличивает коррозию, так же как и перемешивание (кроме случаев пассивации).

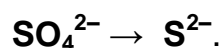
4 БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Биологическая коррозия (биокоррозия) – это коррозия в результате действия микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Она вызывается в основном бактериями, которые находятся в почве и воде, чаще всего весной, когда условия для жизнедеятельности микроорга-

низмов наиболее благоприятны (тепло и влажно). Все бактерии, провоцирующие биокоррозию, можно разделить на аэробные (их жизнедеятельность требует присутствия кислорода) и анаэробные, развивающиеся при отсутствии кислорода.

К аэробным бактериям, вызывающим коррозию, относятся бактерии, окисляющие серу до серной кислоты, концентрация которой может достигать 10 %. Эти бактерии хорошо развиваются в кислой среде ($\text{pH} \approx 0 \dots 6$). Другой вид аэробных бактерий – железобактерии – развивается при $\text{pH} \approx 4 \dots 10$. Они поглощают ионы железа и выделяют их в нерастворимом состоянии, неоднородное отложение таких соединений создает неоднородность потенциала на поверхности металла, что приводит к возникновению электрохимической коррозии.

Анаэробные бактерии в основном сульфатредуцирующие, они развиваются в бескислородной среде при $\text{pH} \approx 5 \dots 9$. Они восстанавливают ионы сульфата до сероводорода или сульфидов:



Активно поглощая водород, выделяющийся в катодном процессе, они ускоряют водородную деполяризацию. Кроме того, отлагающийся на металле рыхлый сульфид железа FeS ускоряет коррозию.

5 КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

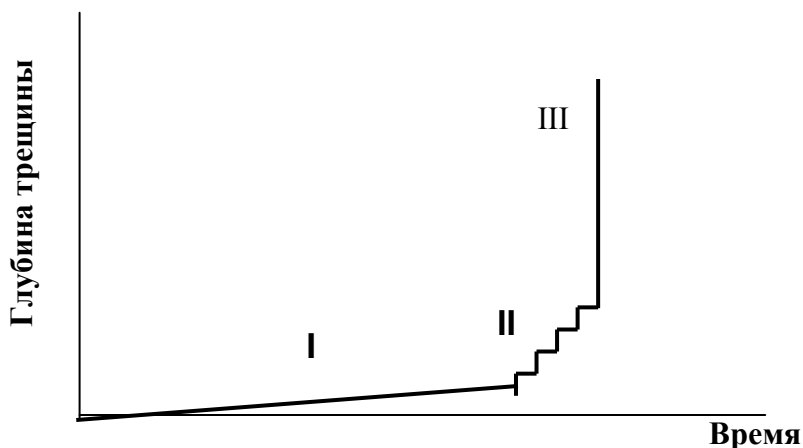
При эксплуатации металлы подвергаются механическим нагрузкам. Статические нагрузки увеличивают термодинамическую нестабильность металлов (электродный потенциал смещается в отрицательную сторону).

Коррозионное растрескивание – результат воздействия коррозионной среды и растягивающих напряжений. Оно характерно для сталей, алюминиевых, магниевых, медных, титановых, никелевых и некоторых других сплавов.

Для коррозионного растрескивания характерны следующие особенности:

- хрупкий характер трещин;
- направление трещин перпендикулярно растягивающим напряжениям;
- образование межкристаллитных трещин;
- зависимость времени до растрескивания от величины растягивающего напряжения.

В развитии процесса растрескивания под растягивающим напряжением можно выделить три этапа (рисунок 5.1).



I – инкубационный период (около 85 % времени);

II – развитие трещины;

III– лавинообразное разрушение

Рисунок 5.1 – Развитие трещины при коррозионном растрескивании (по Томашову Н.Д.)

Доказано, что процесс коррозионного растрескивания имеет электрохимическую природу и обусловлен возникновением коррозионных гальванических элементов вследствие:

- неравномерного распределения напряжений;
- местного нарушения защитной пленки.

Конечно, для возникновения коррозионного растрескивания нужно одновременное действие как коррозионной среды, так и механических напряжений.

Зависимость времени до растрескивания τ от величины приложенных растягивающих напряжений σ описывается уравнением

$$\tau = \frac{K}{\sigma - \sigma_{кр}}, \quad (5.1)$$

где K – константа; $\sigma_{кр}$ – критическое (пороговое) напряжение, ниже которого сплав в данной коррозионной среде не подвергается коррозионному растрескиванию.

Из этого уравнения следует, что с увеличением растягивающих напряжений время до растрескивания сплава уменьшается и что имеется критическое (пороговое) напряжение, ниже которого коррозионное растрескивание не происходит. На величину критического напряжения влияют: химический и фазовый состав сплава, состав коррозионной среды, характер и величина внутренних напряжений, неравномерность распределения растягивающих напряжений.

Разрушение под действием коррозионной среды и циклических нагрузок называется коррозионной усталостью.

6 КОРРОЗИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

6.1 Атмосферная коррозия

Более 80 % металлоконструкций и других металлоизделий эксплуатируется в условиях атмосферного воздействия.

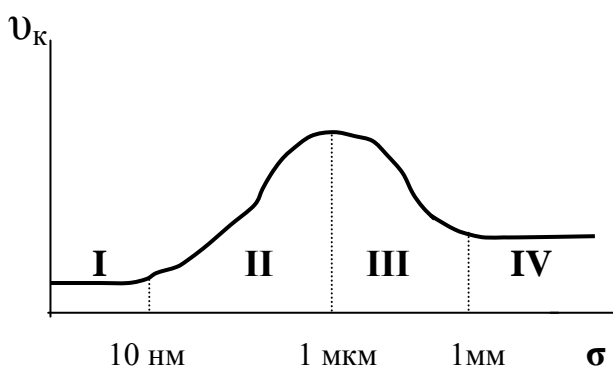
Атмосферная коррозия протекает на поверхности металла, покрытого тонкой пленкой влаги. Поэтому важнейшее значение имеет степень и длительность увлажнения металла.

На металле могут образовываться фазовые (видимые) или адсорбционные пленки влаги. Фазовые пленки образуются при влажности около 100 % (дождь, другие осадки). Адсорбционные пленки образуются при влажности выше критической (60-70%).

Относительная влажность, при которой начинается адсорбционная конденсация влаги, называется «критической влажностью». Величина критической влажности зависит от природы и состояния поверхности металла, от загрязненности воздуха и температуры. Так, например, для меди она выше, чем для железа.

Атмосферная коррозия протекает почти всегда с кислородной деполяризацией. Ее принято классифицировать по толщине образовав-

шейся на поверхности металла пленки влаги. Такая классификация представлена на рисунке 6.1.



I – сухая коррозия; II – влажная коррозия в адсорбционной пленке; III – мокрая коррозия в фазовой пленке; IV – полное погружение

Рисунок 6.1 – Влияние толщины водной пленки σ на скорость коррозии

В области сухой коррозии (I) пленки влаги на поверхности металла практически нет и поэтому коррозия протекает по химическому механизму.

В области влажной коррозии (II) на поверхности металла уже имеется электролит (адсорбционная пленка), коррозия протекает с анодным контролем. Поскольку пленка влаги очень тонкая, кислород из воздуха проникает в нее очень легко и катодная деполяризация не затруднена. С другой стороны, в тонкой пленке затрудняется гидратация образующихся при коррозии ионов и весьма велико омическое торможение процесса.

В области мокрой коррозии (III) на металле уже имеется фазовая пленка влаги, доставка кислорода через которую уже затруднена – имеет место катодный контроль скорости коррозии.

Область IV соответствует полному погружению, поэтому скорость коррозии практически постоянная, она ограничивается диффузией кислорода в воде.

Скорость атмосферной коррозии зависит не только от природы и состава сплава, состава атмосферы и температуры, но и от конструктивных особенностей изделия. Так, наличие узких щелей и зазоров, в которых возможен застой влаги, усугубляет атмосферную коррозию.

Уникальный случай коррозионной стойкости железа в атмосферных условиях представляет собой так называемая Делийская колонна. Более двух тысяч лет она не корродирует. Колонна изготовлена из железа, содержащего (в процентах): С – 0,08; Si – 0,05; S – 0,006; P – 0,114; Mn – следы. Причиной стойкости этой колонны является то, что в Дели очень сухой воздух. Кроме того, массивная колонна за день запасает столько тепла, что на ее поверхности никогда не конденсируется влага, она очень быстро высыхает даже после дождя.

Загрязнение атмосферы газами, пылью, частичками солей, особенно оксидами серы, азота, хлоридом натрия резко ускоряет коррозию. Это наблюдается в индустриальной атмосфере и на морском побережье. Влияние основных климатических географических факторов на скорость атмосферной коррозии представлено в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Влияние климатических условий на скорость атмосферной коррозии

Фактор	Примерное возрастание скорости коррозии, раз
Продолжительность увлажнения от 750 до 3250 ч	5
Увеличение толщины пленки влаги от 30мкм до 1 мм	2
Изменение атмосферы от сельской до городской	2
Изменение атмосферы от сельской до морской	1,3 – 8

Устойчивость металлов к атмосферной коррозии зависит от их природы, фазового и химического состава и состояния поверхности.

Таблица 6.2 – Приблизительная характеристика скорости атмосферной коррозии в городской атмосфере по Хадсону

Металл	Pb	Al	Sn	Cu	Ni	Zn	Fe
Скорость коррозии, мкм/год	4	8	12	12	32	50	200

6.2 Почвенная (грунтовая) коррозия

Очень многие металлические изделия (трубопроводы, кабели, опоры, емкости) эксплуатируются в подземных условиях. В США общая протяженность подземных трубопроводов более 3 миллионов километров. Ежегодные затраты на ремонт и замену пострадавших от коррозии труб составляют несколько миллиардов долларов в год.

На скорость почвенной коррозии влияют: влажность, пористость почвы, ее неоднородность, солевой состав, кислотность, электропроводность почвы, наличие микроорганизмов. Кратко рассмотрим влияние этих факторов.

6.2.1 Влияние влажности почвы

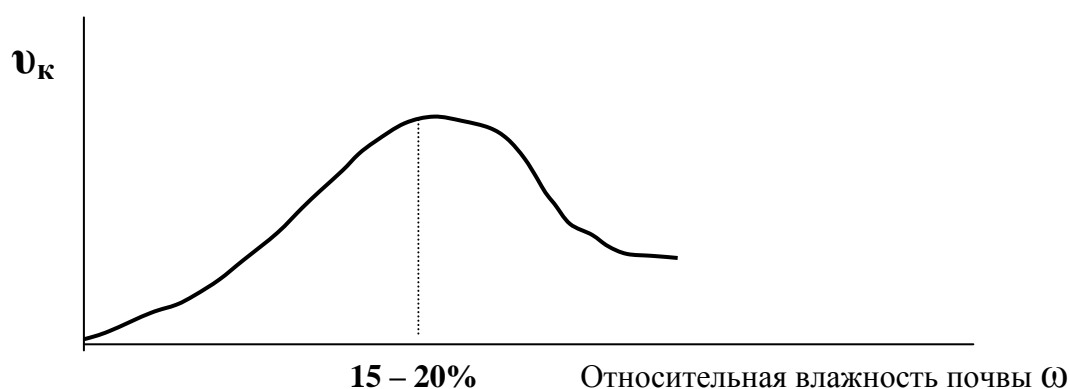


Рисунок 6.2 – Влияние влажности почвы (в процентах от максимальной влагоемкости) на скорость почвенной коррозии

Увеличение влажности почвы увеличивает ее коррозионную агрессивность, однако, как видно из рисунка 6.2, сильное увлажнение (более 15 – 20%) снижает скорость коррозии вследствие затрудненной диффузии кислорода через почвенные капилляры, заполненные влагой.

6.2.2 Влияние пористости и кислотности почвы

Чем выше пористость, тем агрессивнее почва. Это объясняется затрудненной диффузией кислорода к катодным участкам металла через почвенные капилляры. Песчаные (более пористые) почвы агрессивнее глинистых почв. Водородный показатель pH большинства почв близок к нейтральному (5 – 8), однако иногда встречаются кислые (pH = 3 – 4) и щелочные (pH = 9 – 12) почвы; они отличаются повышенной коррозионной агрессивностью. Неоднородность почвы может вызвать возникновение концентрационных гальванических пар, обусловленных различной скоростью проникновения кислорода к различным участкам поверхности металла (неравномерная аэрация). При этом разрушается (выполняет роль анода) тот участок, к которому более затруднен доступ атмосферного кислорода. На рисунке 6.3 представлен один из возможных случаев неравномерной аэрации почвы.

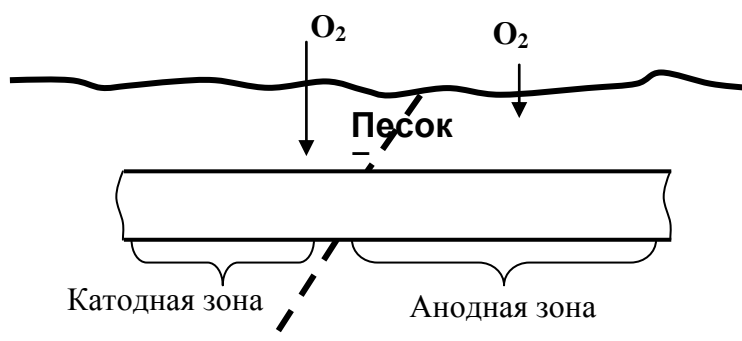


Рисунок 6.3 – Возникновение коррозионного гальванического элемента при неравномерной аэрации вследствие различной пористости почвы

В таких случаях расстояние между катодной и анодной зонами может составлять от нескольких метров до нескольких километров.

Существует интегральный (обобщающий) показатель коррозионной агрессивности почвы, учитывающий в большей или меньшей степени влияние большинства факторов – электропроводность почвы. Ее легко измерить в полевых условиях, она косвенно характеризует влажность, соленость и пористость почвы. По величине электропроводности можно судить о степени агрессивности почвы (табл. 6.3).

Таблица 6.3 – Электропроводность (удельное сопротивление) почвы

Удельное сопротивление ρ , Ом·м	< 5	5...10	10...20	20...100	> 100
Агрессивность почвы	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

В большинстве случаев процесс почвенной коррозии протекает с кислородной деполяризацией и катодным контролем из-за трудности диффузии кислорода в почве. В рыхлых, хорошо аэрируемых почвах, может осуществляться анодный контроль, а в случае значительного расстояния между катодными и анодными участками – омический контроль.

6.2.3 Защита от почвенной коррозии

Предотвращение почвенной коррозии осуществляют двумя основными методами:

- а) нанесение защитных покрытий (битум, полимеры и др.);
- б) электрохимическая защита.

Эти методы подробнее будут рассмотрены далее, в главе «Защита металлов от коррозии».

6.3 Коррозия под действием блуждающих токов

Промышленное использование мощных источников постоянного тока с заземлением одного из полюсов (рельсовый электротранспорт, источники питания электросварки, гальванические производства, станции катодной защиты) приводит к появлению так называемых блуждающих токов. Они возникают в грунте, ответвляясь от заземленных источников тока, чаще всего постоянного. На рисунке 6.4 представлен пример возникновения блуждающего тока при некачественном электрическом контакте на стыке рельсов.

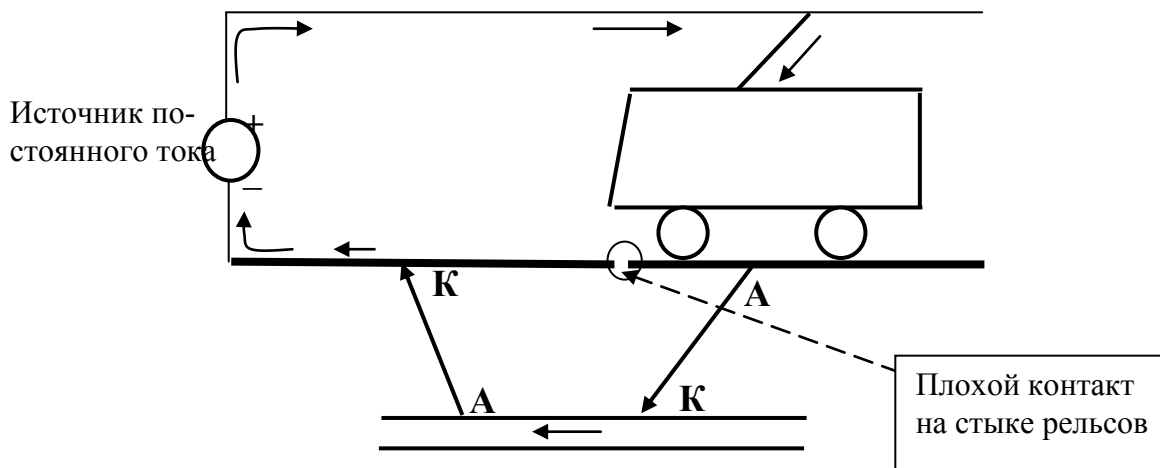


Рисунок 6.4 – Схема возникновения блуждающего тока

Ток, уходящий из металла в почву, поляризует участок металла анодно и вызывает коррозионное разрушение рельса и подземной металлической коммуникации. Место входа тока из почвы в металл является катодной зоной. Блуждающие токи могут иметь радиус действия в несколько километров. Нетрудно посчитать, пользуясь законом Фарадея, что ток в 1 ампер за год окислит несколько десятков килограммов металла, поэтому такие токи чрезвычайно опасны. Для борьбы с этим явлением применяют комплекс защитных мер: электрическую изоляцию подземных коммуникаций, надежные контакты между рельсами, электрический дренаж, то есть соединение подземных коммуникаций с рельсами металлическим проводником.

6.4 Морская коррозия

Морской коррозии подвергаются корпуса судов, металлические портовые сооружения, подводные металлические коммуникации.

Наиболее опасные факторы морской коррозии – высокая соленость (а значит, и высокая электропроводность) морской воды, наличие ионов Cl^- , растворенного кислорода, микроорганизмов, обрастание. Самый опасный участок – ватерлиния и чуть выше.

Содержание солей в некоторых соленых водоемах:

Кара-Богаз – 16 %; Красное море – 4,1 %; Средиземное море – 3,9%; Атлантика – 3,5 %; Черное море – 1,7 %; Финский залив – 0,7 %. Для сравнения: речная вода – 0,03 %.

Среднее содержание солей в морской воде – 3,0-3,5 %.

Морская коррозия протекает исключительно с катодным контролем. Омический контроль быть не может: удельное сопротивление морской воды очень мало ($\rho \approx 0,2 \dots 0,4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Содержание растворенного кислорода около 8 мг/л. Существенно ускоряет коррозию движение морской воды.

Для борьбы с морской коррозией применяют качественные лакокрасочные покрытия, содержащие токсичные для микрофлоры и морских организмов компоненты (CuO , HgO , Pb_3O_4); металлические покрытия – лучше всего кадмий; протекторную и катодную защиту.

7 КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ

Железо и сплавы на его основе являются самыми распространенными металлическими конструкционными материалами. Поэтому специфические особенности коррозии черных металлов и сплавов имеют первостепенное значение для машиностроения.

Стандартный электродный потенциал железа равен: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ и $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,037\text{В}$, поэтому при коррозии железа в раствор переходят ионы двухвалентного железа. В водопроводной воде, насыщенной кислородом воздуха, стационарный потенциал железа равен $-0,40 \text{ В}$, а в 3% -ном растворе хлорида натрия – около $-0,50 \text{ В}$. Вследствие этого железо способно корродировать как с кислородной, так и с водородной деполяризацией. В нейтральной среде коррозия железа протекает почти всегда с кислородной деполяризацией. При этом продуктом коррозии является гидроксид двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – вещество белого цвета. В присутствии кислорода воздуха он быстро окисляется до гидроксида трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В дальнейшем образуется ржавчина – сложная смесь гидратированных оксидов железа: $n\text{Fe}_2\text{O}_3 + m\text{FeO} + q\text{H}_2\text{O}$.

7.1 Влияние кислорода и анионов

Повышение концентрации кислорода в водной среде увеличивает скорость коррозии железа, достигает максимума при содержании кислорода 16 мг/л, а затем уменьшается. Такое уменьшение связано с пассивацией железа вследствие образования адсорбционной оксидной пленки. Повышение концентрации хлоридов и сульфатов действует двояко. С одной стороны, повышение концентрации анионов активирует и облегчает процесс, с другой – уменьшает растворимость в воде кислорода. Максимальная скорость коррозии наблюдается в 3% -ном растворе NaCl. В присутствии анионов нитрита NO_2^- , хромата CrO_4^{2-} и некоторых других скорость коррозии уменьшается, иногда почти до нуля. Ингибирующее действие этих анионов объясняется значительным торможением анодного процесса.

7.2 Влияние pH среды

Кислотность раствора (pH) сильно влияет на скорость коррозии железа (рисунок 7.1).

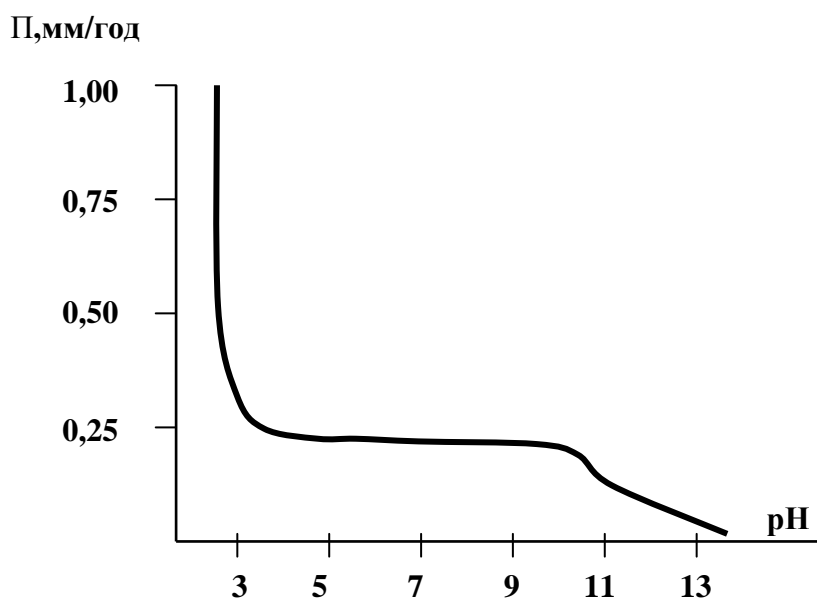


Рисунок 7.1 – Влияние pH на скорость коррозии железа в воде

В кислых средах (до $\text{pH} \approx 4$) скорость коррозии велика и резко увеличивается при снижении pH ; при $\text{pH} = 4 \dots 9,5$ остается практически постоянной. Это объясняется тем, что в таких условиях коррозия приводит к образованию гидроксида двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, насыщенный раствор которого имеет $\text{pH} = 9,5$. В области $\text{pH} = 4 \dots 9,5$ у пограничного с железом слоя раствора $\text{pH} = 9,5$, что и определяет стабильность скорости коррозии. При увеличении pH более 9,5 у пограничного слоя раствора pH тоже увеличивается, что пассивирует железо.

Коррозия железа в кислотах (то есть с водородной деполяризацией) и возможная в этих случаях пассивация кратко рассмотрены в разделе 3.

7.3 Атмосферная коррозия железа

Атмосферная коррозия железа протекает с кислородной деполяризацией. Скорость под тонкой пленкой влаги выше, чем при полном погружении (см. рисунок 6.1 и пояснения к нему). На скорость атмосферной коррозии железа влияют относительная влажность, состав атмосферы, продолжительность увлажнения. При достижении критической влажности (для чистого железа она составляет почти 100%, при наличии на поверхности железа продуктов коррозии она снижается до 55...60%) скорость коррозии резко увеличивается. Загрязнение атмосферы газообразными продуктами – оксидами серы, оксидами азота, сероводородом, хлористым водородом, хлором, а также твердыми продуктами – хлоридами, сульфатами, частицами угля – вызывает увеличение скорости коррозии. Отлагающиеся на поверхности металла продукты коррозии замедляют коррозию, поэтому с течением времени скорость атмосферной коррозии уменьшается. Так, скорость коррозии железа в условиях промышленной атмосферы в течение 9 лет уменьшается в 20 раз – от 40 до 2 $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{мес})$. Следует иметь в виду, что механическая прочность пленки, образованной в атмосферных условиях, невелика и эта пленка

может легко нарушаться. Окалина, образованная при термической обработке железа, ковке и горячей прокатке, играет роль активного катода и усиливает коррозию в морской и речной воде.

7.4 Коррозия низколегированных сталей

В зависимости от состава сталь может быть углеродистой, низколегированной, высоколегированной. Основным компонентом, определяющим механические и коррозионные свойства углеродистых и низколегированных сталей – углерод. Сталь после термической обработки может иметь следующие структурные составляющие: феррит (твердый раствор углерода в α -железе), аустенит (твердый раствор углерода в γ -железе), мартенсит (пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе), карбиды (цементит Fe_3C и др.), сорбит (мелкодисперсная смесь соединенных между собой кристалликов феррита и цементита), троостит (феррит с высокодисперсным цементитом), перлит (смесь феррита с цементитом более крупного размера). Электродный потенциал цементита в растворах электролитов обычно самый положительный из всех компонентов, поэтому он играет роль катода. В случае коррозии с кислородной деполяризацией в атмосферных условиях катодные составляющие практически не влияют на скорость коррозии стали, но в кислых средах (коррозия с водородной деполяризацией) влияние цементита велико. При увеличении площади карбидной фазы сила коррозионного тока (а следовательно, и скорость коррозии) возрастает. В свою очередь, количество карбидов на поверхности и их относительная площадь зависят от характера термической обработки. С повышением температуры отпуска стали площадь карбидных участков сначала увеличивается, а затем уменьшается (рисунок 7.2). Повышение содержания углерода увеличивает скорость коррозии стали в кислотах.

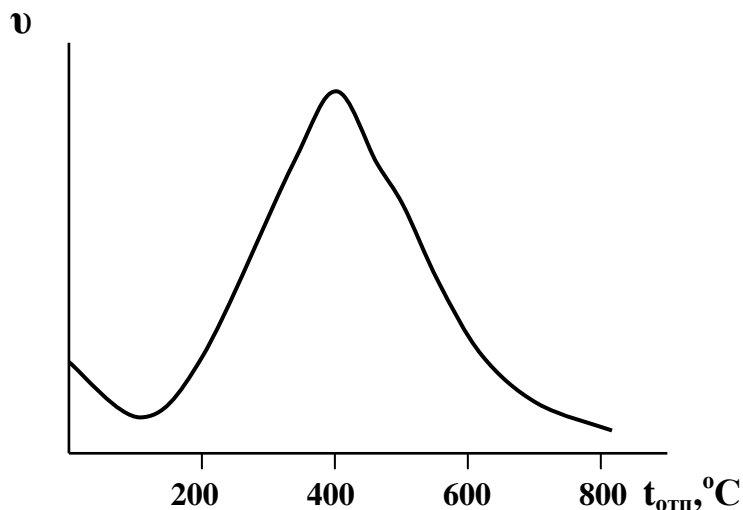


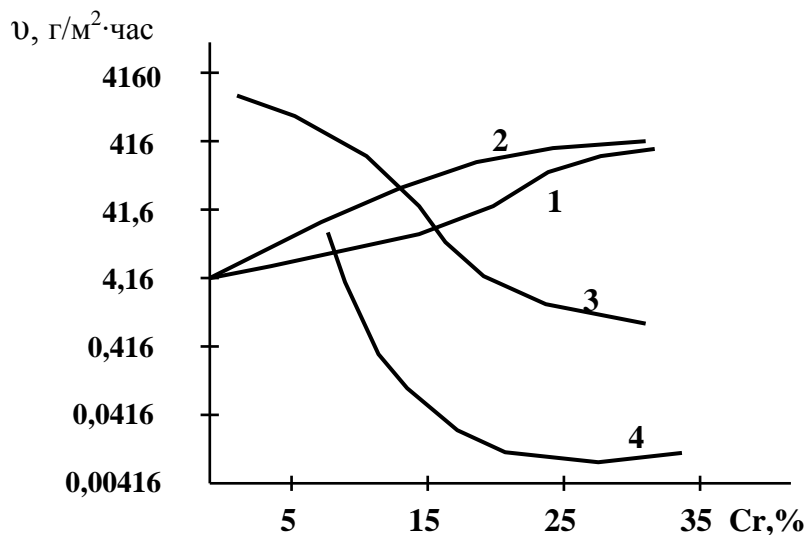
Рисунок 7.2 – Влияние температуры отпуска после закалки на скорость коррозии стали, содержащей 0,9% углерода

Изменение содержания легирующих элементов в низколегированных сталях практически не влияет на скорость коррозии с водородной и кислородной деполяризацией, если суммарное содержание легирующих элементов не превышает 3%. Однако повышение содержания серы существенно повышает скорость коррозии низколегированных сталей. Это объясняется как облегчением анодного процесса растворения железа, так и уменьшением перенапряжения выделения водорода в присутствии сероводорода (он образуется в результате взаимодействия сульфидных включений, например FeS, MnS, с водой и кислотами). Легирование низкоуглеродистых сталей небольшим (0,3 – 0,8%) количеством меди заметно повышает устойчивость к атмосферной коррозии. Это можно рассматривать как результат образования высококачественной пленки продуктов коррозии.

7.5 Коррозия нержавеющей сталей

Стали, обладающие высокой коррозионной стойкостью, содержат большие количества хрома, никеля и кремния, которые облегчают образование пассивного состояния. Наиболее распространены хромистые и хромоникелевые аустенитные нержавеющие стали. В высокохромистых сталях хром образует с железом твердые растворы замещения на основе кристаллических решеток аустенита и феррита, а также карбиды и интерметаллическое соединение с железом (так называемую σ -фазу),

содержащее 50 мольных процента хрома. Находящийся в твердом растворе хром способствует возникновению и сохранению пассивной пленки в окислительной среде. В неокислительных кислотах (соляной, разбавленной серной) увеличение содержания хрома ускоряет коррозию, в то время как в окислительных кислотах наблюдается снижение скорости коррозии (рисунок 7.3).



1 – HCl; 2 – 5%-ная H₂SO₄; 3 – 5%-ная HNO₃; 4 – 35%-ная HNO₃

Рисунок 7.3 – Влияние содержания хрома на скорость коррозии стали в растворах кислот

Минимальное содержание хрома, при котором хромистая сталь в речной, морской воде, разбавленной азотной кислоте при комнатной температуре переходит в пассивное состояние, составляет около 12%. В результате этого электродный потенциал облагораживается (смещается в положительную сторону) и скорость коррозии падает. Дальнейшее повышение содержания хрома усиливает способность стали переходить в пассивное состояние. На коррозионную стойкость хромистых сталей большое влияние оказывают содержание углерода и термическая обработка. После закалки сталь и углерод находятся в твердом растворе, и сталь обладает высокой коррозионной стойкостью. При отпуске выделяются карбиды хрома (Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ и др.), причем 1% углерода может связать до 10-12% хрома. В результате содержание хрома в твердом растворе снижается, а коррозионная стойкость стали уменьшается.

Типичными представителями хромистых нержавеющей сталей являются стали 12Х13, 30Х13, 20Х13, 40Х13, 12Х17, 12Х18, 15Х28, 15Х25 и другие. Н.Д. Томашов доказал, что небольшие присадки благородных металлов, например палладия, платины, способствуют переходу высокохромистых сталей в пассивное состояние.

В хромоникелевых аустенитных сталях введение никеля расширяет аустенитную область и улучшает их механические свойства. В отличие от хромистых сталей хромоникелевые аустенитные стали хорошо поддаются сварке, обладают высокой пластичностью. Высокие антикоррозионные свойства хромоникелевых аустенитных сталей обусловлены в основном хромом.

Большой недостаток нержавеющей сталей – их склонность к межкристаллитной, точечной, щелевой коррозии и коррозионному растрескиванию. Для предотвращения этой склонности рекомендуется:

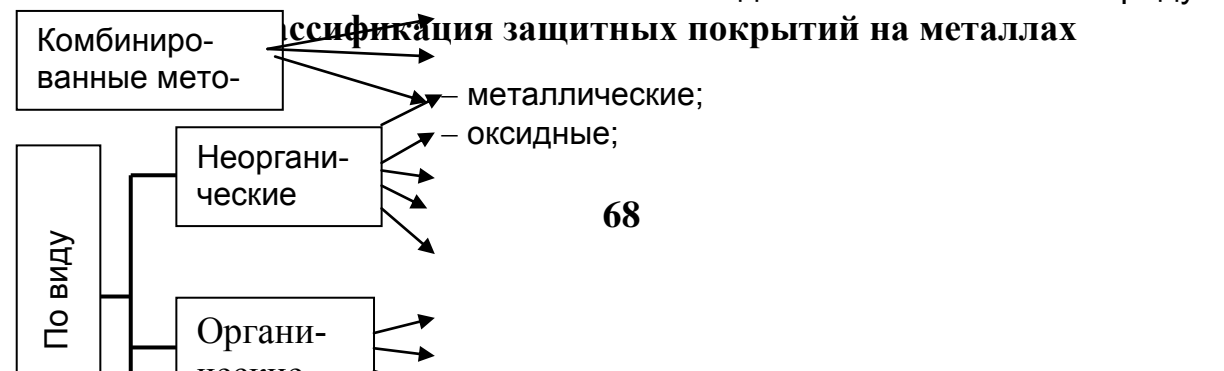
- легирование карбидообразующими элементами, которые обладают большим сродством к углероду, чем хром (титаном, ниобием, танталом);
- снижение содержания углерода до 0,015% и менее;
- закалка при 1050 – 1100°С; при этом углерод и хром находятся в твердом растворе.

Для предотвращения коррозионного растрескивания хромоникелевых аустенитных сталей применяют электрохимическую катодную защиту; повышают содержание никеля до 35 – 40%; проводят обескислороживание среды; снижают содержание в стали азота и фосфора.

8 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Универсальных методов защиты металлов от коррозии нет, выбор метода в конкретном случае зависит от многих факторов. Методы защиты от коррозии должны быть экономически оправданы, должны учитывать и физическое старение, и моральное.

8.1 Классификация методов защиты от коррозии



- солевые;
- стеклоэмалевые;
- прочие.

- полимерные;
- лакокрасочные;
- смазочные материалы.

- смешанные;
- композиционные;
- многослойные.

- горячее;
- вжигание;
- металлизация;
- катодное распыление;
- механическое;
- диффузионное;
- плакирование;
- конденсационное.

- термохимическое;
- вытеснение;
- контактное;
- конверсионное.

- электрофорез;
- анодирование;
- электролитическое.

- внешний вид;
- информация;
- маскировка;
- цвет, фактура.

- в сухих помещениях;
- в атмосферных условиях;
- в агрессивных средах.

- механические;
- тепловые;
- электротехнические;
- прочие.

- временные;
- постоянные;
- периодически возобновляемые.

Анализируя методы защиты металлов от коррозии, представленных в приведенной классификации, можно сделать вывод, что защитные

покрытия весьма распространены и заслуживают более подробного рассмотрения.

Как правило, покрытия выполняют одновременно несколько функций и поэтому их классификация носит довольно условный характер. Назначение и сущность защитных покрытий вытекает из самого названия – защищать поверхность металла от контакта с агрессивной окружающей средой в реальных условиях эксплуатации машин, оборудования и сооружений. Рассмотрим важнейшие покрытия детальнее, обратив особое внимание на механизм их действия.

8.3 Металлические покрытия

Металлические покрытия не только защищают металл от коррозии, но и придают металлическим изделиям привлекательный внешний вид, твердость, износостойчивость, отражающую способность, паяемость и т.д.

По механизму действия металлические покрытия подразделяются на катодные и анодные (рис 8.1). Катодные покрытия имеют более положительный, а анодные – более отрицательный электродный потенциал по сравнению с потенциалом защищаемого металла. Как катодные покрытия для сталей используются медь, никель, серебро, золото, хром, олово, свинец. Примерами анодных покрытий для сталей могут быть цинк, кадмий, алюминий.

Катодные покрытия защищают металл механически, изолируя его от окружающей среды. Основное требование к ним – сплошность, беспористость. В случае нарушения целостности такого покрытия защищаемый металл играет роль анода и разрушается электрохимически (недостаток катодного покрытия). Достоинства катодных покрытий – высокая механическая прочность, эластичность, относительная дешевизна, долговечность.

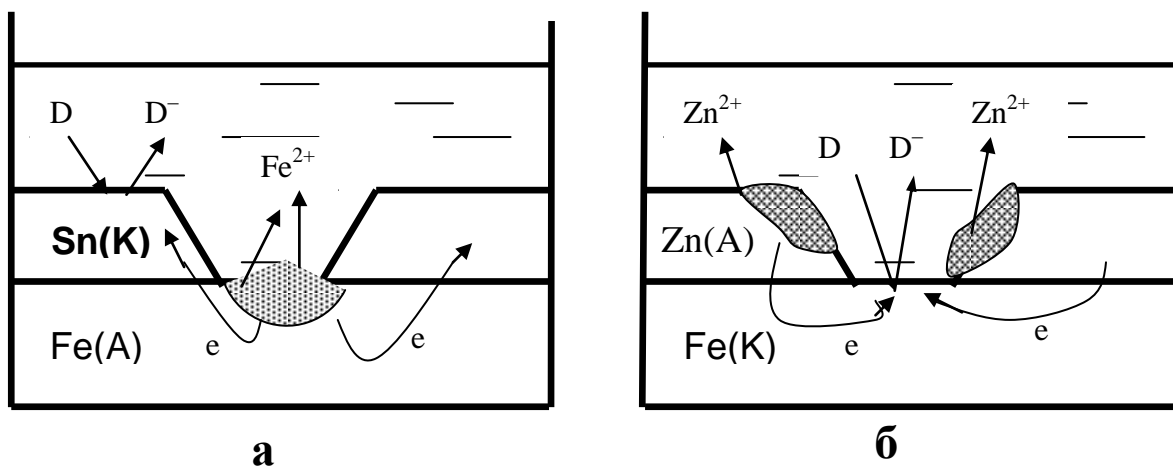


Рисунок 8.1 – Механизм действия катодного (а) и анодного (б) металлического покрытия

Анодные покрытия защищают не только механически, но и электрохимически. В случае повреждения такого покрытия защищаемый металл играет роль катода и не разрушается. Недостатками анодных покрытий является их относительная дороговизна, хрупкость (для цинка), затруднения при нанесении (для алюминия).

Важнейший способ нанесения металлических покрытий – гальванический. Этим способом наносят медные, золотые, серебряные, никелевые, хромовые покрытия. Применяют также термодиффузионный и механотермический методы (например, нанесение алюминия, хрома, кремния), металлизацию напылением в вакууме, погружение в расплав (цинковые, оловянные покрытия). Последний метод дает покрытия довольно толстые, практически беспористые, но неравномерные по толщине, расход наносимого металла велик.

В качестве примера термодиффузионного покрытия рассмотрим процесс термоалитирования стальных изделий. Детали, очищенные от окалины, ржавчины, грязи и жировых отложений, помещают в реактор, засыпают реакционной смесью, состоящей из алюминиевого порошка (50%), оксида алюминия (45 – 48%) и хлорида аммония (2 – 5%). Нагревают реактор (3 – 4 ч; 950 – 1000°C). В итоге стальное изделие покрывается очень прочно связанным с ним слоем алюминия. Аналогичный принцип используется для термохромирования и термосилицирования.

8.4 Неметаллические покрытия

8.4.1 Неорганические покрытия

Естественные оксидные пленки на металлах (особенно на черных) часто не обеспечивают надежной защиты от коррозии. Однако химическим или электрохимическим путем можно создать на поверхности металла искусственные пленки с высоким защитным эффектом. Наиболее распространены оксидные и фосфатные пленки. Процесс создания оксидных покрытий называется оксидированием, а фосфатных – фосфатированием.

Различают оксидирование химическое, термическое и электрохимическое. Последний способ применяется чаще всего, особенно для алюминия. Оксидное покрытие, образующееся в результате анодного окисления алюминия, хорошо защищает от атмосферной коррозии, служит отличным грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий.

Электрохимическое оксидирование алюминия осуществляется в гальванической ванне, содержащей в качестве электролита 20-процентную серную кислоту. Плотность тока в этом процессе равна 1 – 2 А/дм² поверхности изделия. Защищенное изделие играет роль анода. Оксид образуется в результате анодного процесса окисления:



Образуется γ – модификация Al_2O_3 , устойчивая к воде и некоторым минеральным кислотам.

Химическое оксидирование алюминия осуществляют погружением изделия на 5-10 мин при температуре 90-95°С в щелочные хроматные растворы: Na_2CO_3 – 50 г/л; NaOH – 2,5 г/л; Na_2CrO_4 – 15 г/л. Этот способ проще, но пленка образуется хуже, ее состав – $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$.

Старый способ химического оксидирования черных металлов – воронение (химическое, термическое, электрохимическое).

Химическое оксидирование стали осуществляется кипячением в растворе, г/л:

NaOH – 600-700;

NaNO₂ – 200-250;

NaNO₃ – 50-100.

Время обработки зависит от температуры и от содержания углерода в стали (30-90 мин при температуре 135-140°C). Состав образующейся пленки – Fe₃O₄. Толщина оксидной пленки – 0,6...9 мкм.

Термическое воронение стали заключается в нагреве до 450...470°C с последующим погружением в льняное масло (черная пленка), или до 300°C и погружением в расплав NaNO₂ (55%) и NaNO₃ (45%) (синяя пленка).

Электрохимическое оксидирование проводится в 40% NaOH при 80...120°C и плотности тока 3...10 А/дм².

Фосфатирование – обработка стальных деталей в горячем растворе кислых фосфатов некоторых металлов (чаще всего марганца, железа, цинка).

Классический пример фосфатирования стали – погружение стального изделия при температуре 96...98°C в раствор, содержащий 20...35 г/л препарата «Мажеф». В его состав входят фосфаты марганца и железа Mn(H₂PO₄)₂, MnHPO₄, Fe(H₂PO₄)₂. Время обработки – 0,5...2 часа. После такой обработки вся поверхность изделия покрывается сплошной пленкой двух- и трехзамещенных фосфатов марганца и железа. Сама фосфатная пленка пористая и не обладает высокими антикоррозионными свойствами, она хорошо удерживает лакокрасочные покрытия.

8.4.2 Лакокрасочные покрытия

К лакокрасочным покрытиям относятся:

Лаки – коллоидные растворы высыхающих масел.

Краски – суспензия минеральных пигментов в органическом связующем – пленкообразователе. В их состав входят разбавители, наполнители.

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) – это самый старый, самый распространенный метод защиты.

Достоинства ЛКП:

- сравнительная дешевизна;
- относительная простота нанесения;
- легкость восстановления разрушенного покрытия;
- сочетаемость с другими методами защиты (протекторная защита, фосфатирование, оксидирование);
- декоративность.

Недостатки ЛКП:

- малая термостойкость (самые термостойкие ЛКП выдерживают температуру 150...200°C);
- невысокая механическая прочность;
- малая стойкость в воде.

Защитное действие ЛКП обусловлено:

- механической изоляцией металла от внешней среды;
- ингибирующим действием пигмента;
- электроизолирующими свойствами.

ЛКП, нанесенные в один слой, – пористые и неравномерные по толщине. Поэтому их наносят в несколько слоев. Первый слой называется грунтом, он выполняет наиболее ответственные задачи – обеспечивает адгезию краски с металлическими и другими слоями, выполняет антикоррозионную функцию. Грунт наносят на тщательно подготовленную поверхность, с которой удаляют ржавчину, окалину, жировые отложения. Качество и долговечность ЛКП очень зависят от качества подготовки окрашиваемой поверхности.

8.4.3 Покрытие смолами и пластмассами

Покрытия смолами и пластмассами обладают высокими защитными свойствами в различных агрессивных средах (в том числе в воде, щелочах, кислотах). Их наносят послойно в жидком состоянии или футеровкой листовым материалом. Чаще всего используют фенолформаль-

дегидные, эпоксидные, кремнийорганические смолы, асфальтобитумные покрытия.

Бакелитовые (фенолформальдегидные) лаки стойки в большинстве агрессивных сред (кроме окислителей, щелочей, органических растворителей). Температура сушки 160...170°C. Наносят обычно 4...5 слоев. Их недостаток – хрупкость.

Эпоксидные смолы стойки к щелочам, ряду растворителей. У них хорошая адгезия к металлам.

Кремнийорганические смолы термостойкие, водоотталкивающие, хорошие диэлектрики.

Пластмассовые покрытия (особенно фторопласт) используют для футеровки стальной аппаратуры. Применяют винипласт, полиизобутилен, полиэтилен и др.

8.4.4 Покрытие эмалями

Эмали представляют собой стекловидную массу, которую получают сплавлением шихты (песок, мел, глина, полевой шпат) и плавней (бура, сода, поташ и др.). Кроме этого вводят окислы хрома, титана, цинка – они повышают жаростойкость, дают нужную окраску. Эмали стойки к химическому и температурному воздействию до 1100°C, а иногда до 1400°C. Эмалевую суспензию наносят на очищенную поверхность, и изделие подвергают обжигу при 800...1050°C.

8.5 Примеры характеристик важнейших покрытий

Охватить все разнообразие защитных покрытий, их сравнительные характеристики, стойкость в разнообразных условиях эксплуатации в данном курсе практически невозможно. Приведем только в качестве примера эти сведения для покрытий, наиболее распространенных в машиностроении и химической технологии. Более подробные сведения можно найти в справочной литературе.

Таблица 8.1 – Основные характеристики некоторых покрытий

Материал или вид покрытия	Электрохимиче- ский потенциал, В	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Твердость, Н/см ²	Удельное со- противление, 10 ⁻⁶ Ом/см
Цинк	-0,76	419	7,14	350	5,75
Хром	-0,71	1800	6,92	2200	15,25
Кадмий	-0,40	321	8,65	200	10,60
Никель	-0,25	1455	8,90	700	7,24
Олово	-0,13	232	7,30	50	11,50
Медь	+0,34	1083	8,95	350	1,65
Серебро	+0,79	961	10,53	250	1,50
Золото	+1,68	1063	19,28	180	2,00
Фосфат	-	750	-	250-300	-
Оксид	-	350	-	3000-4500	-
Хромат	-	-	-	-	-
Эмаль	-	350	-	5000-7000	-
Силикат	-	ок.400	-	4000-8000	-

Таблица 8.2 – Стойкость некоторых покрытий

Материал или вид по- крытия	Условия эксплуатации								
	Сухой воздух	Увлажнение по- верхности	Кислые пленки влаги	Щелочные плен- ки влаги	Пары азотной кислоты	Растворы азот- ной кислоты	Аммиачные па- ры	АМИНЫ	Мицелий грибов
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Цинк	+	Сл	-	-	Сл	-	Сл	-	+
Хром	+	+	+	+	Сл	+	+	+	Сл
Кадмий	+	+	-	-	+	-	+	-	Сл

Продолжение таблицы 8.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Никель	+	+	+	+	-	+	-	+	Сл
Олово	+	+	+	-	-	-	-	-	Сл
Медь	+	-	-	-	-	-	-	-	+
Серебро	+	+	+	+	+	-	+	-+	
Золото	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Фосфат	+	+	+	+	-	-	-	-	Сл
Оксид	+	+	+	-	-	-	-	-	Сл
Хромат	+	+	-	-	-	-	-	-	+
Эмаль	+	+	+	+	+	-	+	-	+
Силикат	+	+	+	+	+	-	+	-	+

Примечание: Приняты обозначения: + – стойкие покрытия; - – нестойкие покрытия; Сл – слабостойкие покрытия

8.6 Ингибиторы коррозии

Ингибиторы коррозии – это вещества, замедляющие коррозию. Их вводят в небольших количествах в окружающую среду. Ингибиторы коррозии применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом – в резервуарах, цистернах, системах отопления или охлаждения, паровых котлах, а также при хранении и транспортировке металлических изделий.

Защитное действие ингибиторов Z определяют по формуле

$$Z = \frac{v_0 - v}{v_0} 100, \quad (8.1)$$

где v_0 и v – скорость коррозии при отсутствии ингибитора и с ингибитором.

Существуют ингибиторы для защиты металлов в растворах и для защиты от атмосферной коррозии. Ингибиторы для растворов тормозят анодный или катодный процесс, поэтому их можно разделить на анодные и катодные.

Анодные ингибиторы – это пассиваторы анодных участков. Чаще всего это неорганические окислители – хроматы, нитраты, нитриты, молибдаты, вольфраматы. При концентрациях порядка $10^{-3} \dots 10^{-4}$ моль/л и более, стационарный потенциал металла облагораживается (смещается в положительную сторону) на несколько десятых вольта, а скорость анодного процесса резко снижается. Сюда же относятся щелочные соединения – фосфаты, полифосфаты, силикаты, бораты и др. Они «работают» только в присутствии растворенного кислорода – он играет роль пассиватора. Кроме того, они тормозят анодный процесс окисления, образуя труднорастворимые защитные пленки.

Катодные ингибиторы уменьшают эффективность катодного процесса или уменьшают площади катодных участков. Снижение эффективности катодного процесса достигается за счет:

- при кислородной деполяризации – уменьшения концентрации растворенного кислорода в растворе (пример – сульфит натрия Na_2SO_3);
- при водородной деполяризации – повышения перенапряжения выделения водорода [примеры – AsCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$]. Катионы мышьяка и висмута, восстанавливаясь на катодных участках, повышают перенапряжение выделения водорода.

Катодные ингибиторы менее эффективны, но и менее опасны, так как не вызывают усиления коррозии при слишком низких концентрациях.

Органические ингибиторы, адсорбируясь на поверхности металла, затрудняют и анодный, и катодный процессы.

Ингибиторы атмосферной коррозии подразделяются на летучие и нелетучие.

Нелетучие ингибиторы наносят на поверхность металла или упаковки. Пример – нитрит натрия NaNO_2 , он образует пассивную пленку. Межоперационная защита сталей заключается в окунании в горячий 25...30-процентный раствор NaNO_2 . Затем изделие упаковывают в бумагу, смоченную 10...15-процентным раствором NaNO_2 а затем – в парафинированную бумагу.

Летучие ингибиторы атмосферной коррозии защищают металл, находясь в газовой фазе. Они обладают высокой упругостью пара, адсорбируются на металле, защищая его от коррозии и иногда создавая гидрофобную (водоотталкивающую) поверхность. К летучим ингибиторам относятся нитриты некоторых аминов, сложные эфиры карбоновых кислот, карбонаты аминов. Очень эффективен карбонат дициклогексимиламина. Продолжительность действия летучего ингибитора зависит от скорости его полного испарения, а следовательно, и от герметичности упаковки металлического изделия. Обычно продолжительность действия составляет несколько месяцев, но при полной изоляции от окружающей среды для черных металлов может быть доведена до 10 лет.

Недостаток летучих ингибиторов – прекращение действия после полного испарения, часто токсичность, иногда они вызывают коррозию цветных металлов.

8.7 Анतिकоррозионные смазки

Защитить металл в межоперационный период можно смазками: нефтяными маслами, воском, вазелином. Есть и ингибиторные смазки, относительно дешевые, они легко наносятся, но только на сухую поверхность.

Недостатки защитных смазок: отсутствие товарного вида изделия, трудоемкость расконсервирования (особенно перед покраской).

8.8 Обработка коррозионной среды

Уменьшение агрессивности окружающей среды является одним из эффективных методов борьбы с коррозией. Такой подход возможен при работе в замкнутых или почти замкнутых объемах.

8.8.1 Обработка среды при газовой коррозии

Обработка среды в случае газовой коррозии сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, в которой исключается или значительно уменьшается термодинамическая вероятность протекания коррозии. Такие искусственные атмосферы называют защитными. Для стальных изделий защитная атмосфера не должна вызывать окисления, обезуглероживания, науглероживания, наводороживания. Расчет состава защитной атмосферы для данного сплава производят на основе термодинамических параметров, характеризующих возможные химические равновесия в системе «металл–газ».

В настоящее время для создания защитных атмосфер применяют следующие смеси:

- $H_2 - H_2O(\text{пар}) - N_2$;
- $H_2 - H_2O(\text{пар}) - CO - N_2$;
- $CO - CO_2 - H_2O(\text{пар}) - N_2$;
- $N_2 - CO - H_2$.

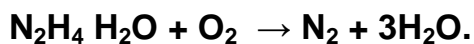
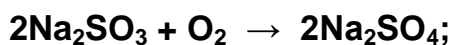
Иногда, например для никелевых, титановых сплавов, применяют вакуум, аргон или гелий. Для каждого металла или сплава с учетом условий их переработки и эксплуатации можно подобрать оптимальный состав защитной атмосферы, в том числе значительно отличающийся от вышеуказанных составов.

8.8.2 Обработка растворов электролитов

Обработка раствора электролита для снижения его агрессивности сводится к уменьшению концентрации деполяризатора и введению в него ингибиторов коррозии. Уменьшение концентрации деполяризатора достигается нейтрализацией кислых растворов (в случае водородной деполяризации) или удалением кислорода, то есть обескислороживанием (в случае кислородной деполяризации). Нейтрализацию кислых вод производят введением извести, мела или бикарбоната натрия (сода). Уменьшить содержание кислорода можно химическим, термическим или десорбционным способами.

При химическом обескислороживании в воду добавляют восстановители, которые быстро взаимодействуют с растворенным в воде кисло-

родом. Обычно для этого применяют гидросульфит натрия, сульфит натрия и гидразингидрат в присутствии катализаторов (соли меди или кобальта):



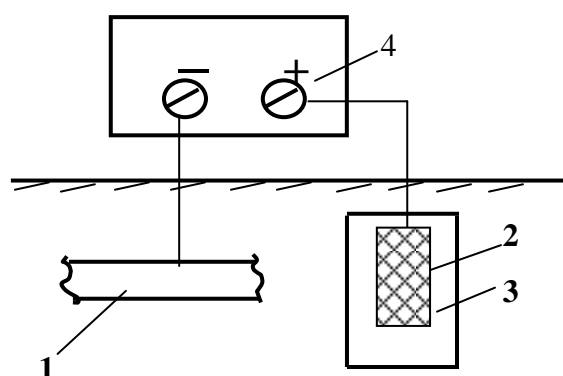
Удалить кислород можно также нагреванием (кипячением) и (или) резким уменьшением давления.

8.9 Электрохимическая защита

Сущность электрохимических методов защиты – подвергнуть изделие поляризации. В зависимости от знака поляризации различают катодную и анодную защиту.

8.9.1 Катодная защита

Катодная защита – это наиболее распространенный вид электрохимической защиты (для стали, меди, латуни, алюминия) в несильно агрессивных средах. Она эффективна для предотвращения коррозии в почвах, в морской воде, в емкостях с электролитами. Чаще всего этот метод применяется для защиты подземных конструкций (трубопроводов, кабелей, подземных частей металлических опор), металлоконструкций, работающих в воде (корпуса судов, портовые сооружения). Принципиальная схема катодной защиты представлена на рисунке 8.2.

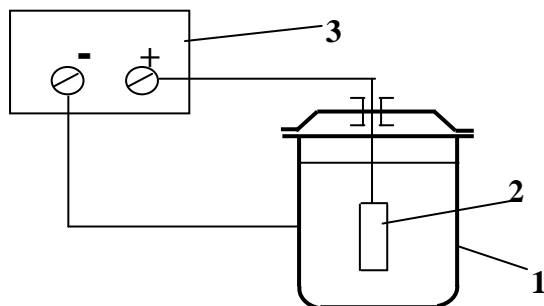


- 1 – защищаемый трубопровод;
- 2 – анод;
- 3 – засыпка;
- 4 – станция катодной защиты (СКЗ)

Рисунок 8.2 – Схема катодной защиты подземного трубопровода

Отрицательный полюс внешнего источника тока (станции катодной защиты 4, которая представляет собой понижающий трансформатор с выпрямителем) подключен к защищаемой конструкции 1, а положительный полюс – к вспомогательному электроду – аноду 2. В качестве анода применяют лом черных металлов (отслужившие рельсы, старые трубы). Для лучшего электрического контакта с почвой анод помещают в засыпку 3 – слой кокса с гипсом и солью. В процессе эксплуатации анод окисляется, а на поверхности защищаемого изделия осуществляется процесс катодной деполяризации. Накладываемое извне напряжение должно быть достаточным для обеспечения защитной плотности тока, которую рассчитывают в зависимости от природы защищаемого металла, типа коррозионной среды, величины электрического сопротивления цепи, желаемого радиуса защиты.

Для резервуаров схема катодной защиты выглядит следующим образом (рис. 8.3):



- 1 – защищаемый резервуар;
- 2 – анод;
- 3 – станция катодной защиты (СКЗ)

Рисунок 8.3 – Катодная защита резервуара

Эффективность катодной защиты характеризуется величиной защитного эффекта Z :

$$Z = \frac{v_1 - v_2}{v_1} 100 \%, \quad (8.2)$$

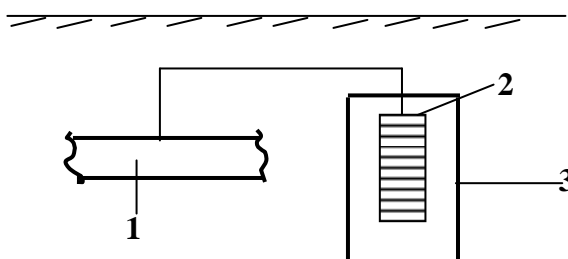
где v_1 и v_2 – показатели скорости коррозии без защиты и с защитой.

Катодную защиту часто применяют в комплексе с защитными покрытиями.

Не применяют катодную защиту при атмосферной коррозии, в неэлектропроводной среде (органические растворители, нефтепродукты).

8.9.2 Протекторная защита

Принципиальное отличие протекторной защиты от катодной состоит в том, что катодная поляризация защищаемого изделия достигается не применением внешнего источника тока, а использованием в качестве анода металла с более отрицательным электродным потенциалом, чем защищаемый металл.



- 1 – защищаемый трубопровод;
- 2 – анод;
- 3 – засыпка

Рисунок 8.4 – Схема протекторной защиты подземного трубопровода

В качестве материала протекторов используют алюминий, магний, цинк или сплавы на основе этих металлов. Целесообразно использовать отходы производства этих металлов.

Радиус действия протектора зависит от электропроводности среды, природы протектора (разницы электродных потенциалов между протектором и защищаемым изделием), особенностей конструкции, и др. Так, радиус действия цинкового протектора составляет:

- в дистиллированной воде 0,1 см;
- в морской воде 4 м;
- в 3 % NaCl 6 м.

Сильно увеличивает радиус действия защитное покрытие металла. Например, магниевый анод защищает 30 метров подземного трубо-

провода, не покрытого битумом, но защищает 8 км трубопровода, покрытого битумом.

Таблица 8.3 – Характеристики некоторых протекторов

Протектор	Засыпка	КПД, %	Практиче- ский экви- валент, А·ч/кг	Коэффициент отно- сительной эффек- тивности с учетом всех расходов
Цинк Ц-1	45 % глина, 25 % CaSO ₄ , 30 % Na ₂ SO ₄	61,3	500	1,1
Mg	63 % глина, 7 % CaSO ₄ , 20 % Na ₂ SO ₄ , 10 % MgSO ₄	49,0	230	4,8 (наиболее эф- фективный за счет большого радиуса действия)
МЛ-4 Mg 5%, Al – 2-3 %, остальное - Zn	То же	47,5	1040	1,0
АЦ-5 Al – 5 %, остальное - Zn	98 % Ca(OH) ₂ , 1,5 % NaCl, 0,5 % Hg ₂ Cl ₂	54,0	1550	2,3

Сравнивая катодную и протекторную защиты, можно констатировать, что принцип их действия схож, он отличается только способом достижения катодной поляризации защищаемого изделия.

Катодная защита имеет такие преимущества:

- большой радиус действия;
- не расходуются дорогие и дефицитные цветные металлы;
- легко контролируются и регулируются защитные параметры.

Протекторная защита имеет следующие преимущества:

- не расходуется электрическая энергия;

- практически нет необходимости в обслуживании, кроме регулярной (раз в несколько лет) смены протектора.

8.9.3 Анодная защита

Скорость электрохимической коррозии металла можно значительно снизить при его анодной поляризации (см. подраздел 3.7 «Пассивность металлов»). Для этого используют схему катодной защиты, изменяя полярность присоединения внешнего источника тока: защищаемое изделие присоединяют к положительному полюсу источника тока, а вспомогательный электрод (катод) – к отрицательному. При этом следует учитывать, что пассивация возможна не во всех средах. Скорость коррозии при анодной защите никогда не уменьшается до нуля, она только существенно снижается. Кроме того, анодная защита потенциально опасна: в случае перерыва в подаче тока или при достижении потенциала перепассивации возможно активное разрушение металла, поэтому анодная защита требует тщательного контроля. Зато расход электроэнергии здесь значительно меньше, а радиус действия больше.

9 ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Проблема коррозии металлов – это не только проблема увеличения долговечности и эксплуатационно-технической надежности металлических изделий, но и проблема экономически рационального использования природных ресурсов. В последние десятилетия очень остро ощущается нехватка природных ресурсов, что ставит под угрозу не только перспективу развития промышленности и сельского хозяйства, но и столь хрупкое экологическое равновесие в природе. В вопросе предотвращения вредных последствий истощения природных ресурсов борьбе с коррозией металлов отводится важное место. Известно, что значительная доля производства большинства практически важных металлов идет на восполнение потерь этих металлов в результате коррозии.

Каково современное состояние природных сырьевых и энергетических ресурсов? Известно, что запасы нефти исчерпаны на 80%, газа – на 70...75%, угля – на 2...3%. С учетом этого не следует рассчитывать на то, что полимерные материалы, сырьем для производства которых служат природный газ и нефть, смогут в будущем составить серьезную конкуренцию металлам в качестве конструкционных материалов. Для характеристики степени истощения ресурсов металлов можно использовать величину A – отношение их разведанных запасов к прогнозируемой на 20 лет потребности. Тогда все металлы можно разделить на четыре группы:

1 – металлы, имеющие большие ресурсы ($A > 10$): бериллий, магний, рений и некоторые другие металлы;

2 – металлы, чьи ресурсы ограничены ($10 > A > 5$): ниобий ($A = 9,4$), ванадий (7,1), редкоземельные металлы и иридий (6,0), хром (5,1);

3 – металлы, чьи ресурсы близки к исчерпанию ($5 > A > 1$): железо (4,4), алюминий (3,6), родий (3,4), платина (3,3), титан (3,3), кобальт (2,2), палладий (2,0), никель (1,6), молибден (1,4), олово (1,3), вольфрам (1,2) золото (1,1), кадмий (1,1), медь (1,1), ртуть (1,1), свинец (1,1);

4 – металлы, чьи ресурсы исчерпаны ($A < 1$): индий (0,7), цинк (0,6), серебро (0,4), висмут (0,3).

Из этих оценочных данных следует, что для большинства практически важных металлов природные ресурсы либо исчерпаны, либо близки к исчерпанию. Поэтому борьба за экономное использование и сохранение этих металлов в эксплуатации будет обостряться во всех промышленно развитых странах.

Ежегодно мировая промышленность извлекает из земных недр около 11 – 12 миллиардов тонн топлива, руд, стройматериалов и других необходимых ископаемых. В то же время конечная продукция – металлы, топливо, пластмассы, стройматериалы и др. – составляет примерно 2 миллиарда тонн. Таким образом, в результате промышленной деятельности ежегодно масса промышленных отходов, загрязняющих окру-

жающую среду, составляет 9...10 миллиардов тонн. Эти отходы не только нарушают экологическое равновесие, но и вызывают интенсивную коррозию металлов.

Так, например, промышленность активно загрязняет атмосферу различными газами, пылью и дымами. С точки зрения коррозионного разрушения металлов наиболее опасными являются оксиды серы, сероводород, оксиды азота, а также пыль, содержащая примеси металлов, имеющих высокое положительное значение электродного потенциала (медь, ртуть и др.). Годовая мировая эмиссия сернистого ангидрида SO_2 составляет 140...150 миллионов тонн, что эквивалентно 70 миллионам тонн серы, то есть вдвое больше, чем необходимо для годового производства серной кислоты. Такое огромное количество сернистого ангидрида в атмосфере представляет не только биологическую, экологическую, но и коррозионную опасность. Это увеличивает скорость атмосферной коррозии различных металлов в 5...10 раз. В некоторых случаях высокое содержание SO_2 в атмосфере приводит к понижению pH дождевой воды до 2...3 (кислотные дожди). Негативное экологическое влияние кислотных дождей широко известно, но не меньший вред они наносят металлическим изделиям. К этому следует добавить то, что львиная доля выбросов SO_2 в атмосферу связана с производством металлов.

Сероводород приблизительно в 100 раз токсичнее сернистого ангидрида. С коррозионной точки зрения он наиболее опасен для изделий радиоэлектронной и электротехнической промышленности, что вызывает повышенное потребление золота, серебра, родия, которые используются при изготовлении контактов, особенно в микроэлектронике.

Не только биологически, но и коррозионно опасны оксиды азота, фтористый и хлористый водороды. В присутствии влаги они вызывают коррозию многих металлов, особенно алюминия, титана, циркония. Хромоникелевые стали подвергаются питтинговой коррозии. Большую опасность представляет сброс хлоридов в пресноводные водоемы. Только в Германии ежегодно в реки сбрасывается до 10 миллионов тонн хлоридов, что резко снижает промысловое значение рек и озер и создает

большую коррозионную опасность для металлических изделий, эксплуатируемых в пресноводной среде.

Тепловые электростанции и металлургические производства в больших количествах выделяют в атмосферу твердые вещества в виде пыли. За последние 100 лет содержание пыли в атмосфере повысилось на 25%. Пыль, содержащая углерод и другие восстановители, вызывает восстановление пассивирующих пленок на металлах и провоцирует локальную коррозию. Очень опасно осаждение на стали, алюминии, цинке, магнии пыли, содержащей менее активные металлы (такие, как медь, ртуть, олово, свинец). Это приводит к интенсивному развитию контактной коррозии. Особую опасность представляет пыль, содержащая ртуть, если учесть масштабы выделения этого металла в атмосферу. Например, в США при сжигании угля с летучей золой, в атмосферу выбрасывается ежегодно 5000 тонн ртути, что составляет около половины ее мирового производства. Не меньшую опасность представляет выделение в атмосферу свинца с выхлопными газами автомобилей, поэтому цивилизованные страны отказались от применения этилированных бензинов.

Таким образом, затраты на природоохранные и экологические мероприятия, направленные на предотвращение антропогенного загрязнения окружающей среды, должны компенсироваться не только уменьшением убытков, связанных с заболеваниями людей, потерями лесов, урожаяев, разрушением природных ландшафтов, но и убытков в результате коррозии металлов и невозполнимых потерь природного сырья.

Коррозия металлов – одна из существенных причин, усугубляющих экологические проблемы. Например, коррозионное разрушение трубопроводов, резервуаров, реакторов, цистерн может вызвать разлив агрессивных и биологически опасных жидкостей и выделение в атмосферу опасных газов. Это приводит к местному загрязнению окружающей среды, причем локальная концентрация опасных веществ может многократно превысить предельно допустимые величины. В последние десятилетия трубопроводный транспорт, как наиболее экономичный, усиленно развивался, что увеличивает опасность локального разруше-

ния трубопроводов. В Украине эта проблема особенно острая, если принять во внимание высокую степень изношенности трубопроводов. Примеров тяжелых экологических последствий коррозионного разрушения трубопроводов в нашей стране очень много.

Немалую экологическую опасность представляет применение некоторых современных методов защиты металлов от коррозии. Приведем два характерных примера.

1 Применение лакокрасочных покрытий вызывает выделение в атмосферу паров биологически опасных растворителей – до 2 килограммов на душу населения.

2 Сточные воды гальванических цехов, предназначенных для нанесения металлических защитных покрытий, содержат ряд биологически активных анионов, а также ионы тяжелых металлов (медь, ртуть, хром, свинец), которые не только высокотоксичны, но и аккумулируются в растениях и водных организмах.

Таким образом, применение различных методов борьбы с коррозией и разработка новых способов защиты металлов должны учитывать возможные негативные экологические последствия борьбы с коррозией металлов.

10 МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ

На практике трудно учесть все особенности коррозионного разрушения металлов и сплавов в конкретных условиях эксплуатации без коррозионных испытаний. По условиям и методике проведения испытаний, способу оценки их результатов различают методы: высокотемпературные и низкотемпературные, массовые (весовые), объемные, оптические, электрохимические, коррозионно-механические, в жидкой или газообразной среде и многие другие. Коррозионные исследования и испытания проводят для решения разнообразных теоретических и прикладных задач. Можно определить следующие цели коррозионных испытаний:

- выбор наилучшего металла (сплава) для изготовления конкретного металлического изделия;
- выбор наилучшего метода защиты от коррозии;
- оценка коррозионной агрессивности среды;
- контроль качества выпускаемой продукции или поступающего сырья;
- определение причин преждевременного выхода металлических изделий из строя;
- прогнозирование сроков эксплуатации или хранения изделий.

По характеру организации все методы коррозионных исследований и испытаний можно разделить на три основные группы.

Лабораторные методы – ускоренные исследования специально подготовленных образцов в искусственно созданных условиях протекания коррозии. Лабораторные исследования являются ускоренными. Перед их проведением следует проводить теоретический анализ, который позволяет правильно определить методику, условия и продолжительность испытаний, предварительно ограничить круг рассматриваемых металлических материалов.

Полевые испытания – исследования специально подготовленных образцов в естественных условиях: в почве, атмосфере, море, цехе, и др. Такие испытания весьма длительны, но позволяют получить ответ на вопрос о характере поведения данного металлического материала или способа защиты в предполагаемых условиях эксплуатации.

Натурные испытания – испытание конкретных металлических изделий в естественных условиях эксплуатации (в реальных механизмах, сооружениях или при хранении). Эти испытания проводятся после лабораторных и полевых испытаний. Надежные и полезные для практики результаты натурных испытаний могут быть получены только после длительных испытаний статистически достоверного, достаточно большого количества образцов.

Следует иметь в виду, что все результаты коррозионных испытаний сравнительны, они не обладают свойствами абсолютных характери-

стик, таких, например, как прочность, твердость, ударная вязкость и других механических характеристик металлов.

10.1 Лабораторные методы

Неверно организованные лабораторные опыты могут привести к неверным (иногда отрицательным) результатам. В ходе ускоренных лабораторных исследований следует учитывать ряд важных принципов их проведения:

- испытания необходимо проводить в условиях, когда коррозия протекает по тому же механизму, что и в условиях эксплуатации;
- состав и свойства коррозионной среды должны быть адекватными условиям эксплуатации;
- необходимо принимать во внимание условия работы изделий (например, если речь идет об атмосферной коррозии, надо периодически смачивать поверхность образца);
- следует учитывать физико-химические особенности исследуемого металла;
- важно правильно выбрать показатель коррозии – весовой, объемный, время появления первого очага коррозии, число коррозионных точек на единице поверхности и т. д.
- учитывать контролирующий (лимитирующий) фактор коррозии с тем, чтобы для ускорения испытаний влиять именно на этот фактор;
- ускорять процесс в течение значительной части времени испытаний;
- ускорять процесс, применяя агрессивные компоненты или активные деполяризаторы;
- по возможности ускорять процесс повышенной температурой.

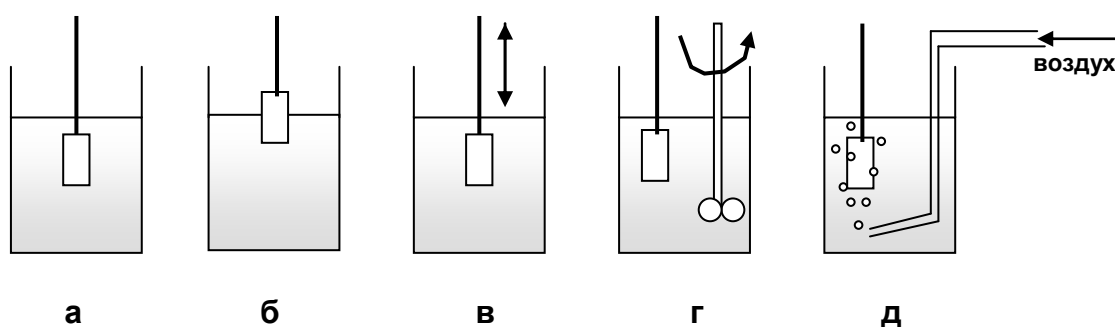
10.1.1 Исследования газовой коррозии

Исследования на газовую коррозию (жаростойкость) проводят либо в воздухе, либо в специально созданной смеси газов, имитирующей конкретные условия эксплуатации.

При исследовании газовой коррозии периодически или непрерывно следят за массой образца, помещенного в печь. В итоге получают данные для определения кинетических уравнений скорости газовой коррозии. Это позволяет выяснить механизм окисления металла и определить тормозящий (контролирующий) фактор процесса. Можно определять либо увеличение массы образца, если пленка продуктов коррозии прочно держится на поверхности металла, либо убыль массы, если пленка легко (механически или химически) удаляется с поверхности.

10.1.2 Исследования в электролитах

Для таких испытаний готовят образцы заданных размеров, предварительно очистив и обезжирив их поверхность. Образцы подвешивают или закрепляют в соответствующих установках на приспособлениях из стекла или полимерных материалов. В качестве среды часто используют 3%-ный раствор NaCl. Хлорид натрия содержит ион Cl^- – активный ион-активатор, но и этот раствор не всегда эффективен для металлов, корродирующих с анодным контролем. Разновидности таких испытаний представлены на рисунке 10.1



а – полное постоянное погружение; б – частичное погружение; в – периодическое погружение; г – перемешивание раствора; д – аэрация

Рисунок 10.1 – Схема испытания при погружении в раствор электролита

Испытания при постоянном погружении можно проводить при полном или частичном погружении, в случае необходимости – при перемешивании, нагревании, аэрации или в проточной коррозионной среде. Испытания при периодическом погружении проводят с целью ускорения

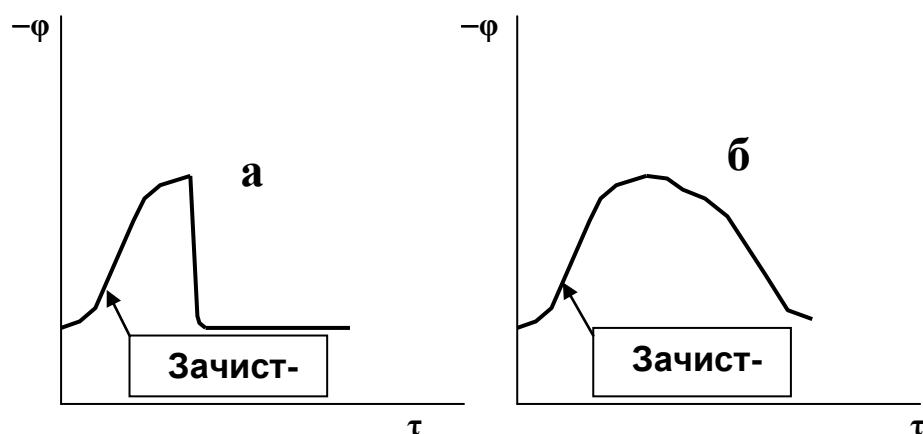
процесса путем постоянного возобновления на поверхности металла тонкой пленки электролита. Если процесс происходит с кислородной деполаризацией, то уменьшение толщины пленки влаги ускоряет коррозию; при анодном контроле это замедляет ее. Обычно погружение и возобновление пленки влаги проводят несколько раз в час, так, чтобы 15 – 20% времени образцы были погружены в раствор, а 80 – 85% времени находились вне электролита.

Испытания при постоянной влажности проводят в коррозионных камерах, снабженных автоматическими системами поддержания температуры и влажности, причем чаще всего относительная влажность составляет 100%.

10.1.3 Электрохимические исследования

Проведение электрохимических исследований позволяет получить данные, характеризующие как механизм коррозионного процесса, так и определить контролирующий (лимитирующий) фактор, а также скорость окисления металла. Основным методом электрохимических исследований – съемка поляризационных кривых, которую можно осуществить гальваностатическим или потенциостатическим способом. При гальваностатическом способе задается величина тока и измеряется наблюдаемая величина электродного потенциала. При потенциостатическом способе, наоборот, задается величина потенциала и измеряется величина тока. В качестве электродов сравнения обычно применяют хлорсеребряный или каломельный электроды. В итоге получают поляризационные диаграммы, аналогичные тем, что представлены на рисунке 3.7. Широко применяются и другие разнообразные методы электрохимических исследований, например наблюдение за изменением потенциала во времени.

Электрохимически можно оценить способность металла к восстановлению пассивного состояния. Для этого наблюдают изменение величины потенциала после прекращения зачистки поверхности металла (рисунок 10.2).



а – быстрое восстановление; б – медленное восстановление

Рисунок 10.2– Определение способности металла к восстановлению пассивного состояния

В процессе зачистки снимается защитная пленка, потенциал смещается в отрицательную сторону, металл активизируется. После прекращения зачистки на металле вновь образуется защитная пленка, металл пассивируется и потенциал возвращается к своему первоначальному значению. Если это происходит быстро (рисунок 10.2а), значит, металл в данных условиях быстро восстанавливает пассивное состояние.

Электрохимические методы исследования очень разнообразны, они постоянно совершенствуются и развиваются и в настоящее время играют решающую роль в развитии теории коррозии и изыскании эффективных методов защиты металлов. С помощью этих методов определяют оптимальные концентрации ингибиторов, эффективность и срок службы защитных покрытий, режимы электрохимической защиты и т. д.

10.1.4 Коррозионно-механические испытания

Испытания на коррозию под напряжением проводят по двум возможным схемам: при постоянном механическом напряжении и при постоянной деформации. Принципы создания напряжений и деформации могут быть различными. Оценка результатов испытаний проводят по времени растрескивания или полного разрушения. Испытания на коррозионную усталость ведут на обычных машинах для усталостных испыта-

ний металлов, которые снабжают специальной ванной с электролитом. Образец, находясь в контакте с раствором, подвергается циклическим знакопеременным нагрузкам.

10.2 Полевые и натурные испытания

Полевые испытания проводят на специально оборудованных климатических коррозионных станциях. Эти станции расположены в различных климатических зонах и позволяют выявить специфику влияния климатических факторов на металлы и средства их защиты. На станции располагают стенды для экспонирования образцов, которые закрепляют под углом $30...45^\circ$ к горизонту. Стенды можно располагать на открытом воздухе, под навесом, в специальном жалюзийном домике для исключения проникновения атмосферных осадков или в других условиях. На коррозионной станции обязательно ведут необходимые метеонаблюдения, проводят анализы воздуха на содержание агрессивных газов и механических загрязнений. Коррозионные станции, расположенные в приморской зоне, имеют специальные стенды для испытания образцов под водой или в условиях периодического смачивания.

При испытаниях на почвенную коррозию обязательно образцы располагают на нескольких различных глубинах.

Натурные испытания отличаются высокой сложностью, так как объектом исследования являются конкретные образцы техники. Такие испытания заключаются в регулярном наблюдении за состоянием отдельных деталей и измерении тех рабочих параметров, которые могут быть связаны с коррозионным состоянием отдельных деталей. Периодически осуществляют частичную или полную разборку изделия. Оценку состояния отдельных деталей и изделия в целом ведут в значительной степени визуально, в отдельных случаях проводят механические или другие испытания прокорродировавших деталей. Натурные испытания изделий ведут в различных климатических зонах в реальных условиях эксплуатации в течение всего установленного срока службы этих изделий. Кроме того, натурным испытаниям подвергаются также изделия, находящиеся на длительном опытном хранении.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Основные термины и их обозначение

Термин	Буквенное обозначение	Единицы измерения
1	2	3
Активность ионов металла в растворе	a	моль/л
Весовой показатель коррозии	v	г/(м ² ·час)
Водородный показатель	pH	—
Время	τ	*
Глубина проникновения коррозионного разрушения	σ	мм
Глубинный показатель коррозии	П	мм/год
Градиент концентрации	$\frac{dC}{dx}$	моль/(л·м)
Защитное действие	Z	—
Изменение массы металла	Δm	г, кг
Количество участвующих в электродном процессе электронов	z	—
Константа равновесия для гетерогенного процесса окисления металла	K_p	*
Константа скорости реакции	k	*
Концентрация кислорода на поверхности металла	C_x	моль/л
Концентрация кислорода на поверхности пленки	C₀	моль/л
Коэффициент диффузии	K_d	*
Коэффициент пассивности	π	—
Коэффициент защитного действия ингибитора	Z	—
Критерий Бэдфордта	$\frac{V_{окс}}{V_{мет}}$	—
Критическое напряжение	σ_{кр}	Н/м ²
Относительный потенциал электрода	φ	В
Стандартный потенциал электрода	φ°	В
Парциальное давление кислорода в условиях эксплуатации изделия	P'_{O₂}	Па
Перенапряжение	η	В
Плотность тока	i	А/м ²
Площадь поверхности металла	S	м ²
Поляризация (анодная и катодная)	Δφ_а и Δφ_к	В
Поляризуемость (катодная и анодная)	P_к, P_а	Ом

Продолжение таблицы 11.1

1	2	3
Постоянная Фарадея	F	Кл/экв
Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса	A	–
Растягивающее напряжение	σ	Н/м ²
Сечение диффузии	S	м ²
Стандартный относительный потенциал электрода	φ°	В
Температура	T (t)	К (°С)
Ток коррозии	I	А
Толщина диффузионного слоя	δ	мкм
Толщина пленки продуктов коррозии	x	мкм, мм
Удельная электропроводность	χ	См/м
Универсальная газовая постоянная	R	Дж/(моль·К)
Упругость диссоциации оксида (равновесное давление кислорода над оксидом в условиях эксплуатации)	P_{O₂}	Па
Электрическое (омическое) сопротивление коррозионной цепи	R	Ом
Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента	ε	В
Электрохимический эквивалент	k_э	Кл/экв
Энергия активации процесса коррозии	E_a	кДж/моль
Энергия Гиббса процесса	ΔG	кДж/моль

Примечание: звездочкой указаны случаи, когда единицы измерения отсутствуют, или указываются конкретно в конкретных случаях

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

	Стр
Адсорбционные пленки влаги.....	54
Анодная защита.....	81
Анодная потенциостатическая кривая	46
Анодные ингибиторы.....	74
Анодные покрытия.....	69
Антикоррозионные смазки.....	76
Атмосферная коррозия.....	54
Атмосферная коррозия железа.....	63
Аустенитные нержавеющие стали.....	65
Биологическая коррозия.....	51
Ванадиевая коррозия.....	21
Весовой показатель коррозии.....	7
Влажность почвы.....	57
Внешние и внутренние факторы электрохимической коррозии	47
Внешние факторы газовой коррозии.....	19
Внешние факторы коррозии.....	8
Внутренние факторы газовой коррозии.....	18
Внутренние факторы коррозии.....	8
Водородная деполяризация.....	31,39
Высокотемпературная пассивация.....	23
Глубинный показатель коррозии.....	8
Графики Пурбэ.....	33
Диффузно-кинетический режим роста пленки.....	16
Диффузный контроль газовой коррозии.....	15
Жаропрочность	10
Жаростойкое легирование.....	24
Жаростойкость.....	10
Защита от газовой коррозии.....	24
Защитное действие ингибиторов	74
Защитные атмосферы.....	27
Защитные покрытия для газовой коррозии.....	27
Ингибиторы атмосферной коррозии.....	75
Ингибиторы коррозии.....	74
Ионы-активаторы и ионы-ингибиторы.....	49
Исследования коррозии в электролитах.....	89
Исследования газовой коррозии.....	88
Катодная защита.....	78
Катодные ингибиторы.....	74
Катодные покрытия.....	68

Кинетика газовой коррозии.....	11
Кинетика электрохимической коррозии.....	37
Кинетические уравнения скорости газовой коррозии.....	14
Кинетический контроль газовой коррозии.....	14
Кислородная деполяризация.....	31,40
Классификация коррозии.....	4
Классификация методов защиты от коррозии.....	68
Константа равновесия для газовой коррозии.....	10
Контролирующая (лимитирующая) стадия.....	43
Контроль электрохимических процессов коррозии.....	43
Коррозионная плотность тока.....	42
Коррозионная стойкость.....	3
Коррозионная усталость.....	54
Коррозионное разрушение.....	3
Коррозионное растрескивание.....	52
Коррозионно-механические испытания.....	91
Коррозионно-механическое разрушение металлов.....	52
Коррозионные диаграммы.....	41
Коррозионные исследования и испытания.....	86
Коррозионные пленки.....	12
Коррозионный эффект.....	3
Коррозия нержавеющей сталей.....	65
Коррозия низколегированных сталей.....	64
Коррозия под действием блуждающих токов.....	59
Косвенные потери от коррозии.....	4
Коэффициент пассивности.....	45
Критерий Бэдфордта.....	13
Критическая влажность.....	54
Критическое (пороговое) напряжение.....	54
Лабораторные методы коррозионных испытаний.....	87
Лакокрасочные покрытия.....	72
Легирование.....	18,24,65
Леглирующие элементы.....	18,26
Линейный закон роста пленки.....	15
Логарифмический закон роста пленки.....	16
Металлические покрытия.....	68
Механизм электрохимической коррозии.....	30
Морская коррозия.....	60
Науглероживание.....	20
Неметаллические покрытия.....	70
Обезуглероживание.....	20
Обработка растворов электролитов.....	77
Обработка среды при газовой коррозии.....	76

Оксидирование.....	70
Оксидные и фосфатные пленки.....	70
Параболический закон роста пленки.....	16
Пассивность металлов.....	45
Перепассивация.....	23
Показатели коррозии (прямые и косвенные).....	7
Покрытие смолами и пластмассами.....	73
Покрытие эмалями.....	73
Полевые и натурные испытания.....	91
Поляризация электродов.....	38
Поляризуемость (поляризационное сопротивление).....	42
Пористость почвы.....	58
Почвенная (грунтовая) коррозия.....	57
Предельный диффузионный ток.....	40
Протекторная защита.....	79
Прямые потери от коррозии.....	4
Радиус действия протектора.....	79
Ряд пассивности металлов.....	46
Скорость роста пленки.....	14
Сплошность пленки продуктов коррозии.....	13
Способы нанесения металлических покрытий.....	69
Стадии газовой коррозии.....	11
Степень истощения ресурсов металлов.....	82
Температурная зависимость константы скорости коррозии.....	21
Термодинамика электрохимической коррозии.....	32
Термодиффузионные покрытия.....	27
Ток коррозии.....	38
Упругость диссоциации оксида.....	11
Уравнение Аррениуса.....	21
Фазовая пленка влаги.....	55
Факторы коррозии.....	8, 18
Формула Нернста.....	30
Фосфатирование.....	71
Характеристики протекторов.....	80
Химическая коррозия.....	10
Цели коррозионных испытаний.....	86
Электродный потенциал.....	28
Электропроводность почвы.....	58
Электропроводность слоя оксида.....	25
Электрохимическая защита.....	77
Электрохимическая коррозия.....	4, 27
Электрохимические исследования коррозии.....	90

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шлугер М.А. Коррозия и защита металлов/ М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
- 2 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
- 3 Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
- 4 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. – Т.1/Под ред. А.А. Герасименко.– М.: Машиностроение, 1987.– 688 с.
- 5 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. – Т.2/Под ред. А.А. Герасименко.– М.: Машиностроение, 1987.– 784 с.
- 6 Коррозия и основы гальваностегии/ А.И. Малахов, К.М. Тютина, Т.Е. Цупак – М.: Химия, 1987. – 208 с.
- 7 Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией/ Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А.Видуховский – Л.: Химия, 1980. – 224 с.
- 8 Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник: – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
- 9 Гарпунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.
- 10 Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Коррозия и защита металлов» / Сост. А.П.Авдеенко. – Краматорск: КИИ, 1988. – 28 с.

14 СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ.....	4
1.1 Потери от коррозии.....	4
1.2 Классификация коррозии.....	4
1.3 Показатели коррозии (скорость коррозии)	7
1.4 Факторы коррозии.....	8
2 ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.....	10
2.1 Жаропрочность и жаростойкость.....	10
2.2 Термодинамика газовой коррозии.....	10
2.3 Кинетика газовой коррозии.....	11
2.3.1 Условие сплошности пленки, критерий Бэфордта.....	13
2.3.2 Кинетические уравнения скорости газовой коррозии...	14
2.4 Внутренние и внешние факторы газовой коррозии.....	18
2.4.1 Внутренние факторы газовой коррозии.....	18
2.4.2 Внешние факторы газовой коррозии.....	19
2.5 Защита от газовой коррозии.....	24
2.5.1 Легирование.....	24
2.5.2 Создание защитных атмосфер.....	27
2.5.3 Защитные покрытия.....	27
3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.....	27
3.1 Возникновение электродного потенциала.....	28
3.2 Механизм электрохимической коррозии.....	30
3.3 Термодинамика электрохимической коррозии.....	32
3.4 Диаграммы Пурбэ.....	33
3.5 Кинетика электрохимической коррозии.....	37
3.6 Коррозионные диаграммы.....	41
3.7 Пассивность металлов.....	45
3.8 Анодные поляризационные кривые.....	46
3.9 Внешние и внутренние факторы электрохимической корро- зии.....	47
4 БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ.....	51
5 КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛ- ЛОВ.....	52
6 КОРРОЗИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ.....	54
6.1 Атмосферная коррозия.....	54
6.2 Почвенная (грунтовая) коррозия.....	57
6.2.1 Влияние влажности почвы.	57
6.2.2 Влияние пористости и кислотности почвы.....	58
6.2.3 Защита от почвенной коррозии.....	59
6.3 Коррозия под действием блуждающих токов.....	59
6.4 Морская коррозия.....	60

7. КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ.....	61
7.1 Влияние кислорода и анионов.....	62
7.2 Влияние рН среды.....	62
7.3 Атмосферная коррозия железа.....	63
7.4 Коррозия низколегированных сталей.....	64
7.5 Коррозия нержавеющей сталей.....	65
8 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ.....	67
8.1 Классификация методов защиты от коррозии.....	68
8.2 Классификация защитных покрытий на металлах	69
8.3 Металлические покрытия.....	70
8.4 Неметаллические покрытия.....	72
8.4.1 Неорганические покрытия.....	72
8.4.2 Лакокрасочные покрытия.....	73
8.4.3 Покрытие смолами и пластмассами.....	73
8.4.4 Покрытие эмалями.....	73
8.5 Примеры характеристик важнейших покрытий	75
8.6 Ингибиторы коррозии.....	77
8.7 Антикоррозионные смазки.....	79
8.8 Обработка коррозионной среды.....	79
8.8.1 Обработка среды при газовой коррозии.....	80
8.8.2 Обработка растворов электролитов.....	80
8.9 Электрохимическая защита.....	81
8.9.1 Катодная защита.....	81
8.9.2 Протекторная защита.....	83
8.9.3 Анодная защита.....	85
9. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛ- ЛОВ.....	85
10 МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТА- НИЙ.....	89
10.1 Лабораторные методы.....	91
10.1.1 Исследования газовой коррозии.....	91
10.1.2 Исследование в электролитах.....	92
10.1.3 Электрохимические исследования.....	93
10.1.4 Коррозионно-механические испытания.....	94
10.2 Полевые и натурные испытания.....	95
ПРИЛОЖЕНИЕ...А. Основные термины и их обозначения.....	96
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	98
ЛИТЕРАТУРА.....	101

Учебное издание

Анатолий Петрович Авдеенко
Александр Елисеевич Поляков

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Краткий курс лекций

Редактор Нелли Александровна Хахина

Подп. к печати
Офсетная печать. Усл. печ листов 6,5
Тираж экз. Заказ №

Формат 60x84/16.
Уч.- изд. листов 4,72

ДГМА. 84313, г. Краматорск, ул. Шкадинова, 72