

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Оренбургский государственный университет"

В.И.ФЕДОРЧЕНКО

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Рекомендовано Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 270109 – Теплогазоснабжение и вентиляция, а также для студентов других специальностей архитектурно-строительного факультета.

Оренбург 2009

УДК 620.193(075.8)

ББК 34.66 Я 73

Ф-33

Рецензент

кандидат химических наук, доцент Г.И. Якушева

Федорченко В.И.

Ф-33 **Коррозия металлов: учебное пособие/ В. И. Федорченко.**
– Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. -127 с.

ISBN

В пособии рассмотрены основы теории химической и электрохимической коррозии металлов, приведена подробная классификация коррозионных процессов, а также способы защиты металлов от коррозии. Особенное внимание уделено атмосферной и подземной видам коррозии металлов, а также коррозии трубопроводов.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 270109 – Теплогазоснабжение и вентиляция, а также для студентов других специальностей архитектурно-строительного факультета.

Ф 2608000000

ББК 34.66 Я 73

ISBN

© Федорченко В.И., 2009

© ГОУ ОГУ, 2009

Содержание

Введение.....	6
1 Классификация коррозионных процессов.....	7
2 Химическая коррозия металлов.....	11
2.1 Термодинамика химической коррозии металлов.....	11
2.2 Пленки на металлах.....	14
2.2.1 Условия образования и классификация пленок.....	14
2.2.2 Условие сплошности пленок на металлах.....	16
2.3 Влияние различных факторов на химическую коррозию металлов.....	17
2.3.1 Температура.....	18
2.3.2 Состав газовой среды.....	19
2.3.3 Скорость движения газовой среды.....	20
2.3.4 Состав сплава и структура металла.....	21
2.3.5 Скорость движения газовой среды.....	22
2.3.6 Режим нагрева.....	22
2.3.7 Состав сплава.....	23
2.3.8 Структура металла.....	24
2.3.9 Деформация металла.....	25
3 Электрохимическая коррозия металлов.....	26
3.1 Двойной электрический слой и электродные потенциалы.....	26
3.1.1 Скачок потенциала на границе металл – электролит.....	28
3.2 Механизм электрохимической коррозии металлов.....	29
3.2.1 Коррозионные гальванические элементы и причины их возникновения.....	29
3.2.2 Схема и особенности электрохимического коррозионного процесса.....	33
3.3 Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией.....	35
3.4 Защита металла от коррозии в нейтральных средах.....	38
3.5 Коррозионные процессы с водородной деполяризацией.....	39
3.6 Пассивность металлов.....	44
3.7 Внутренние и внешние факторы электрохимической коррозии металлов.....	52
3.7.1 Положение металла в периодической системе элементов Д.И.Менделеева.....	52
3.7.2 Механический фактор.....	53
3.7.2.1 Постоянные напряжения (коррозионное растрескивание).....	53
3.7.2.2 Переменные напряжения (коррозионная усталость).....	55
3.7.2.3 Истирающее воздействие (коррозия при трении).....	56
3.7.2.4 Кавитационное воздействие.....	57

3.7.3	Водородный показатель pH раствора.....	58
3.7.4	Состав и концентрация нейтральных растворов.....	60
3.7.5	Ингибиторы и стимуляторы электрохимической коррозии металлов.....	61
3.7.6	Температура и давление	66
3.7.7	Контакт с другими металлами.....	70
3.7.7.1	Контакт в обычных условиях	70
3.7.7.2	Контакт в условиях возможного пассивирования.....	73
3.7.8	Внешние и блуждающие токи.....	74
3.7.8.1	Поляризация внешним постоянным током в обычных условиях... ..	74
3.7.8.2	Поляризация внешним постоянным током в условиях возможного пассивирования.	75
3.7.8.3	Поляризация внешним постоянным током в присутствии ингибиторов коррозии (замедлителей).....	76
3.7.8.4	Блуждающие токи.....	77
4	Некоторые виды коррозии металлов.....	79
4.1	Атмосферная коррозия металлов.....	79
4.1.1	Классификация и механизм атмосферной коррозии металлов.....	79
4.1.2	Особенности атмосферной коррозии металлов и ее контролирующий процесс.....	80
4.1.3	Факторы атмосферной коррозии металлов.....	81
4.1.4	Методы защиты металлов от атмосферной коррозии.....	83
4.2	Подземная коррозия металлов.....	84
4.2.1	Классификация и механизм подземной коррозии металлов.....	84
4.2.2	Контролирующий фактор и особенности подземной коррозии металлов.....	85
4.2.3	Влияние различных факторов на подземную коррозию металлов.....	85
4.2.4	Методы борьбы с подземной коррозией металлов.....	91
5	Коррозия в холодной и горячей воде.....	95
5.1	Общие положения.....	95
5.2	Питьевая и хозяйственная (холодная) вода.....	96
5.2.1	Свойства и характеристика коррозионного действия.....	96
5.2.2	Равномерная и местная коррозия металла.....	96
5.3	Теплая, охлаждающая и циркуляционная вода.....	101
5.3.1	Охлаждающая вода.....	101
5.3.2	Циркуляционная вода.....	103
5.3.3	Теплая вода.....	104
5.4	Вода, содержащая соли.....	104
5.4.1	Вода с повышенным содержанием солей.....	104
5.4.2	Вода с незначительным содержанием солей.....	106
5.5	Вода с очень малой скоростью течения.....	107
5.6	Эрозия, вызываемая водой.....	108

6	Коррозия трубопроводов.....	110
6.1	Общие положения.....	110
6.2	Водопроводные системы.....	110
6.2.1	Проблемы коррозии.....	110
6.2.2	Меры борьбы с коррозией.....	112
6.3	Газопроводные системы.....	115
6.4	Подземные трубопроводы.....	116
6.4.1	Проблемы коррозии.....	116
6.4.2	Меры борьбы с коррозией.....	122
	Список использованных источников.....	127

Введение

Металлы и их сплавы, несмотря на всё более широкое использование полимерных материалов, являются наиболее важными современными конструкционными материалами. Однако всюду, где эксплуатируются металлические конструкции, есть вещества, которые, взаимодействуя с металлами, постепенно разрушают их. Внешне это выражается в появлении ржавчины на поверхности металлов, которая постепенно разрушает металл, превращая металлическую конструкцию в изделие, непригодное к эксплуатации. Слово коррозия происходит от латинского "korrodere", что означает "разъедание".

Коррозия - это самопроизвольное разрушение металла в результате окислительного химического или электрохимического взаимодействия с компонентами окружающей среды. Средой, в которой происходит коррозия металлов, являются обычно различные жидкости и газы.

Коррозия является самопроизвольным процессом разрушения металлов, поэтому к коррозии не относится процесс преднамеренного разрушения металлов при их растворении в кислотах, при работе гальванических элементов, при анодном растворении в процессе электролиза, радиоактивном распаде, механическом разрушении (шлифовка металлов или износ трущихся деталей) и т.п.

Коррозия металлов имеет место в большей или меньшей степени всюду, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические изделия и конструкции.

Коррозия наносит большой ущерб экономике любой страны. Потери от коррозии металлов складываются на безвозвратные (прямые) и косвенные. Прямые потери представляют потери металла из-за его превращения в продукта коррозии (ржавчину), а косвенные потери связаны с отказом в работе металлического оборудования, его ремонтом, простоем, с порчей продукции заводов, вследствие загрязнения окружающей среды и т.д. Ежегодно прямые потери составляют примерно 1 %, а косвенные достигают 25 % от объема производимых металлов.

В связи с непрерывно увеличивающимся металлическим фондом, находящимся в эксплуатации, внедрением в технику сплавов с пониженной коррозионной стойкостью (например, сплавов магния), а также усложнением условий эксплуатации металлических конструкций, общие потери от коррозии металлов имеют тенденцию год от года возрастать.

1 Классификация коррозионных процессов

Коррозионный процесс протекает на границе раздела двух фаз «металл - окружающая» среда, то есть является гетерогенным процессом взаимодействия жидкой или газообразной среды (или их окислительных компонентов) с металлом.

Отличительной особенностью коррозионных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно коррозионный процесс состоит, по меньшей мере, из трех основных стадий: 1) переноса реагирующих веществ к поверхности раздела фаз - к реакционной зоне; 2) собственно гетерогенной реакции; 3) отвода продуктов реакции из реакционной зоны. Каждая из этих основных стадий может в свою очередь состоять из элементарных стадий, протекающих последовательно и параллельно. Чаще всего встречаются следующие случаи коррозионных процессов:

1) медленная диффузия реагентов к поверхности металла или продуктов реакции в обратном направлении (в этом случае говорят о диффузионном контроле процесса);

2) медленная скорость химической или электрохимической реакции взаимодействия металла с коррозионной средой или ее компонентами (кинетический контроль процесса);

3) медленная скорость обоих процессов (диффузионно-кинетический контроль процесса).

Из-за большого многообразия коррозионных процессов существуют несколько способов их классификации, из которых можно выделить следующие.

1 По механизму процесса.

Различают химическую и электрохимическую коррозию:

1) химическая коррозия - взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте;

2) электрохимическая коррозия - взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла (например, ржавление стали в морской воде).

2 По условиям протекания коррозии, которые весьма разнообразны, различают несколько видов коррозии.

1) газовую коррозию - коррозию металлов в газах при высоких температурах;

2) атмосферную коррозию - коррозию металлов в атмосфере воздуха, а

также любого влажного газа;

3) жидкостную коррозию - коррозию металла в жидкой среде : в неэлектролите (бром, расплавленная сера, органический растворитель, жидкое топливо) и в электролите (кислотная, щелочная, солевая, морская, речная коррозия, коррозия в расплавленных солях и щелочах). В зависимости от условий взаимодействия среды с металлом различают жидкостную коррозию металла при полном, неполном и переменном погружении, коррозию по ватерлинии (вблизи границы между погруженной и непогруженной в коррозионную среду часть металла), коррозию в неперемешиваемой (спокойной) и перемешиваемой (движущейся) коррозионной среде;

4) подземную коррозию - коррозию металлов в почвах и грунтах;

5) биокоррозию – коррозию металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов;

6) структурную коррозию - коррозию, связанную со структурной неоднородностью металла;

7) коррозию внешним током - электрохимическую коррозию металлов под воздействием тока от внешнего источника;

8) коррозию блуждающим током - электрохимическую коррозию металла под воздействием блуждающего тока;

9) контактную коррозию - электрохимическую коррозию, вызванную контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите;

10) щелевую коррозию - усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами, а также в местах с неметаллическими коррозионноинертным материалом;

11) коррозию под напряжением - коррозию металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. В зависимости от характера нагрузок может быть коррозия при постоянной нагрузке и коррозия при переменной нагрузке; одновременное воздействие коррозионной среды и знакопеременных или растягивающих нагрузок часто вызывает коррозионную усталость - понижение предела усталости металла;

12) коррозионную кавитацию - разрушение металла, вызванное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды (например, разрушение лопастей гребных винтов морских судов);

13) коррозию при трении (коррозионная эрозия) - разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения;

14) фреттинг-коррозию - коррозию металлов при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды.

3 По характеру коррозионного разрушения различают следующие виды коррозии:

1) сплошную, или общую коррозию, охватывающую всю поверхность металла, находящуюся под воздействием данной коррозионной среды.

Сплошная коррозия, в свою очередь, подразделяется на несколько видов:

- а) равномерная сплошная коррозия (рисунок 1.1а), которая протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла;
- б) неравномерная сплошная коррозия (рисунок 1.1б), которая протекает с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла;
- в) избирательная сплошная коррозия (рисунок 1.1в), при которой разрушается одна структурная составляющая сплава (графитизация чугуна) или один компонент сплава;

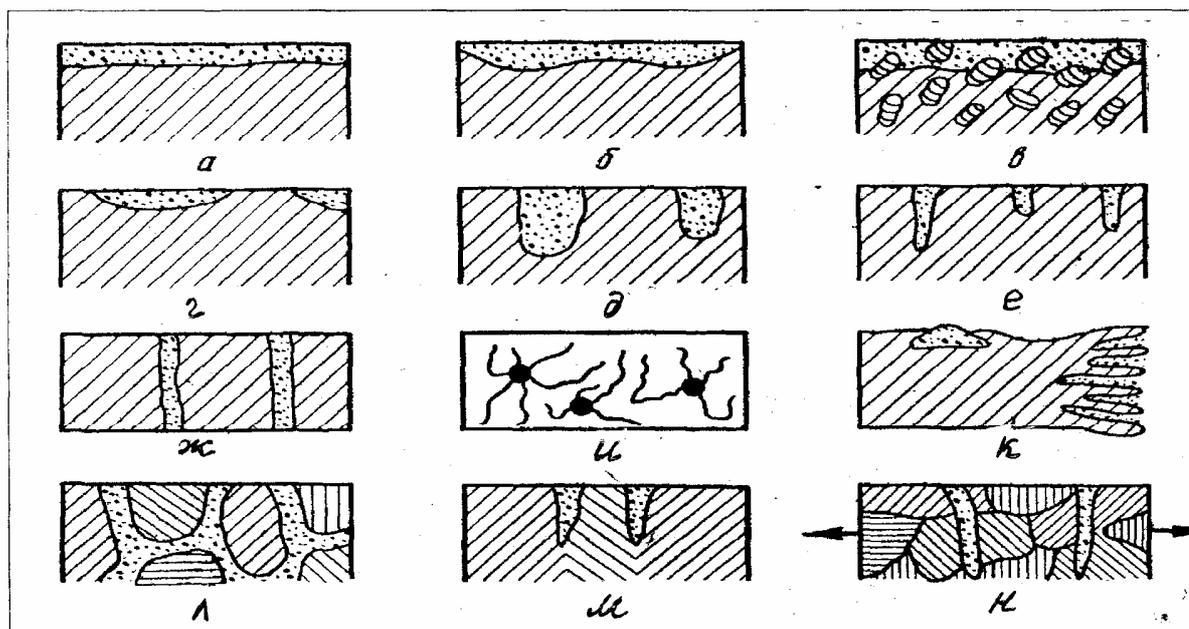


Рисунок 1.1 – Характер коррозионных разрушений

2) местную коррозию, охватывающую отдельные участки поверхности металла. Местная коррозия также подразделяется на несколько видов;

- а) коррозия пятнами - в виде отдельных пятен (рисунок 1.1г);
- б) коррозия язвами - коррозионное разрушение, имеющее вид раковины (рисунок 1.1д);
- в) точечная коррозия (питтинг) - в виде отдельных точечных поражений (рисунок 1.1е);
- г) сквозная коррозия, которая вызывает разрушение металла насквозь (рисунок 1.1.г);
- д) нитевидная коррозия, распространяющаяся в виде нитей преимущественно под неметаллическими защитными покрытиями (рисунок 1.1ж);
- е) подповерхностная коррозия, начинающаяся с поверхности, но преимущественно распространяющаяся под поверхностью металла таким

образом, что разрушение и продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых областях внутри металла (рисунок 1.1и). Подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание металла и его расслоение;

ж) межкристаллитная коррозия, распространяющаяся по границам кристаллов (зерен) металла (рисунок 1.1л). Этот вид коррозии особенно опасен тем, что, не изменяя часто внешнего вида металлической конструкции, ведет к быстрой потере металлом прочности и пластичности;

з) ножевая коррозия - локализованная коррозия металла, имеющая вид надреза ножом в зоне сплавления сварных соединений в сильно агрессивных средах (рисунок 1.1м);

и) коррозионное растрескивание - коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений (растяжения или сжатия) с образованием транскристаллитных или межкристаллитных трещин (рисунок 1.1н);

к) коррозионная хрупкость, приобретенная металлом в результате коррозии. Под хрупкостью следует понимать свойство материала разрушаться без заметного поглощения механической энергии в необратимой форме.

2 Химическая коррозия металлов

Химическая коррозия металлов - самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте. Этот тип коррозии наблюдается при действии на металлы сухих газов (воздуха, продуктов горения топлива и др.) и жидких неэлектролитов (нефти, бензина и др.) и является гетерогенной химической реакцией жидкой или газообразной среды (или их окислительных компонентов) с металлом.

Большое число металлических конструкций подвергается разрушению вследствие газовой коррозии и коррозии в жидком топливе при наличии в нем коррозионноактивных составляющих.

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является газовая коррозия - коррозия металлов в газах при высоких температурах. Газовая коррозия металлов имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов (металлической арматуры нагревательных печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, аппаратов синтеза аммиака и др.) и при проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоких температурах (при нагреве перед прокаткой, ковкой, штамповкой, при термической обработке и др.). Поведение металлов при высоких температурах имеет большое значение и может быть описано с помощью двух важных характеристик - жаростойкости и жаропрочности.

Жаростойкостью называют способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах.

Жаропрочностью называют способность металла сохранять при высоких температурах достаточно высокие механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести.

Эксплуатируемые при высоких температурах металлы должны сочетать хорошую жаростойкость с высокой жаропрочностью.

2.1 Термодинамика химической коррозии металлов

Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях, т. е. возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое окисление (ионное) состояние в результате процесса:

Металл + Окислительный компонент среды = Продукт реакции,
с соответствующим уменьшением термодинамического потенциала этой системы.

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии металлов наиболее удобно пользоваться изобарно - изотермическим потенциалом G^* . Любой самопроизвольный изобарно - изотермический процесс сопровождается убылью изобарно - изотермического потенциала. Таким образом, при данных условиях процесс химической коррозии возможен, если $\Delta G_T < 0$; коррозионный процесс невозможен, если $\Delta G_T > 0$; система находится в равновесии, если $\Delta G_T = 0$.

Для решения вопроса о возможности или невозможности протекания какого-либо коррозионного процесса следует воспользоваться справочными данными или произвести соответствующий расчет.

Наиболее важным и общим методом расчета изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T является определение его данных химического равновесия по уравнению изотермы химической реакции.

Если при $P, T = \text{const}$ протекает реакция



то изменение изобарно-изотермического потенциала определяется уравнением

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= RT \ln[(a_C^c a_R^r)/(a_S^s a_B^b)] - RT \ln[(a_C^c a_R^r)/(a_S^s a_B^b)]_{\text{равн}} = \\ &= RT \ln[(a_C^c a_R^r)/(a_S^s a_B^b)] - RT \ln K_a, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где ΔG_T - изменение изобарно-изотермического потенциала, кДж/моль;

$R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

T - термодинамическая (абсолютная) температура, К;

a_B, a_C, a_R, a_S , и т.д. - активности реагентов, соответствующие исходному состоянию системы;

$[a_B, a_C, a_R, a_S, \text{ и т.д.}]_{\text{равн}}$ - равновесные активности реагентов;

K_a - термодинамическая константа равновесия.

Обычно расчет ведут при условии, что реагенты (исходные и конечные вещества) находятся при активностях, равных единице. Тогда выражение (2.2) принимает следующий вид

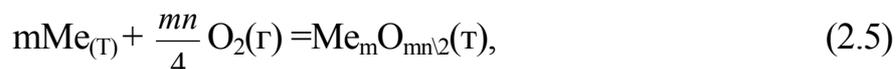
$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a, \quad (2.3)$$

Для реакций в газовой среде и гетерогенных реакций газов с чистыми твердыми и жидкими веществами (если давление в системе не велико), принимают $K_a = K_p$, т.е. активности твердых и жидких веществ можно принять равными единице (это не распространяется на твердые и жидкие растворы). В

этом случае константа равновесия может быть выражена через равновесные давления газов

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p, \quad (2.4)$$

Для наиболее распространенного процесса газовой коррозии металлов - реакции окисления металла кислородом



протекающей при $P, T = \text{const}$, константа химического равновесия определяется формулой

$$K_p = 1/P^k, \quad (2.6)$$

где P – парциальное давление кислорода, Па; $k = mn/4$; m - число атомов металла в молекуле окисла; n - валентность металла.

Тогда уравнение изотермы может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = RT \ln(1/P^k) - RT \ln(1/P_{\text{равн}}^k) = RT \ln(1/P^k) - \Delta G_T^\circ, \quad (2.7)$$

где $P = P_{\text{O}_2}$ - парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, Па; $P = (P_{\text{O}_2})_{\text{равн}}$ - парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы (давление диссоциации окисла), Па.

Из уравнения следует, что самопроизвольное протекание реакции возможно ($\Delta G_T < 0$), если при данных условиях

$$P_{\text{O}_2} > (P_{\text{O}_2})_{\text{равн}},$$

и невозможно ($\Delta G_T > 0$), если

$$P_{\text{O}_2} < (P_{\text{O}_2})_{\text{равн}}.$$

Об осуществлении коррозионного процесса при данной температуре можно судить и по значению изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° .

Если расчеты показывают, что $\Delta G_T^\circ \ll 0$, то можно считать, что процесс осуществим практически при всех условиях. Это видно при анализе уравнения (2.2), так как для получения значения $\Delta G_T > 0$ (то есть процесс невозможен) надо увеличить абсолютное значение первого члена правой части уравнения, изменяя соотношения между активностями реагентов на величину, практически недостижимую.

При $\Delta G_T^\circ \gg 0$ реакция, наоборот, не будет протекать в какой-либо заметной степени. Если числовое значение ΔG_T° невелико, то независимо от

знака величины для заключения о возможности или невозможности процесса необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° .

Проведение определенных границ значения ΔG_T° , вне которых можно установить возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса на основании значения ΔG_T° , довольно трудно. Некоторые исследователи, например термодинамик Додж, указывают на ориентировочную величину $\Delta G_T^\circ = 48000$ кДж/моль.

Для реакций окисления металлов кислородом, протекающих при $P, T = \text{const}$, эти граничные значения ΔG_T° или соответствующие им значения $(p_{O_2})_{\text{равн}}$ можно получить по нашим данным, исходя из примерных границ технически возможного изменения парциального давления кислорода p_{O_2} от 10^{-5} до 10^9 Па (от 10^{-10} до 10^4 атм): процесс окисления металла практически возможен, если

$$(p_{O_2})_{\text{равн}} < 10^{-10} \text{ атм или } \Delta G_T^\circ \leq -54,72 * T \text{ кДж/моль Me,}$$

и невозможен, если

$$(p_{O_2})_{\text{равн}} \geq 10^4 \text{ атм или } \Delta G_T^\circ \geq 21,984 * T \text{ ккал/-экв Me.}$$

Если значения давления диссоциации окисления $(p_{O_2})_{\text{равн}}$ или изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° лежат внутри указанных значений, то для заключения о возможности или невозможности процесса необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° .

2.2 Пленки на металлах

2.2.1 Условия образования и классификация пленок

Большинство металлов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрывается пленкой оксида или другого соединения.

Первой стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является адсорбция (накопление) окислительного компонента среды (O_2, H_2O, CO_2, SO_2 и Cl_2) на поверхности металла. При этом образуются химические связи между атомами металла на поверхности изделия и адсорбированным окислителем., т.е. происходит химическое взаимодействие. Это приводит к образованию на поверхности металла своеобразной пленки, внешний слой которой образован атомами кислорода, а нижний слой – атомами металла.

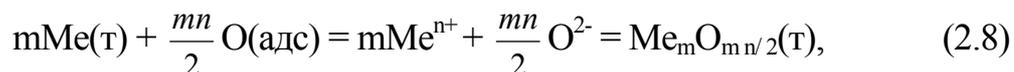
Связь, возникающую между кислородом и поверхностными атомами металла, чисто ионная: металл отдает атому кислорода два электрона. Возникающая при этом связь отличается от связи кислорода с металлом в оксиде. Она значительно сильнее, по-видимому, за счет энергии поляризации, т.к. атом кислорода испытывает действие поля, создаваемого нижележащими атомами металла. Таким образом, внешняя поверхность образующейся пленки

при этом заряжена отрицательно, а внутренняя - положительно.

Адсорбция молекул - окислителей, например H_2O , у которых связь с металлом осуществляется через атом кислорода, сопровождается обменом электронов в обратном направлении: атом кислорода отдает электроны металлу. В этих случаях полярность адсорбированной пленки обратно указанной выше: внешняя поверхность пленки заряжена положительно, а внутренняя отрицательно.

После насыщения поверхности металла адсорбированным окислителем, что происходит обычно почти мгновенно и приводит к образованию монослоя окислителя, при низких температурах может иметь место и физическая адсорбция молекул окислителя за счет ван-дер-ваальсовых сил поверх хемосорбированного слоя.

При наличии химического сродства между металлом и окислителем (термодинамической стабильности оксида) хемосорбированная пленка быстро переходит в состояние оксидной пленки в результате протекания химической реакции



Рост количества ближайших соседей и для атомов металла, и для атомов кислорода уменьшает асимметричность связей металл - кислород в адсорбированной пленке и тем самым восстанавливает в этих связях ионный характер, которым они обладают в оксиде.

Таким образом, при химическом взаимодействии окислительный компонент внешней среды, отнимая у металла валентные электроны, одновременно вступает с ним в химическое соединение - продукт коррозии, который в большинстве случаев образует на поверхности корродирующего металла пленку (рисунок 2.1). Образование на металле пленки продуктов коррозии протекает с самоторможением во времени, если пленка обладает защитными свойствами, т.е. затрудняет проникновение реактивов (металла и окислителя) друг к другу.

Жаростойкость металлов очень сильно зависит от свойств образующихся пленок продуктов коррозии. Отсюда следует необходимость изучения этих пленок и их свойств, механизма и количественных закономерностей роста пленок, влияния различных факторов на характер и скорость коррозионного процесса.

Толщина пленок продуктов коррозии на металлах h изменяется в широких пределах. Пленки по их толщине принято подразделять на три группы:

1) тонкие (невидимые), толщина которых находится в пределах от нескольких ангстрем до 400 \AA ;

2) средние (дающие цвета побежалости), толщина которых находится в пределах от 400 до 5000 \AA ;

3) толстые (видимые), толщина которых свыше 5000 Å и достигает во многих случаях значительной величины (например, окалина на стали).

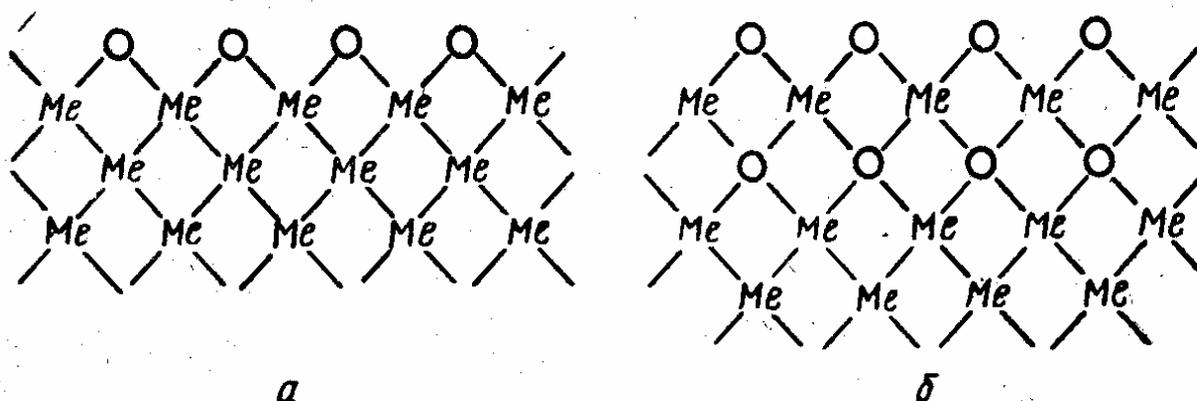


Рисунок 2.1 – Схематическое сравнение строения пленки сорбированного кислорода (а) и оксидной пленки (б)

Жаростойкость металлов, а также законы роста толщины пленок на металлах h во времени τ , т.е. $h = f(\tau)$, в значительной степени зависят от защитных свойств образующихся пленок.

Защитные свойства пленок оценивают по скорости окисления металла, которая устанавливается при возникновении пленки, и характеру изменения этой скорости во времени. В некоторых случаях относительные защитные свойства пленок можно определить по времени проникновения через пленку до металла какого-либо подходящего для этих целей реагента, нанесенного на поверхность пленки, например раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на оксидную пленку на железе.

2.2.2 Условие сплошности пленок на металлах

Заметными защитными свойствами могут обладать только сплошные, т.е. покрывающие сплошным слоем всю поверхность металла, пленки. Возможность образования такой пленки определяется условием сплошности Пиллинга и Бедворса: молекулярный объем соединения, возникающего из металла и окислителя, $V_{\text{ок}}$ должен быть больше объема металла V_{Me} , израсходованного на образование молекулы соединения. В противном случае образующего соединения не хватает, чтобы покрыть сплошным слоем весь металл, в результате чего пленка продукта коррозии металла получается рыхлой, пористой.

Таким образом, если $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 1$, то пленка не может быть сплошной, если $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} \geq 1$, то пленка может быть сплошной.

Отношение объема соединения металла с окислителем и металла можно рассматривать по формуле

$$V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} = M_{\text{ок}} * \rho_{\text{ме}} / (m * \rho_{\text{ок}} * A_{\text{ме}}), \quad (2.9)$$

где $M_{\text{ок}}$ - молекулярная масса соединения;

$A_{\text{ме}}$ - атомная масса металла;

$\rho_{\text{ок}}$ - плотность соединения;

$\rho_{\text{ме}}$ - плотность металла;

m - число атомов металла в молекуле соединения.

К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности при окислении их кислородом, относятся все щелочные и щелочноземельные металлы (за исключением бериллия), в том числе имеющий большое техническое значение магний.

Защитные свойства пленки определяются рядом факторов, из которых сплошность является необходимым, но недостаточным условием. В реальных условиях роста пленки в ней могут возникнуть такие внутренние разрушения, которые начнут разрушать ее, частично или полностью нарушая ее сплошность, и тем самым значительно уменьшат или полностью устроят ее защитные свойства. В частности, у пленок с $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} \gg 1$, как указал И.Н. Францевич, не может быть высоких защитных свойств, например у MoO_3 или WO_3 . В качестве верхней границы отношения объемов можно, по-видимому, принять примерную величину $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} < 2,5$.

Таким образом, ориентировочно можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами могут обладать лишь пленки на металлах, удовлетворяющие условию $2,5 > V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} > 1$.

Следует отметить затруднения в применении и расчете условия сплошности для тонких, в частности эпитаксиальных, т.е. ориентированных относительно кристаллической решетки металла, пленок.

2.3 Влияние различных факторов на химическую коррозию металлов

Скорость и характер процесса химической коррозии металлов зависят от многих факторов. Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движения среды и др.). Внутренними называют факторы, связанные с составом и структурой сплава, внутренним напряжением в металле, характером обработки поверхности и др.

2.3.1 Температура

Температура очень сильно влияет на скорость процессов химической коррозии металлов. С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее, несмотря на уменьшение их термодинамической возможности. Характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции k_c (при кинетическом контроле процесса окисления металлов) или коэффициента диффузии k_d (при диффузном контроле процесса), которая выражается одним и тем же экспоненциальным законом (уравнение Аррениуса), связывающим температуру с относительной долей частиц, обладающих энергией выше некоторого порогового значения:

$$k = Ae^{-Q/RT}, \quad (2.10)$$

где k - константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии;

A - постоянная, формально, равная k при $1/T = 0$;

Q - энергия (теплота) активации химической реакции или диффузии;

R = универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура.

Прологарифмировав уравнение (2.9), получим

$$\lg k = \lg A - \frac{Q}{2,303RT}, \quad (2.11)$$

График в координатах $1/T - \lg k$ выражаются прямой, для которой $Q/(2,303R) = -\operatorname{tg} \alpha$; $\lg A = \lg k$ при $1/T = 0$.

Величину Q , определенную из опытных данных зависимости $\lg k = f(1/T)$, принято называть кажущейся или эффективной энергией (теплотой) активации процесса, которая для гетерогенных химических реакций меньше их истинной энергии активации Q^* на величину теплоты адсорбции реагирующего вещества, т.е.

$Q = Q^* - \lambda$, где λ - теплота адсорбции реагирующего вещества на металле.

Это справедливо для процессов химической коррозии металлов, контролируемых полностью или частично протеканием химической реакции.

Скорость диффузии реагентов в пленках продуктов коррозии в значительной степени определяется экспоненциальным членом уравнения. Для постоянной Q этого члена имеет место следующая зависимость:

Т.е. энергия (теплота) активации (разрыхления) растет в ряду: поверхностная диффузия, диффузия по границам зерен, объемная диффузия. Например, для диффузии тория в вольфраме $Q_{\text{поверхн}} = 300,4$ кДж/моль, $Q_{\text{гр. зерен}} = 402,5$ кДж/моль г-атом и $Q_{\text{объемн}} = 501,2$ кДж/моль.

Характер опытной зависимости k от t в ряде процессов бывает обусловлен соизмеримостью торможений двух или более элементарных их стадий с разными величинами энергий активации (например, смешанным диффузионно-кинетическим контролем или контролем диффузии через двухслойную окалину). Так, для процессов окисления металлов, описываемых уравнением во времени, значения кажущейся энергии активации процесса, вычисленные из наклона прямых $\lg k_2 = f(1/T)$ и $\lg k_1 = (1/T)$, отвечают энергии активации коэффициента диффузии k_d и константы скорости химической реакции k_c соответственно.

Переменные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металлов, например, железа и сталей, т.к. в защитной оксидной пленке вследствие возникновения в ней термических напряжений образуются трещины и она может отслаиваться от металла.

2.3.2 Состав газовой среды

Влияние состава газовой среды на скорость коррозии металлов велико, специфично для разных металлов и изменяется с температурой. Никель, относительно устойчивый в среде O_2 , H_2O , CO_2 , очень сильно корродирует в атмосфере SO_2 . Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в атмосфере SO_2 . Хром же обладает высокой жаростойкостью во всех четырех атмосферах.

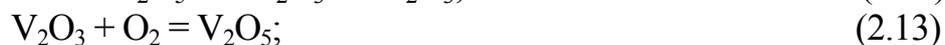
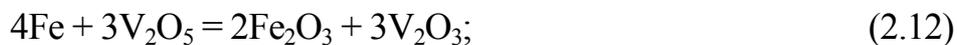
Состав газовой среды оказывает большое влияние на скорость окисления железа и стали. Особенно сильно влияют кислород, соединения серы и водяные пары, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные о зависимости относительной скорости коррозии (%) стали с 0,17 % С от состава газовой среды при 900 °С (по Гатфилду).

Насыщение воздуха парами воды увеличивает скорость коррозии стали в два-три раза. При наличии в газовой среде соединений серы железо и сталь часто подвергаются межкристаллитной коррозии, особенно при температурах выше 1000 °С.

Если газовой средой являются продукты горения топлива, то газовая коррозии углеродистых и низколегированных сталей тем сильнее, чем выше коэффициент расхода воздуха, с которым сжигается топливо. Присутствие в газовой среде SO_2 значительно увеличивает коррозию углеродистых сталей.

Значительное влияние на коррозию сталей и сплавов оказывают продукты горения топлива, содержащие ванадий. При сжигании дешевого загрязненного ванадием жидкого топлива (мазута, погонов нефти) образуется большое количество золы, содержащей V_2O_5 . Зола, налипая на металл, увеличивает скорость его окисления (в несколько раз или даже в десятки раз) и вызывает межкристаллитную коррозию при температуре выше температуры появления

зола. Причинами ванадиевой коррозии сталей и сплавов являются легкоплавкость V_2O_5 (особенно при наличии в золе натрия и других щелочных металлов), ее способность флюсовать (переводить в жидкое состояние) химические соединения золы и окалины, что снижает защитные свойства последней, и активное участие V_2O_5 в процессе окисления по реакциям



Таким образом, V_2O_5 , участвуя в процессе окисления металлов, на образование их оксидов почти не расходуется. Взаимодействуя с различными оксидами железа, никеля и хрома, V_2O_5 разрушает защитную пленку, образуя в ней поры, по которым относительно легко проникают кислород газовой фазы и жидкая V_2O_5 , окисляющие металл.

Повышение содержания в газовой среде оксида углерода CO сильно понижает скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей, однако при большом количестве CO в газовой фазе произойти науглероживание поверхности стали.

Есть основание полагать, что различия в скорости коррозии металлов в разных средах в значительной степени определяются защитными свойствами образующихся на металлах пленок продуктов коррозии.

2.3.3 Давление газов

При снижении парциального давления окисляющего компонента ниже давления диссоциации образующегося соединения металл становится термодинамически устойчивым и его окисление прекращается.

Если скорость окисления определяется скоростью поверхностной реакции (например, взаимодействие Ni с газообразной серой S_2 по реакции $Ni + 1/2S_2 = NiS$), то скорость пропорциональна корню квадратному из величины давления газа. Такая закономерность наблюдается, если газ воздействует на обнаженную поверхность металла, т.е. в отсутствии защитной пленки.

Если скорость общей реакции взаимодействия металла с газовой фазой определяется скоростью процесса диффузии в слое образующего продукта коррозии, то зависимость скорости окисления от давления окисляющего газа может быть совершенно иной и разной для разных поверхностных соединений.

Скорость диффузии реагентов в защитных пленках зависит от концентрации в них дефектов. Влияние давления окислительного газа на концентрацию дефектов также сказывается на скорости диффузии реагентов.

Если поверхностное соединение является полупроводником n-типа с вакантными анионными узлами (например GeO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3), то число дефектов (анионных вакансий) на поверхности раздела оксид-кислород должно быть при умеренных значениях температуры и давления ничтожно малым. При этом скорость окисления почти не должна зависеть от парциального давления кислорода, что и подтверждается для металлов, образующих оксиды этого типа при температурах, при которых их окисление подчиняется параболическому закону.

Если же давление кислорода значительно снизить, то концентрация дефектов (анионных вакансий) на поверхности раздела оксид-кислород должна стать заметной, причем ее величина зависит от температуры, давления и сродства металла к кислороду, а скорость окисления металла должна быть тем больше, чем больше концентрация дефектов, т.е. чем ниже давление кислорода.

Если поверхностное соединение является полупроводником n-типа с избытком металла, например ZnO , CdO , BeO и др., то концентрация их дефектов (междоузельных катионов) тоже не должна зависеть от давления кислорода. Это и наблюдается при 400°C , когда толщина пленки превышает 5000 \AA . Но при низкой температуре и малой толщине пленок (меньше 1000 \AA) с повышением давления кислорода скорость окисления возрастает в связи с тем, что имеет место логарифмический рост пленки во времени, где диффузионный механизм Вагнера неприменим.

Если поверхностное соединение металла является полупроводником p-типа с недостатком металла, например Cu_2O , NiO , FeO , CoO и др., то при окислении таких металлов должна наблюдаться определенная зависимость от величины давления кислорода. В идеальном случае к реакции окисления применим закон действующих масс.

2.3.4 Высокотемпературная пассивация

По Вагнеру, металл или сплав можно назвать пассивным, когда количество, по крайней мере, одного компонента, расходуемое в химической или электрохимической реакции за одно и то же время, значительно меньше при его более сильном сродстве к кислороду, чем при более слабом.

Явление, удовлетворяющее этому определению пассивности, наблюдается при окислении ряда металлов (Cu , Fe , Ni , Zn и др.) в потоке газа при высоких температурах и низких давлениях газа-окислителя. При этих условиях, когда металл подвергается воздействию смеси O_2 - Ar , содержащей малые количества кислорода, атомы металла переходят в результате испарения в газовую среду и диффундируют в пограничном слое толщиной δ у поверхности металла и взаимодействуют с молекулами кислорода, которые диффундируют в этом

слое из объема потока газа в противоположном направлении. В зоне реакции, которая при $p_{Me(r)} \gg p_{O_2}$ находится вблизи поверхности металла, образуется твердый (или расплавленный) оксид металла, который уносится в объем газа благодаря броуновскому движению и движению потока газа. По мере повышения p_{O_2} область образования оксида приближается к поверхности металла, пока при некотором критическом значении p_{O_2} не достигнет ее [для меди при $1200^\circ C$ $p_{Cu(r)}^\circ = 3 \cdot 10^{-6}$ атм, а $p_{O_2}^\circ$ (критич.) = 0,0035 атм при скорости газа ($Ar + O_2$) 40 см/с и 0,0020 атм при скорости потока 80 см/с]. При этом поверхность металла покрывается образующимся защитным оксидом, рост которого идет с самоторможением во времени по параболическому закону. Через достаточно большое время (когда скорость движения ионов и электронов через слой твердого оксида становится равной скорости испарения оксида) толщина оксида достигает стационарного значения. Так как $p_{Me(r)} \ll p_{O_2}^\circ$ (критич.), то стационарная скорость коррозии металла после образования твердого оксида на его поверхности намного ниже скорости его коррозии с оголенной поверхностью. Постоянство толщины h оксидной пленки при высоких температурах аналогично постоянству толщины пассивной пленки на Fe в HNO_3 (скорость образования пленки равна скорости ее растворения).

2.3.5 Скорость движения газовой среды

Опытные данные о влиянии скорости движения газовой среды на скорость окисления металлов показывают, что уже при небольших скоростях газового потока достигаются предельные значения скорости окисления металлов при данной температуре. Это указывает на то, что окисление металлов, дающих при окислении полупроводниковые оксиды р-типа, контролируется не только диффузией реагентов через окалину, но и переносом окислителя к поверхности раздела окалина-газ, т.е. внешней массообменом. Таким образом, увеличение скорости движения газовой среды в какой-то степени эквивалентно повышению парциального давления окислителя.

2.3.6 Режим нагрева

Как указывалось выше, колебания температуры при нагреве или эксплуатации металлов при высоких температурах, особенно переменные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металлов, например железа и сталей. Объясняется это тем, что в защитной оксидной пленке

возникают термические напряжения, в результате чего образуются трещины, и защитная пленка может отслаиваться от металла, т.е. нарушается сохранность защитной пленки в связи с низкой ее термостойкостью. В ряде случаев термостойкость может быть за счет внутреннего окисления сплава, способствующего вращению образующейся окалины в металл.

2.3.7 Состав сплава

Защитные свойства образующейся пленки продуктов коррозии и, следовательно, коррозионная стойкость сплава находятся в зависимости от его состава.

Применительно к наиболее важному и распространенному металлическому конструкционному материалу - сплавам на железной основе и наиболее распространенному процессу химической коррозии металлов - газовой коррозии - можно отметить следующее.

При высоких температурах (800 °С и выше) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления, а также видимое и истинное обезуглероживание, как установлено Л. П. Емельяненко, уменьшаются вследствие более интенсивного образования оксида углерода, что приводит к торможению окисления железа, самоторможению окисления углерода и усилению в окалине газовых пузырей.

Сера, фосфор, никель и марганец не влияют на окисление железа.

Титан, медь, кобальт и бериллий заметно замедляют окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окалины.

Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа из-за образования высокозащитных оксидных пленок. Эти элементы широко применяют для легирования стали в целях повышения ее жаростойкости. Хром, введенный в сталь в количествах до 30 %, значительно повышает жаростойкость, но высокохромистые стали являются ферритными и трудно поддаются термообработке в отличие от мартенситных и полуферритных низкохромистых сталей. Алюминий и кремний, которые вводят в сталь в количестве соответственно до 10 и 5 %, еще сильнее повышают ее жаростойкость. Однако стали с высоким содержанием алюминия или кремния неудобны в технологическом отношении - они хрупки и очень тверды, что затрудняет их обработку. Поэтому эти сплавы не имеют широкого распространения.

Основой жаростойкого легирования стали является хром, а для дополнительного повышения жаростойкости вводят кремний или алюминий, или оба элемента в количествах до 4 – 5 %.

Ванадий, вольфрам и молибден могут сильно ускорить окисление стали при высоких температурах, которое иногда носит катастрофический характер,

что обусловлено легкоплавкостью и летучестью оксидов или их эвтектик.

2.3.8 Структура металла

Характер изменения температурной зависимости скорости окисления железа в области аллотропического превращения указывает на то, что при высоких температурах более жаростойкой является аустенитная структура, при которой наблюдается более медленный рост скорости окисления с увеличением температуры.

Опытные данные А. А. Григорьевой и Г. Г. Сергеевой по окислению на воздухе однофазных и двухфазных аустенито-ферритных хромоникелевых сталей свидетельствуют о том, что хромоникелевые стали с однофазной аустенитной структурой более устойчивы против окисления, чем сталь с двухфазной аустенито-ферритной структурой. При этом, с увеличением содержания феррита ($0X21H6M2T < 0X21H5T$) жаростойкость двухфазных сталей на воздухе ухудшается. Несмотря на более низкое содержание основного компонента, повышающего жаростойкость, - хрома, однофазные стали $X18H12M2T$ и $X18H9T$ ведут себя не хуже, а подчас и лучше, чем двухфазные стали $0X21H5MД2T$, $0X21H6M2T$, $1X21H5T$ и $0X21H5T$.

Меньшая жаростойкость двухфазных сталей с большей неоднородностью образующейся защитной оксидной пленки по составу и распределению в ней внутренних напряжений, возникающих в процессе ее роста, что приводит к большой неоднородности защитных свойств и частичному саморазрушению этой пленки.

Свойства чугунов, в том числе и жаростойких, определяются не только их химическим составом, но и структурой. Жаростойкие чугуны по структуре могут быть: ферритные, карбидо-ферритные, перлитные и аустенитные. Существенное влияние на жаростойкость чугунов оказывает форма графитовых включений. При шаровидной форме графита стойкость против окисления выше, чем при пластинчатом графите.

Как установил А.М.Зубов, в условиях термоциклирования и износа чугунных прессформ фарных рассеивателей, способ отливки заготовок и размеры графитовых включений оказывают большее влияние на жаростойкость, чем низкое легирование серого чугуна. Повысить жаростойкость серых чугунов можно присадками, способствующими измельчению графитовых включений, такими как Si, Ni, Cu, или отливкой чугуна в металлическую форму, что обеспечивает прочное вращение образующихся при окислении чугуна оксидных пленок в металл и зарастание выходов на поверхность графитовых включений. Условиями, обеспечивающими эти процессы, являются: мелкозернистость и плотность чугуна, равномерное распределение выходов графитовых включений вдоль

окисляемой поверхности, средняя длина графитовых включений у поверхности 15-25 мкм и содержание углерода в чугунах 3-3,2 % при сетчато-пластинчатом или междендритном пластинчатом распределении графитовых включений у окисляемой поверхности.

2.3.9 Деформация металла

Предварительная деформация может влиять на окисление стали при температурах возврата или рекристаллизации. Установлено, что предварительная деформация металла несколько ускоряет окисление в его начальной стадии вследствие повышенной энергии металла и влияния на структуру образующейся первичной оксидной пленки, а растягивающие напряжения увеличивают возможность протекания местной, в частности межкристаллитной, коррозии.

3 Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия их с окружающей электролитически проводящей средой, при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла.

Этот тип коррозии наиболее распространен. Он имеет место при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами) и является гетерогенной электрохимической реакцией электролитов с металлами.

Первопричиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в данных коррозионных условиях. Примерами электрохимической коррозии металлов являются: ржавление различных металлических изделий и конструкций в атмосфере (металлических станков и оборудования заводов, стальных мостов, каркасов зданий, средств транспорта и др.); ржавление стальных трубопроводов в земле; разрушение баков и аппаратов растворами кислот, солей и щелочей на химических и других заводах; коррозионные потери металла при кислотном травлении окалины; коррозионные потери металлических деталей при нагревании их в расплавленных солях и щелочах и др.

3.1 Двойной электрический слой и электродные потенциалы.

При соприкосновении двух электропроводящих фаз между ними возникает разность электрических потенциалов, что связано с образованием двойного электрического слоя, т.е. несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз.

Возникновение скачка потенциала на границе раздела двух фаз может происходить по следующим причинам:

1) переход заряженных частиц из одной фазы в другую с образованием двойного электрического слоя в пределах двух фаз: эмиссия электронов из металла в вакуум – контактный потенциал второго рода (рисунок 3.1а);

2) переход электронов из одного металла в другой – контактный потенциал Вольта (рисунок 3.1б);

3) переход катионов из металла в электролит (рисунок 3.1в) или из электролита в металл (рисунок 3.2г) - электродный потенциал;

4) неэквивалентный переход ионов из одного электролита в другой – диффузионный потенциал (рисунок 3.1д);

5) избирательная адсорбция заряженных или полярных частиц одной фазы на поверхности другой с образованием двойного электрического слоя в пределах одной фазы. Это может быть либо адсорбция катионов (рисунок 3.1г), либо анионов (рисунок 3.1ж) электролита на поверхности металла - адсорбционный потенциал (рисунок 3.1);

б) ориентированная адсорбция незаряженных полярных или поляризуемых частиц на границе раздела фаз с образованием двойного электрического слоя в пределах одной фазы: адсорбция молекул воды (рисунок 3.1к) на металле; ориентация дипольных молекул у поверхности раздела жидкость - газ - адсорбционный потенциал.

Возможно также образование двойного электрического слоя, обусловленного одновременно несколькими причинами, например ионно-адсорбционного слоя при адсорбции поляризуемых атомов кислорода на поверхности металла в условиях перехода катионов из металла в электролит - ионно-адсорбционный потенциал.

Как известно из физической химии, скачок потенциала между двумя фазами не может быть измерен, но можно измерить компенсационным методом электродвижущую силу элемента, составленного из исследуемого электрода (например, металла в электролите) и электрода, потенциал которого условно принят за нуль. Таким электродом служит стандартный водородный электрод, а электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и из исследуемого электрода, принято называть электродным потенциалом, в частности электродным потенциалом металла.

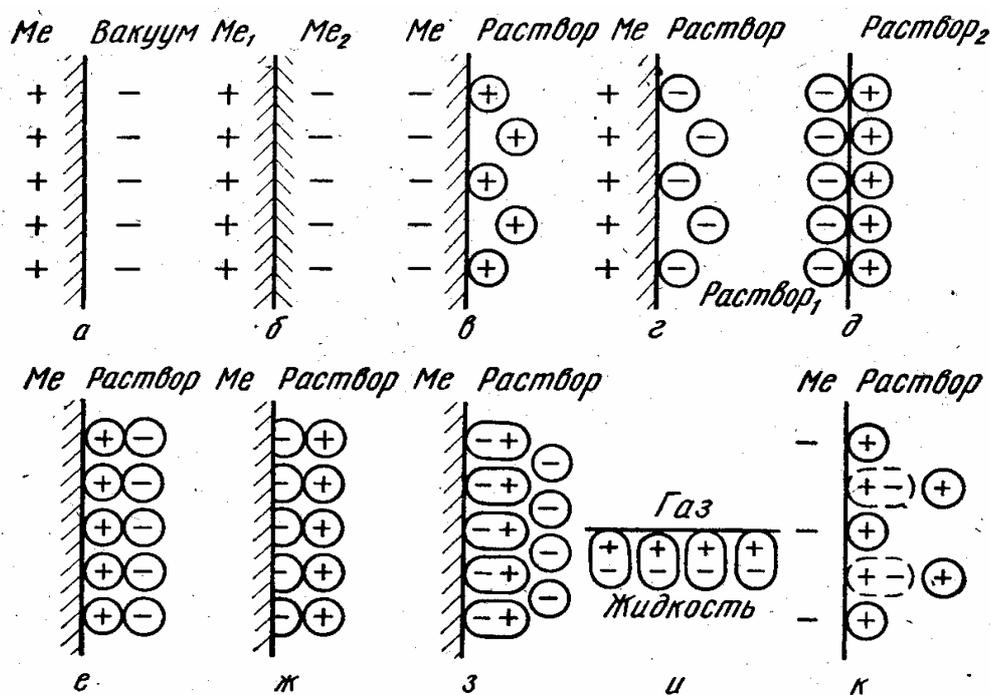


Рисунок 3.1 – Схема строения двойного электрического слоя

Гальванический элемент принято записывать так, чтобы электрод сравнения всегда был слева, а за э.д.с. ячейки E принимать разность потенциалов правого и левого электродов, т.е. $E = V_{\text{п}} + V_{\text{л}}$. Если левым электродом служит стандартный водородный электрод, ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $a_{\text{H}^+} = 1$), то э.д.с. элемента равна по величине и по знаку электродному потенциалу правого (исследуемого) электрода по водородной шкале, т.е. $E = V_{\text{п}}$.

При коррозии металлов в электролитах наибольшее распространение и значение имеют электродные и адсорбционные потенциалы.

3.1.1 Скачок потенциала на границе металл - электролит.

Механизм возникновения скачка потенциала на границе металл - электролит за счет окисления и восстановления самого металла, находящегося в растворе своей соли, может быть представлен следующим образом.

При взаимодействии металла с электролитом (водным или другим раствором) границу раздела фаз могут пересекать только ионы металла (электроны в чистом виде в растворах не существуют). В этом случае протекают два сопряженных процесса.

1 Переход этих ионов из металла в раствор с образованием, сольватированных (гидратированных) ионов (окислительный или анодный процесс):



Скорость этого процесса, измеряется числом ионов, переходящих из фазы в фазу через единицу времени, может быть выражена через соответствующую плотность тока \dot{i} .

2 Разряд этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (восстановительный или катодный процесс):



Скорость этого процесса также может быть выражена через соответствующую плотность тока \dot{i} .

Какой из этих процессов преобладает, определяется уровнем потенциальной энергии катионов в узлах кристаллической решетки металла U_1 и в растворе U_2 . Если $U_1 > U_2$, то $\dot{i} > \dot{i}$ (активный металл), то преобладает анодный процесс - переход металла в раствор. Металлический электрод при

этом принимает отрицательный заряд относительно раствора электролита.

Если $U_2 > U_1$, то $i > i_0$, т.е. преобладает катодный процесс - разряд ионов металла из раствора на поверхности металлического электрода. В этом случае металлический электрод заряжается положительно относительно раствора.

Когда энергетический уровень ионов на поверхности металла и в растворе становится одинаковым, т.е. $U_1 = U_2$ (что наступает обычно довольно быстро), устанавливается динамическое равновесие.

По достижении равновесия изменения массы металла $\Delta m = 0$, т.е. растворения (коррозии), не происходит.

При достижении равновесия устанавливается равновесный потенциал металла E_p .

Абсолютные значения стандартных потенциалов до сих пор не удалось определить экспериментально и вычислить теоретически. В связи с этим их определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно (т.к. в разных растворителях он разный и зависит от температуры) принят равным нулю при любых температурах и в любых растворителях.

Экспериментально для всех металлов определены значения относительных электродных потенциалов.

3.2. Механизм электрохимической коррозии металлов

Первопричиной коррозии металлов, в том числе и электрохимической коррозии, является их термодинамическая неустойчивость.

При взаимодействии с электролитами металлы самопроизвольно растворяются, переходя в более устойчивое окисленное (ионное) состояние. Большой теоретический и практический интерес представляет механизм этого саморастворения металлов, т.е. механизм коррозионного процесса, его основные закономерности, скорость протекания процесса и характер коррозионного разрушения.

3.2.1 Коррозионные гальванические элементы и причины их возникновения

Поверхность корродирующего металла представляет собой обычно многоэлектродный, т.е. состоящий из нескольких (более двух) отличающихся друг от друга электродов, гальванический элемент (рисунок 3.2). В первом приближении эту поверхность можно рассматривать как двухэлектродную

систему, т.е. состоящую из участков двух типов - анодных (одного сорта) и катодных (тоже одного сорта).

Причины возникновения электрохимической гетерогенности (неоднородности) поверхности раздела металл-электролит при электрохимической коррозии металлов приведены в таблице 3.1.

Таким образом, электрохимическая гетерогенность поверхности корродирующего металла приводит к дифференциации последней на анодные (с более отрицательным электродным потенциалом V_a) участки. Степень гетерогенности этой поверхности характеризуется разностью электродных потенциалов анодных и катодных участков, т.е. $V_k - V_a$.

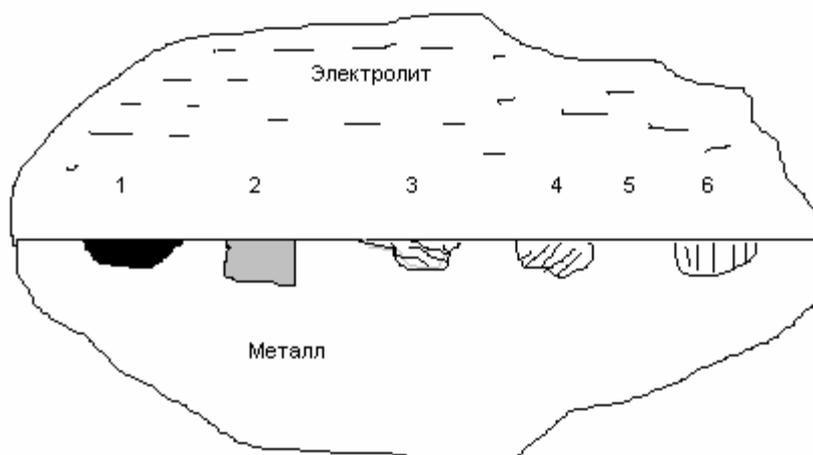


Рисунок 3.2 - Схема шестиэлектродного коррозионного гальванического элемента

Таблица 3.1 - Типы коррозионных гальванических элементов

Общая причина возникновения гетерогенности.	Конкретная причина гетерогенности.	Обычная полярность участков.
1	2	3
Неоднородность металлической фазы.	Макро- и макровключения Неоднородность сплава	Включения с более положительным электродным потенциалом являются катодами (рис. 3.3а) Участки сплава, обогащенные компонентом с более положительным электродным потенциалом, являются, как правило, катодами.

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3
<p>Неоднородность поверхности металла.</p>	<p>Наличие границ блоков и зерен кристаллитов.</p> <p>Выход дислокаций на поверхности металла.</p> <p>Анизотропность металлического кристалла.</p>	<p>Границы блоков и зерен могут быть и катодами, и анодами (рис. 3.3б)</p> <p>Область выхода дислокации на поверхность обычно является анодом.</p> <p>Различные грани монокристаллов могут быть анодами или катодами.</p>
<p>Субмикроскопическая (атомарная) неоднородность поверхности металла.</p>	<p>Наличие разнородных атомов в твердом. растворе.</p>	<p>Атомы или группы атомов металла с более отрицательным электродным потенциалом являются в ряде случаев анодами.</p>
<p>Неоднородность защитных пленок на поверхности металла.</p>	<p>Макро- и микроскопы в оксидной пленке.</p> <p>Неравномерное распределение на поверхности металла вторичных продуктов коррозии.</p>	<p>Металл в порах является анодом. (рис.3.3в)</p> <p>Участки металла под продуктами коррозии, как правило, являются анодами (рис.3.3г).</p>
<p>Неоднородность внутренних напряжений в металле.</p>	<p>Неравномерная деформация.</p> <p>Неравномерность приложенных внешних нагрузок.</p>	<p>Более деформированные участки металла являются анодами.(рис.3.3д)</p> <p>Более напряженные участки металла являются анодами (рис.3.3е).</p>

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3
<p>Неоднородность жидкой фазы.</p>	<p>Различие в концентрации собственных ионов данного металла в электролите.</p> <p>Различие в концентрации нейтральных солей в растворе.</p> <p>Различие в рН.</p> <p>Различие в концентрации кислорода или других окислителей.</p>	<p>Участки металла, соприкасающиеся с более разбавленным раствором, при установлении искаженного обратимого электродного потенциала являются анодами.</p> <p>Участки металла, соприкасающиеся с более концентрированными растворами солей с активным анионом, являются анодами (рис.3.3ж), а с растворами пассивирующих солей, наоборот, - катодами.</p> <p>Участки металла, соприкасающиеся с раствором с более низким значением рН, являются катодами.</p> <p>Участки металла, соприкасающиеся с раствором с большей концентрацией кислорода или другого окислителя, являются катодами. (рис.3.3и)</p>
<p>Неоднородность физических условий.</p>	<p>Различие температуры.</p> <p>Неравномерное распределение лучистой энергии.</p> <p>Неравномерное наложение внешнего электрического поля.</p>	<p>Более нагретые участки металла являются анодами (рис.3.3к).</p> <p>Более интенсивно облучаемые участки металла являются анодами.</p> <p>Участки металла, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, являются анодами (рис.3.3л).</p>

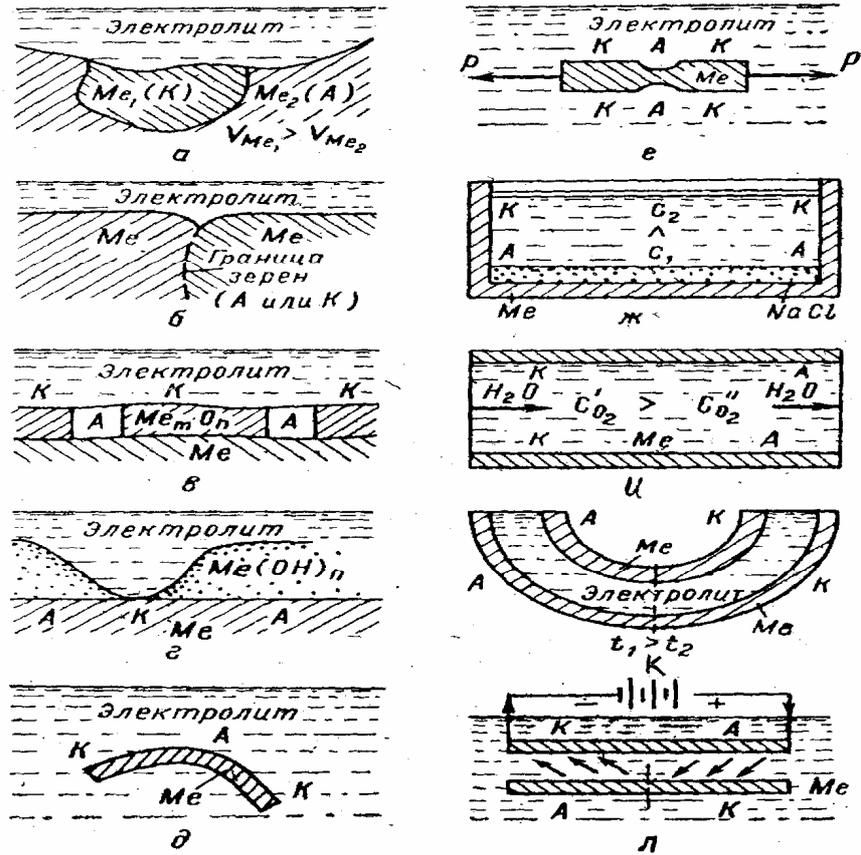


Рисунок 3.3 – Типы коррозионных гальванических элементов

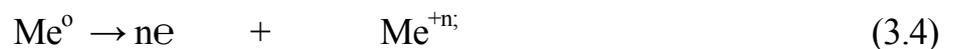
3.2.2 Схема и особенности электрохимического коррозионного процесса

Электрохимическое равновесие металла - сложный процесс, состоящий из трех основных процессов:

1) анодный процесс - образования гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции



или



2) процесс перетекания электронов по металлу от анодных участков к

катодным и соответствующего перемещения катионов и анионов в растворе;

3) катодный процесс - ассимиляции электронов какими-либо ионами или молекулами раствора (деполяризаторами), способными к восстановлению на катодных участках по реакции



Таким образом, электрохимическая коррозия на неоднородной поверхности металла аналогична работе короткозамкнутого гальванического элемента.

При замыкании в электролите двух электродов с разными потенциалами происходит перетекание электронов от более отрицательного электрода (анода) к менее отрицательному (или более положительному) электроду (катоде). Это перетекание электронов выравнивает значения потенциалов замкнутых электродов. Если при этом электродные процессы (анодный на аноде и катодный на катоде) не протекали, потенциалы электродов сравнялись бы и наступила бы полная поляризация. В действительности анодный и катодный электродные процессы продолжают протекать, препятствуя наступлению полной поляризации вследствие перетекания электронов с анода к катоду, т.е. действуют деполяризующие. Отсюда, в частности, происходит и название ионов и молекул раствора, обеспечивающих протекание катодного процесса - деполяризаторы. Однако из-за отставания электродных процессов от перетока электронов в гальваническом элементе (рисунок 3.4) потенциалы электродов изменяются (сближаются) и короткозамкнутая система, в конечном итоге, полностью заполяризовывается.

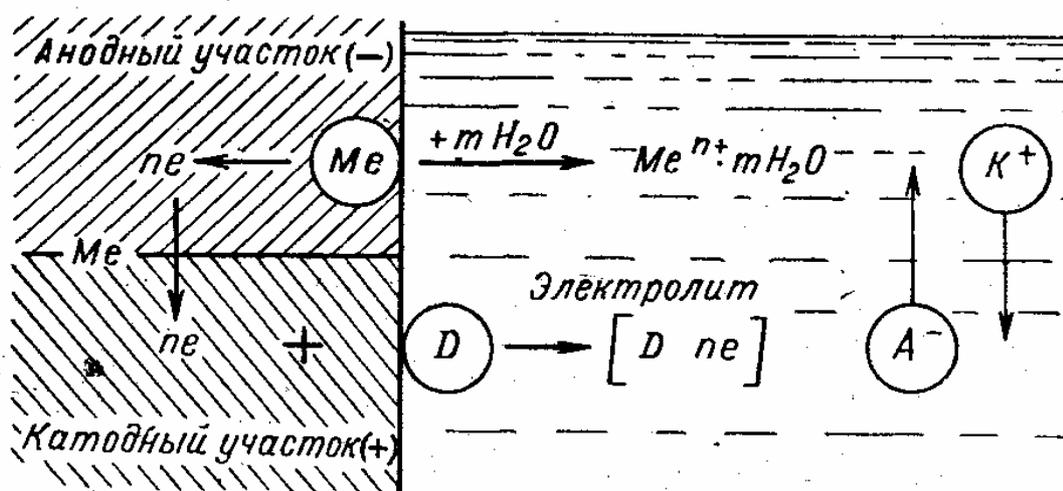


Рисунок 3.4 – Схема электрохимического коррозионного процесса

Особенности электрохимического коррозионного процесса:

1) подразделение его на два одновременно протекающих, но в

значительной степени независимых электродных процесса: анодный и катодный;

2) зависимость кинетики этих двух электрохимических процессов, а следовательно, и скорости коррозии в соответствии с законами электрохимической кинетики от величины электродного потенциала металла: смещение потенциала металла в положительную сторону (например, в результате поляризации от внешнего источника тока) обычно облегчает анодный процесс и затрудняет катодный; смещение потенциала в отрицательную сторону, наоборот, ускоряет катодный процесс и тормозит анодный);

3) возможность локализации электродных процессов на различных участках поверхности металла, где их протекание облегчено;

4) при локализации электродных процессов реализация материального эффекта коррозии (растворения металла) преимущественно на анодных участках поверхности корродирующего металла.

3.3 Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, в которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом по реакции: $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$, называют процессами коррозии металлов с кислородной деполяризацией.

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере (например, ржавление металлического оборудования заводов); металлы, соприкасающиеся с водой и нейтральными водными растворами солей (например, металлическая обшивка речных и морских судов, различные охлаждающие системы, в том числе охлаждающие системы доменных, мартеновских и других печей, охлаждаемые водой шейки валков блюмингов); металлы, находящиеся в грунте (например, различные трубопроводы) и др. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом:

1) растворение кислорода воздуха в электролите (прохождение кислорода через поверхность раздела воздух-электролит);

2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита, обусловленного естественной конвекцией или дополнительным перемешиванием;

3) перенос кислорода в части граничного слоя Прандтля толщиной δ в результате движения электролита, т.е. конвекции;

4) перенос кислорода в диффузионном слое электролита толщиной δ или в пленке продуктов коррозии на металле к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

5) ионизацию кислорода:

а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



б) диффузию и конвективный перенос ионов OH^- от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубь электролита.

В большинстве практических случаев коррозии металлов с кислородной деполяризацией наиболее затрудненными стадиями катодного процесса являются: в спокойных электролитах - диффузия кислорода, а при очень больших скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу (сильное перемешивание электролита или очень тонкая пленка электролита на поверхности металла) - ионизация кислорода. Часто наблюдается соизмеримая заторможенность обеих этих стадий.

Для процессов коррозии металлов с кислородной деполяризацией весьма характерна замедленность переноса кислорода к катодным участкам поверхности корродирующего металла. Это обусловлено малой концентрацией кислорода в электролитах вследствие плохой его растворимости в воде и в водных растворах. Связано это также с медленностью диффузии кислорода через слой электролита, прилегающий к поверхности корродирующего металла, дополнительным затруднением диффузии кислорода часто образующейся на поверхности корродирующего металла пленкой вторичных труднорастворимых продуктов коррозии.

Замедленность катодного процесса заметно влияет на скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией, а во многих случаях это влияние является преобладающим. Наиболее затруднительными стадиями катодного процесса кислородной деполяризации, а часто и всего коррозионного процесса в зависимости от условий коррозии являются:

- 1) ионизация кислорода (кинетический контроль);
- 2) диффузия кислорода (диффузионный контроль);
- 3) одновременно ионизация и диффузия кислорода (смешанный диффузионно-кинетический контроль),

Кинетический контроль протекание катодного процесса, т.е. контроль перенапряжением ионизации кислорода, имеет место при очень больших скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу: а) при сильном перемешивании электролита; б) при очень тонкой пленке электролита на поверхности металла, что наблюдается при влажной атмосферной коррозии металлов.

Если электролитом является вода, то обильный подвод к

корродирующему металлу кислорода может сильно замедлить протекание анодного процесса вследствие наступления пассивности металла, что приведет к большой анодной поляризации и повышению коррозионной стойкости металла при преобладающем влиянии анодного процесса.

При отсутствии пассивности скорость коррозии металлов в условиях сильной аэрации определяется в основном перенапряжением ионизации кислорода. В этом случае скорость коррозии металлов сильно зависит от природы и содержания катодных примесей или структурных составляющих: чем ниже перенапряжение ионизации кислорода на микроэлектродах и чем выше содержание этих микрокатодов, тем больше скорость катодной реакции, а следовательно, и коррозионного процесса.

Диффузионный контроль протекания катодного процесса, т.е. контроль диффузией кислорода к катодным участкам, имеет место при очень малых скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу, обусловленных затрудненностью диффузионного процесса: а) в спокойных (неперемешиваемых) электролитах; б) при наличии на поверхности корродирующего металла пленки вторичных труднорастворимых продуктов коррозии; в) при подземной коррозии металлов.

Смешанный диффузионно-кинетический контроль протекания катодного процесса, т.е. соизмеримое влияние на скорость катодного процесса перенапряжения ионизации и замедленности диффузии кислорода, по-видимому, наиболее распространенный случай коррозии металлов с кислородной деполяризацией, и довольно часто замедленность обеих стадий катодного процесса определяет скорость коррозии металлов. Этот случай коррозии металлов, так же как и предыдущий, чувствителен к изменениям условий диффузии кислорода. Вместе с тем скорость процесса зависит от природы и содержания катодных примесей, но в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле процесса.

Аэрационные пары (пары неравномерной аэрации), теория которых разработана Эвансом, возникают на поверхности ряда металлов, корродирующих с кислородной деполяризацией при диффузионном или диффузионно-кинетическом контроле в результате того, что приток кислорода к одной части поверхности металла больше, чем другой. На более аэрируемых участках металлов локализуется протекание катодного процесса, на что указывает сдвиг потенциала металлов в положительную сторону при увеличении доставки кислорода к поверхности металла перемешиванием электролита (рисунок 3.5).

В то же время на менее аэрируемых участках металлов локализуется анодный процесс, что приводит к усиленной коррозии этих участков. Аэрационные пары часто возникают в условиях коррозии в пресной и морской воде (коррозия газгольдеров, наружной металлической обшивки судов) и грунтовой коррозии металлов. Работой аэрационных пар в значительной степени обусловлен эффект усиленного разрушения металлов по ватерлинии в

зоне капиллярного поднятия электролита, при коррозии в условиях неполного погружения металлов в электролит (вблизи границы между погруженной и непогруженной в электролит частями металла), а также усиленное коррозионное разрушение металлов в узких зазорах и щелях (щелевая коррозия).

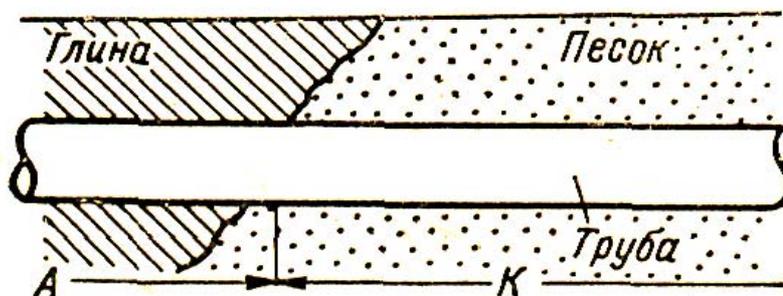


Рисунок 3.5 – Возникновение аэрационной гальванической пары при прохождении стальной трубы через участки грунта с различной проницаемостью для воздуха

3.4 Защита металла от коррозии в нейтральных средах

Для защиты металлических конструкций от коррозии с кислородной деполяризацией в нейтральных электролитах (пресной и морской воде, водных растворах солей, грунтах) существуют следующие методы:

1) применение достаточно устойчивых металлов и сплавов: с повышенной термодинамической устойчивостью – никеля, меди и медных сплавов (бронз) в морской воде; склонных к пассивированию – алюминия, хромистых и хромоникелевых сталей в воде; покрывающихся защитными пленками вторичных труднорастворимых продуктов коррозии – цинка в воде, свинца в растворах сульфатов и др.;

2) удаление из электролита деполяризатора – кислорода, например деаэрация или обескислороживание питательной воды паровых котлов или воды охлаждающих систем;

3) введение в воду или разбавленные растворы солей различных добавок, замедляющих коррозию за счет сильного торможения анодного процесса, - пассиваторов, например K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др., или пленкообразователей, например фосфатов, полифосфатов, аминов;

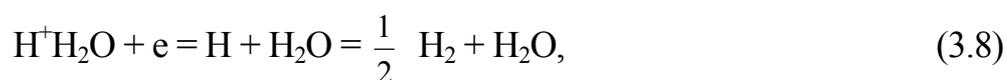
4) нанесение на металлы различных защитных покрытий: металлических (например, на сталь – цинка, кадмия, никеля, олова, свинца и др.); неметаллических неорганических (оксидных и фосфатных для защиты от атмосферной коррозии), в том числе, и органических (например,

лакокрасочных, асфальто-битумных, полиэтиленовых и др.);

5) электрохимическая защита металлических конструкций катодной поляризацией от внешнего источника постоянного тока или при помощи протекторов при коррозии металла в активном состоянии, или анодной поляризацией при возможности пассивации металла.

3.5 Коррозионные процессы с водородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых $D = H^+$, т.е. катодная деполяризация осуществляется водородными ионами по реакции:

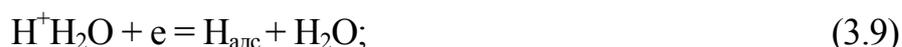


называют процессами коррозии металлов с водородной деполяризацией. С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот, например стальные железнодорожные цистерны, в которых перевозят кислоты, металлические баки и различные аппараты на химических заводах, металлическое оборудование травильных отделений прокатных цехов и цехов гальванических покрытий, в которых осуществляется кислотное травление окалины и ржавчины, травимые в кислотах металлические изделия.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией в большинстве случаев имеет место в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление водорода в которой $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм. Следовательно, при определении термодинамической возможности протекания коррозионных процессов с водородной деполяризацией обратимый потенциал водородного электрода в этих электролитах следует рассчитывать, учитывая парциальное давление водорода в воздухе. При насыщении электролита водородом или повышенном содержании этого газа в соприкасающейся с электролитом атмосфере при расчетах следует учитывать соответствующее парциальное давление водорода.

Катодный процесс водородной деполяризации в кислых средах состоит из следующих стадий:

- 1) диффузии и миграции гидратированных ионов водорода H^+H_2O к катодным участкам поверхности корродирующего металла;
- 2) разряда водородных ионов:



- 3) растворения и диффузии части $H_{адс}$ - атомов в металле;
- 4) рекомбинации (молизации) водородных атомов:



или электрохимической десорбции:



5) диффузии и переноса конвекций водорода от катодных участков в глубь раствора, а затем его диффузии в воздух;

б) образования и отрыва пузырька водорода от поверхности металла:



В щелочных растворах, в которых концентрация ионов H^+H_2O крайне мала, коррозия металлов с выделением водорода идет за счет восстановления водорода из молекул воды:



И появляется дополнительная к перечисленным выше стадия отвода ионов OH^- в глубь раствора.

Главными причинами катодной поляризации, т.е. отставания процесса ассимиляции электронов от поступления их на катодные участки, являются:

а) замедленность катодной реакции, которая приводит к возникновению перенапряжения водорода;

б) концентрационная поляризация по молекулярному водороду вследствие замедленности процесса отвода образующегося молекулярного водорода с поверхности металла, которая наблюдается до насыщения слоя электролита водородом, когда становится возможным выделение его в виде пузырьков, в которых $p_{H_2} = 1$ атм.

Электрохимическую поляризацию вследствие замедленности катодного деполяризационного процесса называют перенапряжением водорода, абсолютную величину которого обозначают греческой буквой η :

$$-(\Delta V_{\text{к}})_{\text{э}} = \eta, \quad (3.14)$$

Перенапряжение водорода зависит от катодной плотности тока, материала катода, состояния его поверхности (включая адсорбцию на катодной поверхности различных веществ), температуры и пр.

При очень малых плотностях катодного тока перенапряжение водорода линейно зависит от него:

$$\eta = k_3 i_{\text{к}}, \quad (3.15)$$

где k_3 - постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и пр.

При достаточно больших плотностях тока перенапряжение водорода можно выразить логарифмическим уравнением, которое принято называть уравнением Тафеля:

$$\eta = a_3 + b_3 \lg i_k, \quad (3.16)$$

где a_3 - постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и других факторов, численно равная величине η при $i_k = 1$; b_3 - постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения водорода.

Предложено много теорий перенапряжения водорода, из которых можно было вывести эмпирические зависимости (линейную и логарифмическую) перенапряжения водорода от катодной плотности тока; наиболее важными и общепризнанными являются две теории: теория замедленного разряда и теория замедленной рекомбинации.

Теория замедленного разряда была выдвинута Колли, количественно сформулирована Эрдей-Грузом и Фольмером, развита и усовершенствована А.Н. Фрумкиным и его школой, который ввел вместо объемной c_{H^+} поверхностной концентрации c'_{H^+} и учетом влияния на эту концентрацию и энергию активации процесса Q_2 строения двойного электрического слоя через величину φ_1 , т.е.

$$c'_{H^+} = c_{H^+} \exp(-\varphi F/RT), \quad (3.17)$$

и

$$Q_2 = Q_0 + \beta (V_2 - \varphi_1)F, \quad (3.18)$$

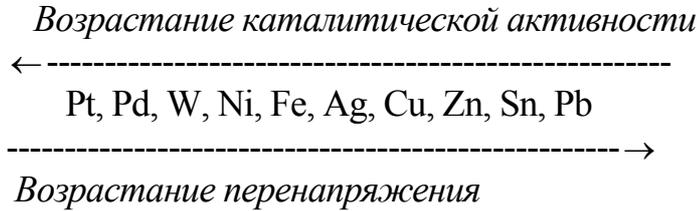
Теория замедленного разряда приложима ко всем электрохимическим процессам с замедленной электрохимической стадией разряда или ионизации применительно к процессу растворения металла. Именно при изучении катодного процесса разряда водородных ионов и его поляризации складывались основные положения электрохимической кинетики электродных процессов.

Теория замедленной рекомбинации (или атомарная теория) была впервые выдвинута Тафелем и наиболее обстоятельно сформулирована Н. И. Кобозевым и Н.И. Некрасовым.

По этой теории ответственной за перенапряжение водорода является стадия б катодного деполяризационного процесса:



Существенным доводом в пользу рекомбинационной теории является совпадение ряда металлов по возрастающим значениям водородного перенапряжения с расположением металлов по убывающей активности при рекомбинации водородных атомов:



Величина перенапряжения водорода на разных металлах была также связана Кобозевым и Некрасовым с адсорбционной способностью металлов по отношению к атомарному водороду, которая характеризуется величиной работы $A_{\text{адс}}$ или теплоты адсорбции $q_{\text{адс}}$.

Полагая, что адсорбция мала и активность адсорбированного атомарного водорода пропорциональна его концентрации, можно принять

$$[H_{\text{адс}}]_1 = k p_{H_2}^{1/2} \exp(A_{\text{адс}}/RT), \quad (3.20)$$

где p_{H_2} - давление молекулярного водорода; k - постоянная.

Перенапряжение водорода дается следующим уравнением:

$$\eta = -\Delta V_k = (V_1)_{\text{обр}} - V_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_{\text{адс}}]_2}{[H_{\text{адс}}]_1}. \quad (3.21)$$

Подставляя выражение в уравнение получим:

$$\eta = \text{const} - \frac{A_{\text{адс}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln [H_{\text{адс}}]_2. \quad (3.22)$$

Таким образом, рекомбинационная теория объясняет зависимость перенапряжения водорода от материала катода: чем больше склонность металла к взаимодействию с атомами водорода (высокая энергия адсорбции, образование твердых растворов, способность металла катализировать рекомбинацию водородных атомов), тем легче протекает рекомбинация водородных атомов и тем ниже перенапряжение водорода.

Поляризацию вследствие замедленного переноса водородных ионов к катодной поверхности можно назвать ионной концентрационной поляризацией, а значение ее можно вычислять по уравнению

$$(V_k)_{\text{конц}} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg [(c_{H_2})_0 / c_{H_2}]^{1/2} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg [(p_{H_2})_0 / p_{H_2}], \quad (3.23)$$

где $(c_{H_2})_0$ - концентрация молекулярного водорода у катодной поверхности;

c_{H_2} - то же, в объеме раствора;

$(p_{H_2})_0$ - парциальное давление водорода у катодной поверхности;

p_{H_2} - то же, в атмосфере.

В отличие от ионной концентрационной поляризации газовая концентрационная поляризация постоянно сопровождает процесс водородной деполяризации, начиная с самых низких плотностей катодного тока, и всегда довольно заметна. К моменту начала выделения водорода в виде пузырьков ($p_{H_2} = p = 1$ атм) в атмосферу воздуха ($p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм) ее значение составляет 0,186 В и дальше не изменяется. Таким образом, в этих условиях

$$\Delta V_k > (\Delta V_k)_{э=х}, \quad (3.24)$$

Замедленность катодного процесса заметно влияет на скорость коррозии металлов с водородной деполяризацией, а во многих случаях это влияние является главным. Наиболее затрудненными стадиями катодного процесса, а часто и всего коррозионного процесса в зависимости от условий коррозии являются разряд водородных ионов и диффузия водорода (диффузионно-кинетический контроль). Относительное значение первой стадии увеличивается с ростом катодной плотности тока (преобладание кинетического контроля).

Особенности коррозии металлов с водородной деполяризацией следующие:

1) несколько меньшая, чем при коррозии с кислородной деполяризацией, зависимость от перемешивания электролита (сравнительная незначительность ионной при заметной газовой концентрационной поляризации), особенно в растворах кислот;

2) большая зависимость от pH раствора, т.к. с уменьшением $pH(V_{H_2})_{\text{обр}}$ становится положительнее, перенапряжение в кислых растворах снижается, а в щелочных растет;

3) большая зависимость от природы и содержания катодных примесей или структурных составляющих сплава: чем ниже перенапряжение водорода на катодных примесях или структурных составляющих сплава и чем больше их содержание, тем больше скорость коррозионного процесса;

4) большая зависимость скорости коррозии от адсорбции на корродирующем металле различных веществ, влияющих на строение двойного электрического слоя и величину перенапряжения на металле;

5) протекание процесса с ускорением, т.е. с увеличением скорости

коррозии во времени; это связано с тем, что происхождение катодной реакции разряда водородных ионов облегчается в результате увеличения числа микрокатодов на поверхности корродирующего металла за счет обнажения новых катодных участков по мере растворения металла;

б) большая возможность появления водородной хрупкости металлов.

3.6 Пассивность металлов

Пассивностью металлов называют состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса электрохимической коррозии.

Повышенная коррозионная стойкость металлов может быть обусловлена различными причинами, в частности термодинамической устойчивостью, т.е. инертностью металла, отсутствием в электролите деполяризатора, затрудненностью доставки деполяризатора к поверхности металла, сильным торможением протекания катодного процесса и др. Однако, под пассивностью принято подразумевать только повышенную коррозионную стойкость металлов, вызванную торможением анодного процесса, которое наблюдается на поверхности металла в определенных, подходящих для наступления такого состояния условиях.

Типичным примером пассивности металлов является резкое уменьшение скорости растворения железа в растворах азотной кислоты, наступающее при достаточно высокой ее концентрации, которое впервые наблюдал М. В. Ломоносов.

Пассивность наблюдается в определенных условиях у титана, алюминия, хрома, молибдена, магния, никеля, кобальта, железа и других металлов. Очень многие металлы в той или иной степени в зависимости от условий склонны пассивироваться.

Наступление пассивного состояния металлов характеризуется следующими явлениями:

1) резким уменьшением скорости коррозии металла, которая в пассивном состоянии, как показал Е. Н. Миролюбов, постоянна во времени;

2) значительным смещением потенциала металла в положительную сторону: для железа от значений минус (0,2 - 0,5) к значениям плюс (0,5 - 1,0) В, для хрома от значений минус (0,4 - 0,6) до значений плюс 0,9 В.

Смещение потенциала указывает на то, что при наступлении пассивности затормаживается протекание анодного процесса электрохимической коррозии.

В качестве количественных характеристик степени пассивности корродирующего металла могут быть использованы:

1) степень анодного контроля коррозионного процесса C_a :

$$C_a = \frac{\Delta V_a}{\Delta V_a + \Delta V_k}, \quad (3.25)$$

высокие значения которой обычно соответствуют пассивности металлов;
 2) коэффициент пассивности π , представляющий собой отношение анодной поляризации к катодной:

$$\pi \cdot \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta V_a}{\Delta V_k} \operatorname{tg} \beta \approx \frac{\Delta V_a}{\Delta V_k} \text{ (если } \operatorname{tg} \beta = \text{const)}. \quad (3.26)$$

Ряды по уменьшению степени пассивного состояния металлов по этим двум характеристикам очень сходны:

по C_a : Ti - Al - Cr - Be - Mo - Mg - Ni - Co - Sn - Fe - Zn - Mn - Cu - Cd - Ag;

по π : Zr - Ti - Ta - Nb - Al - Cr - Be - Mo - Mg - Ni - Co - Fe - Mn - Zn - Cd - Sn - Pb - Cu.

Вещества или процессы, вызывающие в определенных условиях наступление пассивного состояния металлов, называют пассивирующими факторами или пассиваторами.

Пассиваторами являются: 1) окислители, например HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , Na_2WO_4 , K_2CrO_4 , O_2 ; 2) анодная поляризация (т.е. окисление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током) от внешнего источника постоянного электрического тока; при работе металла в качестве анода в паре с другим металлом, являющимся катодом, которая в подходящих условиях, при достижении определенного значения эффективного потенциала металла V_{Me} и соответствующей ему анодной плотности тока i_a , может вызывать наступление пассивного состояния металла.

Пассивное состояние металла может в большей или меньшей степени сохраняться и после изменения внешних пассивирующих условий. Например, железо, запассивированное в концентрированной HNO_3 , сохраняет некоторое время свою стойкость в более разбавленной, не пассивирующей HNO_3 , в воде и в некоторых других средах, а после осторожного промывания и сушки длительное время сохраняет пассивность в сухом воздухе.

При изменении внешних условий пассивный металл может вновь перейти в активное состояние. Этот процесс называют активацией, или депассивацией. Вещества или процессы, нарушающие пассивное состояние металлов или затрудняющие наступление пассивности, называют активаторами или депассиваторами.

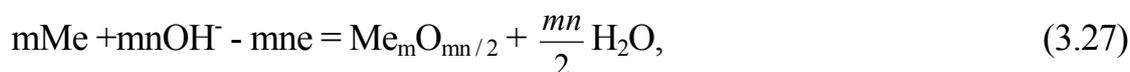
Активаторами являются:

- 1) восстановители, например водород, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.;
- 2) катодная поляризация (т.е. восстановление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током от внешнего источника постоянного тока или при работе пассивного металла в качестве катода в паре с другим металлом, являющимся анодом);
- 3) некоторые ионы, например H^+ , галоидные ионы (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} и др.), которые поэтому иногда называют активными ионами;
- 4) повышение температуры;
- 5) механическое нарушение пассивной поверхности металла, например царапание (если пассивный металл не находится в пассивирующей среде), при этом на его поверхности возникают гальванические пары царапина (анод) - неповрежденная пассивная поверхность (катод), в результате работы которых катодный восстановительный процесс на пассивных участках оказывает активирующее действие.

Предложено много теорий пассивности металлов. Это связано с трудностью объяснения всей сложной совокупности явлений, происходящих при переходе металлов из активного состояния в пассивное и обратно.

Пленочная теория пассивности металлов основана на высказанном Фарадеем предположении, согласно которому пассивное состояние обуславливается присутствием на поверхности металлов химически связанного кислорода.

Указанная теория объясняет пассивное состояние металлов возникновением тончайшей (порядка нескольких десятков или сотен ангстрем), часто невидимой защитной пленки продуктов взаимодействия металлов и окислителями. Чаще всего эта пленка представляет собой оксиды (например, Fe_3O_4 или Fe_8O_{11} на железе в HNO_3 , FeO_2 в H_2SO_4 по И. Г. Горичеву, смешанный оксид Cr_2O_3 и CrO_2 на хrome в кислых средах). По теории Н.Д.Томашова, такая пленка образуется в качестве первичного нерастворимого продукта анодного процесса на анодных участках поверхности корродирующего металла, например, по реакции



что происходит при потенциалах, более отрицательных, чем потенциал анодной реакции выделения кислорода, и приводит к сильному торможению анодного процесса.

Пассивная пленка электропроводна и играет роль катода, в то время как анодный процесс протекает в порах пленки под воздействием очень большой плотности тока, приводящей к сдвигу потенциала в положительную сторону, что создает условия для перехода в раствор в небольшом количестве ионов металла высшей валентности (например, Fe^{3+} , Cr^{3+}).

Поры закрываются вследствие образования пленки оксидов и снова возникают в других местах, где происходит растворение пленки или ее катодное восстановление. Явление пассивности, по теории Г.В. Акимова, представляет собой динамическое равновесие между силами, создающими защитную пленку (окислителями, анодной поляризацией), и силами, нарушающими ее сплошность (водородными и галоидными ионами, катодной поляризацией и др.)

Коррозионная стойкость металла в пассивном состоянии зависит от совершенства образующейся защитной пленки, количества и размеров ее пор, а устойчивость пассивного состояния определяется устойчивостью защитной пленки в данных условиях.

Согласно современной пленчатой теории пассивности, скорость коррозии металла в пассивном состоянии не зависит от потенциала полной пассивности $V_{п. п}$ и от потенциала, который положительнее его, т.к. определяется скоростью растворения пассивной пленки, т.е. химическим процессом, а анодный ток расходуется только на образование новых порций оксида, поддерживая толщину его постоянной.

По мнению ряда исследователей, пассивные пленки - тонкие защитные беспористые пленки типа поверхностных соединений с хорошей электронной, но очень плохой ионной проводимостью, которые избирательно тормозят процесс анодного растворения металла, не очень препятствуют протеканию анодного процесса выделения кислорода.

Адсорбционная теория пассивности металлов предполагает возникновение на металлической поверхности мономолекулярных адсорбционных слоев кислорода, окислителя или других веществ, сплошь заполняющих поверхность или, по мнению части исследователей, наиболее активные участки поверхности (например, углы и ребра кристаллической решетки металла).

Адсорбированный кислород насыщает валентности всех или наиболее активных поверхностных атомов металла и тем самым снижает его химическую активность.

Защитное действие кислорода, адсорбированного даже на отдельных участках поверхности металла, по теории А.Н. Фрумкина и др., может быть также связано со значительным электрохимическим торможением анодного процесса растворения металла. Адсорбированный слой атомов кислорода при дипольном характере связи металл - кислород создает положительную разность между металлом и раствором, повышая работу выхода иона металла в раствор и уменьшая скорость растворения металла. По данным Б.В. Эршлера, покрытие 6% поверхности платины адсорбированным кислородом смещает ее потенциал в растворе HCl в положительную сторону на 0,12 В и уменьшает скорость анодного растворения платины в 10 раз.

Кинетическая теория пассивности металлов (Ле-Блан, Ферстер, Закур) связывает это явление с затруднением в протекании непосредственно самого

анодного процесса ионизации металла:



Кислород образует с металлом твердый раствор, вследствие чего анодный процесс тормозится. Влияние оксидных пленок этой теорией, сходной с электрохимической адсорбционной теорией, отрицается. Эта теория не объясняет активирующего действия хлор-ионов.

Теория значности (Гитторф, Крюгер, Финкельштейн, Смит) исходит из существования в металле ионов различной валентности, которые находятся в равновесии, например, в железе:



При переходе железа в раствор в виде ионов Fe^{2+} равновесие восстанавливается медленно, вследствие чего устанавливается электродный потенциал более затруднительного процесса:



Таким образом, эта теория рассматривает железо как сплав активного (Fe^{2+}) и пассивного (Fe^{3+}) железа. Растворение железа в пассивном состоянии в виде ионов Fe^{3+} рассматривается как подтверждение правильности этой теории. Теория электронных конфигураций (Рассел, Улиг) связывает легкость возникновения пассивного состояния с неупакованностью электронами внутренних оболочек переходных металлов, занимающих средние участки больших периодов периодической системы элементов - Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, имеющих незаполненные d-уровни в металлическом состоянии.

Адсорбция кислорода или другого окислителя сопровождается поглощением электронов из металла и образованием незаполненных электронами d-уровней в металле, что переводит его в пассивное состояние. Адсорбция водорода или другого восстановителя сопровождается отдачей металлу электронов и заполнением электронами d-уровней, что переводит его в активное состояние.

Эта теория пытается количественно объяснить повышение пассивируемости железа при легировании его хромом. Каждый атом хрома имеет на 3d-уровне количество свободных мест, позволяющее ему поглотить пять электронов и перевести при этом в пассивное состояние пять атомов железа. Состояние самопроизвольного пассивирования сплава наступает, таким образом, при 1/6 атомов хрома, т.е. при 16,7 % атм., или 15,7 % по массе, Cr в сплаве, а железо и хромистые стали в пассивном состоянии растворяются в виде ионов Me^{3+} , что рассматривается как подтверждение правильности этой теории.

Свойства металлов действительно зависят от внутреннего строения атомов, а следовательно, и от электронных конфигураций, но пассивность металлов является функцией не только внутренних, но и внешних факторов. Таким образом, пассивное состояние металлов нельзя объяснить только электронными конфигурациями. Кроме того, Н.Д.Томашов по поводу этой теории отмечает следующее:

1) пассивируются не только переходные, но и многие другие металлы (Al, Be, Mg, Sn и др.);

2) многие металлы имеют незаполненные внутренние электронные оболочки, но не обладают повышенным свойством пассивироваться;

3) для хрома, железа, никеля и их сплавов ни одна электронная конфигурация не дает пассивности в HCl, а молибден пассивируется в HCl и сообщает это свойство некоторым сплавам;

4) непрерывная зачистка поверхности металлов под электролитом уничтожает пассивность, что не объяснимо с позиций теории электронных конфигураций;

5) хлор-ион не восстановитель, но депассиватор;

6) граница устойчивости пассивного состояния сталей соответствует содержанию в них хрома не 15,7, а около 13 % по массе;

7) растворение железа, исходя из значений электродных потенциалов реакций $Fe = Fe^{2+} + 2e$ ($=0,440$ В), $Fe = Fe^{3+} + 3e$ ($-0,037$ В); $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ ($+0,771$ В), из которых следует, что при достаточно положительных потенциалах образование ионов Fe^{2+} исключено.

Теория пассивационного барьера (А.И.Красильщиков) исходит из того, что анодная поляризация металла в зависимости от места локализации скачка потенциала металл-раствор может приводить как к увеличению, так и к торможению скорости процесса его растворения.

Эффект увеличения скорости растворения металла наблюдается если скачок потенциала сосредоточен в ионном двойном слое. Эффект снижения скорости растворения металла (пассивность может наблюдаться, если скачок потенциала приходится на поверхностный слой металла: анодная поляризация уменьшает кинетическую энергию поверхностных электронов (поверхностного уровня Ферми), что приводит к усилению их связи с поверхностными ионами металла и, как следствие этого, к уменьшению свободной энергии и адсорбционной способности поверхности металла.

Анодный сдвиг потенциала в поверхностном слое металла и пассивность последнего могут быть обусловлены активированной адсорбцией (хемосорбцией) пассивирующих частиц, в первую очередь пассивирующих анионов, в особенности однозарядного атомного иона кислорода O^- (анион радикала OH, образующегося из H_2O или OH^- при анодной поляризации). Адсорбция ионов кислорода уменьшает свободную энергию поверхностных ионов металла за счет вытеснения эквивалентного количества свободных поверхностных электронов металла, т.е. создает пассивационный барьер.

Поскольку поверхностный электронный газ вырожден, вытесняются электроны, находящиеся на самых высоких электронных уровнях, и при этом снижается поверхностный уровень Ферми металла. Изменение свободной энергии поверхности при полном ее покрытии адсорбированным монослоем составляет $3,8 \cdot 10^{-12}$ эрг на один электрон, что соответствует 2,37 эВ, или 54,6 ккал/г-экв.

Скорость растворения металла в пассивной области определяется отрывом ионов Me^{n+} от его поверхности, который не зависит от потенциала, т.к. энергетический барьер в поверхностном слое металла, лимитирующий весь процесс растворения в целом, достигает своего максимального значения и находится за пределами двойного ионного слоя.

Когда ионы при достижении соответствующего значения потенциала начинают разряжаться, их пассивирующее действие нарушается. Депассивация может также произойти в результате адсорбционного вытеснения кислородных ионов другими анионами, например ионами галоидов.

При наличии на поверхности металла полупроводниковой оксидной пленки адсорбционная пассивация, возникшая в пленке со стороны раствора, передается через пленку на поверхностный слой металла под пленкой. Следует отметить, что данная сравнительно новая теория не объяснила пока каких-либо явлений пассивности, которые не были бы уже объяснены, и не предсказала новых эффектов.

Для объяснения всех явлений, наблюдаемых при пассивности металлов, необходимо сочетание двух основных теорий пассивности - пленчатой и адсорбционной, которые не исключают, а дополняют друг друга, описывая пленочную или адсорбционную, а в ряде случаев пленочно-адсорбционную пассивность металлов.

Так, Г.В.Акимовым и В. П. Батраковым была предложена гипотеза относительно пленочно-адсорбционной природы пассивности нержавеющей стали. Согласно этой гипотезе, на поверхности нержавеющей стали имеется тонкая, эластичная и плотная защитная пленка. Под пленкой и в порах пленки находятся атомы или ионы кислорода (или более сложные комплексы окислителя), хемосорбированные металлом. Поверхность, имеющая защитную пленку, приобретает потенциал, близкий к окислительно-восстановительному потенциалу коррозионной среды, и играет роль катода, а активные участки пленки (поры) становятся анодами. В результате самополяризации поверхности нержавеющей стали кислород (или комплексы окислителя) глубоко внедряется в металл на анодных участках, создавая переходный слой от металла к защитной пленке, улучшая их сцепление и переводя металл в пассивное состояние. Вместе с тем на катодной поверхности могут образовываться новые активные участки, которые станут анодами и в свою очередь под воздействием катодной поверхности подвергнутся анодной поляризации.

Н.Д. Томашов и Г.П.Чернова также считают более правильным говорить

о пленочно-адсорбционном механизме торможения анодного процесса растворения металлов при их пассивности. При наличии сплошных пленок на поверхности металла адсорбционный механизм торможения анодного процесса, по мнению этих авторов, является добавочным и должен быть отнесен к этим пленкам, а не к поверхности металла.

Таким образом, явление пассивности состоит в сильном замедлении анодного процесса растворения металлов вследствие изменений заряда и свойств поверхности металлов, вызванных образованием на ней адсорбционных, фазовых или адсорбционно-фазовых пленок оксидов или других соединений.

Пассивное состояние металлов вызывается окислителями или анодной поляризацией. Однако устойчивость пассивного состояния часто ограничена определенной концентрацией окислителя или значением потенциала металла при его анодной поляризации, превышение которых приводит к возрастанию скорости коррозии. Так, при концентрации HNO_3 , более 94 % резко увеличивается скорость коррозии железа; такой же эффект наблюдается при анодной поляризации никеля в 1-н. растворе K_2SO_4 по достижении потенциалов положительнее +0,6 В. Нарушение пассивности металлов при окислительном воздействии коррозионной среды или при весьма сильной анодной поляризации называют перепассивацией.

Перепассивацию наблюдали у низколегированных сталей в HNO_3 высокой концентрации, у нержавеющей сталей в нагретых до 50 – 100 °С 30 %-ных растворах HNO_3 с добавками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, при анодной поляризации никеля в растворах K_2SO_4 , у хрома, никеля, хромистых и хромоникелевых сталей в растворах H_2SO_4 и пр.

В.П.Батраков и Г.В.Акимов, а также Н.Д.Томашов и Г.П.Чернова объясняют явление перепассивации тем, что при достаточном повышении анодного или окислительно-восстановительного потенциала среды изменяется характер анодного процесса - образуются ионы металла высшей валентности, что приводит к нарушению пассивного состояния и увеличению скорости растворения металла. Для железа и хрома такими ионами являются FeO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , в которых железо и хром шестивалентны. Ионы высшей валентности в растворе под влиянием восстановителей и электродных процессов на металле восстанавливаются затем до трехвалентных, т.е. переходят в более устойчивую форму.

Перепассивация при адсорбционном характере пассивности обусловлена ухудшением защитных свойств адсорбционного слоя кислорода.

Явление перепассивации металлов и сплавов возможно при производстве и переработке особо сильных окислителей. С коррозией металлов в условиях перепассивации можно бороться, применяя катодную защиту металла или вводя в коррозионную среду добавки восстановителей для сдвига потенциала металла или окислительного потенциала раствора до значений,

соответствующих пассивному состоянию металла.

3.7 Внутренние и внешние факторы электрохимической коррозии металлов

Скорость и характер процесса электрохимической коррозии металла зависят от многих факторов, действующих одновременно. К внутренним факторам электрохимической коррозии металлов относятся факторы, связанные с природой металла, его составом, структурой, состоянием поверхности, напряжениями в металле и др. К внешним факторам электрохимической коррозии металлов относятся факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии: температура, давление, скорость движения среды, внешняя поляризация и др.

3.7.1 Положение металла в периодической системе элементов Д.И.Менделеева

Так как скорость электрохимической коррозии металлов является функцией многих факторов, положение металла в периодической системе элементов Д.И.Менделеева не характеризует его коррозионную стойкость, однако ряд закономерностей и периодически повторяющихся свойств можно проследить в этой системе и в отношении коррозионной характеристики металлов.

Наиболее коррозионно неустойчивые металлы находятся в подгруппах А I и II групп периодической системы элементов, это щелочные и щелочноземельные металлы.

Металлы подгрупп А, начиная со второй, склонны образовывать пассивные пленки или пленки труднорастворимых вторичных продуктов коррозии, защитные свойства которых часто определяют коррозионную стойкость металлов. Способность пассивироваться у этих металлов в каждой подгруппе снизу вверх, т.е. с уменьшением их атомного номера.

Коррозионная стойкость металлов подгрупп В в значительной мере определяется их термодинамической устойчивостью (которая растет в каждой подгруппе вниз, т.е. с увеличением их атомного номера) и реже образующимися пленками (например, AgCl , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, PbSO_4).

Наиболее коррозионностойкие металлы находятся внизу группы VIII ($\text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$) и в группе I В (Au).

3.7.2 Механический фактор

Металлические конструкции в процессе их эксплуатации часто подвергаются разрушению под совместным воздействием коррозионной среды и механических напряжений. По своему происхождению механические напряжения могут быть внутренними, возникающими в результате деформации или термообработки металла (например, закалки углеродистой стали), или внешними, вызванными приложенными извне нагрузками, а по своему характеру - постоянными или переменными; кроме того, металл может подвергаться истирающему или кавитационному воздействию.

Механические напряжения в зависимости от их распространенности принято подразделять на следующие виды:

1) напряжения первого рода (макроскопические) - уравнивающиеся в объемах, соизмеримых с размерами детали;

2) напряжения второго рода (микроскопические) - уравнивающиеся в пределах отдельных элементов кристаллической структуры поликристаллов металла;

3) напряжения третьего рода (субмикроскопические) - уравнивающиеся в пределах элементов кристаллической решетки металла.

Механические напряжения оказывают большое влияние на коррозионное поведение металла, т.к. они: а) понижают термодинамическую устойчивость металла, сообщая ему дополнительную энергию; б) могут вызвать пластическую деформацию и фазовые превращения, например распад пересыщенного твердого раствора; в) нарушают сплошность защитных пленок на металлах; г) локализуясь, усиливают электрохимическую гетерогенность металла.

3.7.2.1 Постоянные напряжения (коррозионное растрескивание)

Установлено, что вредное влияние на коррозионное поведение металлов оказывают растягивающие напряжения. Постоянные растягивающие напряжения (внешние или внутренние) увеличивают скорость общей коррозии металла примерно пропорционально их величине и часто ухудшают распределение коррозии (что более опасно), переводя ее из общей в местную, вызывая в частности коррозионное растрескивание.

Коррозионное растрескивание металлов под одновременным воздействием агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений (главным образом первого рода) характеризуется образованием трещин в

плоскостях, нормальных к направлению растягивающих напряжений. Коррозионные трещины могут при этом распространяться не только межкристаллитно, т.е. по границам зерен, но и транскристаллитно, т.е. перерезая отдельные кристаллиты. Коррозионному растрескиванию подвержены многие металлы: щелочная хрупкость металла паровых котлов, сезонное растрескивание деформированных латуней, растрескивание некоторых конструкционных и коррозионностойких, в частности аустенитных хромоникелевых сталей. Этот вид коррозионного разрушения вызывает особое беспокойство в связи с тенденцией применения в технике высокопрочных сталей, особенно склонных к коррозионному растрескиванию.

Коррозионно-механические трещины постепенно зарождаются на металлической поверхности под влиянием локализации анодного процесса и растягивающих напряжений в отдельных ее участках: неоднородностях структуры металла, дефектах защитной пленки, поверхностных дефектах (царапины, риски, риски от обработки, трещины и др.).

Дальнейшее развитие коррозионных трещин происходит в результате совместного действия трех основных факторов, которые дополняют друг друга: 1) электрохимического - неоднородности структуры металла, дефекты защитных пленок, дно концентраторов напряжений являются активными анодами; 2) механического - неравномерность напряжений приводит к электрохимической неоднородности, на дне концентраторов напряжений усиливается анодный процесс; растягивающие напряжение вызывают также распад метастабильных фаз в металле с образованием новых фаз, играющих роль анодных участков и являющихся центрами зарождения трещин; 3) адсорбционного - облегчение образования трещин в поверхностном слое металла под расклинивающим воздействием адсорбирующихся из раствора поверхностно активных веществ.

В зависимости от условий в развитии трещин может преобладать один из перечисленных факторов. Скорость образования трещин может достигать значительных величин - 10 мм/ч.

Со временем рост одной из трещин обгоняет рост других и приводит к механическому разрушению детали.

Коррозионное растрескивание часто усиливается при наводороживании металла. Водород, сегрегируя в областях максимальной механической напряженности, создает дополнительные напряжения в металле. Исследователи Л.А. Плавич высокопрочных сталей в равнопрочном состоянии показали, что решающим фактором, определяющим склонность сталей к водородному охрупчиванию, является характер тонкого (дислокационного) строения, который зависит не столько от абсолютных значений прочности сталей, сколько от способа достижения данной прочности. Было установлено, что равномерное распределение дислокаций в объеме металла, достигаемое после высокотемпературной термомеханической обработки, уменьшает склонность сталей к водородной хрупкости, снижая тем самым возможность

хрупкого разрушения и поглотительную способность стали по отношению к водороду. По данным М. Смяловского, проникновение водорода в сталь усиливают гидриды некоторых элементов V и VI главных групп периодической системы (P, As, Sb, S, Se, Te), что приводит к водородной хрупкости сталей или появлению в них пузырей. Последний эффект, как установил И.С. Шпарбер, вызывают ионы S^{2-} и HS^- .

Исследования М.Н.Фокина, В.А. Тимонина, В.Ю.Васильева, С.Ш.Подольской показали, что коррозионное растрескивание металлов в нейтральных электролитах, по крайней мере в начальных стадиях, является следствием локального анодного активирования поверхности и ускоряется анодной поляризацией и полностью тормозится катодной поляризацией, причем с уменьшением кислотности среды расширяется область потенциалов, при которых возможно коррозионное растрескивание по этому механизму. Особо эффективно способствуют коррозионному растрескиванию металлов ионы Cl^- и SCN^- .

Ряд исследователей, признавая электрохимическую природу коррозионного растрескивания металлов, указывают на преобладающее значение конкуренции депассивации, локализованной на концентраторах механических напряжений.

Борьбу с этим очень опасным видом коррозии ведут: 1) применяя металлы, менее склонные к коррозионному растрескиванию (например, малоуглеродистую сталь, содержащую 0,2 % C, с феррито-перлитной структурой); 2) используя коррозионностойкое легирование (например, сталей хромом, молибденом); 3) проводя отжиг деформированных металлов для снятия внутренних напряжений (например, отжиг деформированных латуней); 4) создавая в поверхностном слое металла сжимающие напряжения (например, путем обдувки металла дробью или обкаткой роликом); 5) тщательной (тонкой) обработки поверхности для уменьшения на ней механических дефектов; 6) проводя обработку коррозионной среды (например, питательной воды котлов высокого давления); 7) вводя в электролит замедлители коррозии; 8) нанося защитные покрытия; 9) применяя электрохимическую защиту (катодную или анодную поляризацию).

3.7.2.2 Переменные напряжения (коррозионная усталость)

Переменные напряжения (растягивающие, первого рода), в том числе и знакопеременные напряжения, как известно, вызывают явление усталости металлов. Если переменные напряжения превышают величину предела усталости металла, то через некоторое число циклов переменных нагружений, которое тем меньше, чем больше напряжения, развиваются трещины усталости и деталь разрушается. Ниже определенного значения переменного напряжения

(предела усталости) металл не разрушается даже при очень большом числе циклов, т.к. это напряжение является асимптотной для кривой усталости.

От коррозионной усталости сильно страдают валы гребных паровых винтов, оси и штоки насосов, роторы, диски и лопатки турбин, рессоры, стальные канаты, охлаждаемые водой валки прокатных станов. Влияние коррозионной усталости значительно сильнее, чем сумма отдельных влияний коррозии и усталости.

Переменные напряжения совсем не вызывают усиления общей коррозии. Ускоренное разрушение деталей происходит в результате появления сетки микроскопических трещин, переходящих в крупную трещину коррозионной усталости, механизм зарождения и развития которой сходен с таковым при коррозионном растрескивании, но приходится только на периоды растягивающих напряжений. Трещины коррозионной усталости могут быть как транскристаллитного, так и межкристаллитного типа.

Повышения стойкости металлов против коррозионной усталости достигают: 1) устранением вредных переменных напряжений, если они не эксплуатационные, а случайные; 2) созданием в поверхностном слое металла сжимающих напряжений, например путем обдувки стали дробью, обкаткой роликом, что снижает опасность растягивающих циклов переменных напряжений; 3) тщательной обработкой поверхности металла, например полировкой, для уменьшения количества дефектов на ней; 4) нанесением защитных смазок, анодных металлических защитных покрытий - цинковых или кадмиевых; 5) азотированием сталей; 6) удалением катодного деполяризатора - кислорода из нейтральных электролитов или введением в электролит замедлителей коррозии, например пассиваторов в воду и в некоторые нейтральные электролиты; 7) катодной поляризацией от внешнего источника тока или с помощью протектора, которая снижая коррозионное растрескивание и коррозионную усталость, подтверждает значительную роль электрохимического фактора в развитии трещин.

3.7.2.3 Истирающее воздействие (коррозия при трении)

Механическое истирающее воздействие на металл другого твердого тела при наличии коррозионной среды (например, зубьев шестерен, омываемых водой) или непосредственное воздействие самой жидкой или газообразной коррозионной среды (например, воды на гребные винты судов, насосы, трубы) приводит к ускорению коррозионного разрушения вследствие износа защитной пленки оксидов или других соединений, образующихся на поверхности металла в результате взаимодействия со средой. К этому виду разрушения, называемого коррозией при трении, недостаточно устойчивы, например, серый чугун с повышенным содержанием углерода, оловянистые бронзы и некоторые

другие материалы.

Разновидностью коррозии металлов при трении является фреттинг-коррозия, которая отличается от коррозии при трении (коррозионного износа) тем, что возникает в тех местах, где не предусмотрена возможность свободного движения одной плоскости относительно другой, но где наблюдается вибрационное движение с микроскопической амплитудой (например, две поверхности деталей, плотно соединенных болтами). При этом становится возможным накопление продуктов разрушения. Наличие кислорода, следы которого уменьшают истирание, наоборот, увеличивают разрушение в результате фреттинга, который в присутствии кислорода рассматривается как фреттинг-окисление, или фреттинг-коррозия.

Коррозия при трении представляет собой два сопряженных процесса: 1) электрохимическое или химическое взаимодействие металла с агрессивной средой; 2) механический процесс износа поверхностных защитных пленок и самого металла под воздействием напряжений третьего рода.

Стойкость металлов к коррозии в значительной степени зависит от их коррозионной стойкости.

С увеличением нагрузки коррозионный износ стали 1X18H9T возрастает на воздухе в большей степени, чем в жидких средах обусловлено тем, что эти среды служат смазкой.

Один из методов борьбы с коррозией металлов при трении - повышение их коррозионной стойкости, в частности применение для работы в морской воде ряда сплавов на медной основе. Для защиты гребных винтов от коррозии при трении можно с успехом применять армированные стеклотканью эпоксидные покрытия.

Катодная электрохимическая защита значительно снижает скорость коррозии при трении стали в морской воде, что, кстати, подтверждает механико-электрохимический механизм этого вида разрушения металла.

3.7.2.4 Кавитационное воздействие

При определенных гидродинамических условиях нарушается сплошность движущегося потока жидкости и образуются пузыри. Затем они сокращаются и исчезают. Это явление, протекающее в жидкостном потоке, называют кавитацией.

При замыкании (быстром заполнении жидкостью) этих пузырей поверхность металла, контактирующая с жидкостью, подвергается гидравлическим ударам, которые создают пульсирующие напряжения и разрушают не только защитные пленки, но и структуру самого металла со скоростями, достигающими иногда до 75 мм в год. Этот особый вид коррозии называют коррозионной кавитацией, которая приводит к образованию местных

глубоких каверн на гребных винтах судов, в гидравлических турбинах и др.

Особенностью этого вида разрушения по сравнению с обычной коррозионной усталостью является соизмеримость периодически напряженных участков с размерами отдельных кристаллов металла (напряжения второго рода). В связи с этим на кавитационную стойкость сплавов большое влияние оказывают механическая прочность, структура и состояние границ зерен сплава. Например, чугун с шаровидным графитом более устойчив к кавитации, чем обычный чугун, а еще более устойчивы стали. Особый интерес представляет применение предложенных И.Н.Богачевым с сотрудниками сталей, самоупрочняющихся в процессе кавитации, например хромомарганцевой стали марки 30X10Г10.

Повышения коррозионно-кавитационной стойкости деталей машин достигают: 1) правильной конструкцией деталей (для уменьшения кавитационных эффектов); 2) повышением прочности (твердости) и коррозионной устойчивости сплава (применение алюминиевых бронз, хромистой, хромоникелевой и хромомарганцевой стали и др.); 3) поверхностным упрочнением (дробеструйным наклепом, обкаткой роликами, закалкой токами высокой частоты); 4) нанесением различных защитных покрытий (наплавкой более стойких сплавов, хромированием, с помощью армированных эпоксидных покрытий и др.); 5) применением катодной поляризации.

3.7.3 Водородный показатель pH раствора

Напомним, что для характеристики активности водородных ионов в растворе принят водородный показатель pH:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg (m_{\text{H}^+} \gamma_{\pm}). \quad (3.31)$$

Величина pH влияет на скорость электрохимической коррозии металлов, изменяя потенциал катодных депольризационных реакций, в которых участвуют H^+ или OH^- - ионы, на растворимость продуктов коррозии и возможность образования защитных пленок на поверхности корродирующего металла, а также на перенапряжение электродных реакций.

Все металлы по зависимости скорости электрохимической коррозии от pH раствора можно разбить, согласно данным А.Я.Шаталова, на пять групп:

1) металлы, достаточно устойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах (Au, Pt, Ag), скорость коррозии которых практически не зависит от pH;

2) металлы, малостойкие в кислых, недостаточно стойкие в нейтральных и коррозионностойкие в щелочных растворах (Mg, Mn, Fe), стойкость которых

обусловлена защитными гидроксидными пленками, растворимыми в кислотах и малорастворимыми в щелочных растворах. Правда у железа при повышенных температурах коррозия начинает возрастать в результате гидроксидной пленки:



3) металлы, неустойчивые в кислых, но коррозионностойкие в щелочных растворах (Ni, Co, Cd) благодаря высоким защитным свойствам оксидных и гидроксидных пленок;

4) металлы, коррозионностойкие в кислых, но неустойчивые в щелочных растворах (Ta, Mo, W), что обусловлено кислым характером их защитных пленок;

5) металлы, коррозионностойкие в нейтральных растворах, но неустойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах (Zn, Al, Sn, Pb, Be, Bi, Cu), что обусловлено амфотерными свойствами их защитных оксидных и гидроксидных пленок, растворимых в кислотах и щелочах, например



Значения pH, соответствующие минимальной скорости коррозии металлов при 25°C, являются характерной величиной для каждого из них: Al17; Pb8; Zn10; Bi10; Cu11; Fe14.

Скорость коррозии электрохимически активных металлов в кислых растворах часто можно представить, по данным А.Я.Шаталова, уравнением

$$K_m^- = \text{const } a_{\text{H}^+}^n. \quad (3.35)$$

Значения показателя n уравнения для некоторых металлов таковы: Mg 2; Mn 2; Zn 1,1; Fe 0,42; Sn 0,13.

Скорость коррозии амфотерных металлов типа алюминия в щелочных растворах описывается, согласно данным А.Я.Шаталова, уравнением

$$K_m^- = \text{const } a_{\text{OH}^-}^n. \quad (3.36)$$

Для алюминия $n \approx 0,63$.

Зависимость скорости коррозии металлов от pH растворов может быть осложнена образованием труднорастворимых защитных пленок (например, PbSO₄ на свинце в H₂SO₄; FeSO₄ на железе в концентрированной H₂SO₄) или пассивированием (например, железа в 50–60 %-ной HNO₃). Таким образом, для скорости электрохимической коррозии металлов в кислых растворах имеет

существенное значение не только величина рН, но и природа кислоты.

3.7.4. Состав и концентрация нейтральных растворов

Коррозия большинства металлов в нейтральных растворах (в воде и водных растворах солей) протекает с кислородной деполяризацией и ее скорость сильно зависит от скорости протекания катодной реакции ионизации кислорода и подвода кислорода к корродирующей поверхности металла, в то время как влияние рН растворов в нейтральной области ($\text{pH} \approx 4 - 10$) незначительно или даже отсутствует (например, для железа, цинка, свинца и меди в интервале $\text{pH} = 4...10,7; 8,5...11,0$ соответственно). Последнее обусловлено тем, что труднорастворимые продукты коррозии из этих металлов устанавливают определенное значение рН раствора у поверхности корродирующего металла и коррозия происходит практически при одном и том же значении рН.

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей так же, как и в кислых растворах, зависит от природы растворенной соли и ее концентрации, причем эта зависимость может быть различной:

1) водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозионного процесса в зависимости от того, уменьшают они величину рН раствора (например, AlCl_3) или увеличивают её (например, Na_2CO_3), т.е. становится средой кислой или щелочной в результате гидролиза соли; с изменением концентрации таких солей растет кислотность или щелочность раствора с соответствующими изменениями скорости коррозии металла;

2) если растворенная в воде соль образует в результате взаимодействия с первичным анодным или катодным продуктом коррозии металла пленку труднорастворимого соединения (например, пленки углекислого или фосфорнокислого железа на железе в растворах углекислых и фосфорнокислых солей, пленка на свинце в растворах сульфатов, пленка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на металлах в растворах ZnSO_4 и др.), то скорость электрохимической коррозии металла уменьшается по сравнению с его коррозией в воде; этот эффект растет с увеличением концентрации соли, но обычно до известного предела;

3) растворы солей, обладающих окислительными свойствами, повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли являются катодными деполяризаторами (например, коррозия железа в растворах персульфатов), и эффект ускорения растет с увеличением концентрации окислительной соли, но если они пассивируют металл, то скорость коррозии сильно снижается по достижении необходимой концентрации пассиватора (например, коррозия железа в растворах нитритов и нитратов);

4) катионы и особенно анионы солей, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла и изменяя строение двойного электрического слоя

разрушая защитную пассивную пленку (см., например, рисунок 3.6), могут влиять на протекание электродных процессов электрохимической коррозии металлов, а следовательно, и изменять скорость коррозии;

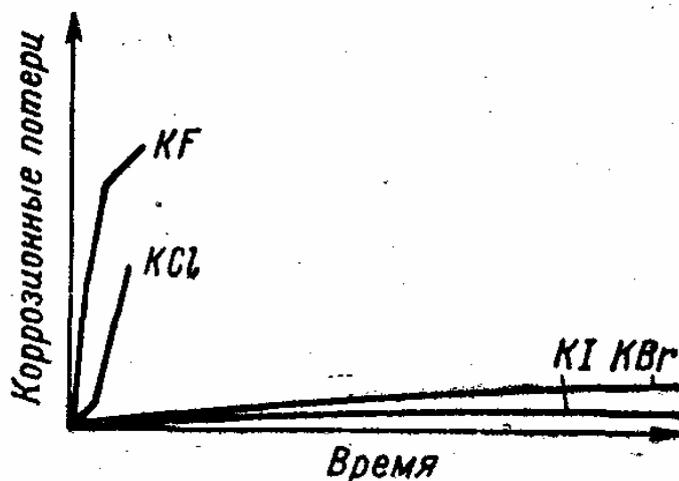


Рисунок 3.6 - Влияние природы аниона (галоида) на кинетику коррозии алюминия в 1-н. растворах солей

5) соли образующие с ионом корродирующего металла комплексы, сильно смещают потенциалы анодного процесса, уменьшая концентрационную поляризацию, что приводит к увеличению скорости коррозии до некоторого предела.

Зависимость скорости коррозии железа и углеродистых сталей от концентрации хлоридов и сульфатов нейтральных растворов имеет вид кривых с максимумом, зависящим от природы растворенной соли. С ростом концентрации солей увеличивается концентрация ионов хлора, сульфата и аммония, активирующих и облегчающих анодный процесс, и уменьшается растворимость деполаризатора кислорода, что затрудняет протекание катодного процесса. В каком-то интервале концентраций сильнее сказывается первый эффект, а затем преобладает второй.

3.7.5 Ингибиторы и стимуляторы электрохимической коррозии металлов

Ингибиторами, или замедлителями, коррозии называют вещества, которые при введении их в коррозионную среду в незначительном количестве заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава.

По своей природе ингибиторы коррозии бывают ионными (катионного

типа – катапин, ЧМ; анионного типа – тиомочевина $CS(NH_2)_2$) или молекулярными соединениями (например, антраниловая кислота). Ингибиторы адсорбируются на поверхности корродирующего металла или электростатически (адсорбция ионов и полярных молекул за счет кулоновских сил при соответствующем знаке заряда поверхности металла) или специфически (адсорбция поверхностно активных ионов и молекул за счет молекулярных Ван-дер-ваальсовых сил), или химически (хемосорбция ионов и молекул за счет валентных сил химического сродства); возможна также адсорбция их вследствие одновременного действия разных сил.

По механизму тормозящего действия на электрохимический процесс коррозии ингибиторы подразделяют на анодные, катодные, экранирующие (пленкообразователи) и смешанные. Ингибиторы, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, или тормозят протекание анодного или катодного процесса электрохимической коррозии, или, образуя экранирующую пленку, изолируют металл от электролита, или имеют смешанный характер замедляющего действия.

По составу различают неорганические и органические ингибиторы коррозии. Присутствие в органических ингибиторах полярных атомов N и S, которые имеют электроны, способные образовывать ковалентную связь с металлом, способствует их адсорбция на поверхности металлов.

Анодными ингибиторами электрохимической коррозии металлов являются окислители (пассиватора): кислород, нитриты, хроматы и др. Они замедляют коррозию, пассивируя металлы, т.е. затрудняя протекание анодного процесса.

При недостаточной концентрации анодных ингибиторов для наступления полной пассивности металла (особенно в присутствии активных депассивирующих ионов, например, ионов Cl^-) они являются опасными, т.к. могут ускорить общую или местную коррозию, действуя как катодные деполяризаторы.

Катодные деполяризаторы электрохимической коррозии металлов – вещества, повышающие перенапряжение катодного процесса при их адсорбции на катодных участках поверхности корродирующего металла; соли или оксиды мышьяка и висмута (например, $AsCl_3$, As_2O_3 , $Bi_2(SO_4)_3$), желатин, агар-агар, декстрин, ЧМ и многие другие органические вещества замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот, повышая перенапряжение водорода. Катодные ингибитора безопасны, т.к. при недостаточной концентрации в растворе они не вызывают усиления коррозии.

При выборе ингибиторов коррозии металлов большое значение имеет заряд поверхности металла в данном электролите, т.е. его потенциал φ в шкале нулевых точек. Если поверхность металла заряжена положительно (т.е. $\varphi > 0$, например, у Pb, Cd, Tl), это способствует адсорбции анионов, которые образуя на металле «анионную сетку», снижают перенапряжение водорода и ионизации

металла, что нежелательно, т.к. приводит к ускорению коррозии. Замедляющее действие могут в этих условиях оказать лишь анионные добавки экранирующего действия, а замедлители катионного типа не применимы.

Если поверхность металла заряжена отрицательно (т.е. $\varphi < 0$, например, у Zn, Al, Mg, Fe), это способствует адсорбции катионов, которые способны замедлять коррозию вследствие повышения перенапряжения катодного и анодного процессов, а также экранирования поверхности (например, ингибиторов катапин К, ЧМ).

Если поверхность металла не заряжена ($\varphi \approx 0$), это способствует наибольшей адсорбции молекулярных (незаряженных) частиц, которые могут замедлять коррозию металла в результате механического экранирования его поверхности или (в зависимости от дипольного момента) создания энергетического барьера (например, антраниловая кислота). В этих условиях применимы и катионные добавки с малым удельным зарядом, действующие замедляюще, т.к. они создают тормозящее процесс электрическое поле или вытесняют с поверхности металла анионы.

Как показала М. М. Глейзер, повышенной восприимчивостью к действию ингибиторов коррозии металлы, относящиеся по природе водородного перенапряжения к группе, характеризующейся либо замедленной рекомбинацией водородных атомов, либо соизмеримым торможением рекомбинации и разряда водородных ионов (Fe, Ni, Ti). Адсорбция ингибиторов коррозии на поверхности металлов этой группы происходит за счет как электростатических, так и специфических сил. Металлы этой группы, обладая неупорядоченными электронами внутренними 3d-подоболочками, склонны также к повышенной хемосорбции ингибиторов на своей поверхности.

На металлах, относящихся по природе перенапряжения водорода к группе, характеризующейся наибольшим торможением разряда водородных ионов (Al, Sn, Zn), адсорбция ингибиторов коррозии происходит главным образом за счет электростатических сил.

Независимо от электрохимической природы металлов, наличие оксидных пленок на их поверхности (например, на титане, никеле, олове) или диффузионного контроля коррозионного процесса (например, у олова) значительно понижает восприимчивость металлов к действию ингибиторов коррозии, т.к. ингибиторы практически не адсорбируются на оксидной поверхности металлов, а также не влияют на скорость диффузионных процессов.

Следует отметить большую эффективность предложенной и разработанной И. Л. Розенфельдом, Л. И. Антроповым и А. Т. Петренко комбинированной катодно-ингибиторной защиты, сочетающей применение замедлителей катионного типа с защитной катодной поляризацией и превышающей частные эффекты от катодной поляризации и от введения

ингибитора коррозии.

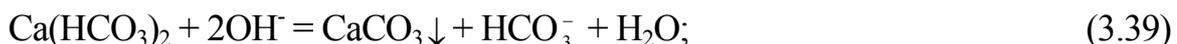
Катодные ингибиторы коррозии в ряде случаев (например, ингибиторы ЧМ, ПБ-5 и др.) уменьшают также наводороживание металла при его кислотном травлении, что снижает опасность возникновения травильной хрупкости. Можно заключить, что подобный эффект свойствен ингибиторам катодного процесса водородной деполяризации, когда тормозится стадия разряда водородных ионов, но не стадия рекомбинации водородных атомов.

Иногда к катодным ингибиторам электрохимической коррозии металлов относят поглотители кислорода: сульфит натрия Na_2SO_3 , гидразин-гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и другие восстановители понижают скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией в нейтральных растворах, связывая деполяризатор – кислород по реакции



и тем самым уменьшая его содержание в растворе.

Экранирующие ингибиторы электрохимической коррозии металлов, адсорбируясь на металле, образуют хемосорбционный слой (например, ионы галоидов на нержавеющей стали X18H9 при ее травлении в растворах H_2SO_4 с добавками этих ионов) или чаще защитную пленку нерастворимых продуктов, взаимодействуя с первичными анодными продуктами коррозии – ионами растворяющегося металла (NaOH и Na_2CO_3 образуют гидроксиды черных металлов; фосфаты, полифосфаты и бензоаты – фосфаты и бензоаты железа; Na_2SiO_3 – силикаты железа и алюминия) или с первичными катодными продуктами – гидроксильными ионами при кислородной деполяризации



Труднорастворимые соединения образуются в первую очередь на анодных или катодных участках соответственно. Добавление анодных пленкообразователей в недостаточном количестве может привести к более глубокой местной коррозии вследствие увеличения отношения площади катодных и анодных участков.

Хемосорбционные слои или экранирующие пленки в большинстве случаев тормозят протекание анодного и катодного процессов примерно в равной степени; их действие иногда связано с дополнительными эффектами (например, увеличением хемосорбции кислорода и др.).

Замедляющее действие хемосорбционных ионов галоидов на стали X18H9 в растворах H_2SO_4 обусловлено сдвигом потенциала нулевого заряда

металла при хемосорбции с соответствующей неблагоприятной для коррозионного процесса перезарядкой поверхности металла.

Примером смешанных ингибиторов электрохимической коррозии металлов являются вещества, тормозящие протекание обоих электродных процессов (например, катапин), а также применяемые для защиты стали и чугуна от атмосферной коррозии нитриты аминов, которые пассивируют поверхность стали образующейся при их гидролизе азотистой кислотой, а освободившийся амин связывает поступающую из воздуха агрессивную по отношению к металлу угольную кислоту, в результате чего образуется карбонат амина.

Эффективность действия ингибиторов электрохимической коррозии металлов принято характеризовать величиной защитного действия Z (проценты) или защитного эффекта γ :

$$Z = \frac{K_{m_0} - K_{m_1}}{K_{m_0}} 100\%, \quad (3.41)$$

где K_{m_0} - скорость растворения металла в коррозионной среде без ингибитора; K_{m_1} - скорость растворения металла в коррозионной среде с ингибитором;

$$\gamma = \frac{K_{m_0}}{K_{m_1}}, \quad (3.42)$$

т.е. защитный эффект указывает, во сколько раз ингибитор уменьшает скорость коррозии металла.

Ингибиторы находят широкое применение для защиты металлов от электрохимической коррозии: добавка в травильные кислоты органических ингибиторов, небольшие добавки к воде бихроматов и других пассиваторов, защита металлов от атмосферной коррозии с помощью различных контактных (наносимых на поверхность защищаемых изделий) и летучих (адсорбирующихся на металлах их паровой фазы) ингибиторов коррозии.

Стимуляторами или ускорителями коррозии называют вещества, которые при введении в коррозионную среду в незначительном количестве увеличивают скорость коррозии металлов.

Анодные стимуляторы – это вещества, повышающие скорость анодного процесса электрохимической коррозии металлов:

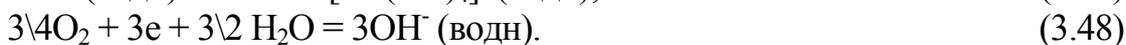
1) активные ионы (например, Cl^- , Br^- , I^-), адсорбируясь на поверхности пассивной оксидной пленки, вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, что делает ее растворимой и приводит к образованию пор с соответствующим ускорением анодного процесса или облегчает его протекание вследствие изменения скачка потенциала в двойном слое;

2) комплексообразователи (например, NH_3 , CN^-), связывая ионы

растворяющегося металла в слабодиссоциированные комплексы, сильно уменьшают их активность и, следовательно, понижают термодинамическую устойчивость металлов и анодную концентрационную поляризацию. Например, аммиак в присутствии кислорода сильно ускоряет процесс растворения меди и медных сплавов:



а цианиды вызывают быстрое растворение даже таких металлов, как серебро и золото:

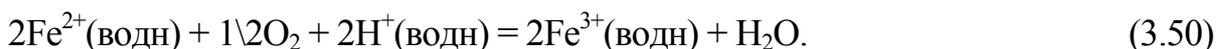


Катодные стимуляторы – это вещества, увеличивающие скорость катодного процесса электрохимической коррозии металлов. Катодными стимуляторами являются ионы металлов с переменной валентностью (например, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$).

На катоде ион с повышенной валентностью действует как катодный деполяризатор:



а в растворе образовавшийся ион с пониженной валентностью вновь окисляется кислородом до высшей валентности:



Таким образом, происходит непрерывная регенерация дополнительного деполяризатора, растворимость которого значительно больше, чем кислорода в водных растворах, что и ускоряет коррозионный процесс.

3.7.6 Температура и давление

Температура оказывает в большинстве случаев значительное влияние на скорость электрохимической коррозии металлов, т.к. изменяет скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполяризатора (например, кислорода) и

вторичных продуктов коррозии.

Характер влияния температуры на скорость электрохимических процессов определяется температурной зависимостью константы скорости электрохимической реакции, которая выражается одним и тем же экспоненциальным законом:

$$k = A e^{-Q/RT}, \quad (3.51)$$

Для электрохимических процессов, протекающих с постоянной скоростью во времени, т.е. когда $i = \text{const} \neq f(\tau)$, и для близких значений температур, когда все величины, определяющие i , изменяются с изменением температуры по сравнению с изменением константы незначительно, эту зависимость можно представить следующим уравнением:

$$i \approx A \exp(-Q/RT), \quad (3.52)$$

которое в координатах $\lg i - f(1/T)$ дает прямую, из тангенса угла наклона которой могут быть определены значения постоянной A и эффективной энергии активации процесса Q .

Эффективная энергия активации при концентрационной поляризации, т.е. при диффузионном контроле процесса, представляет собой энергию активации вязкого течения раствора, которая для разбавленных водных растворов близка к энергии активации вязкости воды. (табл. 3.2.).

Для аномально подвижных ионов (H^+ , OH^-), у которых имеются заметные отклонения от правила Вальдена (постоянство произведения предельной эквивалентной электропроводности ионов λ_u на вязкость растворителя η , т.е. $\lambda_u \eta = \text{const}$), значения энергии активации подвижности, соответствующие прототропному механизму миграции этих ионов, ниже.

Для электродных процессов определение эффективной энергии активации процесса осложняется тем, что $Q = f(\Delta V)$. Поэтому определение i при разных температурах следует производить при условии $\Delta V = \text{const}$.

Для этого, в частности, удобно измерять ΔV исследуемого электрода к его обратному электроду в тех же условиях и при той же температуре.

Экстраполяция значений Q при разных значениях ΔV к значению $\Delta V = 0$ может дать значение энергии активации процесса в отсутствие поляризации Q_0 . Эффективная энергия активации при электрохимической поляризации, в частности при перенапряжении водорода, заметно больше, чем при концентрационной поляризации, т.е. $Q(\Delta V)_{\text{э-х}} > Q(\Delta V)_{\text{конц}}$.

Энергия активации разряда хлор-ионов на гладком платинородиевом электроде в растворах $NaCl$, по нашим данным, составляет от 10000 до 15000 кал/г-ион.

Определять энергию активации электродных процессов сложно и

потому, что $Q_0 \neq \text{const} = f(T)$, т.к. $(\partial V_{\text{обр}}^{\circ} / \partial T)_{\text{н}} \neq 0$. Это затруднение можно устранить, или определяя скорость процесса i при близких температурах, или учитывая температурный коэффициент соответствующего обратимого потенциала электродного процесса, или, как указывалось выше, измеряя поляризацию относительно обратимого того же электрода в тех же условиях, включая температуру.

Таблица 3.2 - Энергия (теплота) активации вязкости воды и подвижности водородных ионов (по Глесстону, Лейдлеру и Эйрингу)

t, °C	Q вязкости воды, ккал\моль	Q подвижности водородных ионов, кал\г-ион	t, °C	Q вязкости воды, ккал\моль	Q подвижности водородных ионов, кал\г-ион
0	5060	2820	50	3420	1430
18	-	2480	75	-	890
25	-	1910	100	2800	-

При электрохимической коррозии металлов в неокисляющих кислотах (например, в водных растворах серной или соляной кислот), протекающей с водородной деполяризацией, повышение температуры электролита снижает перенапряжение водорода и наблюдается экспоненциальная зависимость скорости коррозии от температуры, которую можно приближенно выразить:

$$K_{\text{П}} = A \cdot \exp(-Q/RT). \quad (3.53)$$

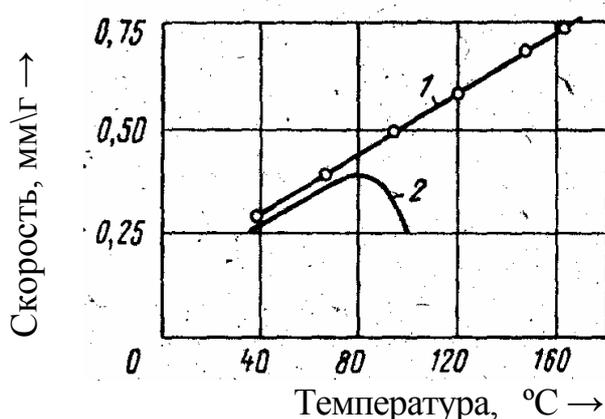
Это уравнение в координатах $\lg K_{\text{П}} = f(1/T)$ преобразуется в уравнение прямой:

$$\lg K_{\text{П}} = \lg A - \frac{Q}{2,303RT}, \quad (3.54)$$

откуда $Q = 2,303R \operatorname{tg} \alpha = 2,30 \cdot 1,987 \cdot 2900 \approx 13300$ кал\ г-ион, что соответствует энергии активации разряда водородных ионов и подтверждает контроль коррозионного процесса перенапряжением водорода.

При электрохимической коррозии металлов в нейтральных электролитах, протекающих с кислородной деполяризацией, повышение температуры снижает перенапряжение ионизации кислорода и ускоряет диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла, но уменьшает

растворимость кислорода. Если кислород не может выделяться из раствора при повышении температуры (замкнутая система, например паровой котел), то скорость коррозии железа непрерывно возрастает. (рисунок 3.7, кривая 1) Если кислород может выделяться из раствора с повышением температуры (открытая система, например, открытый водонапорный бак), зависимость скорости коррозии металла от температуры имеет вид кривой 2 с максимумом (рисунок 3.7)



1 – закрытая система; 2 – открытая система.

Рисунок 3.7 - Зависимость скорости коррозии железа в воде от температуры.

Вначале, несмотря на уменьшение содержания кислорода в воде с ростом температуры, сказывается ускоряющее действие последней, но когда концентрация кислорода становится слишком низкой, этот фактор перекрывает ускоряющие факторы и скорость коррозии железа при дальнейшем повышении температуры уменьшается.

В ряде случаев влияние температуры на скорость электрохимической коррозии металла обусловлено изменением свойств защитной пленки. Так, при коррозии цинка в дистиллированной воде скорость процесса при повышении температуры от 50 °C растет, доходит до максимума, а затем резко падает. Это объясняется тем, что в области температур 50 – 95 °C на металле образуется зернистая, плохо пристающая к нему пленка вторичных продуктов коррозии со слабыми защитными свойствами, в то время как ниже и выше этой температурной области образуется плотная, хорошо прилегающая к металлу пленка с высокими защитными свойствами.

Вследствие различного влияния повышения температуры на протекание анодного и катодного электродных процессов электрохимической коррозии на разных металлах может значительно измениться не только скорость коррозии, но и полярность электродов. Например, гальваническая пара Fe – Zn в горячей

водопродной воде меняет свою полярность так: потенциал цинка облагораживается и цинк становится катодом по отношению к железу, потенциал которого с повышением температуры становится отрицательнее.

Как показал В.Г.Петров, модифицирование горячих цинковых покрытий рением (0,01%), церием (0,1%), теллуrom (0,001%) или бором (0,001%) повышает защитные свойства покрытий в 1,7 – 2,0 раза и устраняет нежелательное изменение полярности цинкового покрытия по отношению к железу при повышенных температурах в связи с их меньшей электрохимической гетерогенностью (пониженное содержание фаз, обогащенных железом, и значительная протяженность η -фазы с измельченной структурой).

Неодинаковая температура отдельных участков металла конструкции (например, в котельных установках, в теплообменной аппаратуре) приводит к возникновению термогальванических коррозионных пар, в которых более нагретый участок металла является, как правило, анодом и подвергается усиленной коррозии.

Эффективная энергия активации растворения металлов (железа, никеля, алюминия) в электролитах по химическому механизму, согласно данным Г. Г. Пенова, Т.К. Атанасян, С.П. Кузнецовой и др., в 1,5 – 2,0 раза больше, чем при растворении их с преобладанием электрохимического механизма, что находится в хорошем соответствии с теорией электрохимической коррозии металлов и подтверждает наличие химического механизма коррозии металлов в электролитах.

Основные причины ускоряющегося влияния давления на электрохимическую коррозию металлов следующие: 1) изменение растворимости газов, участвующих в коррозионном процессе, например ускорение коррозии стали в водных растворах при повышении давления воздуха, кислорода или углекислоты; 2) облегчение процессов гидролиза растворенных в воде солей; 3) появление механических напряжений в металле.

3.7.7. Контакт с другими металлами

3.7.7.1 Контакт в обычных условиях

Два металла, находящиеся в контакте друг с другом и имеющие разные электродные потенциалы, образуют в электролите гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии каждого из этих металлов: коррозия более электроотрицательного металла обычно увеличивается, а коррозия более электроположительного металла ослабляется или иногда полностью прекращается.

Для основного металла при его коррозии в обычных условиях

(растворении в активном состоянии) катодные контакты могут быть опасными, а анодные – защитными.

Часты случаи, когда в контакте находятся несколько корродирующих металлов (полиметаллические конструкции), которые образуют сложный многоэлектродный элемент.

Эффективность вредного влияния (ускоряющего действия) катодного контакта на коррозию основного металла в обычных условиях активного растворения зависит: 1) от природы металла (его обратимого электродного потенциала в данных условиях и поляризуемости электродных процессов) и 2) от величины поверхности контакта. Значение этих характеристик металла катодного контакта в различных условиях контактной коррозии можно пояснить с помощью схематической поляризационной коррозионной диаграммы, приведенной на рис. 3.8, для контактной коррозии металлов с преимущественным катодным контролем процесса: $(V_{к})_{обр} V_{кc}$ - суммарная катодная кривая для двух металлов в контакте друг с другом; $(V_{a_1})'_{обр} V'_{ac}$, $(V_{a_1})''_{обр} V''_{ac}$ и $(V_{a_1})'''_{обр} V'''_{ac}$ - суммарные анодные кривые для двух металлов в различных условиях их контактной коррозии.

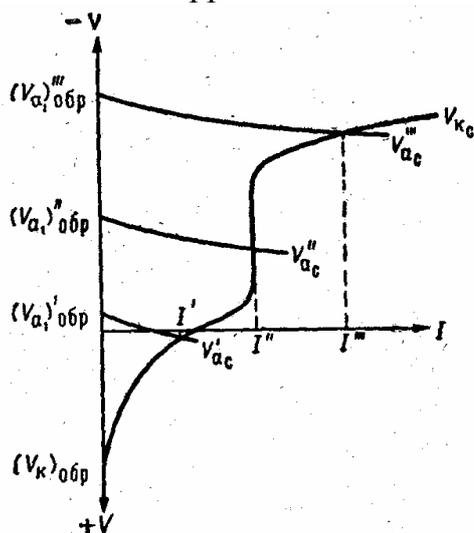


Рисунок 3.8 - Поляризационная диаграмма, поясняющая типичные случаи влияния природы и величины поверхности катодного контакта на коррозию основного (анодного) металла в условиях преимущественного катодного контроля коррозионного процесса ($V_{кc} \approx V_{к2}$; $V_{ac} \approx V_{a1}$)

Если условия контактной коррозии металлов таковы, что суммарная анодная кривая $(V_{a_1})'_{обр} V'_{ac}$ пересекается с суммарной катодной кривой $(V_{к})_{обр} V_{кc}$ в области значительной зависимости последней от перенапряжения катодного процесса (перенапряжения ионизации кислорода), например в точке 1, то нетрудно заметить, что величина суммарного коррозионного тока I' (который полностью или большая часть его приходится на основной металл) определяется ходом суммарных катодной (в основном) и анодной кривых.

Суммарные же величины отличаются от кривых основного (анодного) металла на величину соответствующих токов металла катодного контакта, которые определяются ходом катодной (в основном) и анодной кривых этого металла. Ход катодной кривой металла катодного контакта определяется катодной поляризуемостью его катодных участков P_{k_2} и величиной поверхности этих участков S_{k_2} , а ход кривой этого металла – его обратимым электродным потенциалом в данных условиях $(V_{a_2})_{обр}$, анодной поляризуемостью его анодных участков и величиной поверхности этих участков S_{a_2} . Чем положительнее значения $(V_{Me_2})_{обр}$, тем меньше его анодные функции при контакте с другим металлом и больше катодные функции. Таким образом, эффективность ускоряющего действия металла катодного контакта на коррозию основного металла зависит от природы металла катодного контакта (его обратимого электродного потенциала в данных условиях $(V_{a_2})_{обр}$, поляризуемости электродных процессов P_{k_2} и P_{a_2} и соотношения $S_{k_2} : S_{a_2}$) и его поверхности S_2 . При этом в условиях преимущественного катодного контроля процесса коррозии главную роль будут играть $(V_{a_2})_{обр}$, S_{k_2} и P_{k_2} .

Если условия контактной коррозии металлов таковы, что суммарная анодная кривая $(V_{a_1})''_{обр} V''_{a_c}$ пересекается с суммарной катодной кривой $(V_{k_2})_{обр} V_{k_c}$ в области диффузионного контроля последней, например в точке 2, то нетрудно заметить, что величина суммарного коррозионного тока I'' (который полностью или большая его часть приходится на основной металл) определяется только ходом суммарной катодной кривой. Суммарная же катодная кривая отличается от катодной кривой основного (анодного) металла на величину катодного тока металла катодного контакта, который определяется только поверхностью катодных участков S_{k_2} , практически равной в большинстве случаев диффузионного контроля процесса общей поверхности металла катодного контакта S_2 . Таким образом, эффективность ускоряющего действия металла катодного контакта на коррозию основного металла в условиях контроля процесса диффузией катодного деполяризатора (кислорода) определяется только величиной поверхности металла катодного контакта S_2 . Этим, в частности, объясняется близость значений скорости коррозии стали Ст3 в контакте со сталями X17, X18Н9Т и бронзами при одинаковой поверхности катодных контактов.

Если условия контактной коррозии металлов таковы, что суммарная анодная кривая $(V_{a_1})'''_{обр} V'''_{a_c}$ вновь пересекается с суммарной катодной кривой $(V_{k_2})_{обр} V_{k_c}$ в области значительной зависимости последней от перенапряжения катодного процесса (перенапряжения водорода), например в точке 3 (рис. 3.8), то так же, как и в первом случае, эффективность ускоряющего действия катодного контакта на коррозию основного (анодного) металла будет зависеть от природы металла катодного контакта (его обратимого электродного потенциала в данных условиях $(V_{a_2})_{обр}$, поляризуемости электродных

процессов P_{k_2} и P_{a_2} и соотношения $S_{k_2} : S_{a_2}$) и его поверхности S_2 . При этом в условиях преимущественного катодного контроля процесса коррозии главную роль будут играть $(V_{a_2})_{обр}$, S_{k_2} и P_{k_2} .

Таким образом, ускоряющее действие катодного контакта на коррозию основного металла зависит от природы металла катодного контакта в двух случаях из трех рассмотренных и от поверхности катодного металла во всех случаях.

Катодная коррозия металлов тем опасней, чем больше отношение поверхностей катодного контакта и основного (анодного) металла, т.е. $S_2 \gg S_1$.

Для борьбы с контактной коррозией металлов используют следующие методы:

1) во избежание опасных контактов – конструирование металлических сооружений без опасных анодных деталей или участков с неблагоприятным отношением их поверхности к катодной поверхности сооружения ($S_a \ll S_k$);

2) электроизоляцию разнородных металлов в месте их контакта с помощью изолирующих прокладок (например, установка при клепке металлов прокладки из тиоколовой ленты или полиизобутилена, применение различных герметиков);

3) нанесение на поверхность катодных металлов покрытий из металлов, не опасных с точки зрения контактной коррозии (например, цинкование, которое еще лучше осуществить на всей поверхности конструкции), или электроизолирующего покрытия например, фосфатирование поверхности с последующей окраской);

4) применение защитного (анодного) контакта, т.е. присоединение к конструкции анодного протектора металла (например, цинка, магния или их сплавов), электродный потенциал и поверхность которого обеспечивают катодную поляризацию всех остальных металлов конструкции, т.е. перевод их в катоды.

Эффективность защитного действия анодного контакта тем больше, чем отрицательнее электродный потенциал, меньше анодная поляризуемость и больше поверхность металла анодного протектора.

3.7.7.2 Контакт в условиях возможного пассивирования

В условиях возможного наступления пассивности (в присутствии окислителя и при отсутствии активаторов) контакт с катодным металлом может обеспечить наступление пассивного состояния основного металла и значительно снизить при этом скорость его коррозии, т.е. является катодным протектором. Контакт с анодным металлом в этих условиях затрудняет наступление пассивности основного металла, а если последний находится в

пассивном состоянии, может его депассивировать, что приводит к увеличению его коррозии.

3.7.8 Внешние и блуждающие токи

Коррозия металла (которая в простейшем случае является двухэлектродной системой) в электролитах представляет собой электрохимический процесс, скорость которого в значительной степени определяется поляризацией анодного и катодного электродных процессов, т.е. изменением их потенциалов под влиянием протекающего в данной гальванической системе тока, генерируемого в процессе коррозии.

Если через корродирующий металл пропускать постоянный электрический ток (анодного или катодного направления) от внешнего источника (например, гальванической батареи или аккумулятора), т.е. поляризовать металл анодно или катодно, то будут наблюдаться такие же явления, как и при анодной или катодной поляризации, вызванной контактированием корродирующего металла с другим, более электроположительным или более электроотрицательным металлом. Для работы электродов на поверхности корродирующего металла безразлично, каким образом производится нагружение их током.

3.7.8.1 Поляризация внешним постоянным током в обычных условиях

При анодной поляризации корродирующего металла от внешнего источника тока (при подключении его к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода из любого электропроводящего материала к отрицательному полюсу) обычно увеличивается растворение металла. Оно возрастает с повышением анодной плотности тока и одновременно сопровождается разностным эффектом, т.е. уменьшением растворением растворения металла в результате работы его микропар, которое также зависит от анодной плотности тока.

При катодной поляризации корродирующего металла от внешнего источника постоянного электрического тока (при подключении его к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода из любого электропроводящего материала к положительному полюсу) в большинстве случаев наблюдается защитный эффект, т.е. уменьшение коррозии металла. Этот эффект возрастает с увеличением катодной плотности тока вплоть до полного прекращения

электрохимической коррозии, когда потенциал катодно поляризуемого металла достигает его обратимого потенциала в данных условиях или станет отрицательнее этого значения. Защитный эффект при катодной поляризации металла от внешнего источника постоянного электрического тока находит широкое практическое использование в виде так называемой катодной электрохимической защиты (электрозащиты).

3.7.8.2 Поляризация внешним постоянным током в условиях возможного пассивирования

В условиях возможного наступления пассивности (в присутствии окислителя и при отсутствии депассиваторов) анодная поляризация металла от внешнего источника постоянного электрического тока может вызывать наступление пассивного состояния при достижении определенного значения эффективного потенциала металла и тем самым значительно снизить коррозию металла. Этот эффект также находит практическое использование в виде так называемой анодной электрохимической защиты.

Расчет анодной защиты при помощи внешнего источника сводится к определению параметров источника постоянного тока для двух режимов его работы: 1) при анодной пассивации защищаемой конструкции; 2) при поддержке пассивного состояния конструкции.

Для анодной пассивации конструкции необходимый ток $I_{um} \geq I_{ип}$ берется из соответствующей анодной кривой (рисунок 3.9).

Необходимое напряжение складывается из $\Delta V'_a, \Delta V'_R, \Delta V'_{BK}$ при данной силе тока I'_{um} , т.е.

$$E'_z = \Delta V'_a + \Delta V'_{BK} + I'_{ит} (R_a + R_{BK} + R_{эл} + R_{пР}). \quad (3.55)$$

$\Delta V'_a$ и $\Delta V'_{BK}$ берутся из графика реальных кривых поляризации $\Delta V = f(I)$ (рис. 3.8), а $R_a, R_{BK}, R_{эл}, R_{пР}$ дополнительно рассчитываются.

Если вспомогательный катод сделан не из того металла, что защищаемая конструкция, то к найденному защитному напряжению E'_z нужно ещё прибавить разность начальных (без тока) потенциалов вспомогательного катода V_{BK} и защищаемой конструкции V_x , т.е. $(V_{BK} - V_x)$.

Для поддержания пассивного состояния конструкции при потенциале V_z , соответствующем средней части области полной пассивности, необходим ток $I''_{ит} = I_{пП}$, а необходимое напряжение E''_z или $E''_{ит}$ рассчитывается так же, как показано выше, но для нового значения тока, т.е. $\Delta V''_a$ и $\Delta V''_{BK}$ берутся из графика для $I_{пП}$, а $\Delta V''_R$ рассчитывается для того же значения тока.

Для контроля за потенциалом защищаемой конструкции в электролит

вводится электрод сравнения, а подключение его, защищаемой конструкции и вспомогательного катода к потенциостату обеспечивает автоматическое поддержание постоянства для защиты конструкции потенциала.

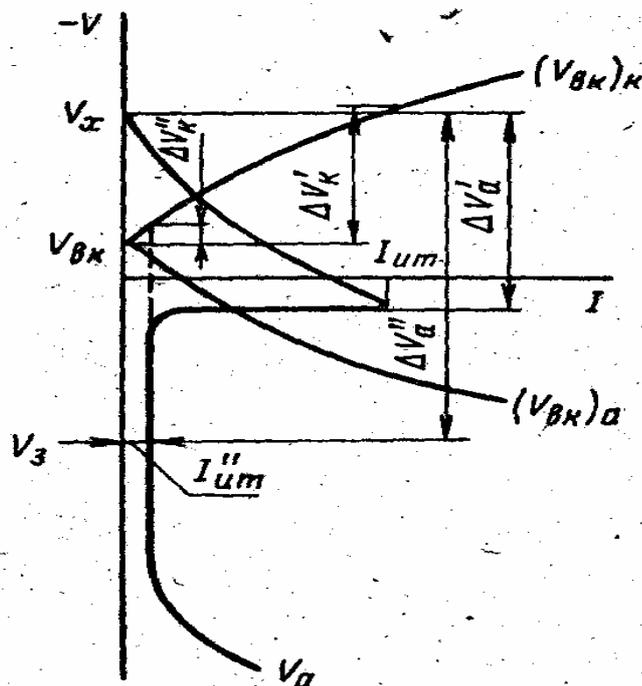


Рисунок 3.9 - Графический расчет анодной защиты металлической конструкции от коррозии

Катодная поляризация от внешнего источника постоянного электрического тока, пассивного в данных условиях металла, особенно в присутствии депассиваторов (например, активных ионов Cl^-), может депассивировать металл и тем самым значительно увеличивать его коррозию.

3.7.8.3 Поляризация внешним постоянным током в присутствии ингибиторов коррозии (замедлителей)

По данным И.Л. Резерфорда и Л.И. Антропова, катодная поляризация металла и внешнего источника тока может существенно изменить скорость его коррозии в результате десорбции анионов или адсорбции катионов, которые повышают поляризацию катодного процесса, особенно резко при переходе потенциала нулевого заряда данного металла. Таким образом, катодная поляризация повышает эффективность катионных ингибиторных добавок, а эти добавки могут повысить эффективность катодной электрохимической защиты металлов, снижая значение необходимого защитного тока. Так, защитный ток для железа в 1н. H_2SO_4 в присутствии 0,1 г/л трибензиламина $(C_6H_5CH_2)_3N$ уменьшается в 14 раз. При катодной поляризации замедляющее

действие могут оказывать такие катионные добавки, которые обычно не являются ингибиторами коррозии.

Катодная поляризация металла с положительно заряженной поверхностью (т.е. с $\varphi > 0$) сдвигает его потенциал к нулевой точке, что способствует адсорбции молекулярных ингибиторных добавок и повышает эффективность их действия.

Комбинация катодной поляризации с анионными ингибиторными добавками не дает результатов. Повышение эффективности действия этих добавок возможно в результате анодной поляризации.

Значительная доля растворения ряда металлов и сплавов в кислотах по химическому механизму ограничивает эффект катодной электрохимической защиты этих металлов. Как показали Н.П. Жук, Г.Г. Пенев и А.П. Бонева, комбинированная катодно-ингибиторная защита ($V_x = 0,55$ В, 5 г/л катапина А) позволяет достигнуть полной защиты железа от коррозии в соляной кислоте при наличии значительной (до 26%) доли растворения железа по химическому механизму.

Внешняя поляризация металла изменяет рН раствора в приэлектродной области. Анодная поляризация сопровождается подкислением раствора, а катодная его подщелачиванием. Эти вторичные эффекты поляризации металлов внешним электрическим током могут в ряде случаев существенно повлиять на коррозионную стойкость металла.

Поляризация внешним переменным током железа, олова, меди и цинка в различных средах, как показали исследования Ю.Н. Михайловского и М.А.Толстой, увеличивает их коррозию; наблюдаемый при этом материальный коррозионный эффект определяется суммарной скоростью катодных реакций, не связанных с разрядом собственных ионов этих металлов, в катодный полупериод переменного тока.

Электроотрицательные металлы (Al, Mg, Zr) коррозионно неустойчивы при их поляризации переменным током в галоидных средах, что связано с исключением возможности разряда собственных ионов этих металлов в катодный полупериод тока.

Поляризация переменным током металлов, склонных к пассивированию, как правило, затрудняет процесс пассивации вследствие периодического восстановления пассивирующих слоев на этих металлах в катодный полупериод тока.

3.7.8.4 Блуждающие токи

Электрический ток, протекающий через электролит, в котором находится металлическая конструкция (например, в морской воде или во влажном грунте), влияет на скорость и характер распределения коррозионного

разрушения, т.к. он попадает на металлическую конструкцию и затем стекает в электролит. Если электрический ток постоянный, то участки металла, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, являются анодами и подвергаются электрокоррозии – дополнительному растворению, пропорциональному этому току. Участки, где положительные заряды переходят из электролита в металл, являются катодами, на которых протекает катодный процесс, что в какой-то степени снижает скорость их коррозионного разрушения. Примером электрокоррозии металлов может служить местное коррозионное разрушение подземных стальных трубопроводов блуждающими постоянными токами, возникновение и механизм действия которых схематически показаны на рисунке 3.10.

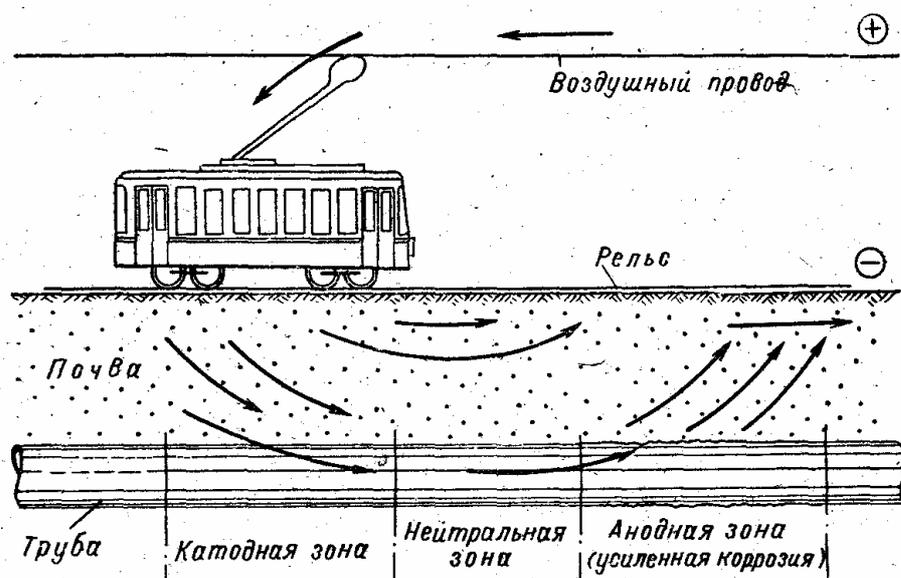


Рисунок 3.10 - Схема возникновения и механизм блуждающих токов

Источниками блуждающих постоянных токов являются электрические железные дороги и трамваи, работающие на постоянном токе, гальванические установки, электрозамедление постоянного тока и др.

Переменный блуждающий ток также коррозионного блуждающими токами ведут различными способами: уменьшением или полным устранением токов (их утечки в грунт или другой электролит), электродренажем подземных металлических сооружений (отвод блуждающих токов к источнику этих токов), нанесением на металлические сооружения защитных изолирующих покрытий (например, битумных или полиэтиленовых), электрохимической (катодной) защитой и др.

4 Некоторые виды коррозии

4.1 Атмосферная коррозия металлов

4.1.1 Классификация и механизм атмосферной коррозии металлов

Атмосферная коррозия металлов является самым распространенным видом коррозии. Примерно 80 % металлических конструкций эксплуатируется в атмосферных условиях: машины и разное металлическое оборудование промышленных предприятий, сельскохозяйственные машины, стальные мосты, каркасы и металлические кровли зданий, различные виды транспорта и др.

Основным фактором, определяющим механизм и скорость атмосферной коррозии, является степень увлажненности поверхности корродирующих металлов. По степени увлажненности корродирующей поверхности металлов различают следующие типы атмосферной коррозии металлов:

1) мокрую атмосферную коррозию – коррозию при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги. Атмосферная коррозия этого типа наблюдается при относительной влажности воздуха около 100 %, когда имеется капельная конденсация влаги на поверхности металла, а также при непосредственном попадании влаги на металл (дождь, обливание конструкции водой и т.п.);

2) влажную атмосферную коррозию – коррозию при наличии на поверхности металла тончайшей, невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100 %;

3) сухую атмосферную коррозию – коррозию при полном отсутствии пленки влаги на поверхности металла.

Деление это условное, т.к. в практических условиях возможны взаимные переходы одного типа коррозии в другой.

По механизму протекания процесса атмосферная коррозия подразделяется на электрохимическую (мокрую и влажную атмосферную коррозию) и химическую (сухую).

Механизм сухой атмосферной коррозии металлов аналогичен химическому процессу образования и роста на металлах пленок продуктов коррозии. Процесс сухой коррозии металлов сначала протекает быстро, но с большим торможением во времени так, что через некоторое время, порядка нескольких или десятков минут, устанавливается практически постоянная и очень незначительная скорость, что обусловлено невысокими температурами атмосферного воздуха. Так образуются на металлах в кислороде или сухом воздухе тонкие оксидные пленки, и поверхность металлов тускнеет. Если в воздухе содержатся другие газы, например сернистые соединения, защитные

свойства пленки образующихся продуктов коррозии могут снизиться, а скорость коррозии в связи с этим несколько возрасти. Однако, как правило, сухая атмосферная коррозия не приводит к существенному коррозионному разрушению металлических конструкций.

Мокрая атмосферная коррозия металлов по своему механизму приближается к электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит, отличаясь от не меньшей затрудненностью диффузии кислорода тонкими слоями электролита и наличием энергичного самоперемешивания электролита в этих тонких слоях конвекцией. Этот вид атмосферной коррозии металлов протекает, по данным И.Л.Розенфельда, с преимущественным катодным контролем при основной роли диффузии кислорода.

4.1.2 Особенности атмосферной коррозии металлов и ее контролирующий процесс

Особенности атмосферной коррозии металлов связаны с малой толщиной слоя электролита на поверхности корродирующего металла. Электролитом при этом является как сама влага, так, и увлажненный слой продуктов коррозии металла.

Для атмосферной коррозии металлов характерна легкость доступа кислорода к поверхности корродирующего металла, которая обусловлена малой затрудненностью диффузии кислорода тонкими слоями электролита и наличием энергичного самоперемешивания электролита в тонких слоях конвекций. Это приводит к тому, что атмосферная коррозия металлов даже под кислой тонкой пленкой влаги протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Вместе с тем легкость доступа кислорода к поверхности металла облегчает наступление пассивного состояния металла. Таким образом, с уменьшением толщины слоя электролита катодный процесс атмосферной коррозии металла облегчается, а анодный процесс затрудняется.

При очень малых толщинах пленки влаги (адсорбционных пленках) возможно торможение катодной деполяризованной реакции и анодной реакции гидратации ионов из-за недостатка воды для их осуществления.

Малые толщины слоя электролита при атмосферной коррозии металлов приводят к заметному увеличению омического сопротивления электролита при работе коррозионных микропар.

Атмосферная коррозия металлов, в частности сплавов на железной основе, протекает со смешанным катодно-анодным-омическим контролем, который в зависимости от толщины, состава и электропроводности пленки электролита и природы корродирующего металла может переходить в преимущественно катодный контроль (мокрая атмосферная коррозия) или в преимущественно анодный контроль (влажная атмосферная коррозия легко

пассивирующихся металлов при отсутствии депассиваторов), или в преимущественно омический контроль (работа более протяжных пар под тонкой пленкой чистой воды).

4.1.3 Факторы атмосферной коррозии металлов

На скорость атмосферной коррозии металлов оказывает влияние целый ряд факторов.

Влажность воздуха является одним из главных факторов, способствующих образованию на поверхности металла пленки влаги, что приводит к его электрохимической коррозии, скорость которой возрастает с увеличением относительной влажности воздуха. При этом в большинстве практических случаев (загрязненный воздух) скорость коррозии многих металлов резко увеличивается только по достижении некоторой определенной относительной влажности воздуха (называемой иногда критической влажностью), при которой появляется сплошная пленка влаги на корродирующей поверхности металла в результате конденсации воды за счет гидратирования находящихся на этой поверхности солевых и других пленок коррозии или капиллярной конденсации. Величина критической влажности значительно изменяется в зависимости от состояния поверхности металла и состава атмосферы.

Примеси воздуха очень сильно влияют на скорость атмосферной коррозии металлов:

1) посторонние, не входящие в элементарный состав воздуха, газы (SO_2 , SO_3 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl), попадая в пленку влаги на поверхность корродирующего металла, увеличивают ее электропроводность и гигроскопичность продуктов коррозии (например, SO_3 , HCl), действуют как депассиваторы (например, NH_3), а также как катодные деполяризаторы (например, SO_2 , Cl_2):



2) твердые частицы, попадающие из воздуха на корродирующую поверхность металла, могут быть сами коррозионными, например NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, действуя как депассиваторы (NaCl , Na_2SO_4) или комплексообразователи $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, а также увеличивая электропроводность продуктов коррозии, адсорбентами (например, частицы угля), облегчающими адсорбцию различных газов и влаги из воздуха и конденсацию влаги в результате увеличения капиллярной конденсации, и инертными (например, песок), облегчающими капиллярную конденсацию влаги.

Характер атмосферы и географический фактор оказывают большое влияние на скорость атмосферной коррозии металлов. Наиболее агрессивными являются сильно загрязненные индустриальные атмосферы, наименее активными – чистые и сухие континентальные атмосферы.

Ниже показано влияние атмосферы на относительную скорость атмосферной коррозии углеродистой стали (по Хадсону):

Сухая континентальная-----	1-9
Морская чистая-----	38
Морская индустриальная-----	50
Индустриальная -----	65
Индустриальная, сильно загрязненная-----	100

Приближенную характеристику скорости атмосферной коррозии некоторых металлов в городской атмосфере дает Хадсон (по данным 10-летних испытаний):

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

Влияние географического фактора на атмосферную коррозию металлов изучается на коррозионных станциях, расположенных в районах с различными климатическими условиями: во влажных субтропиках в центральном районе европейской части СССР (промышленная и сельская местность), в Заполярье. Эти испытания показали большое влияние на атмосферную коррозию металлов различных (газообразных и твердых) примесей воздуха, температуры и влажности воздуха. При этом установлено, что основным фактором коррозионной агрессивности незагрязненной атмосферы является влажность, характеризуемая не общим количеством выпадающих в данной местности осадков, общим количеством дождливых дней либо значением средней влажности воздуха, а общим временем нахождения влажной пленки на поверхности металла (длительностью увлажнения поверхности металла) τ , которое может быть представлено (по А.И. Голубеву и М.Х. Кадырову) следующим уравнением:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5, \quad (4.3)$$

где τ_1 - продолжительность дождя;

τ_2 - продолжительность тумана;

τ_3 - продолжительность выпадения росы;

τ_4 - продолжительность высыхания поверхности металла после каждого выпадения осадков;

τ_5 - продолжительность оттепели в зимний период времени.

Слагаемые уравнения зависят от влажности воздуха, температуры, скорости ветра и других метеорологических факторов.

Образующиеся продукты атмосферной коррозии металлов, как правило, остаются на металле, хорошо с ним сцепленными, оказывают большее (на свинце и алюминии) или меньшее (на никеле и цинке) защитное действие, уменьшая скорость коррозии со временем. Ускорение коррозии железа в начальный период обусловлено большой гигроскопичностью продуктов коррозии (ржавчины), защитное действие которых начинает сказываться только при значительной толщине.

Катодные включения (например, Cu, Pb) заметно повышают коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов в атмосфере даже при незначительном их содержании (десятые доли процента меди). В процессе коррозии медистой стали в электролит (увлажненные продукты коррозии) переходит и железо, и медь, но ионы последней, являясь по отношению к железу катодным деполяризатором, разряжаются и выделяются на его поверхность в виде мелкодисперсной меди. Медь является весьма эффективным катодом и при определенных условиях, например, при повышенной концентрации окислителя – кислорода у поверхности металла, что имеет место при влажной атмосферной коррозии, и отсутствии депассивирующих ионов, способствует пассивированию железа в соответствии с электрохимическим механизмом. В условиях атмосферной коррозии действия палладия на коррозионную стойкость стали аналогично действию меди.

Температура оказывает большое влияние на атмосферную коррозию металлов. Повышение температуры при постоянной абсолютной влажности (т.е. содержании водяных ионов) воздуха приводит к уменьшению его относительной влажности, что затрудняет конденсацию влаги на поверхности металла или облегчает испарение пленки влаги и приводит к уменьшению скорости атмосферной коррозии металлов. Обратный эффект оказывает понижение температуры, которое облегчает конденсацию влаги на поверхности металла, в том числе и капельную, при температурах ниже точки росы, затрудняет испарение пленки и приводит к ускорению коррозионного процесса.

4.1.4 Методы защиты металлов от атмосферной коррозии

Для защиты металлов от атмосферной коррозии широко применяют нанесение различных защитных неметаллических (смазки, лакокрасочные покрытия) и металлических (цинковых, никелевых, многослойных) покрытий или превращение поверхностного слоя металла в химическое соединение

(оскид, фосфат), обладающее защитными свойствами.

Рациональными являются методы, воздействующие на контролируемые процессы влажной атмосферной коррозии:

1) торможение анодного электродного процесса коррозии путем легирования стали легко пассивирующимися металлами (Cr, Al, Ti, Ni) или катодными добавками (Cu), облегчающими пассивирование стали в условиях атмосферной коррозии, или введением пассивирующих (окислительных) пигментов в лакокрасочные материалы и смазки (например, цинк-хроматного пигмента);

2) уменьшение слоя электролита на поверхности корродирующего металла путем уменьшения влажности (осушки) воздуха, затруднения конденсации влаги (например, отоплением помещений) и уменьшения загрязненности воздуха.

Для борьбы с атмосферной коррозией металлов в последнее время используют замедлители коррозии: контактные (например, NaNO_2), наносимые на стальные изделия (обработкой их в водных растворах замедлителей), и летучие (например, нитриты, карбонаты и бензоаты дициклогексиламина и моноэтоноламина), обладающие высокой упругостью пара, которые применяются для защиты металлических изделий при их хранении и транспортировке в контейнерах или при упаковке в оберточные материалы.

4.2 Подземная коррозия

Многие металлические конструкции, такие, как нефтепроводы, газопроводы, водопроводы, канализационные сети, обсадные трубы скважин, силовые электрические кабели, кабели связи, баки и емкости, тубинги метро, сваи и другие строительные конструкции, эксплуатируются в подземных условиях и, соприкасаясь с почвой (верхним слоем горных пород) или грунтом (нижележащими горными породами), подвергаются коррозионному разрушению. Приблизительные подсчеты показывают, что вследствие коррозии в нашей стране ежегодно выходит из строя 2 – 3 % подземных сооружений, что составляет около одного миллиона тонн металла.

4.2.1 Классификация и механизм подземной коррозии металлов

В сильно кислых грунтах может происходить и водородная деполяризация. Не исключена также возможность электрохимического восстановления продуктов жизнедеятельности различных грунтовых микроорганизмов.

4.2.2 Контролирующий фактор и особенности грунтовой коррозии металлов

В зависимости от условий могут быть следующие случаи контроля грунтовой коррозии металлов:

- 1) преимущественный катодный контроль – во влажных грунтовых водах;
- 2) преимущественный анодный контроль, который более вероятен в рыхлых и сухих грунтах;
- 3) смешанный катодно-омический контроль – при грунтовой коррозии металлических конструкций вследствие работы притяженных макропар (например, трубопроводов при работе макропар неравномерной аэрации).

В большинстве практических случаев коррозия подземных сооружений протекает с преимущественным катодным контролем, обусловленным торможением транспорта кислорода к металлу.

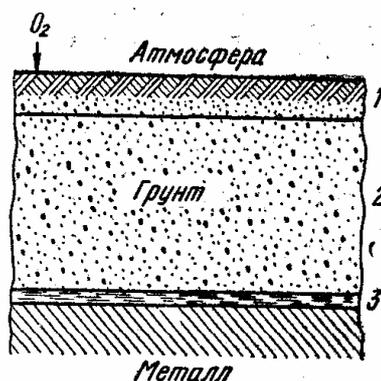
Для грунтовой коррозии металлов характерны следующие особенности:

- 1) возникновение и работа макрокоррозионных пар вследствие различия кислородной проницаемости отдельных участков грунта, местной неоднородности грунтов, различной глубины залегания участков металлической конструкции в грунте и т.д., причем эти макропары часто имеют значительные размеры;
- 2) большое влияние омического сопротивления грунта в связи со значительной ролью работы макрокоррозионных пар, зависящей от этого сопротивления, в общем коррозионном процессе;
- 3) преимущественно язвенный характер коррозионных разрушений.

4.2.3 Влияние различных факторов на грунтовую коррозию металлов

В подавляющем большинстве случаев, за исключением очень сухих почв и грунтов, подземная коррозия металлов протекает по электрохимическому механизму.

Наиболее характерным катодным процессом в подземных условиях является кислородная деполяризация с преобладанием торможения транспорта кислорода к металлу. Транспорт кислорода в почве или грунте к поверхности корродирующего металла осуществляется направленным течением газообразной или жидкой фазы, конвекционным перемешиванием этих фаз или диффузией кислорода в газообразной или жидкой фазе (рисунок 4.1).



1-зона конвекционного переноса кислорода в порах грунта (главным образом, газовых); 2 – зона диффузионного переноса кислорода в порах грунта (главным образом, газовых); 3 – зона диффузионного переноса кислорода в сплошной жидкостной пленке (или влажных продуктах коррозии)

Рисунок 4.1 - Схема механизма транспорта кислорода в порах грунта к поверхности корродирующего металла

В сильно кислых грунтах может происходить и водородная деполяризация. Не исключена также возможность электрохимического восстановления продуктов жизнедеятельности различных грунтовых микроорганизмов.

Подземную коррозию металлов принято подразделять: 1) на грунтовую, обусловленную электрохимическим воздействием подземных металлических сооружений с коррозионноактивным грунтом; 2) на коррозию блуждающими токами (электрокоррозию), обусловленную наличием подземных металлических сооружений в зоне действия блуждающих токов, что приводит к дополнительному усиленному местному разрушению этих конструкций. Этот вид подземной коррозии металлов во много раз опасней грунтовой коррозии.

Грунтовые условия, в которых эксплуатируются металлические сооружения, весьма неодинаковы. Скорость коррозии металлов в грунте в значительной степени зависит от состава грунта, его влагоемкости (т.е. способности удерживать влагу) и воздухопроницаемости и определяется кинетикой электродных процессов, а в случае работы протяженных коррозионных пар также и омическим сопротивлением грунта. Следует отметить следующие основные факторы, определяющие скорость и характер грунтовой коррозии металлов.

1 Наличие влаги делает грунт электролитом и вызывает электрохимическую коррозию находящихся в нем металлов. Увеличение влажности грунта облегчает протекание анодного процесса (затрудняя пассивацию металла), уменьшает электросопротивление грунта, но затрудняет протекание катодного процесса при значительном насыщении водой пор грунта (уменьшая аэрируемость грунта и скорость диффузии кислорода).

Поэтому зависимость скорости грунта имеет вид кривых с максимумом (рисунок 4.2) – при большем избытке воды скорость коррозии металлов падает вследствие торможения катодного процесса, что обусловлено сильным ростом диффузионного слоя.

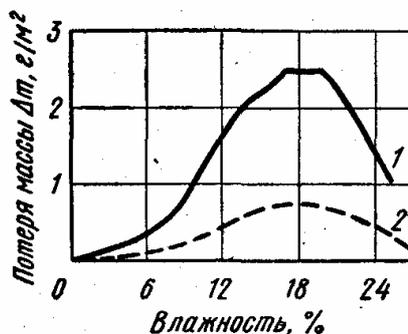


Рисунок 4.2 - Влияние влажности на скорость коррозии стали: 1- в песке; 2- в глине

2 Воздухопроницаемость грунтов зависит не только от влажности, но и от особенностей состава, плотности грунтов и т.д. Повышение воздухопроницаемости грунтов обычно ускоряет коррозионный процесс, т.к. облегчается протекание катодного процесса. Неравномерность аэрации поверхности металлического сооружения приводит к образованию аэрационных гальванических пар: на участках более аэрируемых (песок) локализуется катодный процесс, а на менее аэрируемых (глина) – анодный процесс.

3 Электропроводимость грунтов, которая колеблется от нескольких единиц до сотен Ом на метр зависит главным образом от его влажности, состава и количества солей и структуры. Увеличение засоленности грунта облегчает протекание анодного процесса (в результате депассивирующего действия особенно галоидных солей), катодного процесса (например, ускорение катодного процесса оксидными солями железа) и снижает электросопротивление. Во многих случаях величина электропроводности почв и грунтов с достаточной точностью характеризует их коррозионную агрессивность для стали и чугуна (за исключением водонасыщенных грунтов) и используется в этих целях. Ниже приведена характеристика коррозионной активности грунтов по их удельному сопротивлению:

Удельное электросопротивление грунта, Ом·м	До 5	5-10	10-20	10-100	Выше 100
Оценка агрессивности грунта	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

4 Кислотность грунта, которая характеризуется колебаниями рН в пределах от 9 до 3, ускоряет коррозию в результате повышения растворимости вторичных продуктов коррозии и возможной дополнительной катодной деполяризации водородными ионами.

5 Неоднородность грунта по его структуре, плотности, составу, влажности, кислотности и т.д. приводит к возникновению макрокоррозионных пар и усилению коррозии металлов и ее неравномерности.

6 Микроорганизмы, находящиеся в большом количестве в почвах и грунтах, могут вызывать значительное местное ускорение коррозии металлов, в частности стали. Наибольшую опасность представляют анаэробные сульфат-редуцирующие бактерии, которые развиваются в илистых, глинистых и болотных грунтах, где возникают анаэробные условия. Эти бактерии в процессе жизнедеятельности восстанавливают содержащиеся в грунте сульфаты, потребляя образующийся при катодном процессе водород, до сульфид-ионов с выделением кислорода:



Не полностью используемый бактериями на окислительные процессы кислород обеспечивает протекание катодной деполяризационной реакции грунтовой коррозии стали в анаэробных условиях. Сероводород уменьшает перенапряжение водорода в кислых и слабокислых грунтах, облегчая протекание катодного процесса в этих условиях. Сульфид-ионы, действуя как депассиваторы, а также связывая железо в труднорастворимые и малозащитные сульфиды, растормаживают анодный процесс коррозии стали. По данным некоторых исследователей, скорость коррозионного разрушения стали при воздействии этих бактерий может возрастать в 20 раз.

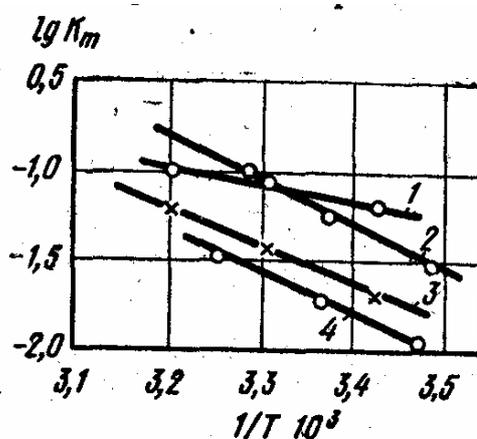
Из аэробных наибольшее значение имеют серобактерии, которые в процессе жизнедеятельности окисляют сероводород в серу, а затем в серную кислоту по уравнениям:



Образующаяся серная кислота вызывает интенсивную коррозию стальных конструкций.

7 Температура грунта, которая в зависимости от географической широты, климатических условиях, времени года и суток может меняться в пределах от минуса 50 до плюс 50 °С, влияет на кинетику электродных процессов и диффузии, определяющих скорость грунтовой коррозии металлов. Обычно наблюдается экспоненциальное возрастание скорости грунтовой коррозии металлов с увеличением температуры, которое в координатах $\lg K_m^-$ (скорости коррозии) – $1/T$ дает прямую линию (рисунок 4.3).

Вычисленные их данных рисунок 4.3 значения эффективной энергии активации процесса коррозии железа в различных водонасыпных грунтах и почвах (6 ккал/моль для кислой почвы – гумуса и от 9 до 11 ккал/моль для остальных грунтов) значительно превосходят значения энергии активации вязкости воды (от 3 до 6 ккал) и подвижности водородных ионов (от 1 до 3 ккал/г-ион), что указывает на существенное различие процессов диффузии в жидкой фазе грунтов и почв и в растворах электролитов. Возможны и отступления от экспоненциальной зависимости скорости грунтовой и почвенной коррозии металлов от температуры, связанные с более быстрым высыханием или с меньшей аэрацией грунта или почвы при повышении температуры.



1- гумус; 2 – инфузорная земля; 3 – речной песок; 4 – глина и суглинок.

Рисунок 4.3 - Температурная зависимость скорости коррозии железа в различных грунтах, залитых водой

Особенно резко повышается скорость коррозии металлов при оттаивании грунтов или почв и резко замедляется при замерзании грунтовой воды.

Различие температур на отдельных участках протяженных подземных сооружений может привести к возникновению термогальванических коррозионных макропар с соответствующим местным усилением коррозии.

Характер влияния изменения условий на основные стадии и скорость грунтовой коррозии металлов в результате работы микропар приведен в таблице 4.1. При наличии коррозии в результате работы макропар характер влияния изменения условий на скорость грунтовой коррозии металлов может существенно измениться.

Таблица 4.1 -Характер влияния изменения условий на основные стадии и скорость грунтовой коррозии металлов в результате работы микропар

Характер изменения условий грунтовой коррозии	Анодный процесс	Катодный процесс	Протекание тока	Общая скорость коррозии
Увеличение влажности грунта	Облегчается	Затрудняется	Облегчается	Проходит через максимум
Увеличение воздухопроницаемости	Затрудняется	Облегчается	Затрудняется	То же
Увеличение засоленности грунта	Облегчается	Немного затрудняется	Облегчается	Обычно увеличивается
Повышение кислотности грунта	То же	Облегчается	То же	Увеличивается
Повышение содержания в грунте H_2S	«	То же	То же	То же
Жизнедеятельность бактерий, восстанавливающих SO_4^{2-}	«	«	Мало изменяется	«
Жизнедеятельность бактерий, окисляющих H_2S	«	«	Облегчается	«
Увеличение удельного электросопротивления грунта	Непосредственно не влияет	Непосредственно не влияет	Затрудняется	Мало изменяется
Увеличение температуры грунта	Облегчается	Облегчается	Облегчается	Увеличивается

Так, если при работе микропар плотные, воздухопроницаемые грунты являются наименее агрессивными, то при работе макропар неравномерной аэрации наибольшей коррозии подвергаются участки протяженных металлических конструкций (например, трубопроводов), находящихся именно в грунтах.

4.2.4 Методы борьбы с подземной коррозией металлов

Борьба с грунтовой коррозией подземных металлических сооружений осуществляется с помощью следующих методов:

- 1) нанесением защитных изолирующих покрытий;
- 2) электрохимической катодной защитой от внешнего источника постоянного тока или при помощи протекторов;
- 3) созданием искусственной среды, замедляющей развитие коррозии;
- 4) специальными методами укладки.

Протоваккоррозионные изолирующие покрытия являются основным, наиболее широко применяемым способом подземных металлических сооружений от коррозии.

На трубопроводы, как правило, наносят битумные покрытия трех типов: толщиной 3 (нормальное); 6 (усиленное) и 9 (весьма усиленное) мм. Применяются также покрытия на основе липких поливинилхлоридных и полиэтиленовых лент общей толщиной 0,3 – 0,6 мм, петролатумные, цементные и каменноугольно-пековые покрытия. В таблице 4.2 приведена характеристика защитных изолирующих покрытий для трубопроводов.

Таблица 4.2 -Характеристика защитных покрытий для трубопроводов

Вид покрытия	Переходное электросопротивление, Ом·м ²	Характеристика покрытия
Поливинилхлорид по клею № 88 Полиэтилен горячего напыления	50000-100000	Отличное
Усиленное битумное с бризолом Полиизобутиленовое	1000-10000	Хорошее
Кремнеорганическое Битумное нормального типа	100-1000	Удовлетворительное
Цементное	50	Плохое

Весьма существенна стоимость защитных покрытий. Помимо стоимости, следует также учитывать экономию, достигаемую при применении защитного покрытия. Из приведенных в таблице 4.2 данных следует, что наиболее экономичным покрытием для противокоррозионной защиты трубопровода является поливинилхлоридное покрытие, хотя оно и не самое дешевое.

Для защиты подземных сооружений применение покрытий часто оказывается недостаточным. Тогда этот метод используется в сочетании с электрохимической катодной защитой, которая весьма экономична в комбинации с высококачественным защитным покрытием. Электрохимическая катодная защита осуществляется в двух вариантах: а) с использованием внешних источников тока (аккумуляторных батарей, селеновых выпрямителей, генераторов постоянного тока); б) с применением протекторов из металлов с электродным потенциалом более отрицательным, чем у стали (магний, цинк, алюминий или их сплавы).

Создание искусственной среды вокруг протяженных подземных металлических сооружений (например, магистральных трубопроводов) затруднено большим объемом работ и высокими транспортными расходами. В районе Баку для засыпки трубопроводов нашел применение отход нефтемаслоочистительных заводов – отработанный гумбин (специальная измельченная глина).

Наличие в гумбрине смол и масел обеспечивает при засыпке им трубопровода существенное повышение переходного сопротивления между трубопроводом и окружающими его агрессивным грунтом, что снижает в два-три раза работу коррозионных микропар и значительно действие коррозионных макропар.

Иногда для создания однородного грунта по всей длине трубопровода засыпают песчаным грунтом. Иногда кислые грунты подвергают известкованию. При наличии дешевого каменугольного или торфяного дегтя их добавкой в грунт осуществляют гидрофобизацию последнего, что затрудняет капиллярный подсос воздуха и увеличивает электросопротивление грунта.

Специальные методы укладки используют для защиты подземных сооружений от воздействия грунта и грунтовых вод: трубопроводы и кабели размещают на неметаллических подкладках в специальном коллекторе или защитном кожухе из металла или железобетона.

Описанные выше методы защиты подземных металлических сооружений защищают их и от коррозии блуждающими токами, но в большинстве случаев они для этих целей являются недостаточными и для борьбы с блуждающими токами требуется применение специальных методов:

1 Борьба с утечкой токов для ее ограничения и снижения.

а) уменьшением падения напряжения в рельсах трамваев, электрических

железных дорог и метрополитена (уменьшением расстояния между тяговыми подстанциями, увеличением числа отсасывающих пунктов, увеличением сечения рельсов, уменьшением сопротивления стыков рельсов, увеличением числа междурельсовых и междупутных соединителей); б) повышением переходного сопротивления между токоносителем (рельсом, гальванической установкой) и землей (соответствующей пропиткой деревянных шпал, применением щебенчатого балласта, надежной электроизоляцией установок).

2 Дренажные установки, которые являются наиболее эффективным методом, отводят блуждающие токи из анодной зоны подземного сооружения в рельсовую сеть или на отрицательную шину тяговой подстанции. Прямой дренаж имеет двухстороннюю проводимость, поэтому он присоединяется только к отсасывающему пункту или к отрицательной шине тяговой подстанции. Поляризованный дренаж имеет проводимость в одном направлении и применяется в том случае, когда потенциал защищаемого сооружения по отношению к рельсам и земле положительный или знакопеременный. Усиленный дренаж представляет собой катодную установку, в которой отрицательный полюс присоединен к защищаемому подземному сооружению.

3 Токоотводы и секционирование при их комбинированном применении также являются эффективным методом защиты подземных сооружений от блуждающих токов.

При наличии анодных зон на трубопроводе разрушение может быть перенесено на специальное заземление (токоотвод) с низким сопротивлением растеканию тока. Поступающий в трубопровод ток выходит в грунт через заземление, которое при этом разрушается.

Секционирование трубопроводов осуществляется с помощью изолирующих вставок, монтируемых на базе стандартного фланцевого соединения с использованием резиновой прокладки и текстолитовых втулок и шайб. Секционирование приводит к образованию распределенных катодных и анодных зон, число которых пропорционально количеству изолирующих фланцев.

В случае секционирования токоотводы устанавливаются вблизи изолирующей вставки для устранения вредного влияния обтекающего фланец блуждающего тока, уменьшенного по величине благодаря секционированию.

Наиболее эффективным средством защиты металлических конструкций от коррозии блуждающими переменными токами является метод поляризованных (присоединенных к защищаемому сооружению через полупроводниковые диоды) протекторов и дренажей; он дает возможность снять с корродирующих металлических конструкций анодный полупериод переменного тока и остановить на них катодный полупериод, который обеспечивает их катодную защиту.

Таблица 4.3 - Стоимость защиты 1 м² трубопровода (диаметром 325 мм с толщиной стенки 9 мм) противокоррозионными покрытиями и ориентировочные данные о экономичности защиты

Тип покрытия	Тип покрытия, мм	Стоимость защиты, р.	Средний срок службы трубопровода с защитным покрытием, годы	Ежегодная экономия от применения покрытия, р./км
Без покрытия	-	-	9	-
Битумное, нормальное	3,5	0,48-0,60	12-14	249-361
Битумное, усиленное гидроизолом или бризолом	6,0-6,5	0,96-1,02	15-16	389-441
Этиленовое, с асбестом, графитом и полиизобутиленом	0,7	0,25	13	333
Поливинилхлоридное, однослойное по клею № 88	0,35	0,55	17	503
Полиэтиленовое, наносимое методом горячего напыления	0,5	2,80	18	417

В качестве заменителей металла в подземных сооружениях находят применение асбоцементные и железобетонные трубы. В последние годы все чаще используют пластмассовые трубы: полиэтиленовые, феолитовые, поливинилхлоридные. Весьма перспективно применение армированных пластмасс, в частности, стеклопластиков, приближающихся по своей прочности к стали.

5 Коррозия в холодной и горячей воде

5.1. Общие положения

Подводная коррозия металлов принципиально отличается от рассмотренных ранее случаев разрушения металлических и неметаллических материалов тем, что первостепенное значение здесь приобретает фактор времени, а потому процессы обычно второстепенного характера из-за длительности их действия становятся основными, определяющими коррозию. Иногда только через десятилетия становятся очевидными изменения металлической поверхности.

Явление подводной коррозии специфично еще и потому, что в случае коррозии металлов не наблюдается заметного выделения водорода. Эта коррозия очень распространена и часто вызывает разрушения, приводящие к полной потере металлических и неметаллических конструкций.

Изменения металлических и неметаллических материалов при подводной коррозии в большинстве случаев первоначально являются результатом медленно протекающих химических реакций, среди которых процессы окисления (воздействие кислорода) и растворения играют решающую роль. При одновременном действии этих процессов, протекающих с разной интенсивностью и скоростью, в случае металлов дополнительно появляются электрохимические эффекты, которые ведут к частичному ускорению или замедлению коррозии.

Микроорганизмы в процессе жизнедеятельности также могут либо замедлять, либо форсировать реакции окисления, а следовательно и процессы растворения металла.

В зависимости от свойств воды без ущерба для приведенных принципиальных положений может быть принята следующая классификация разновидностей подводной коррозии:

- коррозия в питьевой и хозяйственной воде;
- коррозия в соленой воде (минеральные воды, морская вода, засоленные сточные воды и пр.);
- коррозия в воде атмосферных осадков (дождь, роса, снег и пр.);
- коррозия во влажном грунте.

Различные внешние проявления коррозии материалов также могли бы служить здесь предметом классификации. Однако они не связаны именно с водой, как таковой, а являются следствием воздействия различных ингредиентов, присутствующих в ней. Поэтому, наряду с приведенной выше довольно произвольной классификацией особенностей воды, следует подробнее остановиться на специфических составах вод и их поведении в отношении металлических и неметаллических материалов.

5.2 Питьевая и хозяйственная (холодная) вода

5.2.1 Свойства и характеристика коррозионного действия

Под питьевой и хозяйственной водой понимают воду со средним содержанием соли порядка 250 – 350 мг/л, средней жесткостью от ~ 2,8 до ~ 4,2 мг-экв/л, причем доля карбонатной жесткости в общей жесткости воды находится в равновесии с растворенной в воде свободной CO_2 . В остальном такие вредные вещества, как железо и соединения марганца, практически отсутствуют, а такие примеси антигенетического характера, как азотистые соединения или органические вещества, должны отсутствовать или присутствовать в совершенно безопасных количествах.

Хорошо действующие водопроводные станции подают именно такую воду, или же в случае природных отклонений от этого идеального состава проводятся мероприятия для удаления нежелательных веществ и восстановления нарушенного равновесия. Во всяком случае, не всегда удается добиться этого состояния равновесия за короткий период времени, имеющийся в распоряжении водопроводной станции, и проводить процессы, для протекания которых в природе необходимы недели и месяцы. Поэтому при контактах металлических материалов даже с хорошо подготовленной питьевой или хозяйственной водой возникает коррозия, приводящая к определенным повреждениям.

Среди этих повреждений различают:

а) равномерную коррозию металла без особых повреждений материала, которая связана только с нежелательными изменениями качества самой воды;

б) местную коррозию, приводящую к существенным повреждениям сооружений. Местная коррозия может быть обусловлена качественной неоднородностью материала, посторонними веществами и вторичным внешним воздействием, таким, как, например, переменная скорость течения.

Если в литературе иногда описываются особые формы коррозионных явлений при подводной коррозии, которым даются специальные определения, то они касаются только вариантов указанных видов и случаев, тогда как при точном знании причин они могут быть отнесены к той или другой форме коррозии.

5.2.2 Равномерная и местная коррозия металла

Равномерная коррозия является безвредной формой подводной коррозии, предупреждение которой легко осуществляется нейтрализацией, деаэрацией или аэрацией воды, а также установлением соответствующего равновесия.

Причиной этой коррозии часто служит, как указывалось выше, остаточное содержание избыточных кислот после проведенной нейтрализации воды.

Часто одной из причин равномерной коррозии металла может являться недостаток кислорода. В отсутствие кислорода растворение железа происходит по следующему уравнению:



Причем из-за относительно высокой растворимости гидроокиси железа количество железа, переходящее в раствор, довольно велико.

С увеличением содержания кислорода или скорости водообмена и при повышенном подводе кислорода на определенную единицу площади в единицу времени происходит окисление гидроокиси железа – обычной красной ржавчины. Последняя обладает значительно меньшей растворимостью. Растворимость ее со временем уменьшается, т.к. происходит преобразование богатого водой студенистого, очень объемистого осадка гидроксида железа в бедный водой, твердый.

Такая «состаренная» ржавчина обладает исключительной стойкостью и сопротивляемостью также и в сильно агрессивных растворителях (известно, что старая ржавчина может быть растворена только путем длительного кипячения в концентрированной кислоте).

Изложенные здесь на примере железа принципиальные процессы растворения характерны и для других металлов, используемых в воде. Необходимо лишь соответствующим образом учитывать свойства металлов, обусловленные химической спецификой этих металлов и их соединений.

Если, например, известно, что оксид алюминия, как и состаренная ржавчина, является очень трудно растворимым и медленно разъедаемым кислотами веществом, то алюминий будет защищен при условиях образования на нем такого оксида. Если, с другой стороны, известно, что оксид алюминия в присутствии щелочей и некоторых солей, особенно хлоридов, склонна к образованию растворимых соединений, то отсюда неизбежно вытекает, что алюминий не должен соприкасаться с водой высокой щелочности или содержащей большие количества хлоридов.

Свинец склонен к образованию двойных и комплексных солей в питьевой или хозяйственной водах практически любого состава. Растворимость этих солей может быть различной, но всегда концентрация свинца в растворе превышает безопасную для здоровья дозу. Поэтому свинец должен быть полностью исключен из водопроводного дела (допускается только применение свинцовых труб для сточных вод). Как правило, свинцовые детали служат достаточно долго, т.к., учитывая механические свойства свинца, детали делают с толстыми стенками.

Изделия из меди из-за высокой стоимости в водопроводном хозяйстве применяются только в действительно необходимых случаях, причем

количества меди минимальны. Поэтому коррозия, которая не выводит из строя стальную или же свинцовую трубу благодаря их большей толщине, медную трубу может существенно повредить.

В отношении подводной коррозии медь не занимает какого-либо особого положения и ведет себя в соответствии со своими химическими свойствами. Процессы окисления и растворения меди происходят так же, как и у железа, с образованием на первой стадии низшей ступени окисления – закиси меди, которая по сравнению с оксидом меди обладает меньшей растворимостью и лучшей стойкостью против коррозии всех видов. Однако при дальнейшем окислении закись меди переходит в оксид, который отличается по своим механическим свойствам.

В то время как закись меди образует с металлом эластичным взаимосвязанный слой, оксид меди имеет большую твердость и хрупкость и проявляет склонность к более легкому растворению. Кроме того, ион Cu^{2+} легко образует двойные и комплексные соли с некоторыми ингредиентами воды. Эти соединения можно распознать по их более или менее интенсивной зеленой окраске, приобретающей впоследствии зелено-голубой оттенок. Так как защита меди зависит от слоя закиси меди, то следует стремиться к максимальному замедлению процесса окисления приводит к образованию гомогенного оксидного слоя.

Показанная выше на ряде примеров равномерная коррозия металлов приводит или к нежелательному повышению содержания металла в воде, или к образованию так называемых гомогенных слоев, состоящих из практически нерастворимых соединений соответствующего металла, которые связаны с металлом и являются защитными.

Такие защитные слои обладают небольшой толщиной, а т.к. они непроницаемы, то не меняются со временем. Если же слой становится неплотным (например, из-за хрупкости или химического состава воды непроницаемый слой не образуется), то его толщина увеличивается до тех пор, пока, наконец, доступ воды к металлической поверхности не замедлится практически до незначительной величины. Иногда такой процесс может привести (например, в трубах малого диаметра) к их полной закупорке.

Оба процесса - постоянное растворение металла и образование неполноценных защитных слоев – нежелательны, т.к. они могут значительно снизить качество питьевой и хозяйственной воды. Поэтому их необходимо подавить путем соответствующей водоподготовки.

Так как недостаток кислорода – одна из наиболее частых причин повышенного содержания металла в воде, то обильно обрабатываться кислородом воздуха, обогащаться и по возможности насыщаться воздухом не только воды с очень малым содержанием кислорода или совсем лишенные кислорода грунтовые воды с большим или меньшим содержанием органических веществ или искусственные грунтовые воды. Это насыщение или даже пересыщение кислородом воздуха должно проводиться настолько

основательно, чтобы в самом удаленном месте водонапорной сети еще можно было бы отбирать воздух достаточным содержанием кислорода. Появление растворенных соединений металла в так называемых тупиковых трубопроводах, как, правило, вызывается недостаточной аэрацией (появление красной воды в железных трубопроводах).

Недостаток кислорода часто обусловлен массовым развитием микроорганизмов, которые в процессе жизнедеятельности потребляют кислород и, кроме того, получают энергию за счет перехода металлов их низкой степени окисления в высшую.

Сильная коррозия металла и засорение труб в средах с микроорганизмами может быть описана следующим образом. Потребление микроорганизмами кислорода, с одной стороны, стимулирует растворение металла с получением соединений его, которые усваиваются бактериями и, с другой стороны, происходит выделение этого же металла, же в виде соединений, в которых он находится в более высокой степени окисления. Отложения этих соединений – рыхлые и взаимосвязанные.

При условии обильного подвода кислорода наступает быстрое окисление растворимых соединений, т.е. переход их в нерастворимую форму; это приводит к угнетению жизнедеятельности микроорганизмов и, следовательно, уменьшению коррозии – со временем она прекращается.

Одновременно с аэрацией воды при целесообразном ее проведении, в большинстве случаев можно установить необходимое известково-углекислотное равновесие, при котором содержание CO_2 , способствующей растворению карбонатов, будет доведено до количества, которое требуется для удержания присутствующих в растворе карбонатов щелочноземельных металлов. Поэтому обычно говорят о свободной и связанной CO_2 ; с этой целью вычерчена специальная кривая, которая показывает соответствующие значения этих величин (рисунок 5.1).

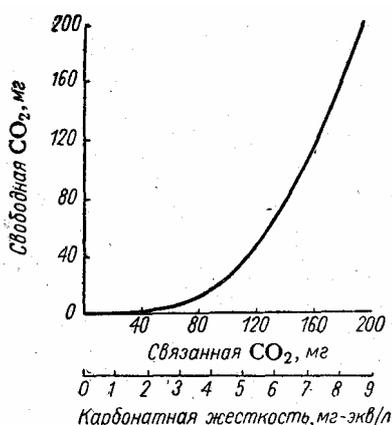


Рисунок 5.1 - Взаимосвязь свободной и связанной CO_2

Соотношение между свободной CO_2 и карбонатной жесткостью показано на рисунке 5.2, из которого следует, что с увеличением некарбонатной жесткости доля избыточной CO_2 становится меньше. Кривая показывает также, что для очень мягких бедных карбонатами вод установление равновесия посредством аэрации должно наталкиваться на технические трудности, т.е. при улучшении аэрации в воде все равно будет присутствовать избыточная CO_2 . Далее, для более жестких вод, особенно вод богатых карбонатами, при аэрации легко превзойти состояние равновесия, что создаст условия для выделения карбонатов.

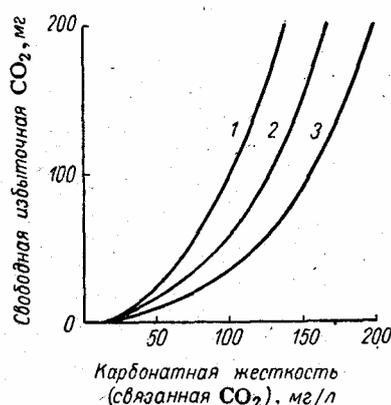


Рисунок 5.2 - Зависимость известково-углекислотного равновесия от карбонатной жесткости (в мг·эквл): Значения карбонатной жесткости: 1 – 7; 2 – 3,5; 3 – 0

Точное знание состава воды и техники водоподготовки позволяет выбрать некоторый правильный промежуточный вариант. При обработке очень мягкой воды можно связывать кислоты с помощью растворов щелочей (например, известковое молочко, раствор едкого натра, фосфаты, силикаты) с помощью щелочных фильтров (естественных, более или менее обожженных магниевых-кальциевых карбонатов, магнезита, фосфатов и т.д.). Эти мероприятия по химической нейтрализации требуют, ввиду исключительно медленно протекающих процессов, большой специальной подготовки. Следует напомнить известный опыт, в котором растворенную в воде CO_2 требуется связать до равновесия с чистым постоянно вымываемым карбонатом кальция. Необходимо более чем трехдневное соприкосновение избытка твердых частиц с растворенной в воде CO_2 , чтобы достичь желаемой конечной величины. Здесь сама вода, как разбавитель, замедляет соответствующие реакции.

Единственным фактором, ускоряющим течение реакций в этих условиях, может быть движение жидкости, т.е. частая смена воды в месте соприкосновения металла с водой.

Местная коррозия обязана своим происхождением не столько свойствами воды, сколько неравномерности течения нормального процесса растворения металла. Как и при равномерной коррозии скорость растворения и образования гомогенного защитного слоя может быть обусловлена изменением содержания кислот и кислорода воздуха, так и местная коррозия вызвана местными, пространственно весьма ограниченными изменениями оптимальных свойств воды.

5.3 Теплая, охлаждающая и циркуляционная вода

При повышении температуры воды скорость химической (электрохимической) реакции увеличивается примерно в 2 – 3 раза на каждые 10° повышения температуры.

Если принять среднюю температуру холодной воды в 10 °С, то с повышением температуры воды до ~ 60 °С скорость реакции увеличивается в 32 раза. В таких условиях становятся вероятными процессы, на протекание которых потребовались бы целые годы.

С точки зрения чисто кинетического уровня, явления, происходящие в теплой воде, объясняются простыми химическими процессами, которые сводятся к следующему. Газовый обмен, вроде отдачи свободной СО₂ воздуху в аэрационных установках, происходит при несколько повышенной температуре быстрее и полноценнее, потому что сдвиг известково-углекислотного равновесия происходит очень быстро и часто можно наблюдать превышение этого равновесия, что влечет за собой выделение карбонатов. Это позволяет объяснить то обстоятельство, что при незначительном нагревании (например, солнечными лучами) в трубопроводах происходит осаждение компонентов, создающих жесткость, что является началом опасного образования котельного камня. Чем выше температура, тем больше доля щелочноземельных карбонатов в гомогенных или гетерогенных защитных слоях. Благодаря чисто химическим реакциям слои увеличиваются по толщине и все больше теряют защитные свойства.

5.3.1 Охлаждающая вода

В рассматриваемом случае вода нагревается от продукта, ею охлаждаемого, причем непосредственного соприкосновения с продуктом нет. Материал охлаждаемого тела – металл, обычно в виде труб или камер.

В описываемом случае используется принцип противотока с различной скоростью потока (в зависимости от требований), причем в замкнутых

установках вода и охлаждаемый продукт протекают в противоположных направлениях, а в открытых установках по типу обрызгивателей охлаждаемый продукт поступает в нижнюю часть установки. Повреждения происходят чаще всего в местах ввода холодной воды, т.к. там преобладает наибольшая размерность температур.

Возможности возникновения коррозии поверхности металла, контактирующей с охлаждающей водой, принципиально такие же, как и для холодной воды, но с той лишь разницей, что под термином «холодная вода» понималась вода, которая обработана и показывает относительно высокую степень чистоты, в качестве же охлаждающей воды можно применять любую воду, подходящую по своей температуре – грунтовую или чаще поверхностную воду.

Так как для охлаждающей воды основными требованиями являются только количество и температура, то на другие ее свойства, как правило, не обращают внимания. Недооценка коррозионно-химических процессов является причиной значительных повреждений материалов.

Коррозия, определяемая химическими изменениями воды только от ее нагрева (осаждение карбонатов), и местная коррозия, вызываемая повышенным содержанием посторонних веществ, в значительной степени превышает биологическую коррозию, обусловленную жизнедеятельностью микроорганизмов и отчасти продуктами их разложения. При отмирании растительных и животных организмов часто возникают местные органические отложения, от которых даже стойкие металлы практически не отмываются.

Железо, подобно меди и медным сплавам (последние предпочтительнее из-за малой толщины стенок и большого коэффициента теплопередачи), в необработанной воде имеет ограниченный срок службы. Медь в качестве яда для микроорганизмов эффективна только временно, т.к. не исключена возможность адаптации бактерий по отношению к меди, так что хлорирование охлаждающей воды для повышения содержания меди (примерно несколько микрограммов на 1 л) не оказывает длительного действия.

Для обработки охлаждающей воды пригодны только такие способы, которые, с одной стороны, достаточно дешевы при очень больших количествах обрабатываемой, а, с другой, - могут быть также практически использованы в течение длительного периода без ущерба для других потребителей этой воды.

Как отмечалось выше, хлорирование не только в случае меди, но и для других металлов практически неэффективно, поэтому остается возможность подщелачивания всей воды до наступления заметной щелочности посредством гидроксида кальция. В результате достигаемого при этом полного удаления CO_2 прекращается всякий органический рост, устраняется химическая агрессивность и остается только опасность постепенного обрастания поверхности выпадающими нерастворимыми известковыми соединениями. Однако эта опасность может быть устранена применением достаточных скоростей течения, а также механической очисткой (например, пропусканием

воды с шарами из резиновой губки диаметром несколько большим, чем диаметр трубы).

5.3.2 Циркуляционная вода

При циркуляционном охлаждении, в котором для экономии воды и лучшего регулирования работы холодильных установок охлаждающая вода применяется в замкнутом цикле, с добавкой лишь воды, испарившейся при охлаждении, в основном холодной воды. Здесь необходимо обращать внимание только на то, чтобы посторонние твердые или газообразные вещества, попадающие в воду при ее охлаждении, обезвреживали химическими добавками или фильтровались. Для этого рекомендуется применять $0,5 - 1,0 \text{ г/м}^3$ метафосфата натрия, что в обычной водоподготовке нецелесообразно.

Здесь же благодаря постоянному испарению происходит повышение общего содержания солей, вызывающее увеличение коррозии. Своевременная подача свежей воды устраняет эту опасность.

Горячая вода в системах водяного отопления подобна циркуляционной охлаждающей воде. Разница заключается в том, что здесь одно и то же количество воды в нагретом состоянии соприкасается с металлом и наблюдаются существенно иные соотношения в содержании кислорода. В охлаждающих и циркуляционных охлаждающих водах практически имеют дело с водами, насыщенными кислородом, тогда как в воде для отопления кислород внутри трубопроводов расходуется до конца, вследствие электрохимических коррозионных процессов. Поэтому вода для отопления при правильной эксплуатации должна быть свободна от кислорода. Это относится и к вновь поступающим незначительным количествам воды из расширительного сосуда.

В случае железных трубопроводов вода содержит соединения железа (II) в растворенном и нерастворенном виде; ее карбонатная жесткость падает до величины, соответствующей растворимости карбонатов ($\sim 0,7 \text{ мг-экв/л}$), а реакция среды (по фенолфталеину) отчетливо щелочная. Воды с такими свойствами не агрессивны по отношению к металлу. Нарушения могут появиться только в том случае, когда из-за эксплуатационных мероприятий постоянно возрастает содержание кислорода и в значительных количествах добавляется свежая вода. В рационально эксплуатируемых отопительных установках используются тонкостенные незащищенные стальные трубы, а также тонкостенные отопительные приборы. Добавки химикатов для достижения пассивирования (особенно соединений хромовой кислоты) применяются только в особых случаях.

5.3.3 Теплая вода

Теплая вода способствует появлению коррозии. Способ обработки воды ограничен; объясняется это тем, что теплая вода, как и холодная, должна отвечать всем гигиеническим и санитарным требованиям.

Целесообразные добавки щелочей, фосфатов и силикатов в любом виде и химикаты, обуславливающие полное удаление кислорода, не устраняют опасности коррозионных повреждений отдельных машин и механизмов, участков конструкций, поэтому указанные реагенты здесь не рассматриваются. К веществам, вызывающими коррозию, относятся не только металлические или неметаллические нерастворимые соединения, но также и растворимые металлические соединения, например соли меди в небольших количествах, возникающие при соприкосновении воды с медными трубами в установках для приготовления теплой воды. Такие следы меди электролитически осаждаются на чистом железе или на цинковом покрытии в трубопроводной сети, что приводит к стимулированию коррозионного процесса. В фильтровальных установках такие следы меди задерживаются и это создает дополнительную защиту от коррозии в теплой воде. В небольших установках теплой воды, где обработка воды нерентабельна, все детали должны быть изготовлены только из коррозионностойких материалов, таких, например, как медь.

5.4 Вода, содержащая соли

5.4.1 Вода с повышенным содержанием солей

Вещества, обуславливающие жесткость воды, нарушают эксплуатацию из-за отложения накипи в трубопроводах. В этом процессе прежде всего участвуют карбонаты щелочноземельных металлов. Сульфаты же щелочноземельных металлов, также обуславливающие жесткость воды, известью под названием остаточной или постоянной жесткости, из-за их довольно высокой растворимости не участвуют в образовании накипи. Однако они вызывают разнообразные нарушения в различных областях применения воды и делают необходимыми некоторые мероприятия по уменьшению или устранению этой жесткости.

Снижение содержания хлоридов в условиях домашнего хозяйства и на небольших предприятиях экономически невыгодно, поэтому необходимо считаться с повышенной коррозией металла, т.к. хлориды в количестве более 20 мг\л уже заметно повышают разъедание железа, цинка, свинца, меди и медных сплавов. Только улучшением свойств защитных слоев, что в присутствии большого количества хлоридов вообще затруднительно, можно

боротся с угрожающей коррозией металла.

Особое внимание в случае повышенного содержания хлоридов должно быть уделено подготовке воды и тем мерам, которые обеспечивают известково-углекислотное равновесие. Взвешенные частицы, даже если они присутствуют только в виде следов, необходимо устранить, т.к. из-за повышенного содержания солей, наряду с равномерным разъеданием металла, возможна неравномерная коррозия, обусловленная осаждением этих частиц.

Минеральные воды, несмотря на очень часто повышенное общее содержание в них солей, менее опасны для металлических материалов потому, что при отсутствии контакта с воздухом они, как правило, свободны от кислорода.

Соляные рассолы представляют собой либо природные минеральные воды, либо их получают искусственно: путем насыщения воды солями. Они отличаются от природных минеральных вод тем, что в них содержится кислород. Соляные растворы, независимо от того, содержат ли они хлориды натрия, магния или кальция, принадлежат к наиболее агрессивным водным средам.

Морские воды могли бы рассматриваться как разбавленные или слабо концентрированные соляные рассолы, если бы они принципиально не отличались от последних содержанием карбонатов щелочноземельных металлов. Если у соляных растворов образование щелочи, обусловленное коррозией металла, не изменяет эти растворы с точки зрения образования защитных слоев, то такое же разъедание металла в морской воде способствует выделению карбонатов щелочноземельных металлов, т.е. веществ, образующих защитный слой.

Естественно, что высокое содержание хлоридов несколько препятствует осаждению карбонатов из-за повышения их растворимости, однако образование щелочи, вследствие первичного разъедания металла, все же настолько велико, что достаточно для осаждения на соответствующих металлах или сплавах прочного защитного слоя.

Железо и цинк не являются подходящими материалами, т.к. их коррозия может быть настолько сильной, что карбонаты выпадут не в виде слоя, а как рыхлый шлам. Латунь соответствующего состава, медь, а также медноникелевые сплавы хорошо подходят для подачи морской воды и в условиях повышенной температуры.

Если не возникает особых обстоятельств, то местной коррозии можно не опасаться. Опасность для упомянутых материалов возникает только в том случае, когда защитный слой повреждается механически, например, наносной ржавчиной, глиняными или песчаными частицами или другими посторонними телами.

5.4.2 Вода с незначительным содержанием солей

В отличие от вод с высоким содержанием солей к водам с очень малым содержанием солей относятся атмосферные осадки, очень мягкие воды и грунтовые воды их так называемых областей коренных горных пород (родники, ключи).

Атмосферные осадки в зависимости от места их выпадения представляют собой более или менее загрязненные воды, часто с небольшим содержанием солей и с очень малой жесткостью. Исключение составляют осадки вблизи моря или в зонах расположения цементных заводов или копей. Загрязнения состоят чаще всего из нерастворимых или малорастворимых твердых веществ, которые раньше присутствовали в атмосфере в Виле дыма (суспензии твердых тел в воздухе) и во время выпадения осадков адсорбировались при образовании капель или вымывались из воздуха падающими каплями.

Когда такие атмосферные осадки попадают на металлы, например на металлические крыши, они всегда способствуют коррозии металлических материалов. Однако, т.к. за дождями всегда следуют более или менее продолжительные периоды без дождей, то вообще при периодическом увлажнении и высыхании происходит образования гомогенных защитных слоев, т.е. образование из металлических соединений, которые практически нерастворимы, прочны и твердо сцеплены с металлом. Только там, где влажность сохраняется долго, может происходить разрушение материалов, причем никакие защитные мероприятия уже неэффективны.

Когда сильно загрязненные атмосферные осадки достигают поверхности грунта, то они могут или сразу стекать по поверхности, или проникать более или менее глубоко в грунт и образовывать в зависимости от их времени пребывания новые или старые грунтовые воды. В зависимости от свойств грунта и времени соприкосновения более или менее растворимые вещества могут поглощаться водой, однако ранее захваченные твердые вещества в виде суспензий всегда задерживаются при фильтрации, так что вода их источников или колодцев не имеет взвешенных частиц.

Атмосферным осадкам родственны конденсационные воды, которые образуются при охлаждении или изменении давления водяных паров, но с той лишь разницей, что при конденсации в конденсат попадают неконтролируемые газообразные загрязнения. Такие воды ведут себя как свободные от кислорода очень мягкие воды. В трубах, полностью заполненных конденсатом, оправдала себя добавка хромовых соединений; последние действуют пассивирующе. Однако в трубах, заполняемых неполностью, эффективная защита практически невозможна. Опыты по связыванию кислорода и добавками аммиака к пару применимы от случая к случаю, причем в последнем случае конденсат получается слабо щелочным.

Поверхностные воды и воды источников из областей коренных горных пород используются для водоснабжения путем их сбора в водохранилищах. К сожалению, такие воды обладают значительной агрессивностью по отношению к металлу, вызываемой высоким содержанием свободной избыточной CO_2 и кислорода. При хранении в водохранилищах возможно попадание в воды микроорганизмов, которые в процессе жизнедеятельности еще более увеличивают содержание кислорода и двуокиси углерода.

Часто отсутствие веществ, обуславливающих жесткость воды, особенно карбонатов, не приводит к образованию защитного слоя, в частности на железе. Наступает прогрессирующая коррозия, потому что возникающая при разъедании ржавчина, даже и в состаренном виде, не является непроницаемой для воды. Потому коррозия беспрепятственно продолжается и приводит к полному покрытию ржавчиной и разрушению металла.

Повышение карбонатной жесткости при одновременном понижении или устранении содержания свободной CO_2 – наиболее частое и экономичное практическое мероприятие. Это достигается применением гашеной извести, так называемых фильтровальных веществ (магнезит, магномасса), дающих щелочи, и образователей жесткости, в особых случаях также добавкой фосфатов и силикатов. Во всяком случае, такая добавка должна соответствовать местным условиям и отвечать колебаниям потребностей и состава, а это технически выполнимо.

Фосфатирование аналогично обработке теплой воды водорастворимыми фосфатами или силикатами, т.к. теплые воды обычно ведут себя как агрессивные мягкие воды, содержащие свободную CO_2 . В слабокислых средах они также приводят к появлению практически нерастворимых двойных фосфатов, (например, железо- или марганцево-кальциевые фосфаты), которые образуют эффективный защитный слой. Так как кремневая кислота также склонна к образованию трудно растворимых двойных соединений, то иногда применяют добавки растворимых силикатов. В обоих случаях успех достигается только тогда, когда количество вводимых фосфатов или силикатов точно соответствует растворяющей способности денной воды, причем, недостаток этих веществ часто более вреден, чем избыток.

5.5 Вода с очень малой скоростью течения

Таковыми водами, в первую очередь, являются природные и искусственные грунтовые воды, а также водопроводные воды в так называемых тупиковых участках.

Глубинные грунтовые воды не содержат растворенного кислорода и поэтому не оказывают коррозионного действия на металлические материалы, независимо от продолжительности соприкосновения, за исключением вод,

содержащих сероводород или сульфатвосстанавливающие бактерии, благодаря чему на железе возможно образование сульфида железа; в случае использования других материалов также образуются сульфиды. Если образовавшиеся сульфидные соли или пленки не растворяются в угольной кислоте, то коррозия прекращается. У железа коррозия практически продолжается беспрепятственно. Искусственные грунтовые воды всегда еще содержат, в зависимости от времени пребывания в грунте, большее или меньшее количество растворенного кислорода, который может стимулировать электрохимическую коррозию. Одновременное присутствие кислорода с сероводородом немыслимо, а свободная CO_2 совместно с кислородом разрушает металл, в зависимости от времени их действия.

Защитой от коррозии в водопроводных сооружениях, часто служащей десятилетиями, является применение коррозионностойких металлов, таких, как различные сплавы с благородными металлами и бронзовые сплавы, или же использование беспористых покрытий из битума и синтетических материалов.

В особо агрессивных грунтах, т.е. повышенным содержанием солей или содержащих свободную CO_2 (болотные грунты, иловатые глины, глинистые и мергелистые почвы), в настоящее время все большее применение находят трубы из синтетических материалов.

Переменный пологий уровень грунтовых вод усиливает коррозию металла из-за периодически меняющейся аэрации и увлажнения; в таких случаях рекомендуется прокладка труб выше максимального уровня грунтовых вод, часто на насыпи.

При проделке металлических материалов в земле, кроме уже указанных возможных коррозионных явлений, возникает коррозионная опасность, вызываемая так называемыми блуждающими токами.

Воды в тупиковых линиях, частично или полностью обработанные, теряют содержащийся в них кислород. Происходит это за счет взаимодействия с органическими веществами или при массовом развитии микроорганизмов.

В данном случае, где практически неподвижная вода имеет возможность реагировать с металлом, как и в установках горячей воды, возникает коррозия и происходит подщелачивание, связанное с выделением веществ, которые обуславливают жесткость воды и образование нерастворимых металлических соединений. Регулярная промывка таких тупиковых линий или переделка их в кольцевые трубопроводы надежно устраняет подобные нарушения.

5.6 Эрозия, вызываемая водой

Обычно в грунтах движение воды исключительно медленное, но все же встречаются воды с очень высокими скоростями течения.

Здесь движение само по себе является решающим фактором,

определяющим эрозионное разрушение металла. Это действие стимулируется наличием взвешенных веществ, которые действуют как пескоструйные аппараты или наждак. При таких разрушениях металла часто бывает трудно провести границу между коррозией и чисто механическим износом, поэтому здесь только упоминаются такие граничные случаи во избежание ошибочных заключений.

6 Коррозия трубопроводов

6.1 Общие положения

В системах транспортировки и распределения газообразных и жидких продуктов (газ, вода, нефть) все более возрастает значение трубопроводов.

Особый интерес представляют транзитные трубопроводы, которые доставляют необходимые продукты к их потребителям из весьма отдаленных районов (протяженные трубопроводы природного газа в США и Италии; нефтепроводы Ближнего Востока и т.п.).

Под безусловной надежностью трубопроводов понимают:

- 1) достаточную механическую прочность труб и их соединений по отношению к внутренним и внешним нагрузкам;
- 2) достаточную коррозионную стойкость материала труб (достаточные противокоррозионные мероприятия для защиты труб от коррозии).

По существу доступного материала для труб, который удовлетворял бы этим требованиям, нет.

Для дальних и распределительных трубопроводов, благодаря прочности и доступности, в основном применяются железные материалы – сталь и чугун, причем разница между ними, заключающаяся в основном в их механических свойствах, не учитывается.

Следует различать коррозию внешней и внутренней поверхности трубы, условия возникновения которых чаще всего разные.

6.2 Водопроводные системы

6.2.1 Проблемы коррозии

Из теории коррозии следует, что в водных растворах, не содержащих кислорода, скорость коррозии железа зависит только от величины рН (1-4). В области значений рН 4-9,5 в холодной воде, благодаря малой скорости восстановления водорода, коррозия незначительна. В водах, содержащих кислород (небольшие количества кислорода есть почти во всех питьевых и хозяйственных водах), в пределах указанного диапазона значений рН, потери от коррозии не зависят от рН и обусловлены главным образом поступлением кислорода к поверхности металла.

Растворенные в природных водах соли действуют чаще всего как активаторы коррозии. При этом с увеличением электропроводности водного раствора число мест возникновения коррозии сокращается, а глубина разъедания растет. Однако коррозия в значительной мере снижается из-за

образования покровных слоев. Образование защитных слоев зависит от содержания кислорода. Если кислорода недостаточно, то известковый защитный слой не может образовываться. Именно в жесткой воде при недостатке кислорода возникает опасность сквозной коррозии, увеличивающаяся с ростом содержания соли в воде.

Основными параметрами, определяющими в значительной степени внутреннюю коррозию трубопроводов, являются следующие:

- 1) pH – в деаэрированных водах и солевых растворах;
- 2) содержание кислорода – в мягких водах и в водах, в которых, вследствие неблагоприятного известково-углекислотного соотношения, не возникает защитных покровных слоев или образование слоев нарушается влиянием высокой концентрации хлор-ионов; от электропроводимости же воды зависят распределение, а также тип и внешние формы коррозии;
- 3) содержание кислорода и значение щелочности раствора непосредственно у стенки трубы – в водах, где почти достигнуто известково-углекислотное равновесие, так как от соотношения указанных параметров зависит возможность образования защитных слоев.

По закону Фика, скорость диффузии газа через слой определяется не только толщиной этого слоя, но также и значениями концентрации газа на границах слоя. Концентрация же газа на внешней границе (а следовательно, и на внутренней) зависит от поступления и распределения газа в систему, т.е. от скорости движения среды, содержащей газ. Именно поэтому характер коррозионного процесса и определяется скоростью движения потока воды. Следует учитывать при этом, что скорость потока в известной мере определяется также и толщину солевых отложений.

При малом содержании кислорода окисление растворенных ионов железа (II) до выпадающей в осадок гидроокиси железа (ржавчины) – лишь частично происходит во время течения воды по трубе; полное окисление наблюдается только после выхода воды из трубопровода (так называемое «ожелезнение воды»). При повышенном содержании кислорода гидроокись железа выпадает почти всегда вблизи места появления ионов железа (II) и образует (если не возникают защитные слои) пузыри ржавчины, а в дальнейшем устойчивые и более или менее взаимосвязанные скопления, которые часто неожиданно снижают пропускную способность трубопровода. Очистка труб от этих отложений механическими или химическими способами (кислотное травление стали с добавками ингибиторов) делает очищенную поверхность чувствительной, например, к новому образованию отложений. В последнее время найдено, что на образование скоплений ржавчины эффективное влияние могут оказывать бактерии, благодаря их биохимическому и каталитическому действиям.

При коррозии в теплой воде необходимо учитывать изменение некоторых параметров в зависимости от температуры.

Во-первых, происходит нарушение известково-углекислотного

равновесия, приводящее к образованию плохо растворимых солей (образование накипи).

Во-вторых, значительное влияние на распределение мест коррозии оказывает изменение электропроводности, которое при повышении температуры от 10 до 80 °С возрастает в 1,5 раза. В трубопроводах горячей воды коррозия встречается в виде четко выраженных сквозных повреждений.

В-третьих, существенно также влияние повышенной подвижности и скорости диффузии растворенного кислорода, которые также усиливают коррозию. Растворимость кислорода, однако, связана с давлением и температурой.

6.2.2 Меры борьбы с коррозией

Подготовка воды.

Для предупреждения коррозии трубопроводов можно путем соответствующей обработки воды поддерживать в ней известково-углекислотное равновесие, которое способствует образованию защитных слоев. Применяют следующие способы обработки воды.

1 Открытая аэрация вод с жесткостью менее 3 мг-экв\л, например посредством разбрызгивания, при которой может быть удалена избыточная свободная CO_2 , если содержание ее колеблется в пределах 5 – 10 мг\л.

В случае более жестких вод производится частичная аэрация. Это вызвано тем, что если содержание свободной CO_2 понизить существенно, возможно выпадение известковых осадений (образование накипи).

2 Дозированная добавка гидроксиды кальция в виде известкового молока; в этом случае необходимая часть избыточной свободной CO_2 будет связана. Этот способ, тщательно разработанный Бихером, требует больших затрат на изготовление приспособлений и длительный контроль. Жесткость воды повышается на 0,23 мг-экв\л на каждые 10 мг\л свободной CO_2 .

3 Фильтрация через мрамор обуславливает автоматическое поддержание известково-углекислотного равновесия, однако оно требует длительного взаимодействия между водой и мрамором так что в случае жестких вод равновесие устанавливается только по прошествии многих дней.

Жесткость воды на каждые 10 мг/л свободной CO_2 повышается на 0,46 мг-экв/л, что чаще всего нежелательно.

Значительно лучше фильтрация через обожженный доломит. Опыты с обожженным магнезитом показали, что эта масса при фильтрации легко и значительно повышает сопротивление потоку воды. Полу обожженный доломит (магномасса) состоит из карбоната кальция и оксида магния. Повышение жесткости на каждые 10 мг/л свободной CO_2 достигает 0,3 мг-экв/л. К этой фильтровальной массе предъявляются определенные

механические требования, особенно в отношении прочности на истирание.

Способ экономичен; полученные результаты считаются вполне удовлетворительными. Важно, что здесь, кроме того, происходит улучшение качества вода, т.к. при фильтровании частично или полностью удаляются железо, марганец и другие примеси. Магномасса оправдала себя также и в случае горячей воды, если последняя постоянно перекачивается и устраняется возможность значительного перепада температур воды в системе.

Указанные способы водоподготовки, благодаря установлению изчестково-углекислотного равновесия, вызывают появление защитных слоев. Однако имеется ряд специальных веществ, например фосфаты, силикаты, добавка которых в небольших дозах также способствует образованию защитных слоев.

Защитные покрытия.

Если водоподготовка по каким-либо причинам не может быть использована, на поверхность труб следует нанести соответствующие защитные покрытия, которые должны обеспечивать длительную защиту материала труб.

Из металлических покрытий в первую очередь применяются цинковые, наносимые горячим способом. Вследствие менее благородного потенциала цинка по сравнению с потенциалом железа в дефектных местах открытых участков железа. Слой цинка внутри труб составляет $400 - 800 \text{ г/м}^2$. В холодной воде благодаря наличию покрытия во многих случаях достигается поразительно большое удлинение срока службы оборудования. Железо-цинковый слой, образующийся при горячем цинковании как промежуточный, оказывает исключительно сильное защитное действие.

С повышением температуры воды, как показали исследования, потенциал цинка становится благороднее, а при температуре около 70°C – даже благороднее, чем потенциал железа. Естественно поэтому, что участки железа, оставшиеся открытыми при цинковании, подвергаются особенно сильной коррозии. Однако цинк из-за своей склонности к образованию карбонатных покровных слоев весьма часто электрохимически неэффективен и рассматривается как чисто пассивное покрытие, в порах которого может происходить коррозия железа.

Возможно, трубы с покрытиями из других металлов в будущем вряд ли будут играть большую роль в водоснабжении. Исключительные составляют плакированные трубы, в которых обеспечивается прочное соединение между плакированным металлом и основным материалом. Сварка таких плакированных труб осуществляется весьма успешно, при этом получен очень хороший по качеству материал, который, однако, из-за высокой стоимости применяется лишь в особых случаях. То же относится к диффузионным слоям, представляющим собою обогащенные хромом поверхностные слои стальных изделий («инхромирование»).

Из неметаллических защитных покрытий в некоторых случаях

оправдали себя эмалевые покрытия. Однако и здесь возникают некоторые трудности при изготовлении эмалевых покрытий внутри труб, особенно с малым диаметром. Трубы с покрытием из цементного раствора находят применение для агрессивных вод главным образом в США и Великобритании. Эти трубы пригодны как для холодной, так и для горячей воды. В последнее время к ним проявляется интерес и в ФРГ. Возможна также защита трубопроводов отложениями в результате длительной эксплуатации; после очистки эти трубы можно покрыть цементным раствором, используя специальные приспособления.

До сих пор в ФРГ для покрытий применяются преимущественно битуминозные материалы. К ним относятся различные собственно битумы, получаемые при переработке нефти, а также пек и смола после отгона дегтя. Оба эти класса материалов по сравнению с другими вяжущими материалами имеют высокую стойкость к набуханию в воде, но могут с успехом применяться только при тщательном выборе объекта. Вообще к набуханию у пековых материалов выше, чем у битумов. Однако в обоих случаях набухаемость относительно невелика, так что при достаточной толщине слоя может быть достигнуто длительное защитное действие.

Особое развитие в ФРГ получили пековые материалы, которые по своим физическим свойствам приближаются к битумам.

К сожалению, использованию пековых материалов для внутренней изоляции водопроводных труб препятствует влияние их вкуса и запаха на воду, если получаемый при промасливании чугунных труб слой не изменяется путем полимеризации и теплового окисления.

Тонкие покрытия менее 100 мк почти никогда не бывают без пор. При агрессивном действии среды эта пористость заметно сказывается.

Слой толщиной 1,5 - 4 мм можно наносить центробежным способом или методом обкатки, причем достигается полная равномерность слоя и зеркально гладкая поверхность. Такая поверхность гарантирует на длительный период значительное снижение потерь от трения. Толстые слои, получаемые центробежным способом обеспечивают длительную защиту в особо агрессивных условиях, например в случае соленой воды.

Благодаря возможности составления соответствующих композиций битуминозных масс они могут применяться также и для воды повышенной температуры.

Для неагрессивных вод, естественно, достаточно тонкого покрытия, которое предохраняет от сильного ржавления в начале эксплуатации.

Поскольку свойства воды устанавливаются с большой точностью, то это позволяет выбрать необходимые защитные мероприятия.

При более высоких температурах воды битуминозные материалы не применяются. Для защиты трубопроводов теплой и горячей воды с успехом используются обожженные лаки высокой стойкости. Особенно пригодны для этой цели лаки, содержащие силиконы.

Обкладка синтетическими материалами из-за большой разницы теплового расширения пластмассы и железа вызывает особые трудности. Оправдала себя обкладка резиной, которая, однако, довольно дорога. В отдельных случаях более предпочтительно эмалирование. Иногда целесообразно использовать также покрытие из цементного раствора.

6.3 Газопроводные системы

В газопроводах, под которыми понимаются системы дальнего газоснабжения и распределительные газовые сети, с точки зрения коррозионной опасности различают три области.

Во влажной области вследствие конденсации водяного пара вместе с тяжелыми углеводородами образуется эмульсия. На внутренней стороне труб возникает влажный чешуйчатый слой смешанной окраски, который пропитан жиром или нефтью. Часто наблюдаются голубоватые отложения и слои, содержащие берлинскую лазурь, которая получается из первичных продуктов коррозии в результате реакции с синильной кислотой, присутствующей в газе. Наряду с ржавчиной обнаруживают также соединения серы с железом и элементарную серу, которая образуется при вторичной реакции с сероводородом. Относительно равномерный по толщине и достаточно сцепленный сплошной слой пропитан газовым конденсатом. Опыт показывает, что внутренняя коррозия трубопроводов при этом протекает медленно и равномерно.

Во влажной области находится также зона, которая в зависимости от температуры почвы и наружной температуры, влажности газа и давления увлажняется периодически. Это приводит к тому, что только в некоторых участках системы, например в конденсационных горшках, конденсат задерживается и постепенно все более окисляется.

Если имеется постоянный приток сероводорода, который либо содержится в газе, либо все время образуется из сероуглерода или органических сернистых соединений, присутствующих в газе, и сероводород этот растворен в конденсате, то он медленно окисляется до серной кислоты: именно в этих местах и наблюдается значительные повреждения, если конденсат не удаляется своевременно или не защищается от окисления добавками щелочных веществ. Более того, зона периодического увлажнения ответственна за появление вредной ржавой пыли, т.к. во влажный период образуется ржавчина, которая наряду с гидроокисью железа содержит также значительные количества элементарной серы и комплексных соединений синильной кислоты и нафталина и, высыхая, захватывается газовым потоком. С этой пылью можно бороться посредством добавки в газ нефти в высокодисперсном состоянии. Однако по техническим причинам этот способ

нашел лишь ограниченное применение. В настоящее время отделение пыли производится в циклонах и фильтрах. В отношении износа коррозия стенок труб существенно зависит от образования ржавой пыли.

С процессами внутренней коррозии газопроводов борются, в первую очередь, путем очистки и осушки газа. Внутренние защитные покрытия газопроводов до настоящего времени применяются очень мало.

6.4 Подземные трубопроводы

6.4.1 Проблемы коррозии

Подземные трубопроводы не мешают ни транспорту, ни сельскохозяйственным или иным работам. Температурные колебания в грунте и – как следствие их – удаление труб незначительны.

В сельскохозяйственной науке под грунтом понимают только ту часть земной коры, на которой возможен рост растений. В строительной технике под грунтом понимаются незатвердевшие отложения такие, как песок, глина и пр., в то время как затвердевшие отложения и магматические породы считаются скальными. Для трубопроводчиков представляет интерес только верхний трехметровый слой грунта. Ниже приведена схема классификации грунтов.

Невязкие грунты, например песок и гравий, характеризуются структурой зерен. Они имеют определенную пористость, водо- и воздухопроницаемы, легко омываются водой и поэтому обычно бедны солями.

Природа вязких почв зависит от влагосодержания. Под глиной понимается смесь коллоидных, отчасти кристаллических продуктов выветривания (эрозии) минералов, содержащих алюминий, особенно полевого шпата с тонкой пылью измельченных минералов, например кварца, в которой часто встречаются также частицы гумуса. Рентгенографический метод позволяет обнаруживать четыре различных минерала в составе глины. Наиболее важными из них являются каолин и мономорилонит.

Наносная глина затопляемых областей и шламовые осадения на побережьях рассматриваются как ил. Он богат органическими составляющими и часто содержит значительные количества извести.

Слабосланцевые глины древних слоев называются суглинком. Суглинок – это глина, содержащая песок и из-за содержания в ней железа, окрашенная в различные цвета – от серого до коричневого.

Под мергелем понимают вязкие почвы, содержащие известь. Различают глинистый, суглинистый и песчаный мергели. Очень широко распространен наносный мергель, четвертичного моренного покрова материкового льда.

В вязких грунтах вода и воздух имеют весьма ограниченную возможность движения или совсем не имеют ее. Водопоглощение и водоотдача

происходят благодаря процессам набухания и усадки, размеры которых определяются коэффициентом пластичности. Этот коэффициент в первом приближении пропорционален содержанию коллоидов.

Течение грунтовой воды в пределах области пластичности невозможно. Поэтому на таких грунтах часто отсутствует растительность, и они могут иметь местную или распространенную засоленность. Содержание коллоидов в грунте обуславливает его воздухонепроницаемость, и подобные грунты в связи с этим находятся всегда в анаэробном состоянии.

Гумусные и сапропелитовые грунты характеризуются незначительной прочностью, которая при прокладке трубопроводов может создавать большие трудности.

Для торфяных болот и органических озерных отложений (сапропелитов) особенно характерна способность к сильному водопоглощению. При этом водопоглощение здесь имеет совсем другой характер, чем у чистых глин, вокруг частиц которых образуется гидратная оболочка. В органических грунтах вода засасывается грунтом, как губкой. Во всех органических грунтах следует считаться с недостатком кислорода, т.к. скорость протока воды очень мала и кислород при окислении органических веществ быстро расходуется. При этом частично образуется низкомолекулярные органические кислоты.

Грунтовая вода заполняет поры и пустоты водоносных пластов. Зеркало грунтовых вод следует закону сообщающихся сосудов с тем ограничением, что выравнивание разности уровней протекает очень медленно.

Коррозия в грунтовой воде определяется составом последней. Поэтому в первом приближении для оценки коррозии можно использовать химический анализ воды. Установлено, что наличие зерен песка придаст коррозии равномерный характер.

Образования микроэлементов почти не наблюдается, поэтому вероятность ярко выраженной сквозной коррозии мала. Однако сквозная коррозия может возникнуть либо при наличии блуждающих токов в грунте или токов длинных линий в трубопроводах, либо в результате только частичного или временного погружения в грунтовую воду. Грунтовая вода в органических и часто в насыпных грунтах почти всегда является агрессивной.

Агрессивное действие грунта на закопанный железный образец, например короткий отрезок трубы, сказывается в разъедании, которое характеризуется уменьшением веса или глубиной разъедания, а также глубиной максимального питтинга, отнесенной к рассчитанной по уменьшению веса глубине (коэффициент неравномерности питтингообразования).

Коррозия в грунтах одного и того же состава (при прочих равных условиях) одинакова. Однако это справедливо только в тех случаях, когда опытный образец является очень небольшим (лучше всего шарик 10 см); поверхность такого образца по сравнению с поверхностью зерен грунта рассматривается как небольшая поверхность. При увеличении размеров

образцов возможно повышение коэффициента неравномерности, что связано с большей вероятностью образования коррозионных макроэлементов (макропар).

Решающими факторами для процесса коррозии являются:

- а) структура грунта, особенно его водо- и воздухопроницаемость;
- б) состав грунтовой воды, особенно характер и количество содержащихся в ней солей.

В невязких минеральных грунтах проницаемость воды и воздуха тем выше, чем грубее зерна. Эрозия этих грунтов дождевыми водами значительна. Содержание легкорастворимых и при этом агрессивно действующих солей мало. Развитие коррозии здесь обусловлено количеством поступающего кислорода. При известных обстоятельствах первично образовавшиеся продукты коррозии почти всегда остаются вблизи поверхности образца. Они конденсируются при окислении, и в непосредственном соприкосновении с поверхностью материала образуют покровный слой, который ослабляет дальнейшее коррозионное действие среды. Поэтому в грунтах, содержащих карбонаты кальция или магния, под влиянием коррозионного тока происходит осаждение этих соединений на катодных участках над бикарбонатом, образовавшимся за счет воды, содержащей углекислый газ, т.е. наблюдается процесс, аналогичный образованию слоев известковой ржавчины в трубопроводах.

Мнение, что грубые зерна, покрывая поверхность железа, вызывают элементы дифференциальной аэрации, является правильным. Однако при круглой форме трубы площади этих участков будут, естественно, малы.

Все эти многочисленные, мало отличающиеся своими размерами неаэрируемые площадки, или участки с малым доступом воздуха вызывают быстрое, но достаточно равномерное ржавление, которое, как указывалось, замедляется из-за образования покровных слоев.

Характерно (и естественно), что в подобных грунтах вначале происходит сильная коррозия, т.к. кислорода достаточно. Однако вскоре скорость коррозии уменьшается, а через несколько лет снижается до незначительной величины. В выветренных песчаных грунтах, не содержащих соединений кальция или магния, образуются, хотя и медленнее, чем в известковых грунтах, чистые ржавые покровные слои.

Исключение составляют проницаемые грунты, которые по каким-либо причинам не были подвержены эрозии (например, в сухих зонах), вторично загрязненные (насыпные) грунты и грунты, лежащие на уровне грунтовых вод, поскольку последние агрессивны по своему происхождению. Более или менее водопроницаемые органические грунты рассматриваются отдельно. Т.к. они практически не содержат воздуха, то их относят к грунтам с плотной структурой, которые будут рассмотрены ниже.

У вязких грунтов наблюдается иная картина, что лучше всего видно на примере достаточно вязкой почвы – тяжелой глины. Образец железа,

помещенный в глиняный грунт, будет соприкасаться с частицами глины, окруженными гидратной оболочкой. Движения грунтовой воды почти не происходит. Подвод воздуха отсутствует или затруднен. Поэтому следует предположить, что коррозионный процесс не может возникнуть или принять опасные размеры. Однако деполяризация, необходимая для поддержания коррозионного процесса, стимулируется не только снижением перенапряжения водорода, но прежде всего микробиологическими процессами. Из возможных микробиологических процессов здесь представляют интерес особые случаи восстановления сульфатов.

Коррозия при восстановлении сульфатов происходит по следующей суммарной реакции:



Благоприятные условия для существования сульфатвосстанавливающих бактерий создают морские глины и органические грунты, например, торфяные, а также грунты, содержащие органические вещества (различные отбросы и загрязнения). Коррозионные потери при этом бывают особенно сильными, потому, что названные грунты имеют высокую электропроводность.

В том, что процессы коррозии стимулируются здесь биологически, можно убедиться путем добавки бактерицидно действующих веществ. В их присутствии коррозионный процесс прекращается.

В органических грунтах могут образовываться кислые низкомолекулярные продукты расщепления, которые создают большую общую кислотность, что и обуславливает коррозию железа. Однако «удельной агрессивности», установленной для образцов малых размеров в определенном гомогенном грунте, недостаточно для объяснений агрессивности грунта по отношению к большим поверхностям, например трубопроводам. Связано это с тем, что подземные трубопроводы пересекают различные грунты.

При одновременном контакте трубопроводов с грунтами различных структур и составов на них образуются концентрационные элементы дифференциальной аэрации, если трубопровод не защищен или защищен плохо. Влияние этих коррозионных элементов на процесс коррозии зависит от степени различия грунтов и размеров контактирующих с грунтом металлических поверхностей. В длинных незащищенных трубопроводах, пересекающих различные грунты, при этом могут появиться значительные токи, известные под названием «токов длинных линий».

Для подтверждения прогноза коррозионной опасности целесообразно в зонах низкого электрического сопротивления грунта и в других сомнительных случаях отобрать пробы грунта и произвести их физико-химический анализ.

Вероятность того, что с увеличением поверхности трубопровода, особенно с увеличением его длины, скорость коррозии в опасных зонах и коррозионные повреждения будут больше – вытекает из результатов

испытаний крупных опытных образцов, заложенных в землю, и проложенных трубопроводов, которые были выполнены американскими исследователями. Однако попытки сформулировать соотношение между глубиной разъедания и поверхностью металла до сих пор не дали удовлетворительного результата.

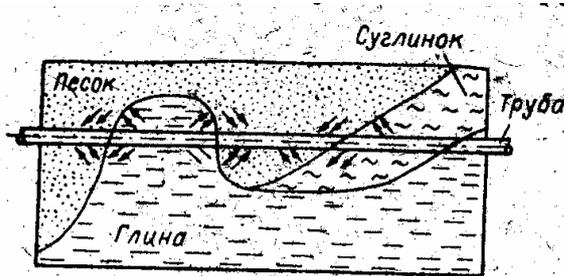


Рисунок 6.1 – Образование токов длинных линий в трубопроводах

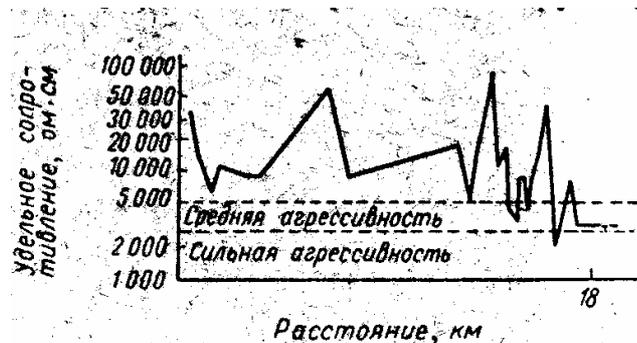


Рисунок 6.2 – Изменение сопротивления грунта вдоль трассы

Все же американские испытания позволили сделать следующие важные выводы:

1) различные грунты весьма сильно отличаются по своей агрессивности. Наоборот, совсем не установлено разницы в чувствительности различных испытанных железных материалов к агрессивности грунта, т.к. она в одних очень мала и не всегда однозначна.

2) между скоростью коррозии (выраженной как глубина разъедания в единицу времени) и временем эксплуатации имеется связь, которая определяется следующим эмпирическим соотношением:

$$P = k T^n, \tag{6.2}$$

где P – глубина максимального разъедания, приходящаяся на единицу поверхности;

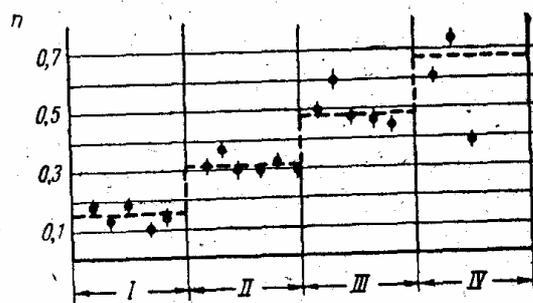
k – постоянная, представленная отрезком ординаты на логарифмической

оси Р;

Т – время эксплуатации;

n – характеристическая постоянная, выраженная на рассматриваемой диаграмме.

Для характеристики некоторых грунтов применяется двойная логарифмическая система. Она показывает не только зависимость глубины разъедания от времени эксплуатации, но также и весьма значительную разницу в агрессивности грунтов. Постоянная n, очевидно, отражает аэрацию грунта.



I – хорошо аэрируемые грунты: крупный песок, суглинок, пористая глина (низкий уровень грунтовых вод); II – грунты со средней аэрацией: илстые глины; III – слабо аэрируемые грунты: глины, суглинки (грунтовая вода на уровне испытываемых образцов); IV – очень слабо аэрируемые грунты: торфы, включая тяжелые глины, наносные иловатые глины (высокий уровень грунтовых вод).

Рисунок 6.3 – Подразделение грунтов по степени аэрации

Из результатов испытаний следует, что образцы в хорошо аэрируемых грунтах вначале корродируют сильнее, чем в слабо аэрируемых. Однако коррозия в аэрируемых грунтах со временем прекращается, в то время как при слабой аэрации она продолжается. Кроме «удельной» и «фактически наблюдаемой» агрессивности грунта, коррозионные повреждения могут быть вызваны блуждающими токами. Эти повреждения, часто выраженные очень резко, объясняются анодным растворением железа блуждающими токами, выходящими из подземных сооружений в грунт. Блуждающие токи от электрических железных дорог или от подземных электрических кабелей или других токопроводящих устройств попадают в подземные металлические сооружения, проходя по ним как по хорошим проводникам тока в землю. Однако только постоянный ток является опасным; коррозионных повреждений от переменного тока пока не наблюдалось. Т.к. блуждающие токи часто имеют значительное напряжение и высокие значения тока, то вызываемые ими повреждения являются очень серьезными, а борьба с ними представляет значительные трудности.

6.4.2 Меры борьбы с коррозией

С повреждениями, обусловленными агрессивностью грунта, можно бороться при помощи защитных покрытий. Уже давно известна осмолка чугунных труб погружением их в смоляную ванну, что в сочетании с грубой поверхностью чугуна обеспечивает хорошую защиту труб. Трубы, обработанные таким способом, обладают длительной стойкостью как на воздухе, так и в неагрессивных грунтах.

Для сильно агрессивных грунтов необходимо выбирать более эффективные защитные покрытия. Так, в наносных и торфяных грунтах чугунные трубы частично на месте изолируются битумными слоями (на основе пека) толщиной порядка нескольких миллиметров.

Стальные трубы обычно покрываются тонким слоем грунтовки на основе битума путем погружения или, в особых случаях, - окраской и почти всегда дополнительно обертываются специальной изоляцией. Последняя состоит из битумной массы, часто на основе битума, нанесенной на обмоточную ленту, которая служит дополнительным механическим усилением изоляции.

Обмоточные устройства значительно усовершенствованы, поэтому можно гарантировать образцовую защиту труб; плотность и прочность такой защиты могут быть хорошо проконтролированы. Большое значение имеет выбор обмоточной ленты. Ранее для этой цели применялись импрегнированный джут и специальный картон с высоким содержанием лоскутной шерсти с соответствующей пропиткой. В последнее время работают почти исключительно со стекловолокном. Ленты из стекловолокна известны в США уже более 20 лет. Преимущества этих лент состоят прежде всего в том, что они не истлевают и ограничивают проникновение влаги. К ним можно отнести часто используемую в США ленту из асбестового картона.

Известная американская изоляция «Сомастик» наносится с помощью обжимного сопла, в котором труба обрабатывается смесью из песка и битума, причем подбирают песок с различной зернистостью – для достижения максимальной плотности изоляции. Количество битума настолько мало, что он заполняет только имеющиеся поры.

Для частичной защиты труб применяется также бетонная изоляция. Для этой цели разработаны специальные аппараты, которые наносят изоляцию непосредственно на место прокладки. Асбоцементные покрытия, наносимые в несколько слоев, широко известны в Италии. В отдельных случаях применяют комбинированную изоляцию, состоящую из битумного покрытия с бетонной защитой.

В последнее время для изоляции труб применяются пластмассы: они наносятся либо путем наплавления и обжима, либо выпускаются в виде лент

(самонаклеивающихся).

Этот краткий обзор показывает, что для внешней защиты труб с успехом может применяться множество различных материалов и способов.

В агрессивных глинистых и суглинистых грунтах хорошей длительной защитой для труб служит заполнение траншей песком. В болотистых грунтах защитное действие песчаной засыпки, напротив, мало, т.к. вследствие высокой подвижности воды в болотных грунтах обмен агрессивными веществами не устраняется.

Для предупреждения коррозии трубопроводов в агрессивных грунтах любого вида прежде всего пригоден метод катодной поляризации. По мнению многих специалистов, этот способ защиты в сочетании с хорошей изоляцией труб до сих пор является наилучшим решением проблемы защиты трубопроводов.

Так как катодная защита может быть установлена и в процессе эксплуатации трубопровода, то это позволяет на длительный срок защитить трубопроводы, уже получившие коррозионные повреждения.

Метод катодной поляризации обеспечивает уменьшение или прекращение коррозии поверхности металла благодаря обращению всей защищаемой поверхности в неразрушимый катод. Это достигается в одном случае посредством соединения защищаемого металла с менее благородным металлом, в результате чего неблагородный металл становится разрушаемым анодом. В другом случае защищаемый металл соединяется с отрицательным полюсом источника тока, а положительный полюс этого источника присоединяется к помещенному в землю аноду.

В обоих случаях электроны текут к защищаемому металлу и настолько снижают его потенциал, что ионы металла практически не переходят в раствор. О полной катодной защите можно говорить в том случае, если защищаемый металл поляризован до или ниже его равновесного потенциала в данных условиях.

Почвенной коррозии не наблюдается, если потенциал железа будет понижен в среднем на минус 0,283 В против потенциала окружающего грунта. Ток, протекающий между анодом (катодной защиты) и защищаемой поверхностью железа, должен обеспечивать такое понижение потенциала. Так как измерения потенциалов производятся с помощью электрода сравнения, то необходимо учитывать разность потенциалов между железом и электродом сравнения. Разность потенциалов между мягкой углеродистой сталью и часто используемым насыщенным (неполяризующимся) медносульфатным электродом в водных электролитах достигает примерно минус 0,54 В. Таким образом, (защитный) потенциал при использовании этого электрода составляет от минус 0,812 до минус 0,831 В. С учетом коэффициента надежности часто защитную разность потенциалов (сооружение-земля) между сталью и электролитом равной примерно - 0,85 В.

Необходимый защитный ток может быть различным. Он зависит в первую

очередь от состояния поверхности защищаемого сооружения, состояния изоляции трубы и от состава грунта, особенно от его электропроводности, от значения pH и доступа кислорода. В грунтах необходимая плотность защитного тока лежит обычно в пределах 8-370 мА/м² защищаемой металлической поверхности. Однако на практике фактически необходимая плотность защитного тока устанавливается в каждом случае специальным испытанием, причем разность потенциалов труба – земля, достигающая минус 0,85 В или выше, служит показателем достижения катодной защиты.

Для целесообразного выбора способа катодной поляризации – протекторной или катодной защиты, обеспечивающей необходимую плотность защитного тока, решающим является величина защитного тока и сопротивление грунта. При большом значении тока, т.е. в случае неизолированных или плохо изолированных труб, и высоком сопротивлении грунта пригодна, пожалуй, только катодная защита внешним током.

Для подачи защитного тока, получаемого от выпрямителей или генераторов (постоянного тока), в качестве анодов иногда применяют железный и стальной лом или графитовые аноды, которые для уменьшения переходного сопротивления и сопротивления растеканию тока помещаются (вертикально или горизонтально) в грунте в шурфах, заполненных коксовой мелочью. Ниже приведены величины примерного расхода анодов при катодной защите (в кг/(А·г)):

Стальные аноды (трубы)-----	6,8 – 9,1
Чугунные аноды-----	0,9 – 9,0
Графитовые или угольные аноды-----	1,0 – 2,0
Угольные аноды (кокс, 85% С)-----	1,2 – 2,3

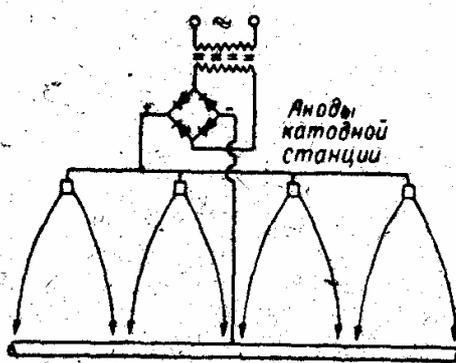


Рисунок 6.4 – Схема катодной защиты с распределенными анодами

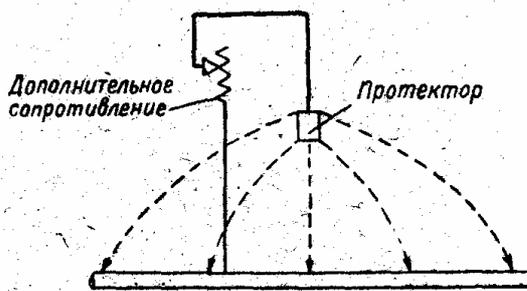


Рисунок 6.5 – Схема защиты одиночным протектором

При наличии блуждающих токов часто необходимы дополнительные защитные мероприятия.

Во-первых, т.к. сопротивление с проводах тока, особенно в обратных рельсовых цепях (электротранспорта), должно поддерживаться, по возможности, низким, то переходное сопротивление между рельсовой сетью, используемой для обратного тока, и землей должно быть высоким. Это достигается применением деревянных шпал, чистого щебеночного балласта, дренажа основание пути. Этому же содействует прокладка дополнительных отсасывающих кабелей или сооружение дополнительных (тяговых) подстанций.

Во-вторых, т.к. очень хорошая изоляция, прежде всего в зонах входа блуждающих токов в трубопроводы, повышает электрическое сопротивление (переходное) между трубопроводом и грунтом, то рекомендуется, например, в местах пересечений с трамвайными путями предусматривать для трубопроводов защитные гильзы, отлитые из битуминозных масс. Для уменьшения блуждающих токов, протекающих в трубопроводах, к ним подсоединяются изолирующие фланцы, которые значительно повышают продольное сопротивление трубопроводов.

В последнее время все большее значение приобретает прямой токоотвод (дренаж) блуждающих токов. При прямом электродренаже блуждающие токи отводятся с трубопровода по металлическому проводнику к источнику этих токов, например к отрицательной шине подстанции. В поляризованном электродренаже, допускающем течение тока только в направлении от трубопровода, с помощью электронного вентиля или поляризованного реле предупреждается поступление блуждающих токов в трубопровод по дренажному кабелю при изменении направления тока.

В системе усиленного электродренажа в дренажный кабель включается источник постоянного тока, так что трубопровод постоянно находится под отрицательным потенциалом относительно окружающего грунта. Источник постоянного тока в этом случае может быть выбран таким образом, чтобы он соответствовал часто колеблющимся условиям в грунте и чтобы потенциал

трубопровода понижался до величины, обеспечивающей катодную защиту трубопровода.

Опыт показал, что тщательно выбранная комбинация защитных мероприятий может предупредить появление коррозионных повреждений от блуждающих токов. Вопрос о необходимости применения наряду с электрическим дренажем также и катодной поляризации (т.е. усиленного электродренажа) решается в каждом отдельном случае.

Список использованных источников

- 1 **Кубашевский, О.** Окисление металлов и сплавов/ О. Кубашевский, Б. Гопкинс. - М.: Металлургия, 1965. - 428 с.
- 2 **Кофстад, П.** Высокотемпературное окисление металлов/ П. Кофстад. - М.: Мир, 1969. - 392 с.
- 3 Окисление металлов. Т. I. Теоретические основы/ пер. с франц. - М.: Металлургия, 1968. - 448 с.
- 4 **Эванс, Я. Р.** Коррозия и окисление металлов/ Я. Р. Эванс; пер. с англ.- М.: Машгиз, 1962. - 855 с.
- 5 **Розенфельд, И.Л.** Атмосферная коррозия металлов/ И.Л. Розенфельд. - М.: изд-во АН СССР, 1960. - 372 с.
- 6 **Томашов, Н.Д.** Теория коррозии и защиты металлов/ Н.Д. Томашов. - М.: изд-во АН СССР, 1959. - 591 с.
- 7 **Томашов, Н.Д.** Коррозия металлов с кислородной деполяризацией/ Н.Д. Томашов. - М. – Л.: изд-во АН СССР, 1947. - 258 с.
- 8 **Томашов, Н.Д.** Коррозия и коррозионностойкие сплавы/ Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. - М.: Металлургия, 1973. - 232 с.
- 9 **Томашов, Н.Д.** Пассивность и защита металлов от коррозии/ Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. - М.: Наука, 1965. - 208 с.
- 10 **Фрумкин, А.Н.** Кинетика электродных процессов/ А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофа, Б.Н. Кабанов. - М.: изд-во МГУ, 1952. - 319 с.