

Министерство образования республики Беларусь  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Гарост А.И.

Кафедра материаловедения

## ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

---

Курс лекций для студентов специальности 1-36 0701 «Машины и аппараты химических  
производств и предприятий строительных материалов»

Минск 2018

## **Предисловие**

Борьба с коррозией — одна из важнейших проблем в системе осуществляемых правительством мер, направленных на повышение эффективности производства и качества работ. Острота этой проблемы возрастает, поскольку темп роста коррозионных потерь в последние годы значительно превышает темпы роста производства металлов. Среди различных причин, обусловивших неудовлетворительное состояние мер борьбы с коррозией, немаловажное место занимает отсутствие необходимого числа специалистов в этой области, а также недостаточно высокий уровень знания вопросов коррозии и борьбы с ней у инженеров, связанных по роду деятельности с проблемами получения металлов, создания металлоконструкций, эксплуатации, хранения и ремонта различных машин, приборов и оборудования.

Учитывая важность проблемы борьбы с коррозией металлов, вытекающей из решений и правительства о рациональном использовании металлоконструкций и сбережении материальных ресурсов страны, Министерство высшего и среднего специального образования РБ обязало осуществлять углубленное изучение вопросов коррозии и защиты металлов при подготовке инженеров соответствующих специальностей.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

### 1. Проблема коррозии

*Коррозия* — разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой.

Коррозия приводит к значительным убыткам во всех промышленно развитых странах. Так, в промышленно развитых странах убытки от коррозии составляют примерно 5—10% от национального дохода (в США эти убытки превышают 70 млрд. долларов в год). Они складываются из очень многих отдельных затрат, удельный вес каждой из которых ежегодно возрастает в связи с постоянно увеличивающимся вводом металлоизделий в эксплуатацию. В числе этих затрат стоимость безвозвратно разрушенного металла составляет лишь незначительную часть убытков.

Основные потери от коррозии обусловлены преждевременным выходом из строя металлоконструкций, стоимость которых значительно превышает стоимость металла, использованного на их изготовление. Сюда же относятся затраты на профилактическое обслуживание, ремонт и замену отдельных деталей. Вторая крупнейшая статья убытков обусловлена необходимостью осуществления комплекса мероприятий по борьбе с коррозией. Это — нанесение различных покрытий (металлических, оксидных, лакокрасочных и т. д.), применение смазок и ингибиторов коррозии, использование средств и методов химической защиты. Немаловажное значение имеет необходимость использования в ряде случаев дорогостоящих высоколегированных материалов, необходимость изготовления деталей с припусками на коррозию и т. д.

Следует также отметить, что коррозия зачастую вызывает непроизводительный простой оборудования, порчу пищевых и химических продуктов, потерю этих продуктов при нарушении герметичности реакторов, резервуаров или трубопроводов. Таким образом, затраты на борьбу с коррозией разнообразны и в каждом конкретном случае решающей статьёй убытков может стать любая из приведенных выше причин.

С развитием промышленного потенциала во всех странах темп роста коррозионных потерь стал превышать темп роста металлического фонда. Это обусловлено, по крайней мере, двумя основными причинами.

1. Изменением структуры использования металла. Если в довоенный период основная часть металла потреблялась железнодорожным транспортом, коммунальным хозяйством и станкостроением, то за последние десятилетия возрос удельный вес металлов в отраслях, которые используют металлоизделия в агрессивных средах (химическая, нефтехимическая и бумажно-целлюлозная отрасли промышленности, энергетика, автомобилестроение, авиация, морской флот).

2. Значительным повышением агрессивности атмосферы и естественных вод вследствие загрязнения их промышленными выбросами.

Проблема коррозии — это проблема повышения эксплуатационно-технической надежности и долговечности металлоконструкций, экономически выгодного использования земных ресурсов и материальных средств.

Решением этого вопроса во всех промышленно развитых странах занимаются специальные научно-исследовательские центры и производственные предприятия

В области борьбы с коррозией осуществляется широкая программа международного сотрудничества.

## **2. Термодинамика и кинетика коррозии**

Причина коррозии — термодинамическая неустойчивость металлов, вследствие чего в природе они всегда находятся в окисленном состоянии. Задача металлургии — затрачивая определенную энергию, восстановить металлы из различных природных соединений. Коррозия — процесс, прямо противоположный металлургическим процессам, не нуждающийся в каких-либо энергетических затратах. Обычно для его протекания не требуется создания специальных условий. Наоборот, требуется создавать специальные условия (наносить смазки и покрытия, применять ингибиторы и т. д.) для того, чтобы коррозия не протекала.

Определить возможность протекания коррозии, как и любого химического или электрохимического процесса, можно по изменению изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). Если  $G_1$  есть энергия Гиббса

исходных веществ, а  $G_2$  — энергия Гиббса продуктов реакции, то изменение энергии системы составит:

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в результате которых происходит уменьшение энергии Гиббса, т. е.  $G_1 > G_2$  или  $\Delta G < 0$ .

Если рассмотреть типичную реакцию окисления для металлов



то  $\Delta G^\circ$  (для стандартных условий) для реакций превращения в гидроксиды магния, меди и золота соответственно составит на 1 моль: -598, -120 и +66 кДж. Из этих данных следует, что магний более склонен к окислению, чем медь; окисление же золота невозможно.

Термодинамический расчет, как было отмечено, позволяет лишь определить возможность или невозможность протекания коррозии. Однако он не дает реальных представлений о скорости коррозии, что имеет первостепенное практическое значение.

Следовательно, для оценки опасности коррозии важнейшее значение имеет кинетика этого процесса. Коррозия — гетерогенный процесс, т. е. процесс, протекающий на границе раздела металл — газ или металл — жидкость.

Реальная скорость коррозии определяется многими факторами — состоянием поверхности металла и особенностями его структуры, температурой, составом и скоростью движения коррозионной среды, механическими напряжениями и др. Поэтому нет абсолютных показателей коррозионной стойкости металлов. Существуют лишь сравнительные данные, отвечающие строго конкретным условиям коррозии.

Так как коррозионный процесс имеет гетерогенный характер, его скорость определяется протеканием следующих основных стадий:

1) доставкой к поверхности металла коррозионноактивных частиц (ионов, молекул), осуществляемой диффузией или конвекцией. В соответствии с законом Фика скорость диффузии (количество вещества, перенесенное в единицу времени) определяется следующим уравнением:

$$v_D = K_D S \frac{dc}{dx} (2)$$

где  $K_d$  — коэффициент диффузии (площадь/время);

$S$  — площадь сечения, через которое протекает диффузия;

$dc/dx$  — градиент концентрации. Коэффициент диффузии возрастает с увеличением температуры;

2) взаимодействием частицы с металлом (реакция), протекающим во многих случаях многостадийно. Скорость реакции (количество вещества, реагирующего в единицу времени) определяют в соответствии с уравнением:

$$v_p = k_p C \exp \left[ -\frac{W}{RT} \right],$$

где  $k_p$  — константа скорости реакции;

$C$  — концентрация частиц;

$W$  — энергия активации, представляющая собой тот избыток энергии, по сравнению со средней, обладание которым делает частицу реакционноактивной;

$R$  — универсальная газовая постоянная;

$T$  — абсолютная температура;

$\exp[-W/RT]$  — член уравнения, характеризующий долю частиц, обладающих необходимой энергией активации, т. е. долю активных частиц.

Из уравнения следует, что скорость реакции выше при низкой энергии активации и что она возрастает с увеличением концентрации и температуры;

3) отводом продуктов коррозии от поверхности металла, осуществляемым в соответствии с законом диффузии. Следует отметить, что продукты коррозии во многих случаях играют решающую роль в торможении коррозионного процесса, в частности при образовании на поверхности металлов соответствующих пленок, тормозящих проникновение коррозионноактивных частиц.

### 3. Классификация коррозии

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

По условиям протекания существуют следующие основные виды коррозии:

– газовая коррозия, обычно протекающая при высоких температурах;

- коррозия в неэлектролитах (например, в бензине, керосине или в других жидких органических средах);
- коррозия в электролитах (солевая, кислотная, щелочная и пр.) при полном, частичном или периодическом погружении, в движущейся или в покоящейся среде;
- коррозия в естественных природных условиях (атмосферная, морская, подземная);
- коррозия внешним током (электрокоррозия);
- коррозия под напряжением (статическим, меняющимся по величине и знаку);
- радиохимическая коррозия (под воздействием различного вида радиоактивного излучения);
- биокоррозия (под воздействием продуктов, выделяемых микроорганизмами);
- фреттинг-коррозия или коррозионная эрозия (при одновременном воздействии коррозионной среды и сил трения);
- коррозия при кавитации (при ударном воздействии коррозионной среды);
- контактная коррозия (при контакте металлов, имеющих различные потенциалы);
- щелевая коррозия, протекающая в узких щелях и зазорах между отдельными деталями.

*По характеру коррозионных поражений различают сплошную или общую коррозию и местную коррозию.*

Сплошная коррозия бывает равномерная и неравномерная. Местная коррозия бывает пятнами, язвами, точечная (питтинг), избирательная (например, обесцинкование латуни), межкристаллитная, транскристаллитная. К местной коррозии относится также и коррозионное растрескивание.

Невозможно дать общий ответ на вопрос о том, какой вид коррозионного разрушения наиболее опасен. Такой ответ может быть конкретен лишь для строго определенных условий эксплуатации изделий.

Например, в случае силового элемента конструкции наиболее опасны межкристаллитная коррозия или коррозионное растрескивание. Для резервуара, трубопровода или реактора наиболее опасна точечная или язвенная коррозия, так как в этом случае герметичность нарушается при появлении хотя бы одного сквозного отверстия. Для поверхностей трения опасна сплош-

ная коррозия. Этот же вид коррозии опасен для электрических контактов и высокочастотных волноводов.

#### 4. Показатели коррозии

Рассмотрим показатели или критерии оценки степени или скорости коррозии. В настоящее время используют достаточно большое число таких показателей, поэтому укажем лишь наиболее часто применяемые на практике и в научно-технической литературе при изложении различных коррозионных вопросов.

Различают прямые и косвенные показатели коррозии.

*Прямые показатели:*

- убыль или увеличение массы, отнесенные к единице поверхности (этот показатель, как и некоторые другие из приведенных ниже, отнесенный ко времени, выражает скорость коррозии);

- глубина коррозии;

- доля поверхности, занятая продуктами коррозии;

- количество коррозионных язв или точек на единице поверхности;

- объем выделившегося с единицы поверхности водорода или поглощенного кислорода;

- время до появления первого очага коррозии;

- время до появления коррозионной трещины или до полного разрушения образца;

- величина тока коррозии.

*Косвенные показатели.* После определенного времени коррозионных испытаний степень коррозионного разрушения можно определить по изменению:

- физико-механических свойств (временного сопротивления, относительного удлинения и т. д.);

- электросопротивления.

# ТЕОРИЯ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

## 1. Химический механизм коррозии и окисления металлов

Химический механизм протекания коррозии характерен для разрушения металлов при соприкосновении их с сухими газами при высоких температурах или с неэлектролитами. При этом окислительно-восстановительная реакция протекает в одном акте в отличие от электрохимической коррозии, когда сопряженные окислительная и восстановительная реакции происходят раздельно, иногда даже пространственно раздельно.

Обычно теорию химической коррозии излагают на примере взаимодействия металлов с газами и прежде всего кислородом при высоких температурах. Такой процесс называют *газовой коррозией*. Она возможна при операциях металлургического производства, при термической обработке металлов, при работе деталей и конструкций в турбореактивных и ракетных двигателях, в энергетических установках и др.

Способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах называется *жаростойкостью*. Другая важная характеристика поведения металлов в условиях воздействия высоких температур — *жаропрочность*; она определяет способность материала сохранять в этих условиях высокие механические свойства. Металл может быть жаростоек, но не жаропрочен, и наоборот, — жаропрочен, но не жаростоек. Так, например, алюминиевые сплавы жаростойки, но не жаропрочны при температуре 400—450° С. Быстрорежущая вольфрамовая сталь при 600—700° С жаропрочна, но не жаростойка. Достаточно эффективное сочетание жаростойкости и жаропрочности достигается в сплавах системы никель — хром.

## 2. Термодинамика высокотемпературной коррозии металлов

Взаимодействие металла с кислородом (окисление металла) протекает по уравнению



Константу равновесия этой реакции можно выразить через равновесное значение активности  $a'_{O_2}$  или равновесное значение давления кислорода  $p'_{O_2}$ , которое называют упругостью диссоциации оксида:

$$K_{равн} = 1/a'_{O_2} = 1/p'_{O_2}$$

При протекании реакции окисления (1) массы металла и кислорода будут

убывать, а масса оксида — возрастать. Поэтому, используя уравнение (1), следует учесть, что свободная энергия вещества пропорциональна числу его молей. Зависимость величины свободной энергии вещества от количества его молей определяется величиной химического потенциала и выражается уравнением:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

где  $\mu_0$  — химический потенциал 1 моля при активности  $a = 1$ .

Таким образом, используя уравнения (1) и (5) для реакции (I), можем записать:

$$\Delta G = \mu_{MeO_2} - \mu_{Me} - \mu_{O_2} = \mu_{MeO_2}^\circ + RT \ln a_{MeO_2} - \\ - \mu_{Me}^\circ - RT \ln a_{Me} - \mu_{O_2}^\circ - RT \ln a_{O_2}$$

Для данной реакции  $\mu_{MeO_2}^\circ - \mu_{Me}^\circ - \mu_{O_2}^\circ$  представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ , которое связано с константой равновесия реакции

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{равн}$$

Учитывая равенство (7) и то, что активность твердой фазы (металла и оксида) принято считать равной единице, получаем уравнение (6) в следующем виде:

Используя уравнение (4) и выражая изменение энергии Гиббса через величины равновесного и парциального Давлений кислорода, окончательно имеем:

Уравнение (8) позволяет оценить возможность протекания процесса окисления. Если  $p_{O_2} > p'_{O_2}$  то процесс окисления возможен, ибо в этих условиях  $\Delta G < 0$ . Если  $p_{O_2} < p'_{O_2}$ , то окисление невозможно, так как при этом  $\Delta G > 0$ .

Упругость диссоциации оксида (или равновесное давление кислорода) растет с повышением температуры. Поэтому, несмотря на то что повышение температуры ускоряет химическую реакцию окисления, термодинамическая вероятность этого процесса снижается. В связи с этим в обычной атмосфере, когда парциальное давление кислорода составляет величину,

равную примерно 20 кПа, при температуре более 400 К серебро становится неокисляемым металлом. То же самое происходит с медью при температуре выше 2000 К. Если же снизить парциальное давление кислорода или применить обескислороженную атмосферу, то не будут окисляться и такие металлы, как железо, никель, цинк.

#### 4. Пленки на металлах

Продукт взаимодействия кислорода с металлом — оксид образует на поверхности металла оксидную (окисную) пленку, которая снижает его химическую активность.

В зависимости от толщины пленки на металлах принято подразделять на:

- а) тонкие (невидимые) толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- б) средние (видимые как цвета побежалости), имеющие толщину 40—500 нм;
- в) толстые (видимые) толщиной более 500 нм.

При изучении газовой коррозии необходимо определить характер изменения толщины пленки во времени, а также изменение структуры образующейся пленки. Для определения толщины, структуры и свойств оксидных пленок используют различные современные методы, в том числе интерференционные, электронографию, рентгенографию, электронную микроскопию и др.

Оксидные пленки могут быть сплошными либо несплошными. Пиллинг и Бедвортс сформулировали условие, при котором образуются сплошные пленки, способные препятствовать дальнейшему окислению металла.

Условие сплошности состоит в том, что молекулярный объем оксида должен быть больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида, иначе оксида не хватит, чтобы покрыть металл сплошным слоем. Следовательно, обозначив молекулярный объем оксида  $V_{ок}$ , а объем металла, из которого образовалась молекула оксида,  $V_{Me}$ , можно записать:

при  $V_{ок} / V_{Me} > 1$  образуется сплошная пленка;

при  $V_{ок} / V_{Me} < 1$  пленка не получается сплошной.

Значения указанного соотношения для некоторых оксидов металлов таковы:  $K_2O$  0,48;  $CaO$  0,63;  $Al_2O_3$  1,31;  $Cr_2O_3$  2,02;  $FeO$  1,77;  $Fe_3O_4$  2,09;  $Fe_2O_3$  2,14;  $Nb_2O_5$  2,81;  $WO_3$  3,36.

В реальных условиях, когда  $V_{ок} / V_{Me} > 1$ , может происходить такое возрастание внутренних напряжений, которое приводит к вспучиванию и отслаиванию пленки, что обуславливает снижение ее защитных свойств. Оптимальное соотношение  $V_{ок} / V_{Me}$  должно быть в определенных пределах:  $2,5 > V_{ок} / V_{Me} > 1$ .

## 5. Кинетика газовой коррозии

Для оценки реального поведения металла в условиях окисления недостаточно термодинамических данных. Необходимы конкретные данные о скорости процесса и влиянии на нее различных внутренних и внешних факторов.

Скорость газовой коррозии обычно принято выражать через скорость роста оксидной пленки  $= dx/d\tau$ .

Рассмотрим условия роста пленки при кинетическом и диффузионном контроле. На рис. 3 представлены два возможных случая процесса окисления. Непосредственное взаимодействие кислорода с поверхностью металла возможно не только при полном отсутствии пленки, но и при очень тонкой или пористой (несплошной) пленке (рис. 3, а). В этом случае скорость коррозии в соответствии с законом действия масс должна быть пропорциональна концентрации кислорода  $C_o$ :

$$\frac{dx}{d\tau} = k_p C_o$$

где  $k_p$  — константа скорости реакции.

После разделения переменных и интегрирования получаем:  
 $x = k' \tau + A$ .

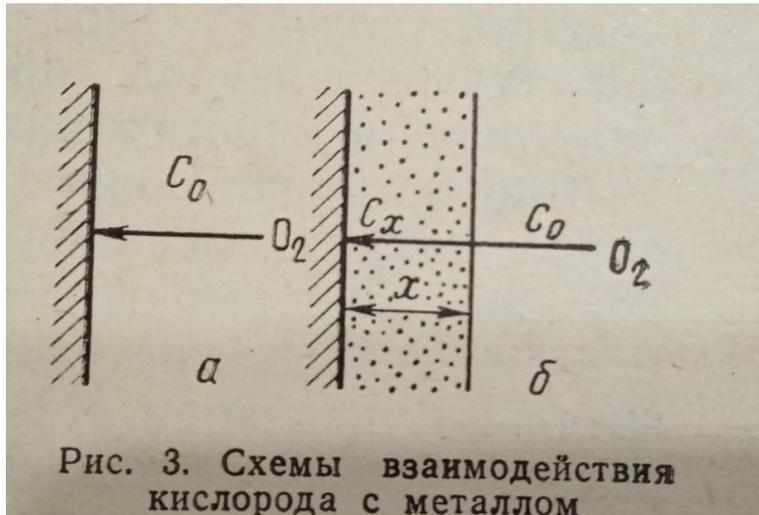


Рис. 3. Схемы взаимодействия кислорода с металлом

В этом уравнении  $k' = k_p C_0$  величина постоянная для данной концентрации кислорода. Физический смысл постоянной интегрирования  $A$  состоит в том, что окисление начинается на металле, уже покрытом тонкой оксидной пленкой. Считая величину  $A$  близкой к нулю, окончательно записываем уравнение линейного роста оксидной пленки:

$$x = k' \tau$$

Как было отмечено, линейный рост пленки характерен для тонких и проницаемых пленок.

Если пленка сплошная и оказывает торможение проникновению кислорода к металлу (рис. 3, б), то следует, пользуясь уравнением Фика (2), записать:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_D S \frac{dc}{dx}$$

При коэффициенте диффузии,  $K_D$  принимая сечение, через которое идет диффузия, равным единице ( $S=1$ ) и выражая градиент концентрации через  $C_0 - C_x/x$ , где  $C_x$  — концентрация кислорода у поверхности металла, а  $x$  — толщина пленки, находим

$$\frac{dx}{d\tau} = K_D \frac{C_0 - C_x}{x}$$

Если диффузия — лимитирующий фактор, то весь кислород, достигший металла, успевает вступить в реакцию и  $C_x \rightarrow 0$ .

. Тогда имеют место предельные условия

Окончательно после разделения переменных и интегрирования получаем уравнение параболического роста оксидной пленки:

$$x^2 = k'' + \tau;$$

В этом уравнении  $k'' = 2K_D C_o$  уравнение характеризует рост сплошных оксидных пленок.

В тех случаях, когда  $C_x \neq 0$ , что часто наблюдается в начальный период процесса окисления, необходимо учитывать и кинетическое, и диффузионное торможение.

Скорость окисления (газовой коррозии) должна быть равна скорости реакции (9), которая в свою очередь должна равняться скорости диффузии (11). Если две последние скорости не равны, то или  $C_x \rightarrow 0$  и будет действительно уравнение (12), или  $C_x \rightarrow C_o$  что соответствует прободению пленки и условиям протекания процесса будет отвечать уравнение (10).

Поэтому для стационарной скорости газовой коррозии, протекающей на единице поверхности с кинетическим и диффузионным контролем, следует записать:

В этом уравнении необходимо исключить трудную для определения величину  $C_x$ , для чего проведем некоторые простые преобразования:

$$k_p C_x x = K_D C_o - C_x$$

откуда  $C_x = \frac{K_D}{k_p x + K_D} C_o$

Подставляя значение  $C_x$  в уравнение закона действия масс (9), получаем:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_p K_D}{k_p x + K_D} C_o$$

Уравнение (13) учитывает влияние на скорость окисления скорости реакции и диффузии.

Если разделить правую часть уравнения на  $k_p K_D$ , то

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{\frac{x}{K_D} + \frac{1}{k_p}} C_o.$$

После разделения переменных и интегрирования

$$\frac{x^2}{2K_D} + \frac{x}{k_p} = C_o \tau$$

Или окончательно

$$\frac{x^2}{2K_D} + \frac{x}{k_p} = k''' \tau$$

где  $k''' = 2C_o$

Если пленка очень тонкая ( $x \rightarrow 0$ ), то первый член уравнения значительно меньше второго. Поэтому, пренебрегая первым членом уравнения, мы приходим к линейному закону роста пленки. Если же толщина, пленки велика, то, пренебрегая вторым членом уравнения, мы приходим к параболическому закону роста пленки.

Часто рост пленки протекает медленнее, чем это следует из параболического закона. Затухание процесса коррозии в таких случаях объясняют либо уплотнением пленок, либо появлением дефектов в виде пузырей или расслоений, что тормозит диффузию. В этих случаях рост пленки протекает в соответствии с логарифмическим законом:

$$x = \ln(k\tau)$$

На рис. 4 представлены зависимости для линейного (10), параболического (12) и логарифмического (14) законов окисления.

Различные металлы в различных температурных интервалах окисляются по-разному. Линейный закон окисления характерен для натрия, кальция, магния; параболический — для меди, железа, никеля; логарифмический — для алюминия, цинка, хрома.

Медь при температурах до  $100^\circ \text{C}$  окисляется по логарифмическому закону, а от  $300$  до  $1000^\circ \text{C}$  — по параболическому. Железо при температурах до  $400^\circ \text{C}$  имеет логарифмический закон окисления, а в интервале  $500$ — $1100^\circ \text{C}$  — параболический.

## 6. Механизм высокотемпературного окисления

Образование оксида может происходить на поверхности металла, на поверхности или внутри оксидной пленки. Первый случай имеет место, если превалирует скорость диффузии кислорода (ионов или атомов), второй — если превалирует скорость диффузии ионов или атомов металла. В боль-

шинстве случаев скорости диффузии соизмеримы и зона роста оксидной пленки находится внутри, несколько ближе к ее внешней поверхности. В соответствии с ионно-электронной теорией окисления, разработанной Вагнером, в оксидной пленке протекает встречная диффузия ионов металла и кислорода. При этом поверхность металла является *анодной* и на ней протекает реакция ионизации атомов металла. Образовавшиеся положительные ионы и освобожденные электроны перемещаются в пленке отдельно (рис. 5). Электроны перемещаются с большей скоростью; диффузия же ионов металла протекает в результате перемещения либо по дефектным местам кристаллической решетки оксида, либо по ее междоузлиям.

Не меньшее значение для диффузии частиц имеют радиусы ионов и атомов металла и кислорода, нм:

	Si	Si(IV)	Al	Al(III)	Ni	Ni(II)	Cr
Атом	0,118	—	0,143	—	0,125	—	0,125
Ион	—	0,041	—	0,050	—	0,078	—
	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Fe(II)	Fe(III)	O	O(II)
Атом	—	—	0,126	—	—	0,060	—
Ион	0,065	0,052	—	0,075	0,067	—	0,140

Адсорбированные из газовой фазы молекулы кислорода диссоциируют на внешней поверхности оксида. Атомы кислорода, принимая электроны, движущиеся от поверхности металла, превращаются в ионы  $O^{2-}$ , которые начинают диффундировать навстречу ионам металла. Таким образом, внешняя поверхность пленки, на которой кислород принимает электроны, является *катодной поверхностью*. Следовательно, встречная диффузия ионов металла и кислорода протекает в электрическом поле и кинетические уравнения, приведенные в предыдущем разделе, могут быть выведены, исходя из чисто электрических параметров и закономерностей: величин ионной и электронной проводимости, чисел переноса ионов и электронов, закона Ома.

В силу того что радиусы ионов металла значительно меньше радиуса иона кислорода (см. выше), скорость диффузии первых несколько выше. Это и является основной причиной того, что образование оксида (рост пленки) происходит в зоне, более близкой к внешней поверхности пленки.

## 7. Теория жаростойкого легирования

Известны различные теоретические положения, определяющие выбор легирующих компонентов при создании жаростойких сплавов.

Согласно теории немецких ученых Вагнера и Хауффе необходимо стремиться к тому, чтобы в оксидной пленке, образованной атомами основного металла, была мала концентрация дефектов, ибо, как уже было отмечено, диффузия в оксиде протекает по дефектным местам. Уменьшение количества дефектов возможно, если атомы легирующего элемента имеют иную валентность, чем атомы основного металла. При этом, если образуются оксиды с избытком атомов металла (например, ZnO), легирование целесообразно осуществлять металлом, имеющим большую валентность; в случае образования оксидов с недостатком атомов металла (например, NiO) — металлом, имеющим меньшую валентность. Оксид легирующего элемента должен быть растворим в оксиде основного металла.

Ученые исходят из необходимости создания на поверхности оксида легирующего элемента, способного предохранить основной металл от окисления. Теория защитного оксида включает следующие основные требования к легирующему элементу:

1) оксид легирующего элемента должен быть сплошным, т. е. его объем должен быть больше объема металла, из которого он образован;

2) оксид легирующего элемента должен иметь высокое электрическое сопротивление для того, чтобы препятствовать встречной диффузии ионов металла, электронов и ионов кислорода. Из приведенных выше данных следует, что наиболее высокое электросопротивление имеют оксиды алюминия и кремния;

3) радиус атома легирующего элемента должен быть меньше радиуса атома основного металла. Это необходимо по двум причинам. Во-первых, атомы меньшего размера легче диффундируют к поверхности металла. Во-вторых, параметры решетки оксида легирующего элемента с меньшим радиусом таковы, что диффузия через этот оксид атомов основного элемента предельно затруднена;

4) теплота образования оксида легирующего элемента должна быть больше, чем оксида основного металла. Теплота образования оксида алюминия составляет 1678 кДж/моль, а оксида железа (FeO) 272 кДж/моль;

5) оксид легирующего элемента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки, а также не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими оксидами;

б) легирующий элемент должен при данном проценте легирования образовывать с основным металлом твердый раствор, что необходимо для равномерного распределения его в металле и образования оксидной пленки на всей поверхности сплава.

В соответствии с теорией В. И. Архарова повышение жаростойкости достигается в том случае, если легирующий элемент образует с основным металлом двойные оксиды типа шпинели  $Me'O \cdot Me''_2O_3 (Me'Me''_2O_4)$ . Эти оксиды обладают значительно более высокой защитной способностью, чем оксиды каждого металла в отдельности. По этой теории легирующие элементы должны предотвратить образование на поверхности сплавов на железной основе вюститной фазы (FeO), являющейся наиболее проницаемой при диффузии ионов железа. Высокими защитными свойствами обладают оксиды  $FeCr_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$ .

Кратко изложенные выше три теории жаростойкого легирования не противоречат, а дополняют и развивают одна другую, позволяя, исходя из теоретических представлений, комплексно обосновывать практические мероприятия по созданию жаростойких сплавов.

## **ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ**

На скорость газовой коррозии металлов и сплавов оказывают влияние внешние факторы — состав и давление газовой среды, ее скорость движения, температура, режим нагрева, а также внутренние факторы — природа, химический и фазовый состав сплава, механические напряжения и деформация.

### **1. Внутренние факторы газовой коррозии**

#### *Состав и структура сплава*

Защитные свойства оксидных пленок в сильной степени зависят от природы и состава сплавов. Скорость окисления сталей при высоких темпера-

турах с повышением содержания углерода понижается. Обезуглероживание сталей при этом также уменьшается. Это связано с интенсификацией процесса образования оксида углерода (II). Сера и фосфор практически не влияют на скорость окисления стали.

Влияние легирующих элементов на относительную скорость окисления стали приведено на рис. 6. Хром, алюминий и кремний сильно замедляют процесс окисления стали, что связано с образованием пленок с высокими защитными свойствами. При содержании ~30% Cr, до 10% Al, до 5% Si стали имеют высокую жаростойкость. Легирование стали титаном, медью, кобальтом и бериллием вызывает гораздо меньшее повышение жаростойкости. Элементы, образующие легкоплавкие или летучие оксиды, например ванадий, молибден, вольфрам, ускоряют процесс окисления стали.

Скорость окисления меди понижается при ее легировании алюминием, бериллием, оловом и цинком. Высокой жаростойкостью обладают сплавы никеля с хромом—нихромы. Типичные нихромы содержат 80% Ni и 20% Cr или 65% Ni, 20% Cr и 15% Fe.

Структура сплава также может оказывать влияние на скорость окисления. Установлено, что наиболее жаростойкой является сталь с аустенитной структурой. Хромоникелевые стали с двухфазной аустенито-ферритной структурой менее устойчивы к окислению. С увеличением содержания ферритной составляющей скорость окисления стали повышается. Так, например, хромоникелевая аустенитная сталь 12X18H9T (X18H9T) имеет более высокую жаростойкость, чем двухфазная сталь X21H5T с более высоким содержанием хрома. Это связывают с тем, что на двухфазных сталях образуются менее совершенные пленки, чем на однофазных.

На жаростойкость чугунов большое влияние оказывает форма графитовых выделений. При шаровидной форме графита жаростойкость чугуна выше.

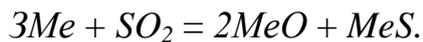
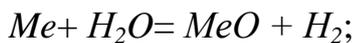
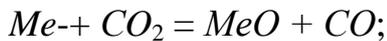
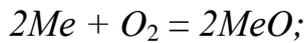
### *Деформация*

Деформация металлов в процессе нагрева может вызывать нарушение сплошности пленок и связанное с этим увеличение скорости окисления. Предварительная деформация оказывает сравнительно небольшое влияние на скорость окисления только при температурах ниже температуры рекристаллизации.

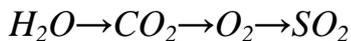
## 2. Внешние факторы газовой коррозии

### *Состав газовой среды*

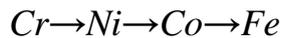
Металлы при высоких температурах могут взаимодействовать с кислородом, парами воды, оксидом углерода (IV), оксидом серы (IV) по схеме:



Константа скорости этих химических реакций и защитные свойства образующихся пленок различны, что и предопределяет различные скорости окисления металлов в указанных средах. Проведенные исследования показали, что при 900° С скорость окисления железа, кобальта и никеля возрастает в ряду



В отличие от этих металлов медь практически не корродирует в атмосфере оксида серы (IV). Вольфрам при 900° С наибольшую скорость газовой коррозии обнаруживает в атмосфере кислорода, а наименьшую — в атмосфере оксида углерода (IV). В парах воды, в атмосфере  $CO_2$ ,  $O_2$  и  $SO_2$  скорость газовой коррозии металлов увеличивается в ряду

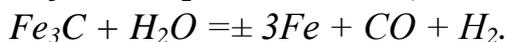
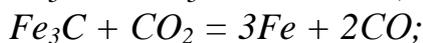
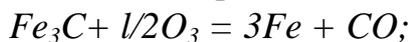


Загрязнение воздуха оксидом углерода (IV), оксидом серы (IV), парами воды вызывает повышение скорости газовой коррозии малоуглеродистой стали. Это связывают с увеличением количества несовершенств в пленке.

В присутствии оксида серы (IV) сталь может обнаруживать межкристаллитную коррозию.

Продукты сгорания топлива могут содержать оксиды углерода (IV и II), серы (IV), пары воды и в некоторых случаях, например при сжигании мазута, оксид ванадия (V). С увеличением расхода кислорода воздуха в продуктах сгорания топлива увеличивается содержание воды и оксида углерода (IV), в результате чего скорость газовой коррозии стали повышается. Избыток кислорода, а также повышение содержания оксида серы (IV) тоже увеличивают скорость газовой коррозии.

При нагревании в атмосфере, содержащей  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , помимо окисления, может происходить также обезуглероживание (декарбюризация) :



Окисление углерода происходит на поверхности стали: из прилегающего слоя он диффундирует на поверхность стали и окисляется. Обезуглероживание может происходить также при нагревании в атмосфере, содержащей водород, который диффундирует в сталь и реагирует с углеродом с образованием метана.

Проникновение водорода в сталь — наводороживание — происходит только при наличии на ее поверхности адсорбированных атомов водорода, которые в отличие от молекул водорода могут проникать в глубь стали — абсорбируются ею. При повышенных температурах в атмосфере молекулярного водорода устанавливается равновесие с образованием на поверхности стали адсорбированного водорода, который затем проникает в глубь ее. При комнатной температуре молекулы водорода не диссоциируют, поэтому наводороживания стали не происходит.

С повышением парциального давления молекулярного водорода увеличивается концентрация адсорбированного водорода, в результате чего увеличивается наводороживание стали, причем

$$C_H = k\sqrt{p}$$

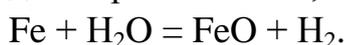
где  $C_H$ ; — концентрация водорода в стали;

$p$  — парциальное давление молекулярного водорода;

$k$  — коэффициент пропорциональности.

Водород растворяется в большинстве переходных металлов (d-элементах), а s-элементы с водородом образуют солеобразные гидриды, которые легко разлагаются водой.

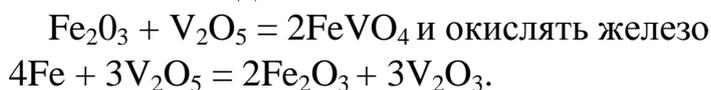
Наводороживание стали при повышенных температурах может происходить при выплавке, сварке, термической обработке:



Титан при высоких температурах также взаимодействует с водой с образованием водорода, являющегося источником его наводороживания.

Наводороживание металлов резко уменьшает пластичность, длительную прочность.

При образовании в процессе горения топлива оксида ванадия (V) зола с  $V_2O_5$  попадает на поверхность стальных деталей и способствует повышению скорости коррозии (ванадиевая коррозия). Причина ванадиевой коррозии — способность  $V_2O_5$  растворять оксидные пленки на железе с образованием ванадата

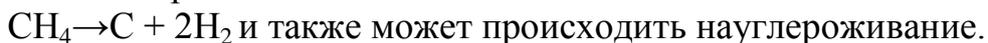


Образующийся при этом оксид ванадия (III) окисляется кислородом воздуха до оксида ванадия (V). Оксид ванадия (V) разрушает также оксиды никеля и хрома.

При увеличении содержания оксида углерода (II) в продуктах сгорания скорость газовой коррозии стали понижается. Следует иметь в виду, что при большом содержании CO на границе сталь — газ устанавливается равновесие



Образующийся при этом атомарный углерод диффундирует в сталь с образованием карбида железа (цементита) — происходит науглероживание. При нагревании стали в атмосфере углеводородов, например метане, устанавливается равновесие



### *Температура*

Температура оказывает большое влияние на термодинамическую возможность протекания реакции взаимодействия металла с компонентами окружающей среды и на скорость газовой коррозии.

Как показано в гл. II, протекание такой реакции возможно лишь в том случае, если изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  меньше нуля. Для всех металлов с повышением температуры реакции окисления  $\Delta G$  увеличивается (смещается в положительную сторону), что указывает на понижение термодинамической возможности взаимодействия металла с газовой средой. В то же время повышение температуры вызывает увеличение константы скорости химической реакции, как это следует из уравнения Аррениуса, а также рост скорости диффузии реагентов в пленке продуктов коррозии. Это приводит к увеличению скорости газовой коррозии металлов и сплавов — железа, меди и

др. Зависимость скорости коррозии железа—температура близка к экспоненциальной (рис. 7).

Температура может оказывать влияние также на состав образующихся пленок и закон их роста:

При окислении меди при температурах ниже  $1025^{\circ}\text{C}$  образуются оксид меди (I) и оксид меди (II), а при температурах выше  $1025^{\circ}\text{C}$  — только оксид меди (I). Закон роста пленок на меди при изменении температуры также меняется.

Большое влияние на скорость окисления металлов оказывает режим нагрева. Колебания температуры при нагреве и особенно попеременный нагрев и охлаждение вызывают разрушение пленок вследствие возникновения больших внутренних напряжений, в результате чего скорость окисления металла увеличивается.

#### *Давление газа*

На скорость окисления металлов большое влияние оказывает парциальное давление кислорода.

При окислении ряда металлов при постоянной достаточно высокой температуре с повышением парциального давления кислорода скорость окисления сначала увеличивается, а затем при достижении некоторого критического значения  $p_{\text{O}_2}$  — резко уменьшается (рис. 8) и в широком диапазоне давлений остается достаточно низкой. Явление уменьшения скорости газовой коррозии при повышении парциального давления кислорода называется *высокотемпературной пассивацией*. Пассивное состояние металла связывают с образованием на его поверхности совершенной пленки.

Высокотемпературную пассивацию обнаруживают хромистые стали, медь, титан, цирконий и др.

При значительном увеличении парциального давления кислорода выше критического у целого ряда нержавеющей сталей, например 08X13 (0X13), 30X13 (3X13), 12X17 (X17), 08X18H10T (0X18H10T) происходит нарушение пассивного состояния («перепассивация»), что приводит к увеличению скорости окисления. Повышение скорости движения газовой среды при высоких температурах, как и повышение давления, может вызывать увеличение скорости окисления.

### **3. Защита от газовой коррозии**

Для защиты от газовой коррозии используют жаростойкое легирование, создание защитных атмосфер, защитные покрытия.

Для повышения жаростойкости сталей их легируют хромом, алюминием и кремнием (см. рис. 6).

В качестве защитных покрытий в практике находят применение металлические и неметаллические покрытия. Из металлических покрытий для этих целей используют главным образом термодиффузионные покрытия алюминием (термоалитирование), хромом (термохромирование) и кремнием (силицирование).

В качестве неметаллических покрытий применяют жаростойкие эмали.

## **ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

Химическая коррозия, помимо протекания в газах при высоких температурах, происходит также в жидких неэлектролитах, расплавах металлов, а в некоторых случаях и в растворах электролитов.

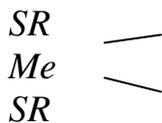
### **1. Коррозия в жидких неэлектролитах .**

К жидким неэлектролитам относятся расплавленная сера, жидкий бром, многие жидкие органические вещества, например бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, жидкое топливо (бензин, керосин, нефть и др.), некоторые масла. Как правило, коррозия металлов в указанных средах протекает по химическому механизму.

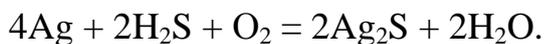
При взаимодействии серы с большинством металлов при повышенных температурах образуются сульфиды и полисульфиды. Исключение составляют золото и некоторые металлы платиновой группы. Жидкий бром взаимодействует уже при комнатной температуре со многими металлами. К ним относятся медь, серебро, алюминий, олово, свинец, титан, ванадий, ниобий, хром, молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель. Чистые жидкие органические неэлектролиты типа бензола, хлороформа не вызывают коррозии металлов. Ряд примесей, которые могут содержаться в них, например иод, вода, способствуют коррозии металлов. Серебро с иодом, растворенным в хлороформе, взаимодействует при комнатной температуре с образованием

пленки иодида серебра. Проведенные исследования показали, что скорость взаимодействия серебра с иодом контролируется скоростью диффузии иода через пленку иодида серебра, что и определяет параболическую зависимость толщины пленки от времени коррозии.

Коррозионная активность нефти определяется в основном содержанием в ней меркаптанов — тиоспиртов ( $R-SH$ ), сероводорода и элементарной серы. Меркаптаны вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца, олова, меди, серебра, кадмия с образованием меркаптидов металлов типа



Содержащийся в нефти сероводород вызывает коррозию железа, свинца, меди, серебра с образованием сульфидов. Следует иметь в виду, что взаимодействие сероводорода с серебром протекает только в присутствии кислорода:



Элементарная сера, содержащаяся в нефти, вызывает коррозию меди и серебра с образованием сульфидов. Присутствие воды увеличивает коррозионную активность нефти, содержащей меркаптаны и сероводород.

### 1. Коррозия в жидко металлических средах

При взаимодействии расплавленного металла с другим металлом, имеющим более высокую температуру плавления и находящимся в твердом состоянии, также может происходить коррозия. Взаимодействие жидкого металла с твердым определяется их природой (электронной структурой, электроотрицательностью и т. п.) и может протекать с образованием твердых растворов и интерметаллических соединений. Процесс растворения твердого металла в жидком протекает в результате атомной и реактивной диффузии, т. е. диффузии, связанной с образованием интерметаллидов. Кинетика растворения твердых металлов в жидких в сильной степени зависит от температуры и характера образующихся интерметаллических соединений.

Экспериментально установлено, что при коррозии твердого железа в расплавленном цинке происходит образование интерметаллидов:  $Fe_5Zn_{21}$ ,

$\text{FeZn}_{10}$ ,  $\text{FeZn}_{13}$ . При температурах ниже  $495^\circ \text{C}$  на железе образуется тонкий слой интерметаллида  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  ( $\Gamma$ -фаза), к которому примыкает толстый слой  $\text{FeZn}_{10}$  ( $\delta_1$ -фаза) и затем  $\text{FeZn}_{13}$  ( $\xi$ -фаза). Образующийся слой интерметаллидов  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  тормозит диффузию цинка в железо и железа в цинк, в результате чего зависимость масса растворенного железа — время имеет параболический характер.

При температурах выше  $515^\circ \text{C}$  на железе образуется слой интерметаллидов  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  и  $\text{FeZn}_{10}$ , затрудняющих диффузию. Коррозия при этом протекает по параболическому закону.

В интервале температур  $495\text{—}515^\circ \text{C}$  на поверхности железа образуется слой интерметаллидов, не содержащий  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ . Этот слой имеет, рыхлую структуру, в результате чего диффузия не тормозится и зависимость масса растворенного железа — время имеет линейный характер.

Легирование может оказывать значительное влияние на скорость коррозии стали в расплаве цинка. Показано, что легирование стали никелем и ванадием приводит к повышению ее коррозионной стойкости, что связывают с образованием слоев интерметаллидов типа  $(\text{Fe}, \text{Me})\text{Zn}_{10}$  и  $(\text{Fe}, \text{Me})_5\text{Zn}_{21}$ , обладающих повышенными защитными свойствами.

При взаимодействии золота, серебра, меди и ряда других металлов с жидкой ртутью происходит их растворение без образования интерметаллидов. Такие металлы, как титан, цирконий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений и некоторые другие, в ртути практически не растворяются.

Важным фактором, влияющим на скорость растворения твердого металла, является наличие примесей в расплавленном металле. К таким примесям в первую очередь относится растворенный в жидком металле кислород. Так, например, хромоникелевая аустенитная нержавеющая сталь в расплавленном натрии в присутствии кислорода может обнаруживать межкристаллитную коррозию. Наличие растворенного в жидком металле кислорода может вызывать также термический перенос массы металла. Сущность его состоит в том, что в местах с высокой температурой происходит растворение твердого металла, например стали, по схеме

$\text{Fe} + 3\text{Na}_2\text{O} = (\text{Na}_2\text{O})_2\text{FeO} + 2\text{Na}$ , а в местах с низкой температурой — восстановление оксида железа до железа



Контакт твердого металла с расплавленными металлами, например оловом, свинцом, кадмием, ртутью и др., вызывает охрупчивание, понижение прочности при кратковременном разрушении и длительной прочности.

При одновременном воздействии растягивающих напряжений и металлических расплавов многие металлы и сплавы обнаруживают замедленное хрупкое разрушение. Оно наблюдается, например, у сталей при контакте с расплавленным оловом, припоями на основе олова, кадмием и др.

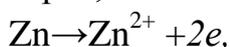
Уменьшение длительной прочности твердых металлов и сплавов под действием металлических расплавов обычно связывают с адсорбционным понижением прочности (эффект Ребиндера). Понижение механических свойств происходит только в том случае, если расплавленный металл смачивает поверхность твердого сплава. Время до разрушения напряженных образцов сплавов в контакте с металлическими расплавами с увеличением растягивающих напряжений уменьшается.

Аналогичное влияние на сопротивление замедленному хрупкому разрушению сталей оказывает расплавленный кадмий. Известны случаи растрескивания стальных кадмированных деталей типа болтов при температурах эксплуатации, превышающих температуру плавления кадмия. Поэтому кадмирование и лужение стальных деталей, которые в процессе эксплуатации могут подвергаться нагреву до температур, превышающих их температуру плавления, не допускаются.

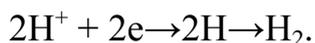
## ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

### 1. Первые представления об электрохимическом механизме коррозии

Впервые высказал идею об электрохимическом механизме коррозии швейцарский химик де-ля-Рив в 1830 г. Он наблюдал разрушение в растворе соляной кислоты цинка и его сплавов, содержащих 10% олова, свина, меди или железа, и установил, что при растворении равные объемы водорода выделяются соответственно за 217, 24, 12, 5 и 4 с. Это дало возможность предположить, что поверхность металла дифференцирована на катодные (примесь) и анодные (цинк) участки и представляет собой систему микрогальванических элементов. Поэтому сплавы растворяются значительно быстрее, чем чистый металл. При этом на аноде протекает реакция



а на катоде



В действительности поверхность реального сплава всегда электрохимически гетерогенна, т.е. имеет участки, существенно различающиеся по величине электрохимического потенциала. Поверхность металла может отличаться не только микронеоднородностью структуры (различие в составе и ориентации кристаллитов, наличие включений, границ зерен и т.д.), но и субмикронеоднородностью (несовершенства кристаллической структуры, инородные атомы в кристаллической решетке и т.д.). Эти причины вызывают локализацию анодного и катодного процессов и обуславливают развитие местной коррозии.

### 2. Термодинамика электрохимической коррозии

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих реакций:



где  $D$ — депполяризатор (окислитель), присоединяющий к себе  $z$  электронов, освобождающихся в результате анодной реакции (ионизации металла).

Термодинамическую возможность изменения электрохимической коррозии можно определить по изменению энергии Гиббса:

$$-\Delta G = zFE,$$

где  $F$ — число Фарадея;

$E$  — разность потенциалов, характеризующих катодную и анодную реакции:  $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$

В соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{D/[Dz_e]}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_D$$

$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

где  $\varphi^{\circ}$  — стандартные потенциалы;

$R$ —универсальная газовая постоянная;

$T$  — абсолютная температура;

$a$  — активность соответствующих ионов.

Величины стандартных электродных потенциалов  $\varphi_{Me^{z+}/Me}^{\circ}$  различных металлов позволяют приближенно судить о термодинамической нестабильности металлов: чем более электроотрицателен потенциал металла, тем он активнее. Вместе с тем эти величины не являются, естественно, показателями реальной устойчивости металлов. Например, потенциал алюминия более чем на 1 В отрицательнее потенциала железа. Тем не менее изделия из алюминиевых сплавов устойчивы в обычной атмосфере и в нейтральных средах, в то время как скорость коррозии железа в этих условиях значительна. Это связано с тем, что коррозия алюминия тормозится образованием на его поверхности оксидной пленки.

Ниже приведены стандартные электродные потенциалы некоторых металлов:

$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2.37	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0.136
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1.66	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0.126
$Ti^{2+} + 2e \rightarrow Ti$	-1.63	$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$	-0.037
$Zr^{4+} + 4e \rightarrow Zr$	-1.53	$Sn^{4+} + 4e \rightarrow Sn$	+0.007
$Ti^{3+} + 3e \rightarrow Ti$	-1.21	$Sb^{3+} + 3e \rightarrow Sb$	+0.24

$\text{Cr}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cr}$	-0.913	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{Zn}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Zn}$	-0.762	$\text{Cu}^{+} + 1e \rightarrow \text{Cu}$	+0.521
$\text{Cr}^{3+} + 3 e \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{Pb}^{4+} + 4e \rightarrow \text{Pb}$	+0.784
$\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	$\text{Ag}^{+} + 1e \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Cd}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cd}$	-0.402	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pd}$	+0.987
$\text{In}^{3+} + 3 e \rightarrow \text{In}$	-0.342	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$	+1.19
$\text{Ni}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Ni}$	-0.25	$\text{Au}^{+} + 1e \rightarrow \text{Au}$	+1.68

Основные катодные реакции:

водородная деполяризация:  $\text{H}^{+} + e \rightarrow 1/2\text{H}_2$ ;

кислородная деполяризация:  $\text{O}_2 + 4e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$

На рис. 9 представлена диаграмма потенциал — рН, позволяющая определить возможность протекания коррозии с водородной и кислородной деполяризацией.

Исходя из уравнения (17) и учитывая, что стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю,  $z = 1$ , а взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности ионов водорода есть величина рН, можно в результате перехода к десятичным логарифмам получить для температуры  $25^{\circ}\text{C}$ :

$$\varphi_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = -0.059\text{pH}$$

Т. е. при изменении рН на единицу потенциал водородного электрода уменьшается на 60 мВ (точнее, на 59 мВ). Потенциал кислородного электрода положительнее водородного на 1,23 В:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^{-}} = 1.23 - 0.059\text{pH}$$

В кислой среде ( $\alpha_{\text{H}^{+}} = 1$  моль/л, рН=0)

В нейтральной среде ( $\alpha_{\text{H}^{+}} = 10^{-7}$  моль/л, рН=7)

$$\varphi_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = -0.415\text{В}, \quad \varphi_{\text{OH}^{-}/\text{O}_2} = +0.815\text{В}$$

Таким образом, учитывая конкретные анодную и катодную реакции, пользуясь уравнениями и , можно следующим образом определить возможность протекания процесса коррозии.

Коррозия возможна, если  $\Delta G < 0$ , т. е. если  $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$ . Коррозия невозможна, если  $\varphi_{\text{а}} > \varphi_{\text{к}}$ .

### 3. Необратимые потенциалы металлов

Уравнение Нернста позволяет определить величину потенциала металла, погруженного в раствор собственных ионов. В этом случае происходит обмен ионами между металлом и раствором ( $Me \rightarrow Me^{z+} + ze$ ), причем скорости перехода в прямом  $I_a$  и обратном  $I_k$  направлениях равны между собой и равны току обмена  $I_0$ :

$$I_a = I_k = I_0$$

Если металл погружен в раствор собственных ионов, устанавливается обратимое (равновесное) значение потенциала. Такие условия характеризуются уравнением, когда прямой и обратный процессы обеспечиваются перемещением через границу металл — раствор только одного сорта ионов — ионов металла. В этом случае не наблюдается потерь металла ( $\Delta m = 0$ ).

В реальных условиях, когда металл корродирует, процесс обмена ионами не осуществляется только одним сортом ионов. При этом анодный процесс обеспечивается в основном ионами металла, а катодный — ионами водорода. Установившийся при этом не изменяющийся во времени потенциал называется необратимым или стационарным. При таком значении потенциала сохраняется равенство анодных и катодных токов:

$$I_{Me_a} + I_{H_+^+} = I_{Me_k} + I_{H_k^+}$$

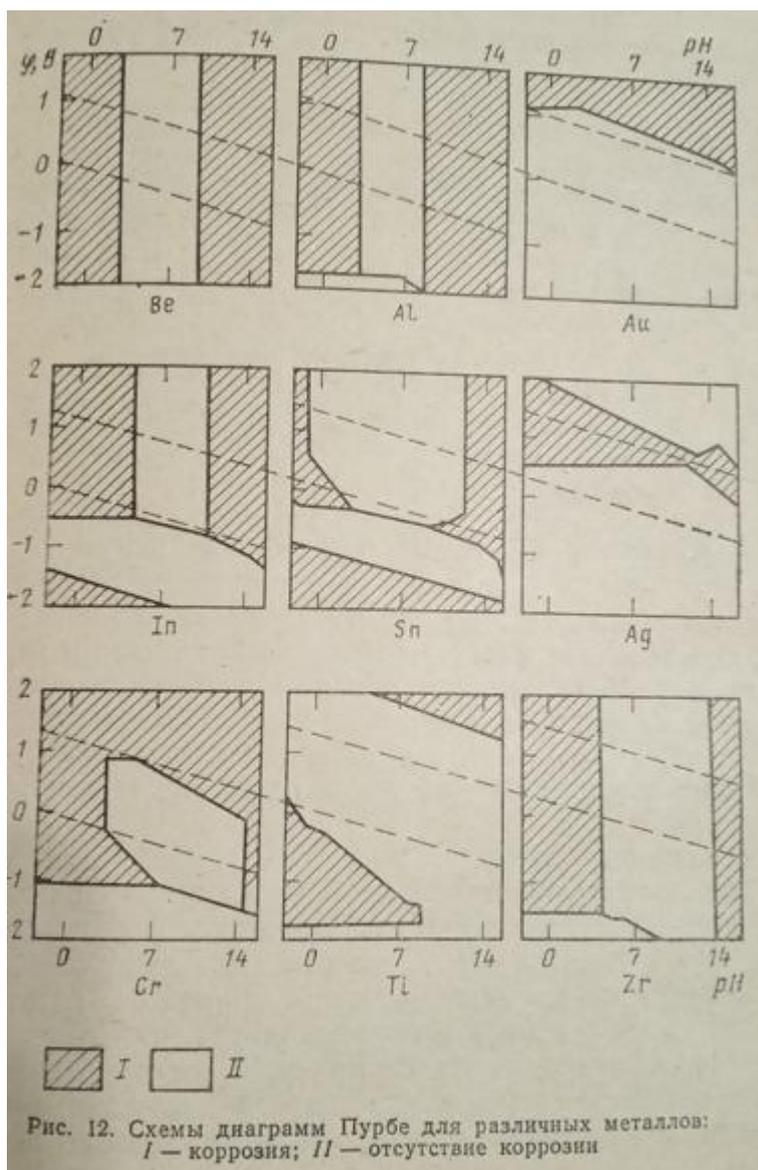
В этом случае  $I_{Me_a} > I_{Me_k}$  и, следовательно, происходит убыль металла ( $\Delta m > 0$ ).

Необратимые электродные потенциалы нельзя вычислить с помощью уравнения Нернста (18); их можно определить только опытным путем. На их величину влияют различные факторы. На величину необратимых потенциалов влияют: химическая природа металлов, состояние поверхности металла, адсорбция атомов и молекул, механические напряжения, химическая природа и концентрация раствора, изменение температуры.

Таким образом, реальный коррозионный процесс характеризуется величиной необратимого (стационарного) значения потенциала, при котором одновременно протекают анодная и катодная реакции.



Рис. 11. Диаграммы Пурбе для цинка (а) и железа (б)



#### 4. Кинетика анодной реакции

Естественно, что термодинамические данные не позволяют оценить реальную опасность коррозии, которая определяется конкретными условиями протекания коррозионного процесса. Поэтому необходимо рассмотреть кинетику этого процесса, состоящего, из двух сопряженно протекающих реакций — анодной и катодной. Каждая из этих реакций протекает в соответствии с различными кинетическими закономерностями. Обе реакции связаны тем, что количество электронов, освободившихся при ионизации

металла, должно быть одинаковым с количеством электронов, взаимодействующих с деполяризатором.

Рассмотрим вначале кинетику анодной реакции, которая собственно приводит к материальным потерям. Именно ее результат мы можем количественно определить, например, по убыли массы. При электрохимической реакции ее скорость, однако, принято характеризовать величиной тока  $I$  или величиной плотности тока  $i$ . Это следует из закона Фарадея, в соответствии с которым изменение массы  $dm$  пропорционально электрохимическому эквиваленту  $k_{\text{Э}}$ , величине тока и времени  $dt$ . Так как изменение массы во времени, отнесенной к единице поверхности, это есть скорость реакции

$$dm/dt = k_{\text{Э}} i,$$

а электрохимический эквивалент для данной реакции величина постоянная, то очевидно, что плотность тока есть показатель скорости электрохимической реакции.

Прежде чем говорить о кинетике, отметим, что не все участки поверхности металла равноценны в отношении легкости перехода в ионное состояние. Обычно наиболее легкий переход осуществляется с тех мест, где имеются дефекты структуры, «уступы», на которых ослаблена связь некоторых атомов с соседями по кристаллической решетке. Считается, что таких активных мест  $10^5$ — $10^{12}$  на каждом квадратном сантиметре поверхности, что составляет от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  от общего количества поверхностных атомов. Смещение потенциала металла в положительную сторону делает возможным протекание процесса ионизации не только на активных местах, но и на всей поверхности металла.

Для описания кинетики анодной реакции следует трансформировать уравнение (3) с учетом того, что энергия активации и, следовательно, скорость электрохимического процесса зависят от величины электродного потенциала. Поэтому энергию активации  $W_a$  прямого ( $Me \rightarrow Me^{z+} + ze$ ) и  $W_k$  обратного ( $Me^{z+} + ze \rightarrow Me$ ) перехода ионов металла можно выразить следующим образом:

$$W_a = W_a^\circ - \beta z F \varphi$$

В этих уравнениях  $W_a^\circ$  и  $W_k^\circ$  — часть энергии активации, не зависящая от изменения потенциала;  $\beta$  и  $\alpha$  — это так называемые коэффициенты переноса

са, учитывающие долю влияния потенциала на анодную и катодную реакции. При этом  $\alpha + \beta = 1$

Значения потенциала  $\varphi$  можно представить как сумму величины равновесного потенциала  $\varphi_0$  и величины сдвига потенциала  $\Delta\varphi$ . Таким образом, суммарная скорость анодного процесса составит:

$$I_A = i_a - i_k = k_a \exp\left[\frac{\beta z F \Delta\varphi}{RT}\right] - k_k \exp\left[-\frac{\alpha z F \Delta\varphi}{RT}\right]$$

В условиях равновесия, когда  $\Delta\varphi = 0$ , скорости катодной и анодной реакций равны между собой и плотности тока обмена ( $i_0 = i_a = i_k$ ), и можно записать:

$$i_0 = k_a = k_k [Me^{z+}].$$

Подставляя выражения для плотности тока обмена в уравнение (26), получаем:

$$\begin{aligned} i_A &= i_0 \exp\left[\frac{\beta z F \Delta\varphi}{RT}\right] - i_0 \exp\left[-\frac{\alpha z F \Delta\varphi}{RT}\right] = \\ &= i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\beta z F \Delta\varphi}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha z F \Delta\varphi}{RT}\right] \right\} \end{aligned}$$

При значительном сдвиге потенциала в положительную сторону можно пренебречь вторым членом в уравнениях (26) и (27):

$$i_A = k_a \exp\left[\frac{\beta z F \Delta\varphi}{RT}\right]$$

или

$$i_A = i_a \exp\left[\frac{\beta z F \Delta\varphi}{RT}\right]$$

Из уравнений (28) и (29) следует, что скорость анодной реакции ионизации металла тем выше, чем выше ток обмена и больше величина сдвига потенциала.

Анодный процесс, как правило, не протекает в одну стадию, обычно это многостадийный процесс.

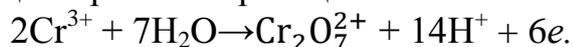
## 5. Пассивность

*Пассивность* — это состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциалов. Металл, находящийся в пассивном состоянии, практически не корродирует, несмотря на то что его потенциал значительно (на сотни милливольт) смещен в положительную сторону от стационарного значения. Таким образом, наблюдается существенное отклонение зависимости скорости анодного процесса от сдвига потенциала [уравнение (28)]. Вместо увеличения скорости наблюдается торможение анодного процесса. Например, для хрома скорость растворения снижается на пять-шесть порядков (почти в миллион раз).

Пассивное состояние, как правило, наступает при контакте металлов с сильными окислителями. Такими окислителями могут быть кислород, пероксид водорода, ионы хромата  $CrO_4^{2-}$ , дихромата  $Cr_2O_7^{2-}$ , перманганата  $MnO_4^-$  и др. Однако для некоторых металлов достаточно сильным окислителем может быть и вода (например, для титана).

Склонны к переходу в пассивное состояние железо, хром, никель, титан, алюминий и многие другие металлы. Впервые наблюдал пассивное состояние в 1743 г. М. В. Ломоносов, который обнаружил, что в результате контакта железа с концентрированной азотной кислотой («селитряным спиртом») металл утрачивает активность и перестает разрушаться. Спустя сто лет М. Фарадей предположил, что пассивность наступает потому, что на поверхности металла образуется пленка оксида железа.

Для хрома, находящегося в пассивном состоянии, в области перепассивации протекает реакция:



В тех случаях, когда для металла не характерно явление перепассивации, смещение потенциала в положительную сторону может вызвать либо выделение кислорода



либо протекание процесса анодирования — образования толстого слоя оксида, например, при анодной обработке алюминиевых сплавов. Первый из этих процессов начинается при достижении потенциала начала выделения кислорода  $\varphi_{O_2}$ , второй — потенциала анодирования  $\varphi_{АН}$ .

Для практических целей желательно, чтобы область потенциалов, в которой металл находится в пассивном состоянии, была как можно шире, т. е. чтобы потенциал был как можно более отрицателен, а потенциал — как можно более положителен. Естественно также, что величины плотностей токов  $i_n$  и  $i_{п.п}$  должны быть минимальны.

Легирующие элементы, вводимые в стали, по-разному влияют на характерные точки анодной поляризационной кривой.

Согласно *адсорбционной теории* (А. Н. Фрумкин, Я.М. Колотыркин, Б. Н. Кабанов) пассивность наступает в результате адсорбции кислорода на поверхности металла. При этом установлено, что пассивность может наступать даже тогда, когда по расчетам количество адсорбированного кислорода таково, что поверхность металла не может быть полностью покрыта слоем толщиной в одну молекулу. Более того, часто достаточно, чтобы весьма малая доля поверхности (например, около 1%) была закрыта адсорбированными молекулами кислорода. Этот факт объясняется тем, что на поверхности металла имеется ограниченное число активных мест и адсорбция именно на этих местах («уступах») резко снижает скорость растворения металла. Адсорбированные молекулы кислорода как бы «запирают» уступы, тем самым блокируя процесс ионизации в этих наиболее активных местах. Считают, что молекулы кислорода, вызывающие пассивацию металла, образуются из молекул воды или ионов гидроксидов, первично адсорбирующихся на поверхности металла.

Изучение явления пассивности привело к важным практическим следствиям.

Во-первых, установлена возможность анодной защиты металлов, склонных к пассивации, т. е. внешней анодной поляризацией можно затормозить процесс ионизации металла. Однако в этом случае опасна «перезащита» — возможность сдвига потенциала положительнее  $\phi_{пер}$ , когда начинается процесс перепассивации.

Во-вторых, определена возможность применения окислителей для защиты от коррозии. Например, насыщение коррозионной среды кислородом, являющимся, как известно, катодным деполяризатором и ускоряющим катодный процесс, способно затормозить коррозию, так как при этом наступает торможение анодной реакции (пассивация).

В-третьих, Н. Д. Томашов открыл метод катодного легирования металлов. Он заключается в том, что в металл, склонный к пассивации, добавляют

малые количества легирующих компонентов, имеющих значительно более положительный потенциал. Эти добавки (например, платина, палладий) отличаются тем, что катодные реакции протекают на них с низким перенапряжением. Таким образом, катодные включения способны обеспечить в условиях низкой катодной поляризации протекание через систему значительного коррозионного тока. Это приводит к сдвигу потенциала основного металла (анод) в область, где этот металл пассивен. Таким образом, металл как бы автоматически поддерживается в пассивном состоянии. Любое случайное нарушение этого состояния вновь приводит в действие коррозионную систему металл—катод, в результате чего снова происходит сдвиг потенциала в пассивную область.

## **6. Биметаллические коррозионные системы**

Обычно металлическое изделие, деталь в машине, приборе, установке или конструкции контактирует, по крайней мере, еще с одной деталью. Возникающий контакт между двумя деталями, которые могут быть изготовлены из различных металлов, существенно изменяет условия протекания коррозионного процесса. Контакт при этом может быть анодным и катодным. В первом случае железо является катодом и на его поверхности протекает катодный процесс. Во втором случае железо — анод и активно растворяется, так как на его поверхности протекает анодный процесс.

Необходимо в заключение отметить, что контакт с металлом, имеющим более положительный потенциал, аналогичен по результатам анодной поляризации, вызываемой внешним током. Контакт с металлом, имеющим более отрицательный потенциал, аналогичен по результатам катодной поляризации, вызываемой внешним током.

Увеличение скорости саморастворения металла при внешней поляризации называют *разностным эффектом*. Уменьшение скорости саморастворения металла при внешней поляризации называют *защитным эффектом*.

## **12. Структурная коррозия и многоэлектродные системы**

Коррозия гетерогенного сплава, а также узлов металлических конструкций, сочетающих детали из различных сплавов, осложнена тем, что в этих случаях функционирует многоэлектродная коррозионная система. В соответствии с современными представлениями при

анализ сложной коррозионной системы следует учитывать различие потенциалов структурных составляющих сплава и физически неоднородных участков поверхности (границ, зерен, дислокаций и т. д.), величины соответствующих поверхностей, а также индивидуальные для каждого участка анодные и катодные поляризационные кривые.

В конечном счете характер протекания коррозии определяется величиной компромиссного потенциала. Структурные составляющие, имеющие более отрицательные исходные потенциалы, будут работать в данной системе как аноды, а имеющие более положительные потенциалы — как катоды. Графическое решение многоэлектродной коррозионной системы предложено Н. Д. Томашовым. Это решение основано на двух важных предпосылках:

1. В короткозамкнутой многоэлектродной системе в результате поляризации при практическом отсутствии омического сопротивления устанавливается единое значение электродного потенциала.

2. В стационарном состоянии суммарный ток равен сумме всех катодных токов.

На рис. 22 приведена диаграмма пятиэлектродной коррозионной системы. Построение этой диаграммы осуществлено следующим образом. Вначале строят все катодные ( $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5$ ) и анодные ( $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$ ) поляризационные кривые. Затем суммированием токов при каждом значении потенциала, как это было показано в предыдущем разделе, необходимо построить суммарные катодную  $K$  и анодную  $A$  кривые. Пересечение этих кривых в точке  $g$  происходит при компромиссном потенциале  $\varphi_x$ . Это построение показывает, что в данной системе первый и второй электроды являются анодами, а третий, четвертый и пятый — катодами. Величины токов определяются отрезками, отсеченными на линии, параллельной оси абсцисс, выходящей из ординаты  $\varphi_x$ , соответствующими поляризационным кривыми:

1) анодные токи:  $ad$  — первого электрода;  $ac$  — второго электрода;  
2) катодные токи:  $ab$  — третьего электрода;  $ae$  — четвертого электрода;  $af$  — пятого электрода.

Согласно условию равенства анодных и катодных токов:

$$ad + ac = ab + ae + af = ag.$$

При построении диаграммы рис. 22 в суммировании кривых не участвовали: катодная кривая первого электрода и анодная кривая пятого электрода. Это естественно, так как в данной системе первый электрод ни при каких условиях не может быть катодом, а пятый — анодом.

Чем меньше поляризуемость, т. е. чем более пологая кривая, тем больше значение такого электрода при суммировании. Это, в частности, может зависеть от площади электрода, так как чем она больше, тем меньше поляризуемость. Увеличение площади «сильного» (наиболее отрицательного) анода превращает промежуточные аноды в катоды. Это происходит потому, что комбинированный потенциал  $\varphi_x$  смещается в отрицательную сторону. Наоборот, увеличение площади «сильного» (наиболее положительного) катода превращает промежуточные катоды в аноды, так как при этом  $\varphi_x$  смещается в положительную сторону.

## ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

### 1. Термодинамическая устойчивость и положение металла в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

В зависимости от величины стандартного электродного потенциала все металлы Н. Д. Томашов делит на пять групп, разделенных между собой потенциалами водородного и кислородного электродов в нейтральной и кислой средах. Значения этих потенциалов:  $-0,415$ ;  $0,000$ ;  $+0,815$ ;  $+1,23$  В.

1. Потенциал отрицательнее, чем  $-0,415$ . *Металлы повышенной термодинамической неустойчивости* (Na, Mg, Be, Al, Zn и др.). Они могут корродировать даже в нейтральных водных средах, несодержащих кислорода и окислителей.

2. Потенциал более  $-0,415$ , но менее  $0,000$ . *Металлы термодинамически нестабильны* (Cd, Mn, Ni, Sn, Pb и др.). Они устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода. В кислых средах корродируют в отсутствие кислорода.

3. Потенциал более  $0,000$ , но менее  $+0,815$ . *Металлы промежуточной термодинамической стабильности* (Bi, Re, Cu, Rh, Ag гидр.). В отсутствие кислорода и окислителей они устойчивы в кислых и нейтральных средах.

4. Потенциал более  $+0,815$ , но менее  $+1,23$ . *Металлы высокой стабильности* (Pd, Ir, Pt). Они не корродируют в нейтральных средах в присутствии кислорода.

5. Потенциал более  $+1,23$ . *Металлы полной стабильности* (например, Au). Они устойчивы в кислых средах в присутствии кислорода. Могут корродировать в растворах комплексообразователей при наличии окислителей.

Положение металлов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева является однозначной характеристикой его коррозионной стойкости. Тем не менее можно отметить некоторую закономерность расположения в таблице более и менее стойких металлов. Наименее устойчивые металлы располагаются в первой и второй главных подгруппах. Это щелочные и щелочноземельные металлы.

Металлы первой побочной подгруппы относятся к устойчивым (Si, Ag, Au). Металлы второй побочной подгруппы менее активны (Zn, Cd), чем второй главной подгруппы. Наиболее легко пассивирующиеся металлы располагаются в четвертой (Ti, Zr) и шестой (Cr, Mo) побочных подгруппах, а также в восьмой группе (Fe, Ni, Pt).

## КОРРОЗИЯ ОСНОВНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В настоящее время применяют конструкционные сплавы на основе железа, алюминия, магния, меди, титана, бериллия, никеля, ниобия, циркония, молибдена, цинка и некоторых других металлов.

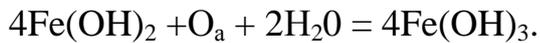
Скорость и характер коррозии металлов и сплавов зависят от химического и фазового состава сплава, состава среды, механических напряжений и др.

### 1. Коррозия железа и его сплавов

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

В водопроводной воде в присутствии кислорода воздуха стационарный потенциал железа равен  $-0,40 В$ , а в 3%-ном растворе хлорида натрия до  $-0,50 В$ . Поэтому железо может корродировать и с кислородной, и с водородной деполяризацией.

В нейтральных растворах коррозия железа протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Образующиеся при этом первичные продукты — катионы  $Fe^{2+}$  и анионы  $OH^-$  взаимодействуют с образованием гидроксида железа (II) белого цвета, который окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III) бурого цвета:



При дальнейшем преобразовании этих продуктов образуется ржавчина — сложные гидратированные оксиды железа

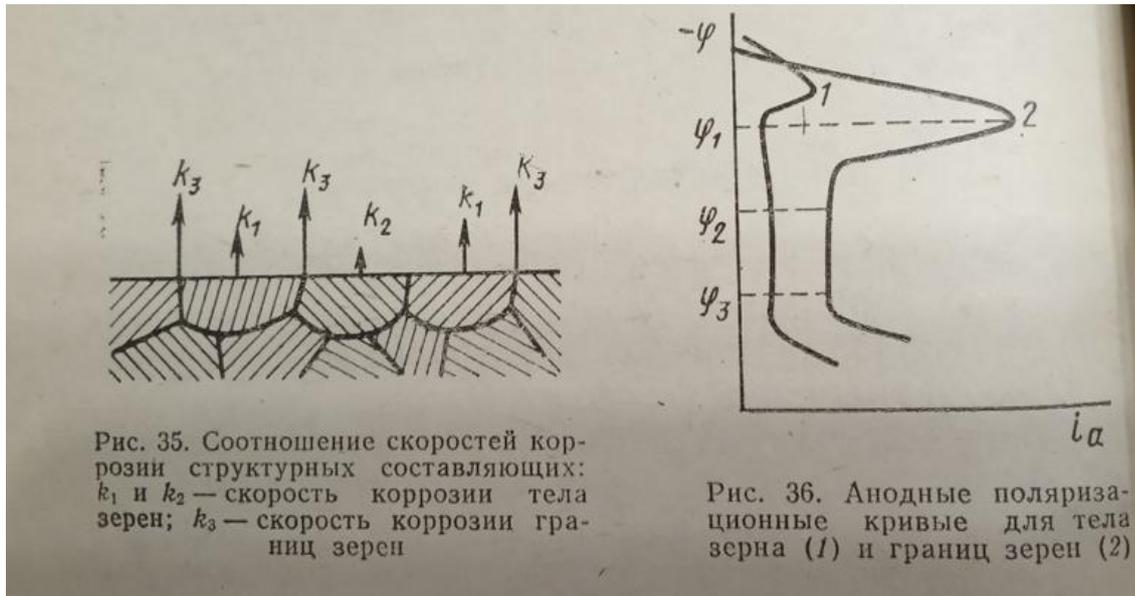


Рис. 35. Соотношение скоростей коррозии структурных составляющих:  $k_1$  и  $k_2$  — скорость коррозии тела зерен;  $k_3$  — скорость коррозии границ зерен

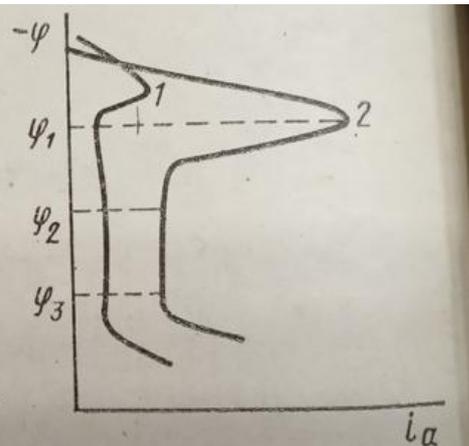


Рис. 36. Анодные поляризационные кривые для тела зерна (1) и границ зерен (2)

### *Влияние кислорода и анионов*

При повышении концентрации кислорода в воде скорость коррозии железа сначала увеличивается, достигая максимального значения при содержании кислорода  $16 \text{ см}^3/\text{л}$ , а затем уменьшается. Уменьшение скорости коррозии связано с пассивацией железа кислородом вследствие образования адсорбционной пассивной или оксидной пленки.

В нейтральных растворах хлоридов и сульфатов с повышением концентрации соли скорость коррозии железа сначала увеличивается, а затем несколько уменьшается. Так, максимальная скорость коррозии наблюдается в 3%-ном растворе NaCl. Это связано с тем, что при повышении концентрации NaCl увеличивается содержание анионов  $\text{Cl}^-$ , которые активируют и облегчают анодный процесс, и уменьшается растворимость кислорода. При малой концентрации NaCl сильнее сказывается эффект активирования анодного процесса, а при большой — уменьшение растворимости кислорода.

При коррозии с кислородной деполяризацией при полном погружении в раствор электролита скорость коррозии железа контролируется скоростью диффузии кислорода к ее поверхности, которая в 3%-ном растворе NaCl равна  $22,5 \text{ мкА}/\text{см}^2$ .

В присутствии анионов  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и др. скорость коррозии железа понижается и может быть сведена к нулю. Ингибирующее действие этих анионов связано с торможением анодного процесса.

### **Влияние pH раствора**

Большое влияние на скорость коррозии железа оказывает pH раствора. В кислых средах при повышении pH до 4 скорость коррозии закономерно уменьшается, а при  $\text{pH}=4\text{-}7\text{-}9,5$  — остается постоянной. Это связано с тем, что при этих значениях pH железо корродирует с кислородной деполяризацией и образуется гидроксид железа (II), насыщенный раствор которого имеет  $\text{pH}=9,5$ . Поэтому в области  $\text{pH}=4\div 9,5$  у пограничного с железом скорость коррозии железом слоя раствора pH равен 9,5, что и определяет постоянство скорости коррозии железа. При увеличении pH раствора выше 9,5 у пограничного слоя раствора pH также увеличивается, в результате чего железо пассивируется и скорость коррозии уменьшается.

При большой концентрации щелочи и повышенной температуре скорость коррозии железа увеличивается. Процесс протекает с образованием анионов гипоферрита  $\text{FeO}_2^{2-}$  и выделением водорода.

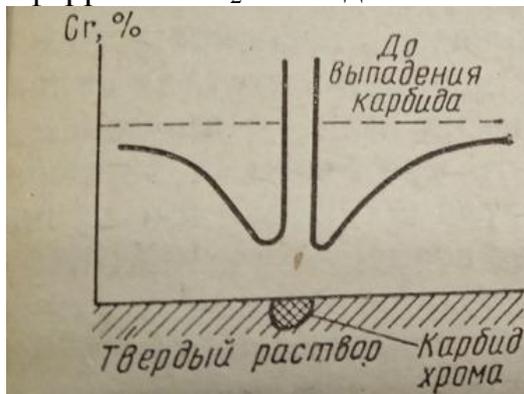


Рис. 37. Изменение содержания хрома при выпадении карбидов

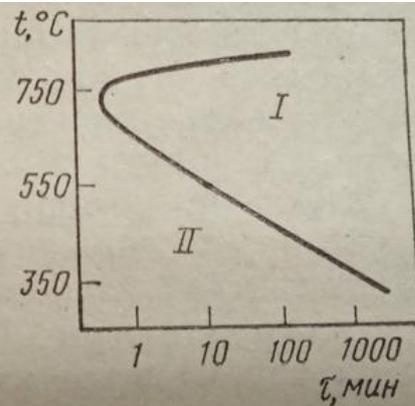


Рис. 38. Влияние температуры и времени нагрева на склонность к МКК нержавеющей стали 18-8:

### Коррозия в кислотах

В неокислительных кислотах — соляной, разбавленной серной и др. — коррозия железа происходит с водородной деполяризацией.

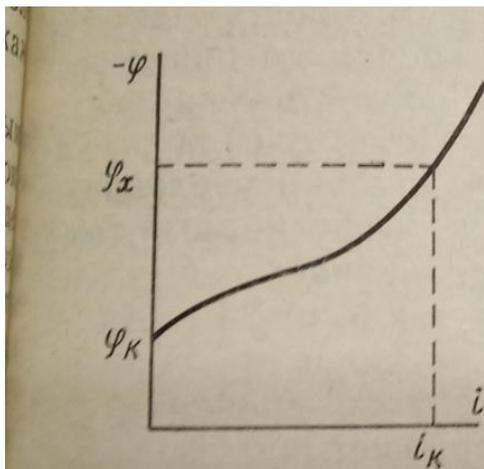


Рис. 39. Определение силы тока контактирующей пары металлов по катодной поляризации

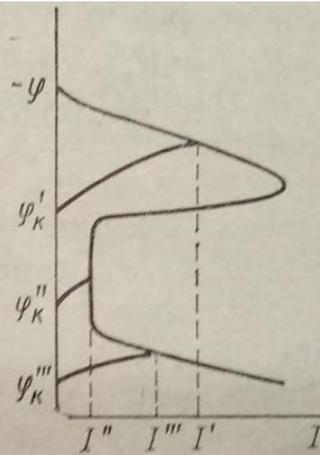


Рис. 40. Влияние потенциала катода на силу тока пары

При повышении концентрации серной кислоты скорость коррозии железа сначала увеличивается, достигая максимального значения при концентрации около 50%, а затем уменьшается (рис. 49). В 70—100%-ных растворах

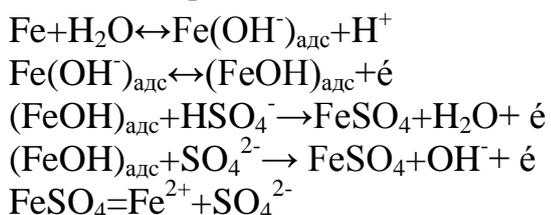
$\text{H}_2\text{SO}_4$  железо пассивируется и коррозия не происходит. Скорость коррозии железа в соляной кислоте при увеличении ее концентрации повышается. Следует отметить, что в растворе соляной кислоты скорость коррозии железа меньше, чем в растворе серной кислоты той же концентрации.

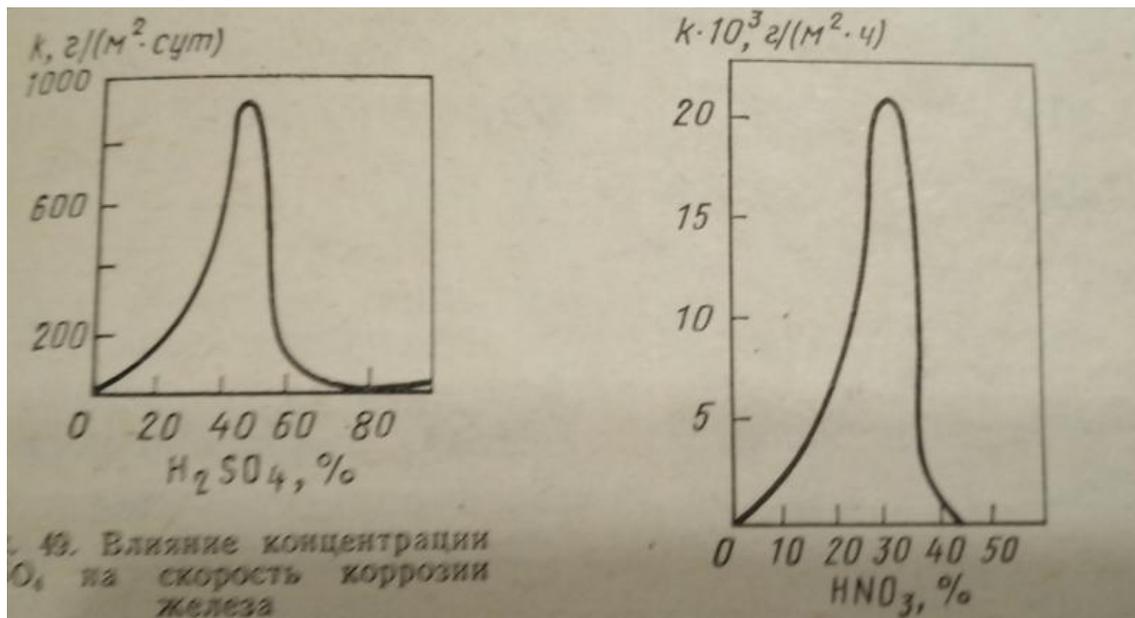
При повышении концентрации азотной кислоты скорость коррозии железа сначала повышается, а затем уменьшается, и при содержании около 50%  $\text{HNO}_3$  железо пассивируется. Азотная кислота обладает окислительными свойствами, и поэтому катодным деполяризатором при коррозии железа являются анионы  $\text{NO}_3^-$  и молекулы  $\text{HNO}_3$ .

На скорость коррозии железа в растворах кислот большое влияние оказывает природа аниона. Введение в раствор серной кислоты анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  способствует уменьшению скорости коррозии. Большинство исследователей влияние этих анионов связывают с их адсорбцией на поверхности железа, в результате чего тормозятся катодный и анодный процессы и скорость коррозии уменьшается.

В соответствии с современными представлениями, обобщенными и развиваемыми Я. М. Колотыркиным, влияние анионов на анодное растворение железа связано с их адсорбцией и образованием комплекса с поверхностными атомами. Прочность связи и реакционная способность таких комплексов определяет скорость анодного растворения.

Им предложена следующая кинетическая схема анодного растворения железа в серной кислоте:





Наиболее медленными являются стадии (VIII) и (IX). Из этой схемы следует, что с увеличением концентрации анионов  $SO_4^{2-}$  и  $HSO_4^-$  и pH при постоянном потенциале скорость анодного процесса увеличивается.

При введении анионов  $Cl^-$  в раствор серной кислоты они вытесняют анионы  $SO_4^{2-}$  с поверхности железа, в результате чего скорость анодного процесса уменьшается. По мере увеличения концентрации анионов  $Cl^-$  увеличивается торможение анодного процесса. При некоторой концентрации анионы  $Cl^-$  оказывают определяющее влияние на анодный процесс. Дальнейшее увеличение концентрации этих анионов облегчает анодный процесс.

Таким образом, влияние анионов  $O^-$  на анодное растворение железа в растворе серной кислоты при постоянном потенциале и pH определяется конкурирующей адсорбцией анионов  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$ . На скорость коррозии железа в растворах кислот большое влияние оказывают многие органические вещества. Действие органических ингибиторов связано с их адсорбцией. Наиболее эффективными ингибиторами коррозии железа в растворах кислот являются органические соединения, содержащие серу, азот, фосфор, кислород, а также соединения с ненасыщенными связями. В настоящее время в промышленности находят широкое применение такие ингибиторы, как ПБ-5, ПКУ, БА-6, катапин, И-1-В, И-2-В, КПИ, ХОСП-10 и др.

### ***Атмосферная коррозия***

Атмосферная коррозия железа протекает с кислородной деполяризацией. Скорость коррозии железа под тонкой пленкой влаги больше, чем при полном погружении в раствор электролита. Это связано с тем, что при переходе от коррозии в объеме электролита к коррозии под пленкой влаги облегчается доступ кислорода к поверхности железа, в результате чего уменьшается катодная поляризация.

На скорость атмосферной коррозии железа относительная влажность, состав атмосферы, продолжительность увлажнения и др. При увеличении относительной влажности до критической скорость коррозии железа резко возрастает. Критическая влажность для железа зависит от состояния поверхности и состава среды. Для железа с чистой поверхностью в чистом воздухе критическая влажность составляет ~100%, при содержании в воздухе 0,01% оксида серы (IV) — всего 70%. При наличии продуктов коррозии на поверхности железа критическая влажность равна 55—65%.

Загрязнение атмосферы газообразными продуктами — оксидом серы, хлористым водородом, сероводородом, хлором, а также твердыми продуктами — хлоридом натрия, сульфатом натрия, частицами угля — вызывает увеличение скорости коррозии железа. Образующиеся продукты коррозии остаются на поверхности железа и оказывают защитное действие. Поэтому с течением времени скорость атмосферной коррозии железа уменьшается. Так, по данным, скорость коррозии железа в условиях промышленной атмосферы в течение 9 лет падает в 20 раз — от 40 до 2 г/(м<sup>2</sup>\*мес). Следует иметь в виду, что в процессе эксплуатации пленка продуктов коррозии может разрушаться, и скорость увеличивается.

В отличие от пленки продуктов атмосферной коррозии прокатная окалина, играющая роль эффективного катода, усиливает коррозию в речной и морской воде.

### ***Коррозия низколегированных сталей***

В настоящее время основным конструкционным материалом является сталь, которая в зависимости от состава может быть углеродистой, низколегированной и высоколегированной. Основным компонентом, определяющим механические свойства углеродистых и низколегированных сталей, является углерод.

После термической обработки стали могут иметь следующие структурные составляющие: феррит (твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе), аустенит (твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе), мартенсит (пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе), карбиды — цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  и др., сорбит (мелкозернистая смесь соединенных между собой кристалликов феррита и цементита), троостит (феррит с высокодисперсным цементитом), перлит (смесь феррита с цементитом более крупных размеров).

Электродный потенциал цементита в растворах электролита обычно более положительный, чем остальных структурных составляющих, поэтому он работает в качестве катода. При коррозии с кислородной деполяризацией в атмосферных условиях катодные составляющие практически не влияют на скорость коррозии стали. В кислых средах, когда протекает коррозия с водородной деполяризацией, влияние цементита велико.

С увеличением площади карбидной фазы сила коррозионного тока увеличивается. Количество же выделившихся карбидов и их площадь зависят от термической обработки. С повышением температуры отпуска площадь карбидной фазы сначала увеличивается, а затем уменьшается. В соответствии с этим скорость коррозии стали в неокисляющих кислотах с повышением температуры отпуска сначала повышается, а затем понижается. Повышение содержания углерода увеличивает скорость коррозии стали в кислотах.

Изменение содержания основных легирующих элементов в низколегированных сталях (суммарное содержание легирующих элементов около 3%) не оказывает существенного влияния на скорость коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Примесь серы заметно повышает скорость коррозии низколегированных сталей в атмосферных условиях и в кислотах. Это связывают с облегчением анодного процесса растворения железа и уменьшением перенапряжения водорода в присутствии сероводорода, образующегося при взаимодействии сульфидных включений  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$  с водой и кислотами. Легирование низкоуглеродистой стали около 0,3—0,8%  $\text{Cu}$  заметно повышает ее коррозионную стойкость в атмосферных условиях.

### **Нержавеющие стали**

Стали с высокой коррозионной стойкостью содержат большие количества хрома, никеля и кремния (высоколегированные стали). Эти легирующие элементы облегчают переход сталей в пассивное состояние.

Наибольшее распространение получили хромистые и хромоникелевые аустенитные нержавеющие стали.

*Высокохромистые стали.* При введении в сталь хром с железом образуют твердые растворы замещения на основе кристаллической решетки феррита и аустенита, а также карбиды ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) и интерметаллическое соединение с железом —  $\alpha$ -фазу, содержащую 50% (ат.) хрома. Находящийся в твердом растворе хром способствует возникновению и сохранению пассивной пленки в окислительных средах.

В речной воде, атмосфере, разбавленной азотной кислоте при комнатной температуре и т.д. стали с небольшим содержанием хрома находятся в активном состоянии. При увеличении содержания хрома до ~12%, что соответствует правилу Таммана  $n/8$ , хромистая сталь в указанных средах переходит в пассивное состояние: электродный потенциал резко облагораживается, а скорость коррозии падает. При дальнейшем повышении содержания хрома способность стали пассивироваться усиливается.

В неокислительных кислотах — соляной, разбавленной серной — при увеличении содержания хрома скорость коррозии стали увеличивается, в то время как в окислительных кислотах, например азотной кислоте, понижается.

На коррозионную стойкость хромистых сталей большое влияние оказывает содержание углерода и термическая обработка. После закалки хром и углерод находятся в твердом растворе и сталь обладает высокой коррозионной стойкостью. При отпуске после закалки выпадают карбиды хрома, причем 1 % C может связать около 10—12% Cr. В результате этого содержание хрома в твердом растворе уменьшается, а коррозионная стойкость стали понижается. Чем выше температура отпуска, тем больше выпадает карбидов хрома и тем ниже коррозионная стойкость стали. При отжиге карбиды хрома целиком выпадают из твердого раствора. Поэтому для обеспечения высокой коррозионной стойкости хромистой стали с увеличением содержания углерода необходимо вводить дополнительные количества хрома.

Типичными представителями хромистых нержавеющих сталей являются стали 12X13 (1X13), 30X13, 20X13, 40X13 (4X13), 12X17 (X17), 12X18 (X18), 15X28 (X28), 15X25 (X25) и др.

Н. Д. Томашов с сотрудниками показал, что небольшие присадки благородных металлов, например палладия, платины, способствуют переходу высокохромистых сталей 15X25, 15X28 и др. в пассивное состояние и в

неокислительных кислотах — HCl и разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной и при повышенных температурах.

*Хромоникелевые аустенитные стали.* Введение никеля в нержавеющие хромистые стали расширяет аустенитную область и улучшает их механические свойства.

Наибольшее применение в промышленности находит хромоникелевая сталь типа 18-8, содержащая 17—20% Cr и 8—11% Ni, и ее модификации. Эти стали после закалки с высокой температуры имеют аустенитную структуру.

В отличие от хромистых сталей хромоникелевые аустенитные стали хорошо поддаются сварке, обладают высокой пластичностью. Высокая коррозионная стойкость хромоникелевых аустенитных сталей обусловлена в основном хромом. Введение никеля несколько повышает коррозионную стойкость этих сталей в неокислительных и слабоокислительных средах. Хромоникелевые аустенитные стали устойчивы в растворах ≤65%-ной HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре; при кипении в концентрированной кислоте стали имеют низкую коррозионную стойкость из-за наступления перепассивации. В слабых кислотах, например борной, лимонной, пикриновой, молочной и др., стали имеют высокую коррозионную стойкость. Хромоникелевые стали корродируют в соляной, разбавленной серной, ледяной уксусной кислоте при кипении, в сернистой кислоте, а также в кипящих растворах щавелевой и муравьиной кислот.

Большой недостаток нержавеющих сталей — их склонность в определенных условиях к межкристаллитной, точечной, щелевой коррозии и коррозионному растрескиванию.

Для предотвращения склонности хромоникелевых сталей типа 12X18H9 к межкристаллитной коррозии рекомендуется:

а) легирование карбидообразующими элементами — титаном, ниобием, танталом, которые обладают большим сродством к углероду, чем хром. Они связывают углерод в прочные карбиды и препятствуют образованию карбидов хрома. Содержание титана должно быть больше содержания углерода в ~5 раз, а ниобия в ~10 раз;

б) снижение содержания углерода до 0,015% и менее;

в) закалка с 1050—1100°C; при этом углерод и хром находятся в твердом растворе;

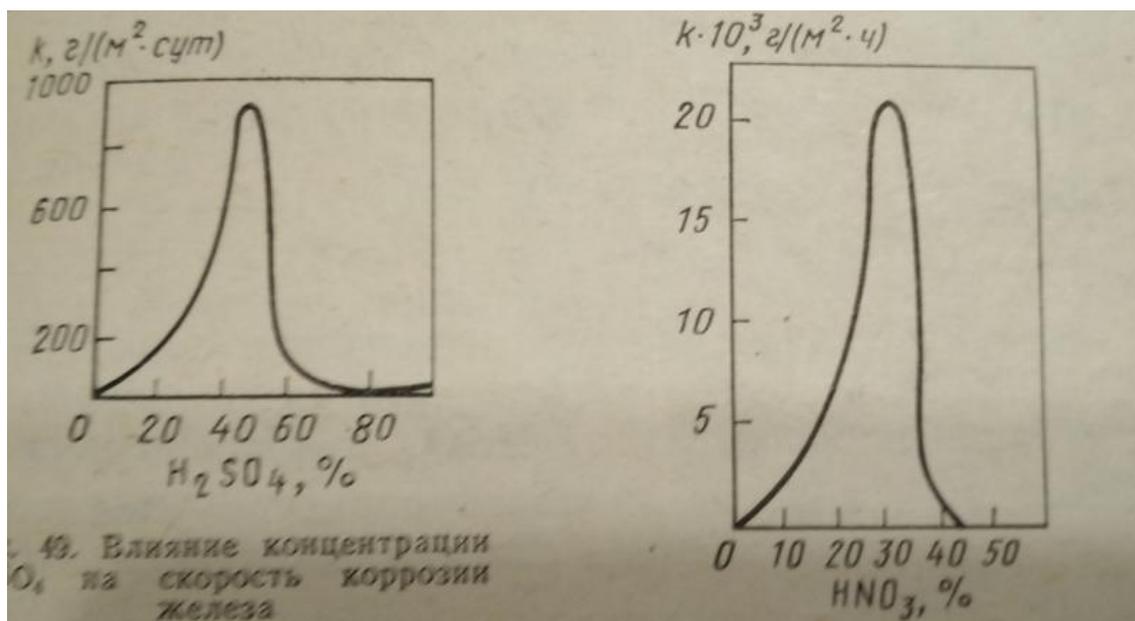
г) длительный нагрев при 870 °С; при этом происходят коагуляция карбидов хрома, нарушается сплошность карбидной сетки и выравнивается концентрация хрома, в результате чего повышается пассивируемость зон около границ зерен.

Высокохромистые нержавеющие стали обнаруживают склонность к межкристаллитной коррозии после закалки с 900—1100 °С. Так, например, сталь 12Х17 после закалки подвергается межкристаллитной коррозии в растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ , в растворе  $\text{NaCl}$  и т. д. Склонность этих сталей к межкристаллитной коррозии связана с выпадением в процессе охлаждения карбидов хрома по границам зерен и обеднением твердого раствора хромом. Для предупреждения этой коррозии высокохромистые стали следует после закалки подвергать высокому отпуску при 600—800 °С. При этом происходит коагуляция карбидов и обогащение хромом границ зерен. Легирование титаном — также хороший способ борьбы с межкристаллитной коррозией этих сталей.

Для предотвращения коррозионного растрескивания хромони-келевых аустенитных нержавеющих сталей применяют электрохимическую катодную защиту; повышают содержание никеля до 35—40%; проводят обескислороживание среды; снижают содержание азота и фосфора.

#### *Сплавы системы железо — кремний — углерод*

Кремний с железом образует твердый раствор. Вследствие большего сродства железа к кремнию, чем к углероду, в системе Fe—Si—C углерод находится в виде графита. С увеличением содержания кремния коррозионная стойкость сплавов системы Fe—Si—C в растворах кислот повышается. При содержании кремния выше 14% сплав имеет высокую коррозионную стойкость в растворах кислот. Сплавы с 14—17% Si, 0,4—0,8% C, до 1% Mn и др. называются ферросилидами или кремнистыми чугунами; они имеют высокую коррозионную стойкость в растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$  при комнатной температуре.



При повышении температуры скорость коррозии ферросилидов в соляной кислоте увеличивается. Легирование железокремниевого сплава 3—4%Mo (МФ-15 или «антихлор») повышает его коррозионную стойкость в концентрированной соляной кислоте при повышенных температурах.

Высокая коррозионная стойкость железокремниевых сплавов связана с образованием защитной пленки, содержащей оксид кремния (IV). Поэтому в плавиковой кислоте и щелочах железокремниевые сплавы имеют низкую коррозионную стойкость.

## 2. Коррозия меди и ее сплавов

Стандартный электродный потенциал меди равен  $\sigma_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$  В и  $\varphi_{Cu^+/Cu}^0 = +0,52$  В. В 3%-ном растворе NaCl и 1 н. растворе HCl электродный потенциал меди также больше нуля и равен соответственно +0,06 и +0,15 В. Поэтому медь может корродировать только с кислородной деполяризацией и в раствор электролита переходят катионы  $Cu^{2+}$ . При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов  $Cu^{2+}$  и анионов  $OH^-$  образуется труднорастворимый гидроксид меди (II). В присутствии сероводорода образуется также  $CuS$ , углекислого газа —  $(CuOH)_2CO_3$ , сернистого газа —  $CuSC*3Cu(OH)_2$ .

Гидроксид меди (II) может превращаться в оксид меди (II).

Скорость коррозии меди контролируется скоростью катодного процесса.

С увеличением и уменьшением рН раствора электролита скорость коррозии меди увеличивается, что связано с амфотерным характером гидроксида меди (II).

Медь корродирует с большой скоростью в аэрированных аммиачных и цианистых растворах с образованием комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ . Следует подчеркнуть, что в этих растворах коррозия меди протекает только в присутствии кислорода. В воде и в нейтральных растворах, не содержащих соединений, которые могут с катионами меди образовывать комплексные ионы, медь обладает высокой коррозионной стойкостью. В атмосферных условиях высокая коррозионная стойкость меди связана с образованием на ее поверхности защитных пленок, состоящих из продуктов коррозии —  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{CuOH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ . В присутствии сернистого газа образуется пленка  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , не обладающая защитными свойствами, в результате чего коррозия меди значительно усиливается.

В неокислительных соляной и серной (разбавленной) кислотах в отсутствие кислорода медь устойчива, а в присутствии его подвергается коррозии с кислородной деполяризацией, причем в растворе серной кислоты при протекании анодного процесса образуются катионы меди  $\text{Cu}^{2+}$ , а в соляной кислоте — комплексные анионы  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Образование комплексных анионов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  облегчает анодный процесс, в результате чего скорость коррозии в аэрированном растворе  $\text{HCl}$  больше, чем в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В окислительных азотной и концентрированной серной кислотах медь легко растворяется с восстановлением разбавленной азотной кислоты до оксида азота (II) и концентрированной — до оксида азота (IV), а серной кислоты — до диоксида серы.

В промышленности находят широкое применение бронзы (сплавы систем  $\text{Cu—Sn}$ ,  $\text{Cu—Al}$  и др.), латуни ( $\text{Cu—Zn}$ ), мельхиор ( $\text{Cu—Ni}$ ) и др. Оловянистые бронзы содержат 8—10% Sn, имеют более высокую коррозионную стойкость, чем чистая медь. Они хорошо сопротивляются действию серной и многих органических кислот. Алюминиевые бронзы содержат до 10% Al и обладают высокой коррозионной стойкостью в серной и многих органических кислотах, разбавленной соляной кислоте, морской воде и атмосферных условиях. Латуни при содержании в них до 39% Zn представляют собой твердый раствор и называются  $\alpha$ -латунями, при содержании от 47—50% Zn  $\beta$ -латунями, а при содержании от 39 до 47% Zn — это двухфазный сплав  $\alpha+\beta$ -латуни.

Латуни по коррозионной стойкости в атмосферных условиях занимают промежуточное положение между медью и цинком.

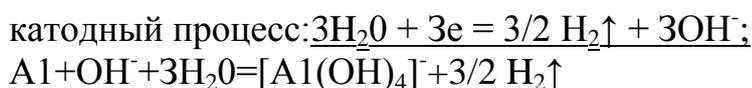
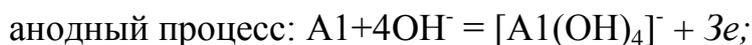
Характерные виды коррозионного разрушения латуней — обесцинкование и коррозионное растрескивание. Обесцинкование представляет собой избирательную коррозию, которая протекает на отдельных участках или по всей поверхности. Оно ухудшает механические свойства. Обесцинкованию подвергаются латуни, содержащие более 15% Zn. Введение небольших количеств олова (~ 1 %) и сотых долей процента мышьяка повышает сопротивление латуни обесцинкованию. Коррозионному растрескиванию подвергаются деформированные  $\alpha$ -и  $\beta$ -латуни в средах, содержащих аммиак и аммонийные соли, сернистый газ и т. д.

Коррозионная стойкость латуней повышается при дополнительном легировании никелем, оловом, алюминием. При содержании около 1% Sn «адмиралтейская латунь» обладает высокой коррозионной стойкостью в морской воде. Еще более высокой коррозионной стойкостью в этой среде обладают сплавы меди с никелем — мельхиор (80% Cu и 20% Ni) и др.

### 3. Коррозия алюминия и его сплавов

Стандартный электродный потенциал алюминия равен  $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$ , что указывает на его низкую термодинамическую устойчивость. Уже на воздухе алюминий покрывается пленкой оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , толщина которой достигает 5,0— 20,0 нм. Наличие оксидной пленки повышает электродный потенциал алюминия. Так, например, в 3%-ной NaCl электродный потенциал алюминия составляет  $-0,55 \text{ В}$ . В соответствии с величиной электродного потенциала алюминий в нейтральных растворах электролитов и в воде может корродировать и с кислородной, и с водородной депполяризацией. При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов  $\text{Al}^{3+}$  и анионов  $\text{OH}^-$  при  $\text{pH} > 4$  образуется труднорастворимый гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который может превращаться в оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Образующиеся оксидная и гидроксидная пленки обладают защитными свойствами, и поэтому алюминий имеет высокую коррозионную стойкость в нейтральных растворах электролитов, не содержащих активаторов, например хлоридов, в атмосферных условиях, в том числе в атмосфере, содержащей сернистый газ. Увеличение и уменьшение pH среды приводит к увеличению скорости коррозии алюминия, что связано с амфотерными свойствами оксида и гидроксида алюминия.

Амфотерные свойства гидроксида алюминия определяют его коррозию с водородной деполяризацией в растворах щелочей:



В азотной, фосфорной и разбавленной серной кислотах алюминий имеет высокую коррозионную стойкость; в растворах соляной, фтористоводородной, концентрированной серной, муравьиной, щавелевой кислот он растворяется. В средах, содержащих катионы  $\text{Hg}^{2+}$ , алюминий очень быстро корродирует, так как при взаимодействии алюминия с катионами  $\text{Hg}^{2+}$  образуется амальгама, на которой отсутствует защитная пленка.

Скорость коррозии алюминия в нейтральных и кислых средах увеличивается в присутствии железа, меди, кремния. Алюминий с железом образует интерметаллическое соединение  $\text{FeAl}_3$ , а с медью  $\text{CuAl}_2$ , электродные потенциалы которых положительнее, чем алюминия. Поэтому они являются эффективными катодами. Кремний оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость алюминия, если он находится в свободном состоянии.

При закалке алюминия примеси меди, кремния переходят в твердый раствор, в результате чего его коррозионная стойкость повышается.

В настоящее время в промышленности находят применение сплавы алюминия с медью, магнием, цинком, кремнием и марганцем. Типичным представителем сплавов системы  $\text{Al}-\text{Cu}$  является дуралюмин, который содержит, %:  $\text{Cu}$  4;  $\text{Mg}$  0,6;  $\text{Mn}$  0,6;  $\text{Si}$  и  $\text{Fe}$  0,7. После закалки дуралюмин представляет собой пересыщенный твердый раствор. Высокие механические свойства дуралюмин приобретает лишь после естественного или искусственного старения.

При естественном старении в закаленном дуралюмине не происходит заметных структурных изменений и существенного снижения коррозионной стойкости. При искусственном же старении по границам зерен выпадают интерметаллиды  $\text{CuAl}_2$  (θ-фаза), которые являются катодными составляющими. Поэтому дуралюмин после искусственного старения имеет более низкую коррозионную стойкость, чем после естественного старения. При выпадении интерметаллидов  $\text{CuAl}_2$  по границам зерен в виде непрерывной цепочки дуралюмин склонен к межкристаллитной коррозии. Это связано с

тем, что вблизи границ возникает зона, сильно обедненная медью: концентрация меди снижается от 4 до 0,3—0,5%. Электродный потенциал интерметаллида  $\text{CuAl}_2$  и тела зерна больше, чем обедненной зоны, в результате чего эта зона подвергается усиленной коррозии.

При значительных выдержках в процессе искусственного старения возможна коагуляция интерметаллидов и нарушение непрерывности цепочки, в результате чего коррозионная стойкость дуралюмина повышается. Дуралюмин при наличии непрерывной цепочки выделений интерметаллидов  $\text{CuAl}_2$  по границам зерен подвергается коррозионному растрескиванию в атмосферных условиях, в растворах хлоридов.

Наряду с дуралюмином находят применение также сплавы систем  $\text{Al—Mg—Zn}$  и  $\text{Al—Mg—Zn—Si}$ , например сплав В95, содержащий, %: Zn 6; Mg 2,3; Cu 1,7; Mn 0,4; Cr 0,15. У этого сплава после закалки уже при естественном старении выпадают интерметаллиды по границам зерен в виде непрерывной цепочки, в результате чего сплав склонен к коррозионному растрескиванию. При искусственном старении происходит коагуляция интерметаллидов, нарушается непрерывность цепочки выделений и сопротивление коррозионному растрескиванию повышается.

Сплавы алюминия с магнием — магналии — при небольшом содержании магния имеют высокую коррозионную стойкость, связанную с высокими защитными свойствами пленки. При содержании магния 5% и выше возможны выделения  $\beta$ -фазы ( $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ). При выпадении  $\beta$ -фазы по границам зерен сплав приобретает склонность к коррозионному растрескиванию.

Сплавы системы  $\text{Al—Mn}$  с содержанием 1—2% Mn (например, сплав АМц), так же как и магналии с содержанием 1—3% Mg (например, сплав АМг), имеют высокую коррозионную стойкость.

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов применяют плакирование алюминием, анодирование (анодное окисление) в растворах серной и хромовой кислот с последующим наполнением оксидной пленки в растворе хромпика, хромирование с последующей окраской или без нее.

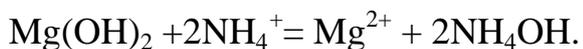
#### 4. Коррозия магния и его сплавов

Стандартный электродный потенциал магния ( $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36$  В) и его стационарный электродный потенциал в 0,5%-ном растворе NaCl ( $-1,4$  В) сильно отрицательные, что и определяет возможность коррозии с водород-

ной и кислородной деполяризацией в нейтральных растворах электролитов. При взаимодействии первичных продуктов коррозии — катионов магния  $Mg^{2+}$  с анионами  $OH^-$  при  $pH \geq 10$  образуется труднорастворимый гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ , который обладает основными свойствами. В соответствии с этим уменьшение  $pH$  раствора вызывает увеличение скорости коррозии, а увеличение  $pH$  приводит к ее понижению.

Магний корродирует в азотной, серной, соляной, фосфорной кислотах. В азотной кислоте магний растворяется бурно с восстановлением  $HNO_3$  до катионов  $NH_4^+$ , а в концентрированной серной — до  $H_2S$ . В плавиковой кислоте магний имеет высокую коррозионную стойкость вследствие образования на его поверхности защитной пленки нерастворимого фторида магния  $MgF_2$ .

В нейтральных растворах хлоридов, сульфатов, нитратов и др. магний корродирует в основном с водородной деполяризацией. В растворах хлорида аммония магний обнаруживает особенно сильную коррозию. Это объясняется тем, что гидроксид магния при взаимодействии с катионами  $NH_4^+$  растворяется с образованием слабо диссоциированного  $NH_4OH$ :



Скорость коррозии магния с водородной деполяризацией в нейтральном растворе повышается с увеличением содержания примесей никеля, железа и меди. Резкое возрастание скорости коррозии в 3%-ном растворе  $NaCl$  наступает при содержании  $\sim 0,001\%$  Ni,  $\sim 0,01\%$  Fe и  $\sim 0,12\%$  Cu. При введении марганца уменьшается вредное влияние железа. Это связано с тем, что марганец с железом образует твердый раствор, на котором перенапряжение водорода больше, чем на железе.

Неметаллические включения хлоридов (флюсовые включения), которые попадают в металл при выплавке с использованием в качестве флюсов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, усиливают коррозию во влажной среде. В отличие от коррозии при полном погружении в растворах электролитов, когда магний корродирует почти с чистой водородной деполяризацией, в атмосферных условиях под пленкой влаги коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. С уменьшением толщины пленки влаги доступ кислорода к поверхности магния облегчается и доля кислородной деполяризации увеличивается.

В настоящее время находят применение магниевые сплавы систем Mg—Mn, Mg—Al—Zn—Mn, Mg—Zn—Zr, Mg—Nd—Mn—Ni и др. Многие маг-

ниевые сплавы могут быть упрочнены закалкой и старением. Алюминий и цинк с магнием образуют твердые растворы и интерметаллические соединения  $Mg_2Zn_3$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$  и др.; марганец с магнием образуют твердый раствор. Интерметаллические соединения в магниевых сплавах, как правило, являются эффективными катодами и понижают коррозионную стойкость в растворах хлорида натрия. Исключение составляет интерметаллическое соединение  $Mg_{17}Al_{12}$ , перенапряжение водорода на котором высокое. Благодаря этому коррозионная стойкость сплавов системы Mg—Al в состаренном состоянии выше, чем в закаленном. Ряд деформированных магниевых сплавов с повышенным содержанием алюминия обнаруживает коррозионное растрескивание.

Для защиты от коррозии магниевых сплавов применяют хромирование, фосфатирование, анодное окисление с последующей окраской.

## 5. Коррозия никеля и его сплавов

Стандартный электродный потенциал никеля равен  $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25$  В. В аэрированном 3%-ном растворе NaCl стационарный потенциал никеля также отрицательный и составляет  $-0,007$  В. По сравнению с железом он более склонен к пассивированию. В нейтральных растворах солей никель корродирует с кислородной деполяризацией.

В растворах неокислительных кислот (HCl, разбавленная  $H_2SO_4$ ) никель корродирует с небольшой скоростью с водородной деполяризацией. Аэрация раствора этих кислот значительно увеличивает скорость коррозии. Повышение температуры также увеличивает скорость коррозии. В растворах азотной кислоты никель имеет сравнительно низкую коррозионную стойкость.

Скорость атмосферной коррозии никеля в сильной степени зависит от наличия загрязнений в воздухе. Если в сельской и морской атмосфере никель сравнительно устойчив, то в индустриальной атмосфере, содержащей оксиды серы, он быстро тускнеет и заметно корродирует. Это связано с тем, что в присутствии оксидов серы образуется пленка, состоящая в основном из сульфата никеля, которая не обладает защитными свойствами.

Легирование никеля медью несколько повышает его коррозионную стойкость в растворах неокислительных кислот. Эти сплавы в морской воде менее склонны к питтинговой коррозии, чем никель. Сплав никеля, содержащий 30% Cu (монель-металл), обладает высокой коррозионной стойко-

стью в морской и пресной водах, разбавленных растворах серной кислоты (при концентрации меньше 20%), плавиковой и ортофосфорной кислотах. Легирование никеля хромом значительно повышает коррозионную стойкость в окислительных средах, например в растворах азотной кислоты. Однако эти сплавы более чувствительны к воздействию соляной кислоты и анионов хлора, чем чистый никель. При легировании никеля молибденом повышается коррозионная стойкость в неокислительных средах — соляной кислоте, разбавленных растворах серной кислоты. Легирование никеля одновременно хромом и молибденом повышает коррозионную стойкость сплава в окислительных и восстановительных средах.

### **6. Коррозия титана и его сплавов**

Титан относится к термодинамически неустойчивым металлам: его стандартный электродный потенциал составляет  $\varphi_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^0 = -1,63$  В. Однако он легко пассивируется, в результате чего стационарный электродный потенциал в морской воде составляет  $+0,09$  В. Титан сохраняет пассивное состояние не только в растворах, содержащих кислород, но и в растворах, содержащих, помимо кислорода, активаторы, например анионы хлора. Это и определяет его высокую коррозионную стойкость в морской воде, в азотной кислоте, разбавленных растворах соляной, серной и фосфорной кислот.

При концентрации соляной кислоты выше 10% и фосфорной выше 30% скорость коррозии титана увеличивается. В серной кислоте при концентрации до 40% скорость коррозии повышается, а затем уменьшается и при концентрации около 60% мала; при дальнейшем увеличении концентрации до 80% скорость коррозии титана резко возрастает.

Следует иметь в виду, что, несмотря на высокую коррозионную стойкость титана в азотной кислоте, включая концентрированную, при приложении растягивающих напряжений в результате нарушения сплошности оксидной пленки скорость коррозии может значительно увеличиваться.

Для получения сплавов с высокими механическими свойствами титан легируют алюминием, молибденом, ванадием, марганцем, хромом, оловом и др. Большой частью промышленные сплавы титана содержат алюминий, который повышает временное сопротивление, но уменьшает пластичность сплава.

При коррозии с водородной депполяризацией титановые сплавы наводороживаются, в результате чего их механические свойства ухудшаются.

При одновременном действии растягивающих напряжений и хлоридов при повышенных температурах (350—500° С) титановые сплавы обнаруживают коррозионное растрескивание («солевая коррозия»). С увеличением содержания алюминия сопротивление коррозионному растрескиванию понижается.

## 7. Коррозия цинка и кадмия

Стандартный электродный потенциал цинка равен  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$  В и кадмия  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,4$  В. В 3%-ном растворе NaCl электродные потенциалы цинка и кадмия соответственно равны 0,83 и —0,52 В. Поэтому цинк и кадмий могут корродировать ис водородной, и с кислородной деполяризацией.

В кислых средах цинк и кадмий корродируют с водородной деполяризацией. Примеси с низким перенапряжением водорода, например железо, медь и др., ускоряют коррозию цинка в растворе кислоты. Цинк высокой чистоты в неокислительных кислотах корродирует медленно.

В нейтральных растворах и под тонкой пленкой влаги (атмосферная коррозия) цинк и кадмий корродируют с кислородной деполяризацией. При этом на поверхности металлов образуются защитные пленки гидроксида цинка и кадмия. Следует иметь в виду, что гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами и растворяется в кислых и щелочных растворах, а для гидроксида кадмия характерны только основные свойства. Поэтому при повышении рН скорость коррозии цинка сначала понижается, а затем повышается. В щелочных растворах цинк корродирует с водородной деполяризацией:

анодный процесс:  $\text{Zn} + 4\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e^-$ ;

катодный процесс:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ;

$\text{Zn} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2\uparrow$

В отличие от цинка скорость коррозии кадмия с увеличением рН понижается.

На скорость коррозии цинка в нейтральной среде большое влияние оказывает температура. При повышении ее до 50° С скорость коррозии в дистиллированной воде мало изменяется. При дальнейшем повышении температуры скорость коррозии цинка сначала повышается, достигая максимального значения при температуре около 70° С, а затем понижается (рис. 58). Наблюдаемые закономерности связывают с тем, что при температуре до ~50°С и выше 95° С на цинке образуется плотная пленка с высокими защит-

ными свойствами. В интервале температур 50—95° С на цинке образуется зернистая пленка продуктов коррозии с низкими защитными свойствами. При этом необходимо иметь в виду, что электродный потенциал цинка при повышенных температурах становится более положительным, чем железа. Поэтому в паре железо — цинк при этих условиях цинк работает катодом и коррозия железа усиливается.

На скорость коррозии цинка и кадмия в атмосферных условиях большое влияние оказывают относительная влажность, время пребывания пленки влаги на поверхности металла и состав атмосферы.

В атмосфере, загрязненной оксидом серы (IV), а также в растворах, содержащих хлориды, коррозия цинка значительно усиливается. В условиях повышенной относительной влажности и температуры (тропические условия) цинк обнаруживает низкую коррозионную стойкость, при этом образуются рыхлые продукты коррозии. В отличие от цинка кадмий имеет повышенную коррозионную стойкость в тропических условиях и в растворах, содержащих хлориды. В индустриальной атмосфере скорость коррозии кадмия выше, чем цинка. Для повышения коррозионной стойкости цинковых и кадмиевых покрытий наиболее широко применяют хромирование.

## **МЕРЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ МЕТАЛЛОВ**

Для борьбы с коррозией металлов принимают разнообразные меры, учитывающие особенности не только самого металла, но и условий его эксплуатации. Поэтому нет какой-либо единой системы выбора и применения мер защиты от коррозии. Все используемые в практике меры можно классифицировать по характеру их воздействия на три основных фактора, в совокупности определяющих протекание коррозионного процесса — металл, коррозионную среду и особенности конструкции изделия.

### **1. Воздействие на металл**

К числу мер борьбы, основанных на оказании соответствующего противокоррозионного воздействия на металл, можно отнести: коррозионностойкое легирование, термообработку, применение различных покрытий, ингибиторов и смазок, а также использование электрохимической защиты.

*Коррозионностойкое легирование* и термообработку используют в основном тогда, когда металл конструкции не позволяет применять другие меры защиты. *Термообработка*, повышающая коррозионную стойкость металла, способствует предотвращению выпадения карбидов хрома по границам зерен нержавеющей стали аустенитного класса, гомогенизации структуры металла, снятию внутренних напряжений и др.

Для защиты от коррозии применяют *металлические, неорганические и органические покрытия*. Металлические покрытия получают различными способами: электроосаждением (гальванический способ), термодиффузионным насыщением поверхностного слоя, путем погружения в горячий металл (горячий способ), плакированием, металлизацией, напылением, методом вакуумной конденсации и т. д.

*Ингибиторы и специальные защитные смазки* применяют в процессе эксплуатации, а также при кратковременном и длительном хранении. Эти средства защиты при необходимости легко удаляются и возобновляются. Этим они существенно отличаются от различного вида защитных покрытий, имеющих прочное сцепление с поверхностью защищаемых деталей.

*Электрохимическая защита* заключается в том, что металлоконструкции, эксплуатирующиеся в морской воде, почве или в другой электропроводящей среде, подвергают внешней анодной или катодной поляризации, а также протекторной защите.

### **Воздействие на среду**

Специальные меры, понижающие агрессивность коррозионной среды, широко используют для решения многих практических проблем, связанных с развитием коррозионного разрушения металлоконструкций.

Например, в целях снижения коррозии при нагреве металла используют так называемые *инертные или защитные атмосферы*. Для уменьшения электрохимической коррозии в коррозионную среду вводят ингибиторы. Другой способ снижения коррозии в водных растворах — *обескислороживание*.

К способам борьбы с коррозией, основанным на принципе влияния на коррозионную среду, относится также *осушение атмосферы* специальными адсорбентами в замкнутом пространстве, используемое при консервации (временной защите) металлоизделий; здесь также могут быть использованы летучие *ингибиторы и инертные газы*.

*Воздействие на конструкцию*

Конструкционный материал, наиболее стойкий в данной коррозионной среде, далеко не во всех случаях позволяет предотвратить опасность быстрого коррозионного разрушения. Очень важен и правильный учет различных конструктивных факторов, которые могут оказать существенное влияние на степень защищенности металлоизделия.

*Контакт с металлами и неметаллами* имеет большое значение для оценки опасности коррозии. В частности, при конструировании следует учитывать опасность контактной коррозии, в связи с чем нельзя без соответствующей изоляции соприкасающихся поверхностей сочетать в конструкции металлы, существенно отличающиеся по величине потенциалов. Не менее важно использование в конструкции различных неметаллических материалов, в том числе теплоизоляционных, электроизоляционных и др. Известно, что некоторые из этих материалов, например войлок, асбест, древесина, могут впитывать и удерживать влагу и, таким образом, быть очагами усиленной коррозии. Некоторые полимерные материалы, подвергаясь со временем старению, при соприкосновении с водой могут выделять коррозионноактивные агенты,- ускоряющие разрушение металлов. Поэтому изоляционные материалы часто пропитывают каменноугольным дегтем или битумом, а применяемые полимерные материалы подвергают специальным исследованиям с целью определения опасности выделения агрессивных агентов.

*Скопление влаги* в различных элементах конструкции способствует развитию коррозии. Поэтому при создании различных конструкций предусматривают возможность проветривания полостей, наличие дренажных отверстий и др. Исключительно опасно в коррозионном отношении наличие щелей и зазоров. На изделии не должно быть различных углублений, канавок и пазов, в которых может скапливаться влага. Элементы конструкции должны быть по возможности обтекаемыми; это облегчает испарение влаги.

При конструировании следует стремиться к тому, чтобы у деталей было наименьшее отношение периметра сечения к его площади. Это отношение, характеризующее поверхность элемента конструкции, соприкасающуюся с коррозионной средой, принято называть *слитностью сечения*. Дешевизна конструкций из уголков и швеллеров находится в противоречии с их уязвимостью в коррозионном отношении, так как их детали имеют большую слитность сечения. Соединения этих элементов конструкции сложно защитить от коррозии. Затруднено и удаление продуктов коррозии, а также зачистка, предшествующая окраске изделий.

Большое значение имеет *характер соединения элементов конструкции*. В частности, сварка предпочтительнее клепаных и болтовых соединений, так как при этом полностью исключена возможность появления пор. Перед клепкой следует осуществлять грунтовку соединяемых поверхностей. При соединении различных элементов конструкции могут возникать внутренние напряжения. Учет этой опасности поможет исключить коррозионное растрескивание или другой вид коррозионно-механического разрушения.

Существуют и другие требования к конструированию, обеспечивающие создание изделий, в наименьшей степени подверженных опасности развития коррозии. К ним относятся: требования к общей компоновке и расположению элементов, учет возможности нанесения и возобновления различных покрытий в процессе эксплуатации и при ремонте, учет особенностей эксплуатации изделий и др.

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Нанесение защитных металлических покрытий — один из самых распространенных методов борьбы с коррозией. Эти покрытия не только защищают от коррозии, но и придают их поверхности ряд ценных физико-механических свойств: твердость, износоустойчивость, электропроводность, паяемость, отражательную способность, обеспечивают изделиям декоративную отделку и т. д.

По способу защитного действия металлические покрытия делят на *катодные и анодные*.

*Катодные покрытия* имеют более положительный, а анодные более электроотрицательный потенциалы по сравнению с потенциалом металла, на который они нанесены. Так, например, медь, никель, серебро, золото, осажденные на сталь, являются катодными покрытиями, а цинк и кадмий по отношению к этой же стали — анодными покрытиями.

Необходимо отметить, что вид покрытия зависит не только от природы металлов, но и от состава коррозионной среды. Олово по отношению к железу в растворах неорганических кислот и солей играет роль катодного покрытия, а в ряде органических кислот (пищевых консервах) служит анодом. В обычных условиях катодные покрытия защищают металл изделия механически, изолируя его от окружающей среды. Основное требование к ка-

тодным покрытиям — беспористость. В противном случае при погружении изделия в электролит или при конденсации на его поверхности тонкой пленки влаги обнаженные (в порах или трещинах) участки основного металла становятся анодами, а поверхность покрытия катодом. В местах несплошностей начнется коррозия основного металла, которая может распространяться под покрытие.

*Анодные покрытия* защищают металл изделия не только механически, но главным образом электрохимически. В образовавшемся гальваническом элементе металл покрытия становится анодом и подвергается коррозии, а обнаженные (в порах) участки основного металла выполняют роль катодов и не разрушаются, пока сохраняется электрический контакт покрытия с защищаемым металлом и через систему проходит достаточный ток. Поэтому степень пористости анодных покрытий в отличие от катодных не играет существенной роли.

В отдельных случаях электрохимическая защита может иметь место при нанесении катодных покрытий. Это происходит, если металл покрытия по отношению к изделию является эффективным катодом, а основной металл склонен к пассивации. Возникающая анодная поляризация пассивирует незащищенные (в порах) участки основного металла и затрудняет их разрушение. Такой вид анодной электрохимической защиты проявляется для медных покрытий на сталях 12Х13 и 12Х18Н9Т в растворах серной кислоты.

Основной способ нанесения защитных металлических покрытий — гальванический. Применяют также термодиффузионный и механотермический методы, металлизацию напылением и погружением в расплав.

## **1. Гальванические покрытия**

### *Основные закономерности*

Гальванический метод осаждения защитных металлических покрытий получил очень широкое распространение в промышленности. По сравнению с другими способами нанесения металлопокрытий он имеет ряд серьезных преимуществ: высокую экономичность (защита металла от коррозии достигается весьма тонкими покрытиями), возможность получения покрытий одного и того же металла с различными механическими свойствами, легкую управляемость процесса (регулирование толщины и свойств металлических

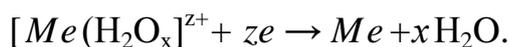
осадков путем изменения состава электролита и режима электролиза), возможность получения сплавов разнообразного состава без применения высоких температур, хорошее сцепление с основным металлом и др.

Недостаток гальванического метода — неравномерность толщины покрытия на изделиях сложного профиля.

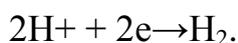
Электрохимическое осаждение металлов проводят в гальванической ванне постоянного тока (рис. 60). Покрываемое металлом изделие навешивают на катод. В качестве анодов используют пластины из осаждаемого металла (растворимые аноды) или из материала, нерастворимого в электролите (нерастворимые аноды).

Обязательный компонент электролита — ион металла, осаждающийся на катоде. В состав электролита могут также входить вещества, повышающие его электропроводность, регулирующие протекание анодного процесса, обеспечивающие постоянство pH, поверхностно-активные вещества, повышающие поляризацию катодного процесса, блескообразующие и выравнивающие добавки и др.

Гальваническое осаждение металла происходит в результате электрохимической реакции разряда гидратированных ионов металла на катоде и вхождения образовавшихся атомов в состав кристаллической решетки покрытия. Общую схему процесса можно выразить уравнением



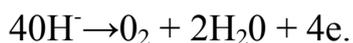
Одновременно с разрядом ионов металла может протекать реакция выделения водорода



На аноде происходят процессы электрохимического растворения металла электрода:



и выделения кислорода



Электроосаждение металлов протекает по стадиям, важнейшими из которых являются:

1) доставка разряжающихся ионов металла из объема электролита к поверхности катода в основном благодаря диффузии и конвекции;

2) разряд гидратированных ионов металла, включающий частичную или полную дегидратацию ионов и адсорбцию разрядившихся частиц на электроде;

3) перемещение (диффузия) разрядившихся частиц по поверхности электрода к местам кристаллизации (местам роста), вхождение атомов в кристаллическую решетку, образование и рост кристаллических зародышей.

Согласно современным представлениям электрокристаллизация происходит одновременно не по всей поверхности электрода, а сначала лишь на активных местах, получивших название мест роста. К ним относятся вершины углов и ребер кристалла, дефекты поверхности катода (дислокации).

Сначала возникают кристаллические зародыши, которые затем растут вследствие присоединения разрядившихся атомов металла. Структура гальванического осадка определяется соотношением скоростей образования кристаллических зародышей и их роста. Чем выше относительная скорость образования зародышей, тем более мелкозерниста структура покрытия. Возникновение кристаллических зародышей сопряжено с большей затратой энергии по сравнению с их ростом. Поэтому повышение катодной поляризации способствует образованию мелкозернистых покрытий, которые обладают лучшими защитными свойствами.

Возможен процесс кристаллизации и без образования кристаллических зародышей. Он происходит при низкой поляризации на участках поверхности электрода, имеющих винтовые дислокации, которые и служат местом роста кристалла.

Скорость электроосаждения металла и величина поляризации (перенапряжения) лимитируются наиболее медленной стадией процесса. Ею может быть любая из рассмотренных выше стадий.

Структура гальванического покрытия, его физико-механические и защитные свойства определяются природой осаждаемого металла, составом раствора и режимами электролиза.

В зависимости от того, в каком виде ион разряжающегося металла находится в растворе, все электролиты делятся на *комплексные* и *простые*. Разряд комплексных ионов' на катоде происходит при более высоком перенапряжении, чем разряд простых ионов. Поэтому осадки, полученные из комплексных электролитов, более мелкозернисты и раномерны по толщине. Однако у этих электролитов ниже выход металла по току и более низкие рабочие плотности тока, т. е. по производительности они уступают простым

электролитам, в которых ион металла находится в виде простых гидратированных ионов.

Часто в растворы для электроосаждения металлов вводят поверхностно-активные вещества определенного класса. Они способствуют повышению катодной поляризации, что позволяет получать более плотные, мелкозернистые покрытия. В ряде случаев осаждение металла (например, олова, свинца из простых электролитов) при отсутствии добавок поверхностно-активных веществ вообще не происходит или осадки образуются в виде отдельных изолированных кристаллов. Поверхностно-активные вещества применяют также в качестве блескооб-разующих и выравнивающих добавок, обеспечивающих получение гладких и блестящих покрытий непосредственно в процессе электролиза без последующей механической полировки.

Повышение плотности тока увеличивает катодную поляризацию и скорость осаждения металла. Однако верхний предел ее ограничен эффектом дендритообразования, наступающим при достижении предельного тока, т. е. плотности тока, при которой скорости разряда ионов и доставки их к поверхности электрода равны.

Важную роль играет температура электролита. С ее повышением возрастает предельный ток, а следовательно, и верхний предел рабочей плотности тока, увеличивается растворимость солей, электропроводность растворов, а для большинства металлов — и выход по току. Распределение тока по поверхности изделия в гальванической ванне никогда не бывает равномерным. Это приводит к разной скорости осаждения, а следовательно, и толщине покрытия на отдельных участках катода. Особенно сильный разброс по толщине наблюдается на изделиях сложного профиля, что отрицательно сказывается на защитных свойствах покрытия. Равномерность толщины осаждаемого покрытия улучшается с увеличением электропроводности электролита, ростом поляризации с ростом плотности тока, уменьшением выхода металла по току при повышении плотности тока, увеличением расстояния между катодом и анодом.

Способность гальванической ванны давать равномерные по толщине покрытия на рельефной поверхности называется *рассеивающей способностью*. Наибольшей рассеивающей способностью обладают комплексные электролиты.

*Подготовка поверхности перед нанесением покрытий*

Получение покрытий, прочно сцепленных с основным металлом и с хорошим внешним видом, невозможно без тщательной подготовки поверхности. Перед нанесением покрытий детали должны быть очищены от окалины, ржавчины, окислов, жировых загрязнений. Даже совершенно чистые по внешнему виду детали необходимо обезжирить и подвергнуть травлению.

Различают механическую, химическую и электрохимическую обработку поверхности.

*Механическая обработка* — это удаление неровностей, царапин, заусениц с целью получения блестящей поверхности. Для этого используют пескоструйную обработку, галтовку, крацевание, шлифовку и полировку.

*Химическая и электрохимическая обработка* включает обезжиривание, травление, декапирование, электрохимическое полирование.

*Химическое обезжиривание* проводят в щелочных растворах и в органических растворителях.

В щелочных растворах жиры растительного и животного происхождения омыляются, разлагаясь на растворимые в воде соли жирных кислот и глицерин. Минеральные масла в щелочах не омыляются. Поэтому для их удаления в щелочные растворы для обезжиривания, содержащие, кроме едкого натра, тринатрийфосфат и кальцинированную соду, вводят эмульгаторы и смачивающие добавки: синтанол, жидкое стекло. Например, для обезжиривания стальных деталей, загрязненных рабочими и консервационными маслами, используют раствор, содержащий, г/л: NaOH 5—35; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 15—35; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15—35; синтанол ДС10 3—5. Температура процесса 60—80° С, время обработки 3—20 мин.

Обезжиривание в органических растворителях (керосин, бензин, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод) сводится к растворению омыляемых и неомыляемых жиров.

*Электрохимическое обезжиривание* осуществляют на катоде или аноде в щелочных растворах примерно того же состава, что и при химическом обезжиривании, но менее концентрированных. При этом значительно ускоряется процесс, и более полно удаляются жировые загрязнения.

Механизм обезжиривания сводится к понижению поверхностного натяжения и увеличению смачиваемости металла раствором вследствие поляризации электрода. Выделяющиеся пузырьки газа прилипают к капелькам масла, способствуют их отрыву и всплытию на поверхность раствора.

Недостаток катодного обезжиривания — наводороживание деталей, в результате чего возможно появление хрупкости. Поэтому нередко после катодного обезжиривания проводят короткое анодное обезжиривание.

**Травление** — удаление поверхностных окислов химическим или электрохимическим способом.

Составы растворов для химического травления выбирают в зависимости от природы металла. Травление черных металлов чаще всего проводят в серной и соляной кислотах. Для борьбы с перетравливанием и наводороживанием (химическое травление в кислотах сопровождается выделением водорода) в травильные растворы добавляют специальные вещества — ингибиторы травления. Их введение замедляет или прекращает растворение металла, не снижая скорости растворения окислов.

Травление алюминия и его сплавов проводят в 5—10%-ном растворе HCl или 10—15%-ном растворе NaOH с добавлением 30 г/л NaCl.

Электрохимическое травление основано на электрохимическом растворении металла и механическом отрывании окислов пузырьками выделяющегося газа.

**Декапирование** — дополнительное травление изделий в течение нескольких секунд непосредственно перед процессом электроосаждения металла с целью удаления тонких пассивирующих пленок и активирования поверхности деталей.

#### *Нанесение гальванических покрытий*

В машиностроении для защиты изделий от коррозии используют гальваническое осаждение многих металлов: цинка, кадмия, никеля, хрома, олова, свинца, золота, серебра и др. Применяют также электролитические сплавы, например Cu—Zn, Cu—Sn, Sn—Bi и многослойные покрытия.

Наиболее эффективно (электрохимически и механически) защищают черные металлы от коррозии анодные покрытия *цинком* и *кадмием*.

Сравнительно высокая стойкость цинка в атмосфере, его доступность и дешевизна обеспечили ему очень широкое применение для защиты стальных листов, проволоки, крепежа деталей машин, водопроводных труб, резервуаров и др. В морских условиях цинковые покрытия разрушаются относительно быстро.

Кадмий дороже цинка, но более стоек в кислых и нейтральных средах, растворах хлоридов. В атмосфере промышленных городов кадмиевые покрытия менее стойки, чем цинковые. Поэтому кадмирование чаще ис-

пользуют для защиты черных и цветных металлов в условиях морского климата или при воздействии жидкой среды, содержащей хлориды.

Осаждение *цинка* и *кадмия* проводят из простых и комплексных электролитов. Первые, как более производительные, но обладающие худшей рассеивающей способностью, применяют для нанесения металла на изделия простой формы (стальные листы, проволока и др.), вторые — при осаждении на изделия сложного профиля, где важна равномерность покрытия.

Примерами простых электролитов цинкования и кадмирования, работающих при комнатной температуре, являются следующие, г/л:

1)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  200—250;  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  50—100;  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  20—30; декстрин 10;  $pH=3,5 \div 4,5$ ; плотность тока 1—4 А/дм<sup>2</sup>;

2)  $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$  40—60;  $(NH_4)_2SO_4$  30—40;  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  25—30; желатина 0,5;  $pH=2,5 \div 4,5$ ; плотность тока 1—4 А/дм<sup>2</sup>.

В качестве комплексных электролитов чаще других используют цианистые электролиты следующих составов, г/л:

1)  $ZnO$  10-18;  $NaCN$  20—30;  $NaOH$  50-70;  $Na_2S$  0,5—5; плотность тока 0,5—1 А/дм<sup>2</sup>;

2)  $CdO$  25—40;  $NaCN$  80—130;  $NaOH$  20—30;  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  40—60; плотность тока 0,5—2 А/дм<sup>2</sup>.

Очень распространены *никелевые* покрытия. Их широко применяют для защиты изделий от коррозии и для декоративной отделки в машиностроении, приборостроении, автомобильной, медицинской, электронной промышленности, при изготовлении предметов бытового потребления. Никелевые покрытия весьма стойки в атмосфере, растворах щелочей и некоторых органических кислот, что обусловлено сильно выраженной способностью никеля к пассивации в этих средах.

Так как никель более благородный по сравнению с железом металл, то защита от коррозии никелевыми покрытиями возможна только при отсутствии в них пор. Поэтому используют либо толстые покрытия (25—35 мкм), либо в сочетании их с другими металлами, например, наносят подслоем меди 25—30 мкм, а затем 10—15 мкм никеля.

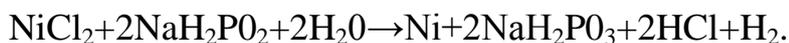
Чаще всего никелирование осуществляют из электролита состава, г/л:  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  260—300;  $H_3BO_3$  30—35;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  40—60 с блескообразующими и выравнивающими добавками (1,4-бутиндиола 0,12—0,16 г/л, сахарина 0,7—1,3 г/л, фталимида 0,08—0,1 г/л).

Очень эффективно трехслойное никелирование, при котором осаждают три слоя никеля из различных по составу электролитов. Нижний слой нике-

ля матовый или полублестящий из электролита с органическими добавками, не содержащими серы. Его толщина составляет примерно  $\frac{2}{3}$  от суммарной толщины покрытия (~20 мкм). Затем наносят слой никеля толщиной 1—2 мкм, содержащий 0,14—0,2% S. В третьем, верхнем зеркально-блестящем слое находится около 0,05% S.

Из-за повышенного содержания серы в среднем слое его потенциал более электроотрицателен по отношению к верхнему и нижнему слоям. Будучи активным анодом, он сильно замедляет разрушение верхнего и особенно нижнего слоев: коррозия распространяется горизонтально вдоль границы блестящего и полублестящего слоев.

Никелирование может быть осуществлено химическим путем без подвода к покрываемой детали электрического тока. Основными компонентами электролита являются соли никеля, восстановитель (гипофосфит, борогидрид и др.) и добавки, стабилизирующие раствор и препятствующие протеканию восстановительного процесса в объеме электролита. Никель осаждается в результате восстановления его ионов восстановителем, например гипофосфитом натрия:



Процесс происходит на поверхности стальной детали, являющейся катализатором реакции восстановления. Кроме железа, каталитически активны никель, кобальт, алюминий, палладий. Для химического осаждения никеля на медь и медные сплавы поверхность этих металлов должна контактироваться с никелевой или алюминиевой проволокой.

Химические никелевые покрытия отличаются более высокой твердостью, так как содержат в зависимости от типа восстановителя фосфор (3—15%) или бор, имеют повышенную коррозионную стойкость. Главное достоинство процесса химического никелирования — равномерность толщины покрытия на любом рельефном профиле изделия.

Химическим путем никель может быть осажден на неметаллические материалы (стекло, керамику, пластмассы).

*Хромовое* покрытие наносят из раствора, содержащего  $\text{CrO}_3$  250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 г/л; плотность тока 30—80 А/дм<sup>2</sup>, температура процесса 40—70° С.

В зависимости от величины плотности тока и температуры получают блестящие и матовые осадки с различными механическими свойствами.

Из-за сильно выраженной способности к пассивации хром приобретает повышенную химическую стойкость и является катодным покрытием по отношению к стали. Он хорошо сопротивляется атмосферной коррозии, стоек в азотной кислоте, ряде органических кислот, в растворах многих солей, в том числе содержащих серу.

Хромовые покрытия характеризуются высокой твердостью (до 11000—13000 МПа), имеют красивый внешний вид и используются в качестве защитно-декоративных, износоустойчивых покрытий, а также для восстановления изношенных деталей машин и механизмов. Хромирование широко применяют при изготовлении режущего инструмента, валов, осей цилиндров, двигателей, лопаток паровых и водяных турбин и др.

Однако хромовые покрытия отличаются большой пористостью, склонны к растрескиванию. Поэтому в качестве защитно-декоративного покрытия осаждение хрома проводят в сочетании с другими металлами, например с медью, никелем.

*Оловянные* покрытия применяют главным образом для защиты от коррозии в растворах органических кислот и солей, содержащихся в пищевых продуктах, а также от атмосферной коррозии в приборостроении, где наряду с защитными свойствами необходимо обеспечить паяемость изделия.

Во многих пищевых средах в паре с железом олово является анодом. Продукты коррозии олова нетоксичны. Этим и объясняется применение этого дорогого металла для защиты от коррозии консервной тары.

Олово наносят из сернокислых и щелочных электролитов. Сернокислые электролиты содержат сернокислое олово, серную кислоту и добавки поверхностно-активных веществ (клей, крезол, препарат ОС-20), при отсутствии которых ион  $\text{Sn}^{2+}$  разряжается почти без поляризации.

В щелочных электролитах ион олова находится в виде комплексного аниона  $\text{SnO}_3^{2-}$ . Эти электролиты (50—70 г/л  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , 30—60 г/л  $\text{NaOH}$ ) обладают очень высокой рассеивающей способностью.

Процесс электроосаждения металлов осуществляется в стационарных, колокольных, барабанных ваннах, на полуавтоматических и автоматических линиях.

Корпус стационарной ванны обычно изготавливают из листовой стали с футеровкой внутренних стенок стойким в электролите материалом (винипласт, резина, эмаль, полиэтилен, фторопласт и др.). Нагрев или охлаждение электролита осуществляют с помощью водяной рубашки или змеевика.

Ванны оборудуют механизмом для встряхивания катодных штанг, воздушными барботерами.

Покрытие мелких деталей проводят во вращающихся колоколах и барабанах.

Полуавтоматические и автоматические линии представляют собой комплект ванн, где выполняются все операции нанесения однослойных и многослойных покрытий. Перемещение подвесок и барабанов с деталями осуществляют вручную или автоматически с помощью автооператоров и движущихся траверс. В автоматизированных линиях все операции гальванического процесса, кроме монтажа деталей на подвески и их разгрузки, выполняются автоматически по заданным режимам.

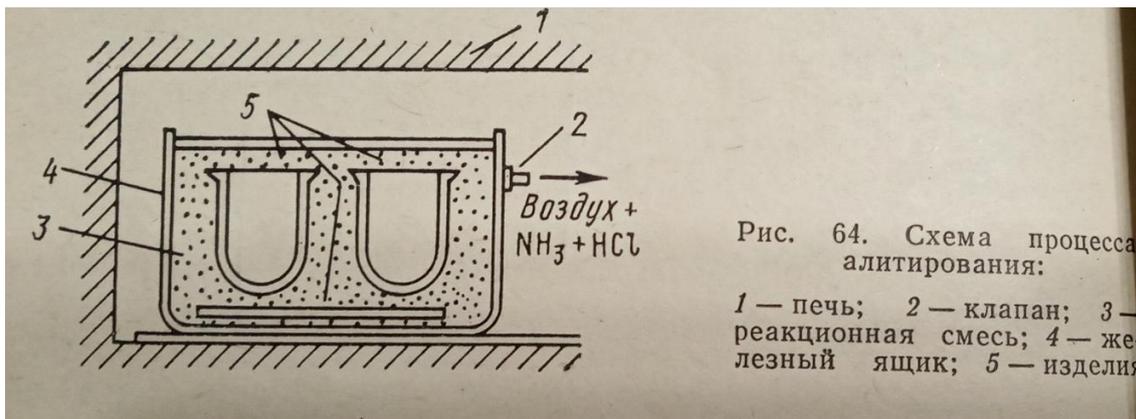
## 2. Термодиффузионные покрытия

Покрытие образуется в результате диффузии из твердой или газообразной фазы алюминия (*алитирование*), хрома (*термохромирование*), кремния (*термосилицирование*) в основной металл (сталь).

Процесс проводят при высокой температуре, в вакууме, в нейтральной или восстановительной среде, в атмосфере газообразного хлора. Изделия помещают в порошок наносимого элемента, либо в порошкообразное соединение этого металла, термически разлагающееся при температуре ниже температуры диффузии, либо в расплав.

Необходимое условие диффузии — нарушение структуры металлической решетки основного металла. При высокой температуре, приближающейся к температуре плавления, подвижность металлических ионов настолько велика, что происходит обмен металлов. Толщина покрытия определяется температурой и временем проведения процесса.

В результате диффузии в поверхностном слое стали образуются сплавы окислов  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$  или двойных сплавов  $FeAl_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Fe_2SiO_4$ , обладающих повышенными защитными свойствами и обуславливающих значительную жаростойкость термодиффузионных покрытий.



*Алитирование* стальных изделий осуществляют в собранном виде, так как образующийся при этом защитный слой хрупок и не допускает механической обработки (за исключением сварки).

Детали, очищенные от окалины, ржавчины и грязи, загружают в герметически закрывающийся ящик (реактор), тщательно засыпают реакционной смесью, состоящей из 50% алюминиевого порошка, 45—48% окиси алюминия и 2—5% нашатыря. Нагрев ведут в течение 3—4 ч при температуре 950—1000° С.

Окислы алюминия необходимы для предотвращения спекания металлического порошка. Нашатырь создает в реакторе защитную неокислительную атмосферу: при нагревании он разлагается на аммиак и хлористый водород, которые вытесняют из реактора воздух. Алюминиевый порошок должен быть очень тонким, чтобы он смог проникнуть ко всем участкам поверхности обрабатываемой детали.

Алитированное железо стойко в парах серы и сернистом газе и применяется для защиты от окисления котельной аппаратуры, деталей газогенераторов, муфелей и др. Диффузионное насыщение стали алюминием — один из самых надежных способов защиты аппаратуры от окисляющего действия кислорода воздуха при повышенных температурах.

*Термохромирование* проводят при температуре 1000—1150° С в смеси порошкообразного хрома, каолина (для борьбы со спеканием) и нашатыря (для создания неокислительной атмосферы). Образующийся в результате диффузии хрома в сталь поверхностный слой представляет собой твердый раствор Fe—Cr. Он обладает высокой жаростойкостью и твердостью. Термохромирование можно проводить и в газовой фазе — в парах хлористых солей хрома.

*Силицирование*, как и термохромирование, осуществляют в порошкообразной (смесь измельченного кремния или ферросилиция с хлористым аммонием) и газовой (парах четыреххлористого кремния) средах при температуре 1000—1200° С. Диффузионное силицирование хорошо защищает углеродистую сталь от газовой коррозии.

### **3. Метод погружения в расплавленный металл («горячий метод»)**

Это старейший и наиболее простой метод нанесения цинка, олова, свинца на стальные листы и проволоку. «Горячие» покрытия образуются при погружении защищаемого металла в расплавленный металл покрытия. Для растворения поверхностных окислов и обеспечения лучшего сцепления покрываемый металл предварительно обрабатывают флюсом.

Покрытия образуются достаточно толстые, практически беспористые, но неравномерные по толщине. К недостаткам метода относится также сравнительно большой расход цветных металлов: помимо избыточной толщины.

В настоящее время метод погружения вытесняется другими, более экономичными методами, например методом гальванического осаждения.

### **4. Плакирование**

Метод применяют при изготовлении биметаллических листов, ленты, проволоки, для облицовки стальных сосудов, автоклавов. Плакирование - механотермический метод получения защитного металлического слоя.

Покрытие образуется в результате совместной прокатки, горячей пресовки, нагрева под давлением двух металлов, один из которых играет роль защитного покрытия. Толщина покрытия обычно составляет 10—20% от

2

толщины основного металла.

Сцепление слоев очень хорошее, так как обеспечивается диффузией при одновременном действии температуры и давления.

Защитные свойства покрытия при неповрежденной поверхности практически не отличаются от свойств плакирующего металла.

Изготовление жаростойких биметаллов способствует значительной экономии высоколегированной стали.

## **5. Металлизация напылением**

Сущность метода состоит в нанесении расплавленного металла на поверхность защищаемой конструкции с помощью струи сжатого воздуха или инертного газа. Частицы расплавленного металла, двигаясь с большой скоростью, ударяются о поверхность основного металла, сцепляются с ней, образуя металлическое покрытие. Метод пригоден для нанесения покрытия на неметаллические материалы. Распылять можно многие металлы. Разработаны методы распыления высококачественных сталей, что позволяет не изготавливать все изделия из этого ценного материала. Однако чаще всего на сталь напыляют анодные покрытия — цинк, алюминий. Иногда наносят покрытия с подслоем.

Расплавление металла и его распыление производят специальными аппаратами — шприц-пистолетами. ред через направляющее устройство, достигает пламени, расплавляется и распыляется сжатым' воздухом, поступающим через сопло. Недостатки напыленных покрытий — пористость вследствие чешуйчатой структуры застывших брызг металла и не очень прочное сцепление с защищаемым металлом.

## **НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

### **1. Неорганические покрытия**

Большинство металлов окисляется кислородом воздуха с образованием поверхностных оксидных пленок. Однако эти пленки в силу, незначительной толщины не обеспечивают надежной защиты от коррозии. Особенно слабы в этом отношении естественные пленки на железе.

Между тем в результате определенной химической или электрохимической обработки можно создать на поверхности металла искусственные пленки, которые обладали бы значительно более высокой коррозионной стойкостью, чем основной металл, и защищали бы его от разрушения.

Существуют различные методы получения таких неметаллических пленок, отличающихся химическим составом. Наиболее распространены оксидные и фосфатные пленки, хотя по защитным свойствам они уступают металлическим покрытиям. Процесс изготовления оксидных покрытий на

металле получил название *оксидирования*, а фосфатных — *фосфатирования*.

### *Оксидирование*

Основное назначение этого процесса — защита черных и цветных металлов от атмосферной коррозии. Особенно широко применяют оксидирование алюминия и его сплавов. Это наиболее простой и надежный метод защиты их от коррозионного разрушения. Оксидирование алюминия может быть осуществлено электрохимическим и химическим путем.

Основной промышленный способ — электрохимический. Процесс проводят в гальванической ванне на аноде. Чаще всего используют растворы серной кислоты, реже хромовой и щавелевой кислот.

Оксидная пленка, образующаяся в результате анодного окисления алюминия, хорошо защищает от атмосферной коррозии, служит прекрасным грунтом под лакокрасочное покрытие, прочно адсорбирует анилиновые красители, окрашивается ими в различные цвета, легко пропитывается различными лаками, маслами, компаундами. Пленка устойчива к воде и некоторым минеральным кислотам, однако легко растворяется в щелочах. Она состоит из кристаллической  $\gamma$ -модификации  $Al_2O_3$  и аморфной окиси алюминия.

Пленка отличается достаточной твердостью, хорошо сопротивляется механическому износу и обладает высокими электроизоляционными свойствами. Так, микротвердость оксидного покрытия на техническом алюминии составляет 5000—6000 МПа, удельное электрическое сопротивление  $10^{12}$ — $10^{13}$  Ом-см.

Оксид образуется на поверхности алюминия в результате анодного окисления  $2\text{Al} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

Он состоит из двух слоев: плотного барьерного слоя толщиной 0,01—0,1 мкм, расположенного непосредственно на поверхности металла, и внешнего пористого слоя, толщина которого может достигать 200—400 мкм. Рост пленки в процессе электролиза происходит не со стороны электролита, а от металла. Механизм ее образования окончательно не изучен. Н. Д. Томашов с сотрудниками предполагают, что барьерный слой возникает в результате взаимодействия ионов алюминия и кислорода при их встречной миграции: ионов  $\text{Al}^{3+}$  к внешней поверхности барьерного слоя, ионов  $\text{O}^{2-}$  в направлении металла.

Ионы  $\text{Al}^{3+}$  образуются при анодном растворении алюминия



а ионы  $\text{O}^{2-}$  согласно реакции



С внешней стороны под действием электролита барьерный слой разрыхляется, в образовавшиеся поры и каналы проникает электролит, способный растворять  $\text{Al}_2\text{O}_3$

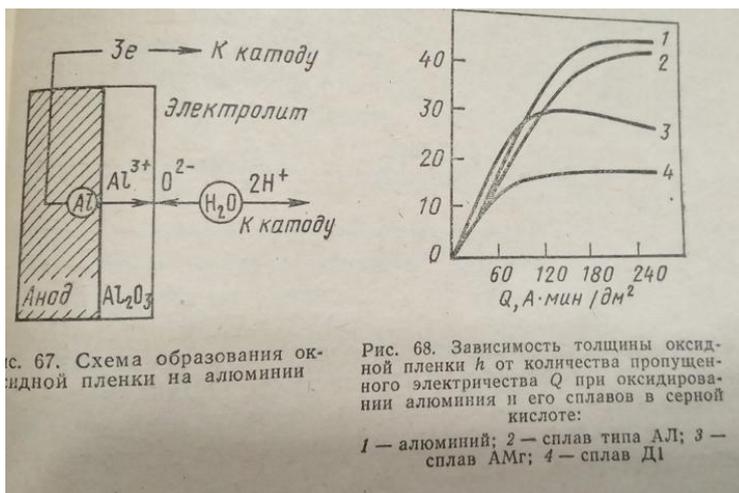


Рис. 67. Схема образования оксидной пленки на алюминии

Рис. 68. Зависимость толщины оксидной пленки  $h$  от количества пропущенного электричества  $Q$  при оксидировании алюминия и его сплавов в серной кислоте:  
1 — алюминий; 2 — сплав типа АЛ; 3 — сплав АМг; 4 — сплав Д1

На аноде одновременно, но с разной скоростью протекают два процесса: формирование барьерного слоя в результате электрохимического окисления металла у основания пор и химическое растворение пленки в электролите. Поэтому рост пленки возможен только тогда, когда скорость растворения оксида ниже скорости его образования.

В процессе оксидирования толщина барьерного слоя практически не меняется; увеличение толщины оксида происходит благодаря росту пористой части пленки, обращенной в сторону электролита.

Толщина анодно-оксидных покрытий при выбранном режиме электролиза зависит не только от количества электричества, затраченного на формирование оксида, но и от химического состава и структуры оксидируемого металла.

Проведение процесса в серной кислоте наиболее экономично; в ней можно получать защитные пленки почти на всех алюминиевых сплавах, в то время как в других электролитах, например хромовокислом, оксидирование сплавов с высоким содержанием меди и кремния затруднено. Чаще всего процесс проводят в 20%-ном растворе  $H_2SO_4$  при температуре  $20^\circ C$  и анодной плотности тока  $1—2 A/дм^2$ .

Для повышения защитных свойств оксидной пленки изделия после оксидирования и промывки обрабатывают паром или горячей водой, погружают в горячие растворы хроматов и бихроматов, гидрофобизируют специальными веществами. При обработке паром происходит смыкание пор из-за гидратации окисла. В процессе хроматной обработки образуются более стойкие соединения типа  $(AlO)_2CrO_4$ .

Химическое оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют путем погружения деталей на  $5—10$  мин при температуре  $90—95^\circ C$  в щелочные хроматные растворы, содержащие, г/л:  $50 Na_2CO_3$ ;  $2,5 NaOH$ ;  $15 Na_2CrO_4$ . Этот способ по сравнению с электрохимическим оксидированием проще, но имеет ограниченное применение из-за малой толщины образующейся пленки ( $3—4$  мкм) и ее невысоких механических и диэлектрических свойств.

Метод оксидирования черных металлов, известный также под названием *воронения*, относится к самым старым способам защиты стали от коррозии. Процесс можно проводить химическим, термическим и электрохимическим способами.

*Химическое оксидирование* стали осуществляют кипячением изделий при  $135—145^\circ C$  в растворе следующего состава, г/л:  $NaOH$   $600—700$ ;  $NaNO_2$   $200—250$ ;  $NaNO_3$   $50—100$ . Время обработки и температура зависят от содержания углерода в стали. Чаще всего, температура процесса составляет  $135—145^\circ C$ , а время  $30—90$  мин.

В результате взаимодействия железа со щелочью и окислителем на поверхности образуется оксидная пленка, состоящая преимущественно

но из магнитной окиси  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Толщина пленки (0,6—3 мкм) и скорость ее роста зависят от концентрации щелочи, окислителя и температуры проведения процесса.

Для повышения антикоррозионных свойств оксидную пленку промасливают, для чего изделие после оксидирования сначала погружают на 2—3 мин в горячий 2—3%-ный раствор хозяйственного мыла (для лучшего смачивания маслом), а затем на 5—10 мин в минеральное масло (трансформаторное, машинное, пушечное) при температуре 105—120° С.

При *термическом оксидировании* стальные детали, нагретые до 450—470° С, помещаются в льняное масло или при температуре ~300°С в расплав солей, содержащий 55%  $\text{NaNO}_2$  и 45%  $\text{NaNO}_3$ . В первом случае образуется пленка черного цвета, во втором — синего.

Электрохимическое оксидирование стали проводят в 40%-ном растворе  $\text{NaOH}$  при 80—120°С и анодной плотности тока 3—10 А/дм<sup>2</sup>.

Ввиду относительно невысоких защитных свойств оксидных пленок на стали воронение применяют главным образом для декоративных целей, а также для придания черной окраски деталям стрелкового оружия и точных приборов.

Оксидирование — один из эффективных способов повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов. Его осуществляют в хромо-вокислых электролитах с последующим нанесением лакокрасочного покрытия.

### *Фосфатирование*

Фосфатирование — обработка стальных деталей в горячем растворе фосфорнокислых солей некоторых металлов, главным образом марганца, железа, цинка. При этом на поверхности изделия образуется пористая пленка, состоящая из труднорастворимых фосфатов этих металлов. Благодаря большой пористости пленка хорошо удерживает масло, краску и служит отличным грунтом под лакокрасочное покрытие. Сама фосфатная пленка не обладает высокими антикоррозионными свойствами и используется в качестве защитной в сочетании с лакокрасочными покрытиями или после пропитки ее маслом. В этом случае она надежно защищает сталь от коррозии.

Иногда применяют обработку фосфатированного изделия в 7—9%-ком растворе бихромата натрия, который заполняет поры и пассивирует нефосфатированные участки поверхности металла.

Обычно фосфатирование проводят при температура 96—98° С погружением стальных изделий в раствор, содержащий 20—35 г/л пре-парата «Мажеф». В его состав входят фосфаты марганца и железа —  $Mn(H_2PO_4)_2$ ,  $MnHPO_4$ ,  $FeH_2PO_4$ . Используют также раствор на основе монофосфата цинка  $Zn(H_2PO_4)_2$ . Продолжительность фосфатирования 0,5—2 ч.

Предполагается, что образованию фосфатной пленки предшествуют электрохимические реакции ионизации железа на анодных участ-ках



и выделения водорода на катодных участках



В горячей воде дигидрофосфаты марганца и железа гидролизуются с образованием нерастворимых двух- и трехзамещенных фосфатов  $MeHPO_4$  и  $Me_3(PO_4)_2$ :



Железо, переходящее в раствор по реакции, связывает фосфорную кислоту; равновесия сдвигаются вправо. Выпадающие в осадок двух- и трех-замещенные фосфаты марганца и железа кристаллизуются на поверхности стального изделия, образуя плотную кристаллическую пленку. Фосфатирование заканчивается после того, как вся поверх-ность покроется сплошной пленкой.

## 2. Лакокрасочные покрытия

Защита металлов лакокрасочными покрытиями — наиболее старый и один из самых распространенных способов борьбы с коррозией.

Основными достоинствами лакокрасочных покрытий являются:

- 1) сравнительная дешевизна;
- 2) относительная простота нанесения;
- 3) легкость восстановления разрушенного покрытия;

4) сочетаемость с другими способами защиты, например протекторной защитой, фосфатными и оксидными покрытиями;

5) возможность получения покрытий любого цвета, обладающих наряду с защитными свойствами красивым внешним видом.

При соответствующем подборе материалов и способа нанесения эти покрытия обеспечивают достаточно надежную защиту металлических конструкций от коррозии в атмосфере и ряде коррозионных сред (окраска речных и морских судов, водонапорных баков и др.).

К недостаткам лакокрасочных покрытий следует отнести малую термостойкость (предельная температура наиболее термостойких красок 150—200°С), сравнительно невысокую механическую прочность, недостаточную стойкость к водяной среде. Основой лакокрасочного покрытия являются органическое пленкообразующее вещество (пленкообразователь) и краситель (пигмент).

*Лаки*— коллоидные растворы высыхающих масел, смол, эфиров целлюлозы в летучих органических растворителях (бензоле, ацетоне, скипидаре, этилацетате и др.). Твердое покрытие образуется вследствие испарения растворителя либо в результате полимеризации масла или смолы при нагревании или добавлении соответствующих катализаторов.

*Краски* представляют собой суспензию минеральных пигментов в органическом связующем — пленкообразователе. Наиболее широко используемые пигменты, придающие краске необходимый цвет: окислы свинца, цинка, железа, титана, хромат цинка, карбонат свинца, серноокислый барий, сажа, цинковая или алюминиевая пудра. Связующим может быть высыхающее растительное масло, например льняное, конопляное.

Наиболее распространенный масляный пленкообразователь— *олифа*. Натуральную олифу готовят из высыхающих растительных масел, обработанных при высокой температуре ~300°С с целью частичной полимеризации. Искусственную олифу — продукт окисления или крекинга нефтяных углеводородов — применяют в основном для окраски внутри помещения.

На воздухе олифа окисляется и полимеризуется до твердого состояния. Этот процесс можно ускорить, добавив в олифу небольшое количество *сиккатива* (свинцовое, марганцевое и кобальтовое мыла), являющегося катализатором полимеризации.

Часто в состав суспензии краски вводят *разжижитель* для понижения вязкости и *наполнитель* (слода, графит, тальк и др.) для повышения механической прочности пленки. Число сортов различных лаков и красок очень велико.

Адгезия лакокрасочной пленки с окрашиваемым металлом определяется ее строением. Важно, чтобы пленка имела структуру длинных переплетающихся макромолекул.

Защитное действие лакокрасочного покрытия обуславливается: а) механической изоляцией поверхности металла от внешней среды; б) ингибирующим действием пигментов; в) высоким сопротивлением пленки к перемещению ионов.

Механическая изоляция поверхности защищаемого металла достигается лишь в том случае, если покрытие сплошное, лишено пор, обладает хорошей адгезией, не набухает в воде, газо- и влагонепроницаемо. Все применяемые в настоящее время краски в известной степени проницаемы по отношению к воде и кислороду воздуха. Кроме того, при старении покрытия изоляция обычно ухудшается вследствие возникновения новых пор и трещин. Поэтому для того, чтобы лакокрасочное покрытие смогло обеспечить надежный барьер для диффузии влаги и кислорода к поверхности металла, оно должно быть многослойным. В этом случае происходит закупорка пор, отдельные непокрытые места перекрываются другими слоями и покрытие в целом становится малопроницаемым.

Нанесение одного толстого слоя лакокрасочного покрытия недопустимо не только из-за трудности его получения (слой краски стекает с наклонных и вертикальных поверхностей), но главным образом из-за неравномерности его высыхания.

Обычно лакокрасочное покрытие наносят на окрашиваемую поверхность в несколько тонких слоев, причем каждый последующий слой наносят после того, как предыдущий совершенно высох. Окрашивание одним слоем производят только для временной защиты и в грубых работах, когда к внешнему виду покрытия и его защитным свойствам не предъявляется высоких требований.

Защитные свойства лакокрасочных покрытий в значительной степени зависят от вида применяемого пигмента. Дело в том, что пигмент не только придает краске цвет, повышает ее твердость и прочность, но и может служить эффективным ингибитором (замедлите-

лем)коррозии. Вода, проникающая к поверхности металла через поры в краске, становится менее агрессивной из-за растворения определенного количества пигмента-ингибитора. При этом растворимость пигмента должна быть такой, чтобы обеспечивалось образование минимально необходимого количества ионов ингибитора, но в то же время не происходило его вымывания из краски.

В качестве пигментов-ингибиторов наиболее эффективны свинцовый сурик, хромат цинка, цинковая и алюминиевая пудры. Ингибирующее действие первых двух обусловлено пассивацией стали ионами цинка — протекторной защитой (цинк по отношению к железу является анодом).

Защитное действие алюминиевой пудры нельзя объяснить только электрохимической защитой, так как алюминий в паре с железом служит анодом только в солевых растворах. Возможно, что защитная способность лакокрасочного покрытия с алюминиевой пудрой связана с малой водонабухаемостью краски из-за чешуйчатого строения частиц пудры.

Краски, содержащие пигменты-ингибиторы коррозии, оказывают защитный эффект даже после повреждения покрытия. Кроме ингибирующего действия пигменты уменьшают набухаемость краски в воде, что также имеет немаловажное значение.

Первый слой лакокрасочного покрытия называется *грунтом*. Он выполняет наиболее ответственные задачи: обеспечивает прочную адгезию с металлической основой и последующими красочными слоями, а также в значительной степени — антикоррозионную защиту. Последняя достигается введением в состав грунта пигментов-замедлителей коррозии и применением пленкообразующих веществ, обладающих высокой водостойкостью и малой газопроницаемостью.

Грунт наносят на тщательно подготовленную, чистую и сухую поверхность окрашиваемого металла. Для этой цели непосредственно перед грунтовкой проводят механическую очистку поверхности, снятие окислов, обезжиривание, травление. Выполнение этих операций во многом определяет качество лакокрасочного покрытия. - ~ После высыхания первого слоя грунта наносят либо второй грунтовочный слой, либо верхние слои покрытия. Обычно окрашивание ведут в два, три и более слоев.

Особенно хорошо наносить лакокрасочное покрытие на поверхность изделия, предварительно подвергнутого фосфатной обработке. Фосфатирование увеличивает защитные свойства покрытия, улучшает адгезию краски, предотвращает разрыв пленки в местах царапин и дефектах краски, где может образоваться ржавчина. В промышленности перед окрашиванием фосфатируют кузова автомобилей, продукцию ряда машиностроительных заводов, корпуса электрических приборов.

Весьма ответственной операцией является также сушка грунта. Переход в необратимое состояние масляно-лаковых и масляно-глифта-левых грунтов при высушивании на воздухе происходит довольно медленно и неполно. Практически полная полимеризация достигается только при горячей сушке. Поэтому применение горячей сушки желательно для всех маслосодержащих грунтов и необходимо при массовой конвейерной окраске изделий.

Для лакокрасочных покрытий, эксплуатируемых в жестких условиях, в качестве грунта используют свинцово-суричный состав, содержащий 65—70% сурика и 30—35% натуральной олифы. Этот состав рекомендуется для окрашивания подводных частей судов, стальных конструкций мостов. Однако сурик, являющийся эффективным ингибитором коррозии черных металлов, агрессивен по отношению к ряду цветных металлов. Поэтому указанный состав применяют в основном для стальных изделий.

Для защиты легких металлов используют цинкохро-матные краски.

Хороший и дешевый грунт для подводных покрытий получается при нанесении толстого слоя каменноугольного лака. Он характеризуется очень высокой водостойкостью и водонепроницаемостью.

Битумные лаки представляют собой раствор асфальтов и битумов в бензоле, скипидаре, уайт-спирите и других растворителях. Они стойки по отношению к воде и влажной атмосфере, не разрушаются растворами минеральных кислот и щелочей слабых и средних концентраций. Основная область их применения — окраска внешних поверхностей сборников, хранилищ, трубопроводов и других металлических конструкций в условиях агрессивных сред при обычных температурах.

Лакокрасочные покрытия наносят с помощью кисти, погружением в лакокрасочную массу, распылением (пульверизацией), электрофорезом, распылением в электрическом поле и т. д.

Метод напыления экономичен и позволяет получать равномерные по толщине покрытия. Для этой цели используют пульверизаторы различной конструкции.

Весьма эффективен метод окраски в электрическом поле (электрофорез), при котором заряженные частицы краски притягиваются поверхностью противоположно заряженного изделия. Этот метод широко применяют при окраске кузовов автомобилей.

В настоящее время в машиностроении, на автомобильных заводах и в ряде других отраслей промышленности успешно работают высокопроизводительные автоматические линии окраски, сочетающие в едином цикле выполнение подготовительных операций по очистке поверхности с процессами нанесения лакокрасочных покрытий и их сушки.

### 3. Покрытие смолами и пластмассами

Пластмассы и смолы обладают высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, в том числе в воде и ряде кислот и щелочей. Поэтому покрытия из этих материалов применяют для защиты металла от коррозии. Их наносят послойно в жидком состоянии (нагретом или растворенном) пламенным напылением или футеровкой листовым материалом.

Чаще других используют фенол-формальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические смолы, асфальтобитумные покрытия.

Лаки на основе фенол-формальдегидных смол, известные под общим названием *бакелитовых*, стойки по отношению к большинству агрессивных сред, за исключением окислителей, щелочей и некоторых органических соединений. Их достаточно широко используют в химической промышленности. Лак готовят растворением резольной смолы в спирте. Обычно наносят 4—5 слоев лака, причем каждый слой сушат при температуре до 160—170° С. Недостаток бакелитового лака — хрупкость.

Значительный интерес представляют лаки и композиции на основе *эпоксидных смол*, которые успешно применяют для защиты от коррозии емкостей, трубопроводов, цистерн и различных деталей химической аппаратуры.

Эпоксидные смолы — продукты поликонденсации многоатомных фенолов и соединений с эпоксигидрогруппой (например, эпихлоргид-

рином). Они стойки к щелочам, ряду растворителей (бензин, ацетон), нестойки к сильным окислителям. Эпоксидные смолы имеют хорошую адгезию с поверхностью металла. Высокой химической и термической стойкостью обладают *кремнийорганические (силиконовые)* смолы. Это органические соединения, в цепях которых кислород частично замещен кремнием. Силиконовая пленка, нанесенная на какой-либо материал, делает его поверхность водоотталкивающей. Лаки, приготовленные на основе кремнийорганических соединений, могут длительное время подвергаться действию температуры свыше  $200^{\circ}\text{C}$ , не изменяя внешнего вида и не становясь хрупкими. Особенно ценны в этом отношении фенилсиликоны. Смешивая их с оксидами титана, можно получить покрытие, стойкое к нагреву до  $600^{\circ}\text{C}$ . Силиконовые покрытия характеризуются высокими диэлектрическими свойствами.

Для защиты металлических сооружений от подземной коррозии широко применяют битумно-пековые композиции. Их высокая химическая стойкость связана с присутствием в составе высокомолекулярных соединений, с трудом вступающих во взаимодействие с большинством агрессивных сред.

Футеровка стальной аппаратуры листами пластмасс достаточно хорошо защищает от коррозии в кислотах, щелочах и других агрессивных жидкостях. Наиболее стойким пластиком, не разрушающимся даже в растворах царской водки, плавиковой кислоты, органических растворителях, является фторопласт (тефлон). Однако его прочность относительно невелика. В качестве футеровочного материала используют также фаолит, винипласт, полиизобутилен, полиэтилен и др.

#### 4. Эмали

Эмаль представляет собой стекловидную массу, получаемую сплавлением шихты (песок, мел, глина, полевошпат и др.) и плавней (бура, сода, поташ, фтористые соли и др.). Кроме стеклообразующих веществ в шихту вводят окислы хрома, титана, цинка, повышающие жаростойкость, сцепляемость с металлом и придающие эмали нужную окраску.

Высокая химическая стойкость эмалей обусловлена присутствием буры и кремнезема; термостойкость обеспечивается близостью температурных коэффициентов линейного расширения покрытия и металла.

Наиболее жаростойкие эмали (так называемые керамические) выдерживают температуру 1100° С, а в отдельных случаях до 1400° С.

Эмалевые покрытия стойки к минеральным и органическим кислотам, солям, газовым средам, но разрушаются горячими растворами концентрированных щелочей, плавиковой кислоты и рядом фтористых соединений.

Эмалевую суспензию наносят на очищенную поверхность изделия погружением в расплав или пульверизацией из специального пистолета, после чего обжигают до спекания в пламенной или муфельной печи при температуре 880—1050° С.

## **ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СМАЗКИ**

Один из достаточно эффективных путей борьбы с коррозией— уменьшение агрессивности коррозионной среды путем введения в нее в относительно небольших количествах специальных веществ, получивших название *ингибиторов* или *замедлителей* коррозии.

Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды, например в резервуарах, цистернах, паровых котлах, системах охлаждения, некоторых химических аппаратах, травильных ваннах для снятия окалины, а также при хранении и транспортировке металлических изделий.

Величину, защитного эффекта действия ингибиторов  $Z$ , определяют по формуле

$$Z = (v_0 - v) / v_0$$

Где  $v_0$  — скорость коррозии при отсутствии и добавлении ингибитора соответственно. По своей природе ингибиторы коррозии могут быть неорганическими и органическими веществами. Различают ингибиторы для растворов и для газовой атмосферы. Первые используют для защиты металлов в жидких средах, вторые — для борьбы с атмосферной коррозией.

## 1. Ингибиторы для растворов

Механизм действия ингибиторов в жидких средах в большинстве случаев заключается в торможении катодных и анодных процессов электрохимической коррозии, образовании защитных и пассивирующих пленок. В связи с этим ингибиторы можно классифицировать на *анодные* и *катодные*.

### *Анодные ингибиторы*

Действие анодных ингибиторов основано на пассивации анодных участков корродирующей поверхности металла. Поэтому их нередко называют *пассиваторами*.

Чаще всего в качестве пассиваторов используют неорганические окислители: хроматы, нитриты, молибдаты, вольфраматы. Легко восстанавливаясь на катодных поверхностях, они ведут себя как деполяризаторы, вызывая появление на анодных участках плотностей тока, превышающих величины, необходимые для их пассивации. При этом стационарный потенциал облагораживается на несколько десятых вольта, а скорость анодного перехода в раствор ионов корродирующего металла резко снижается.

К анодным замедлителям коррозии относят также некоторые соединения со щелочными свойствами: фосфаты, полифосфаты, силикаты, бораты, бензоат натрия и др. Их ингибирующее действие проявляется только при наличии растворенного кислорода, который и играет роль пассиватора. Не являясь окислителями, эти вещества лишь способствуют адсорбции кислорода на поверхности металла. Кроме того, они тормозят анодный процесс растворения из-за образования защитных пленок, представляющих собой труднорастворимые продукты взаимодействия ингибитора с ионами переходящего в раствор металла. Так, например, фосфаты, адсорбируясь на поверхности стали, образуют с ионами железа экранирующуюся из смеси.

Анодные ингибиторы коррозии относятся к категории *опасных*, так как при определенных условиях они из замедлителей коррозии превращаются в ее стимуляторы. Это чаще всего происходит, когда коррозионный процесс протекает с катодным контролем, и по тем или иным причинам не обеспечивается пассивация анодных участков. В

данном случае сильные окислители, являющиеся хорошими деполяризаторами, легко вос-танавливаются на катодных участках и увеличивают скорость коррозии. Для того чтобы этого не произошло, плотность коррозионного тока должна быть выше той, при которой достигается полная пассивация анодных участков. Поэтому концентрация ингибитора (пассиватора) не должна быть ниже определенной величины, иначе пассивация может не наступить или будет неполной.

Неполная пассивация также очень опасна, так как приводит к сокращению анодной поверхности, увеличению скорости и глубины разрушения металла на локализованных участках, т. е. появлению точечной коррозии.

Минимальная концентрация  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  используемых в качестве ингибиторов коррозии стали, приблизительно равна  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  моль/л. При повышении температуры среды или наличии в ней активаторов, например хлор-ионов, необходимо увеличение концентрации ингибитора.

Анодные замедлители неокислительного типа (фосфаты, силикаты и др.), добавленные в незначительном количестве, также вызывают более глубокую местную коррозию из-за сильного увеличения соотношения катодной площади к анодной.

Таким образом, для обеспечения эффективной защиты необходимо поддерживать концентрацию анодного ингибитора выше предельного значения во всех участках защищаемого изделия (например, в резьбовых соединениях, щелях и других труднодоступных местах).

Анодные ингибиторы очень чувствительны к рН среды.

Применение анодных ингибиторов разнообразно. Хроматы и бихроматы используют для защиты стальных конструкций в оборотных охлаждающих водах двигателей внутреннего сгорания, ректификаторов, резервуаров, напорных баков, башенных холодильников и т. д. В нейтральных средах при отсутствии ионов достаточна концентрация  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,04—0,1%. При содержании хлоридов от 100 до 1000 мг/л она должна быть увеличена до 1—2%. Хроматы применяют также для защиты от коррозии алюминия, магния и их сплавов в нейтральных и щелочных средах.

Нитриты успешно используют как ингибиторы в антифризах, ибо в противоположность хроматам они слабо реагируют со спиртами и этиленгликолем. Нитриты менее пригодны для охлаждающих вод, так

как постепенно разлагаются бактериями. Ингибирующее действие нитритов ограничивается рН среды не менее 6.

Фосфаты и полифосфаты находят применение в качестве замедлителей коррозии стали в воде и холодильных рассолах. Большой эффект достигается при совместном использовании фосфатов и хроматов.

### *Катодные ингибиторы*

Катодные ингибиторы уменьшают скорость коррозии вследствие снижения эффективности катодного процесса или сокращения площади катодов.

Снижение эффективности катодного процесса может быть достигнуто: а) при коррозии с кислородной деполяризацией — уменьшением содержания кислорода в жидкой коррозионной среде; б) при коррозии с водородной деполяризацией — повышением перенапряжения реакции выделения водорода.

Уменьшение содержания растворенного в коррозионной среде кислорода тормозит реакцию его восстановления, а следовательно, и скорость коррозии.

Перенапряжение водорода может быть повышено при введении в коррозионную среду солей некоторых тяжелых металлов —  $AsCl_3$ ,  $Bi_2(SO_4)_3$ . Катионы этих металлов контактно восстанавливаются на катодных участках, затрудняют реакцию выделения водорода и тем самым процесс коррозии, если он происходит по механизму водородной деполяризации. Естественно, что этот вид катодного ингибитора неэффективен при коррозии с кислородной деполяризацией.

Сокращение площади катодов достигается добавлением ингибиторов, которые на катодных участках в условиях местного подщелачивания среды образуют нерастворимые продукты, изолирующие часть поверхности катодов от раствора. Таким веществом является, например, бикарбонат кальция, который в подщелоченной среде выделяется в виде труднорастворимого осадка карбоната кальция. Этим объясняется меньшая коррозия стали в жесткой воде по сравнению с умягченной.

Катодные ингибиторы по защитному действию менее эффективны, чем анодные. Однако они совершенно безопасны, так как не вызывают усиления коррозии при их недостаточном содержании.

### *Ингибиторы травления*

Анодными и катодными замедлителями коррозии в нейтральных и щелочных средах, являются преимущественно неорганические вещества. Эти ингибиторы не оказывают защитного действия в сильно кислых растворах, где процесс коррозии протекает с водородной деполаризацией.

Замедлителями коррозии в кислых средах обычно являются органические вещества, в молекулах которых содержатся полярные или некоторые специфические группы, например амины, альдегиды, тиомочевина, меркаптаны, фенолы, некоторые гетероциклические соединения, соли ароматических карбоксильных кислот и др. Предполагается, что механизм действия этих замедлителей носит адсорбционный характер. Адсорбируясь на катодных и анодных участках, они затрудняют разряд ионов водорода и реакцию ионизации металла. Поэтому при добавлении ингибитора в кислоту стационарный потенциал может почти не изменяться, хотя скорость коррозии значительно уменьшается.

Защитный эффект органических ингибиторов коррозии в значительной степени зависит от их природы, концентрации, температуры, вида аниона кислоты, концентрации водородных ионов.

Органические ингибиторы находят достаточно широкое применение при травлении стали в кислотах для удаления окалина и ржавчины. При добавлении этих ингибиторов в травильные растворы окислы растворяются без сколько-нибудь заметного разрушения металла, что позволяет избежать перетравливания, уменьшает расход кислоты.

Другое важное преимущество использования ингибиторов при кислотном травлении — уменьшение водородной хрупкости обрабатываемого металла. В процессе травления часть выделяющегося водорода диффундирует в глубь металла и вызывает появление водородной хрупкости. Адсорбция ингибиторов повышает перенапряжение реакции выделения водорода, уменьшает количество проникающего в металл водорода и тем самым снижает его хрупкость.

Ингибиторы травления чаще всего представляют собой смесь различных продуктов, точный химический состав которых неизвестен.

Обычно их добавляют в небольшом количестве (0,01—1,5%), так как защитное действие многих органических ингибиторов при больших концентрациях не только не эффективно, но иногда опасно.

Ингибиторы кислотной коррозии также применяют для защиты аппаратуры при буровых нефтяных работах, при транспортировке соляной кислоты в металлической таре, для защиты химического оборудования при производстве кислот, для очистки котлов и теплообменников от накипи, стальных труб — от ржавчины и т. д.

## 2. Ингибиторы атмосферной коррозии

Атмосферная коррозия — это электрохимический процесс, протекающий в тонкой пленке влаги, образующейся на поверхности металла. Как правило, это коррозия с кислородной деполяризацией. Поэтому к числу ингибиторов атмосферной коррозии можно отнести почти все пассиваторы, используемые в качестве анодных замедлителей в нейтральных и щелочных растворах.

Ингибиторы атмосферной коррозии подразделяют на *нелетучие* (контактные) и *летучие* (парофазные).

Нелетучие ингибиторы наносят на поверхность металла или упаковочного материала (бумаги, пленки для обертывания изделий). Действие их ограничено местом соприкосновения с поверхностью металла. Поэтому нелетучие ингибиторы также называют контактными. Примером нелетучего ингибитора служит нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ . После обработки стальных деталей в водных растворах  $\text{NaNO}_2$  и сушки на поверхности металла образуется пассивная пленка, обладающая высокими защитными свойствами, а также тонкий слой сухого  $\text{NaNC} > 2$ , непрерывно возобновляющий пассивную пленку в случае ее механического повреждения.

Контактное ингибирование нитритом натрия применяют для межоперационной защиты стальных изделий, в цеховых условиях и при хранении готовой продукции на складе. В последнем случае изделия после пассивации в горячем 25—30%-ном растворе  $\text{NaNO}_2$  завертывают в упаковочную бумагу, смоченную 10—15%-ным раствором  $\text{NaNO}_2$ , а затем в сухую парафинированную бумагу.

Большее значение имеют летучие ингибиторы. Они способны защищать металл, находясь в газовой или паровой фазе. Эти ингибиторы обладают высокой упругостью пара, быстро заполняют окружающую

щую воздушную атмосферу и, адсорбируясь на металле, защищают его от атмосферной коррозии. Летучие ингибиторы характеризуются и анодным, и катодным механизмом действия. Кроме того, они способствуют созданию гидрофобное™ поверхности защищаемого металла.

Некоторые летучие ингибиторы нетоксичны и не имеют запаха. Поэтому их можно применять даже в производственных помещениях. Летучесть ингибитора атмосферной коррозии во многом определяет длительность его защитного действия. При полном испарении ингибитора, нанесенного на оберточную бумагу, его защитное действие прекращается. К летучим ингибиторам относят нитриты замещенных аминов, сложные эфиры карбоновых кислот, карбонаты замещенных аминов. Особенно эффективны нитрит и карбонат дициклогексиламина, бензоат моноэтаноламина.

Продолжительность защитного действия летучих ингибиторов также зависит от герметичности наружной упаковки. При надлежащей концентрации ингибитора и полной изоляции от внешней среды (целлофаном, фольгой) детали из черных металлов могут не подвергаться коррозии в течение 10 лет и более.

Недостаток летучих ингибиторов — прекращение их действия после удаления их паров из атмосферы, окружающей металл. Кроме того, многие летучие ингибиторы, тормозя коррозионное разрушение стали, вызывают коррозию цветных металлов (олова, цинка, меди, латуни, кадмия). Несмотря на это, области применения ингибиторов атмосферной коррозии достаточно разнообразны.

### **3. Антикоррозионные смазки**

Защиту металлических изделий от атмосферной коррозии осуществляют также с помощью антикоррозионных смазок: нефтяных масел, сала, воска, вазелина. Широко используют *ингибированные смазки*, т. е. смазки, содержащие ингибиторы коррозии. При их введении значительно повышаются защитные свойства смазок.

Нефтяные масла и смазки относительно дешевы. Их легко наносить, удалять, возобновлять. Применение смазок не требует такой тщательной подготовки поверхности, которая необходима при защите металлическими и лакокрасочными покрытиями.

Нефтяные смазки, как правило, не взаимодействуют с защищаемым металлом, не образуют агрессивных по отношению к металлу продуктов, достаточно стабильны при хранении и применении.

Различают плотные (консистентные) и жидкие смазки.

*Плотные смазки* — это минеральные масла, сгущенные до мазеобразных консистенций добавлением мыла, стеариновой, олеиновой и других кислот, продуктов переработки нефти (петролатума, парафина, церезина). Слой плотной смазки, нанесенный на металлическую поверхность, препятствует проникновению воды и кислорода воздуха к металлу и тем самым затрудняет протекание коррозионных процессов. Консистентные смазки наносят только на сухую поверхность. Если на металле остается влага, хотя бы в виде микрокапелек, то он будет интенсивно корродировать под слоем смазки. Консистентные ингибированные смазки применяют в основном для консервации наружных поверхностей машин, станков, механизмов.

*Жидкие смазки* — это минеральные масла с растворимыми в них ингибиторами коррозии. По сравнению с консистентными смазками их легче наносить и снимать. Процесс консервации жидкими смазками поддается полной механизации и автоматизации. Расход жидких смазок в несколько раз меньше, чем плотных.

Наряду с маслами в качестве защитных смазок широко используют *воск*. Его наносят прямо на металл или упаковочный материал (бумагу).

Маслам и жирам отдают предпочтение в случаях, когда эксплуатация изделий прерывается на короткий период либо при необходимости хранения полуфабрикатов. Масло более легко наносится на изделие и удаляется с него. Ингибированные масла по сравнению с воском обладают худшими защитными свойствами, так как пленка масла даже значительной толщины пропускает водяные пары в количествах, достаточных для протекания коррозионного процесса. Кроме того, в масле содержится больше кислорода, чем в воде.

Недостатки защитных смазок: отсутствие хорошего товарного вида, трудоемкость процесса расконсервирования.

## ОБРАБОТКА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

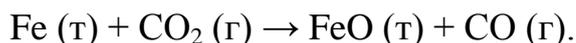
Один из основных факторов, определяющих скорость и характер коррозии металлов и сплавов,— состав коррозионной среды. Поэтому уменьшение агрессивности среды путем ее соответствующей обработки является эффективным методом борьбы с коррозией.

### 1. Обработка среды при газовой коррозии

Обработка среды, вызывающей газовую коррозию, сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключая термодинамическую возможность протекания химической реакции взаимодействия металлов с компонентами газовой среды. Такие атмосферы называются защитными.

Для стальных деталей защитной атмосферой является такая, которая не вызывает окисления, обезуглероживания, науглероживания и наводороживания. Расчет состава защитной атмосферы для данного металла и сплава производят с использованием констант равновесия, устанавливаемых в системе металл—газ.

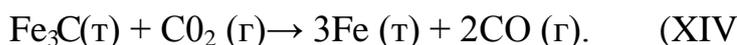
При взаимодействии железа с оксидом углерода (IV) устанавливается равновесие



Константа равновесия этой реакции при температуре 900° С равна  $K = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} = 2,2$

Отсюда следует, при соотношении исходных концентраций  $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} > 2,2$  равновесие в системе смещается влево и происходит восстановление оксида железа (II), а не окисление железа. При соотношении исходных концентраций CO и CO<sub>2</sub>  $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} < 2,2$  равновесие реакции смещается вправо — происходит окисление железа.

При взаимодействии стали с оксидом углерода (IV), помимо реакции (XIII), может происходить также взаимодействие карбида железа Fe<sub>3</sub>C

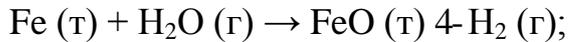


Константа равновесия реакции (XIV) при 900° С  $K = p_{\text{CO}_2}^2 / p_{\text{CO}} = 9,2$

откуда следует, что при соотношении  $P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$  равновесие смещается вправо — происходит обезуглероживание стали, а при соотношении

$P_{CO}^2/P_{CO_2} > 8,2$  равновесие смещается влево — в сторону образования  $Fe_3C$  (происходит науглероживание).

При взаимодействии железа с водой устанавливается равновесие

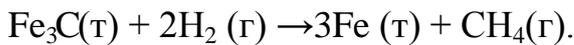


константа равновесия этой реакции при  $850^\circ C$  равна

$$K = p_{H_2O}/p_{H_2} = 2$$

Поэтому при данной температуре при соотношении  $p_{H_2}/p_{H_2O} > 2$  равновесие смещается влево — окисление железа не происходит, а при  $p_{H_2}/p_{H_2O} < 2$  оно смещается вправо — железо окисляется.

В атмосфере водорода между сталью и газовой средой устанавливается равновесие



При температуре  $800^\circ C$  константа равновесия этой реакции равна

$$K = P_{CH_4}/P_{H_2} = 20$$

откуда следует, что при соотношении исходных концентраций  $P_{CH_4}/P_{H_2} > 20$  равновесие смещается влево — происходит науглероживание а при  $P_{CH_4}/P_{H_2} < 20$  оно смещается вправо — происходит обезуглероживание.

В настоящее время для создания защитных атмосфер в отечественной промышленности применяют смеси четырех типов:

- 1) водород—водяной пар—азот;
- 2) водород—водяной пар—оксид углерода (II) — азот;
- 3) оксид углерода (II)—оксид углерода (IV)—водород—водяной пар—азот;
- 4) азот—оксид углерода (II)—водород.

Для ряда сплавов, например жаропрочных на никелевой основе и титановых, рекомендуется также производить нагрев в вакууме либо в атмосфере очищенного аргона или гелия.

Состав атмосферы может способствовать облегчению образования на металлах защитных пленок. На нержавеющей хромоникелевых сталях пленки с высокими защитными свойствами получают в атмосфере продуктов сгорания топлива с избытком воздуха (коэффициент расхода).

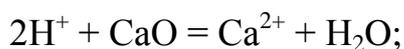
Окисление магния при температуре  $\sim 550^\circ C$  резко уменьшается в присутствии оксида углерода (IV) и оксида серы (IV), наличие кото-

рых приводит к возникновению защитных пленок карбоната и сульфата магния.

## 2. Обработка растворов электролитов

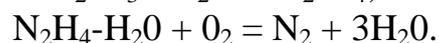
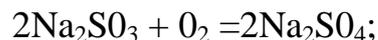
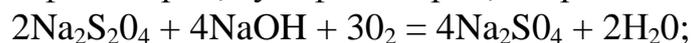
Обработка коррозионной среды для снижения ее агрессивности сводится к уменьшению содержания деполяризатора и введению в нее замедлителей или ингибиторов коррозии.

Уменьшение содержания деполяризатора достигается нейтрализацией кислых растворов, вызывающих коррозию с водородной деполяризацией, или удалением кислорода из раствора электролита (обескислороживание). Нейтрализацию кислых сред, например шахтной воды, производят введением негашеной извести или едкого натра:

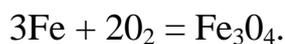


Уменьшение содержания кислорода в воде достигается химическим, термическим и десорбционным способами.

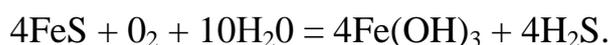
При химическом обескислороживании в воду добавляют восстановители, которые вступают во взаимодействие с растворенным кислородом и связывают его. Такими восстановителями являются гидросульфит натрия, сульфит натрия, гидразин и др.:



Удаление кислорода из воды происходит также при пропускании ее через слой свежих железных стружек при температуре  $\sim 85^\circ\text{C}$ . При этом железо корродирует с кислородной деполяризацией, в результате чего кислород связывается в оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Связывание растворенного кислорода достигается также при пропускании воды через слой сульфида железа:



При введении в коррозионную среду ряда ингибиторов скорость коррозии металлов и сплавов уменьшается. Для защиты от коррозии стальных изделий в замкнутых охлаждающих и отопительных системах используют ингибитор Анतिकор-П, представляющий собой ком-

плексное соединение борной кислоты с глюконатом кальция или натрия. В нейтральных водных и водно-нефтяных сильно минерализованных средах и в системах утилизации сточных вод на нефтепромыслах для защиты от коррозии стальных деталей применяют ингибиторы ИКБ-4 и ИКБ-8, представляющие собой продукты на основе синтетических жирных кислот. Эти ингибиторы вводят в агрессивные среды в виде водных растворов и растворов в нефтепродуктах.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Скорость электрохимической коррозии можно значительно уменьшить, если металлическую конструкцию подвергнуть поляризации. Этот метод получил название *электрохимической защиты*. В зависимости от вида поляризации различают *катодную* и *анодную* защиту:

### 1. Катодная защита

Катодная защита — наиболее распространенный вид электрохимической защиты. Ее используют для борьбы с коррозией таких металлов, как сталь, медь, латунь, алюминий, в условиях несильно агрессивных сред. Она эффективна для предотвращения коррозионного растрескивания, межкристаллитной коррозии, обесцинкования латуней, питтинга сталей в почвах и морской воде. Наибольшее применение катодная защита получила для борьбы с коррозией подземных сооружений (трубопроводов, газопроводов, кабельных установок), металлических конструкций в морской и речной воде.

Катодную поляризацию можно осуществлять путем присоединения защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника тока или к металлу, имеющему более электроотрицательный электродный потенциал. В последнем случае нет необходимости во внешнем источнике тока, так как образуется гальванический элемент с тем же направлением тока, т. е. защищаемая деталь становится катодом, а более электроотрицательный металл, называемый *протектором*, — анодом.

### *Катодная защита внешним током*

. Отрицательный полюс внешнего источника тока присоединен к защищаемой металлической конструкции, а положительный полюс — к вспомогательному электроду, работающему как анод. В процессе защиты анод активно разрушается и подлежит периодическому восстановлению.

В качестве материала анода применяют чугун, сталь, уголь, графит, металлический лом (старые трубы, рельсы и др.). Так как эффективное сопротивление прохождению электрического тока оказывает только тот слой почвы, который находится в непосредственной близости от анода, то его обычно помещают в так называемую засыпку  $Z$  — толстый слой кокса, в который добавляют 3—4 ч. (по массе) гипса и 1 ч. поваренной соли. Засыпка имеет высокую электропроводность, благодаря чему снижается переходное сопротивление почва—анод.

Для защиты сооружений в воде аноды устанавливают на дне рек, озер, морей. В этом случае засыпка не требуется.

Катодную защиту заводской аппаратуры (холодильников, теплообменников, конденсаторов и др.), подвергающейся воздействию агрессивной среды, осуществляют путем подсоединения к отрицательному полюсу внешнего источника тока и погружения анода в эту среду.

Накладываемое для защиты напряжение выбирают из необходимости обеспечения защитной плотности тока определенной величины. Естественно, что в грунте или в жидкой среде с высоким электрическим сопротивлением накладываемое напряжение должно быть больше, чем в среде с малым сопротивлением.

Величину оптимальной защитной плотности тока рассчитывают в зависимости от природы защищаемого металла, типа коррозионной среды, величины переходного сопротивления между металлом и средой. Во всех случаях оптимальная защитная плотность тока должна превышать плотность тока, эквивалентную скорости коррозии металла в той же среде. Чем выше скорость коррозии, тем больше защитная плотность тока. Важно также, чтобы она была равномерной по всей поверхности защищаемой конструкции.

Превышение оптимальной величины защитной плотности тока нежелательно, так как может привести к некоторому снижению катод-

ной защиты (эффект «перезащиты»). Эффективность катодной защиты характеризуется величиной *защитного эффекта*

$$Z = ((k_i - k_a) / k_i) * 100$$

где  $k_i$  — показатель скорости коррозии металла без катодной защиты;  $k_a$  — то же, при катодной защите, и величиной *коэффициента защитного действия*

$$k_3 = \Delta m_1 - \Delta m_2 / k_i$$

где  $\Delta m_1$  — уменьшение массы металла в коррозионной среде без катодной защиты;  $i_k$  — катодная плотность тока. Катодную защиту внешним током широко применяют как дополнительное средство защиты к изоляционному покрытию. При этом изоляционное покрытие не обязательно должно быть беспористым, так как защитный ток в основном протекает по обнаженным участкам металла, которые и нуждаются в защите.

Применяют катодную защиту и к конструкциям, имеющим значительные коррозионные повреждения, что позволяет приостановить дальнейшее распространение коррозии.

Катодная защита внешним током нецелесообразна в условиях атмосферной коррозии, в парообразной среде, в органических растворителях, так как в этом случае коррозионная среда не обладает достаточной электропроводностью.

## **2. Протекторная защита**

К защищаемой конструкции присоединяют более электроотрицательный металл — протектор, который, растворяясь в окружающей среде, посылает электроны конструкции и катодно поляризует ее. После полного растворения протектора или потери контакта его защищаемой конструкцией протектор необходимо возобновлять.

Протектор работает эффективно, если переходное сопротивление между ним и окружающей средой невелико. В процессе работы протектор, например цинковый, может покрываться слоем нерастворимых продуктов коррозии, которые изолируют его от окружающей среды и резко увеличивают переходное сопротивление. Для борьбы с этим протектор помещают в наполнитель — смесь солей, которая создает вокруг него определенную среду, облегчающую растворение

продуктов коррозии и повышающую эффективность и стабильность работы протектора в грунте .

Действие протектора ограничивается определенным расстоянием. Максимально возможное удаление протектора от защищаемой конструкции называется радиусом действия протектора. Он зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются электропроводность среды, разность потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией, поляризационные характеристики. С увеличением электропроводности среды защитное действие протектора распространяется на большее расстояние. Так, радиус действия цинкового протектора при защите стали в дистиллированной воде равен 0,1 см, морской воде 4 м, в 3%-ном растворе NaCl

Протекторную защиту по сравнению с катодной защитой внешним током целесообразно использовать в тех случаях, когда получение энергии извне связано с трудностями или если сооружение специальных электролиний экономически невыгодно.

В настоящее время протекторную защиту применяют для борьбы с коррозией металлических конструкций в морской и речной воде, грунте и других нейтральных средах. Использование протекторной защиты в кислых средах ограничивается высокой скоростью саморазрушения протектора.

Как и в случае катодной защиты внешним током эффективность протекторной защиты возрастает при ее совместном использовании с защитными покрытиями. Так, нанесение битумного покрытия на трубопроводы значительно улучшает распределение защитного тока, уменьшает число анодов и увеличивает протяженность участка трубопровода, защищаемого с помощью одного протектора. Если одним магниевым анодом можно обеспечить защиту непокрытого трубопровода длиной всего 30 м, то защита покрытого битумом трубопровода действует на длину до 8 км,

### **3. Анодная защита**

Скорость электрохимической коррозии металла может быть уменьшена и при его анодной поляризации, если она смещает потенциал защищаемого металла в пассивную область. На этом принципе основана анодная защита внешним током, при которой защищаемую конструкцию подсоединяют к положительному полюсу внешнего ис-

точника тока, а вспомогательный электрод (катод)—к отрицательно-му.

Метод анодной защиты имеет относительно ограниченное применение, так как пассивация эффективна в основном в окислительных средах при отсутствии активных депассивирующих ионов, например ионов хлора для железа и нержавеющей сталей. Кроме того, анодная защита потенциально опасна: в случае перерыва подачи тока возможно активирование металла него интенсивное анодное растворение. Поэтому анодная защита требует наличия тщательной системы контроля.

В отличие от катодной защиты скорость коррозии при анодной защите никогда не уменьшается до нуля, хотя может быть и очень небольшой. Зато защитная плотность тока здесь значительно ниже, а потребление электроэнергии невелико.

Другое достоинство анодной защиты — высокая рассеивающая способность, т. е. возможность защиты на более отдаленном от катода расстоянии и в электрически экранированных участках.

Метод анодной защиты используют для металлов и сплавов, легко пассивирующихся при анодной поляризации. В химической промышленности его успешно применяют для снижения скорости коррозии низкоуглеродистой стали в серной кислоте и в растворах, содержащих аммиак и нитрат аммония, а также для защиты конструкционных материалов, например углеродистой и нержавеющей сталей, способных пассивироваться во многих средах.

## **МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ**

### **1. Классификация методов и цель исследований**

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

*Лабораторные методы*— исследования специально приготовленных образцов в искусственно созданных условиях протекания коррозии. Лабораторные исследования являются ускоренными. Их проведению предшествует теоретический анализ, позволяющий правильно определить методику и условия осуществления исследования.

*Полевые методы*—исследования специально приготовленных образцов в естественных условиях: в атмосфере, почве, море, цехе предприятия и др. Особенность этих испытаний — длительность, достаточная для ответа на вопрос о характере поведения металла или средств его защиты в эксплуатационных условиях.

*Натурные методы*— испытания реальных деталей в естественных условиях, в том числе проведение наблюдений за нормально эксплуатирующимися или находящимися на длительном хранении изделиями. Натурные испытания базируются на результатах лабораторных и полевых исследований. Полезные для практики результаты могут быть получены только длительными испытаниями.

По характеру проведения исследований и способу оценки их результатов различают методы: высокотемпературные и низкотемпературные, массовые, объемные, оптические, электрохимические, коррозионно-механические, в жидкой и газообразной средах и др.

Коррозионные исследования и испытания проводят для решения различных научных и практических задач. Учитывая, что проблема коррозии требует разрешения конкретных практических задач, целесообразно определить следующие цели коррозионных исследований и испытаний:

1. Выбор наилучшего металла для изготовления данного прибора, машины, орудия. Это—наиболее распространенная цель исследований, направленная на определение возможности применения того или иного материала в определенной коррозионной среде при соответствующих внешних условиях (температуре, механических напряжениях и т. д.).

2. Выбор наилучшего метода защиты от коррозии. Это осуществляют в том случае, если металл нельзя эксплуатировать без применения соответствующих защитных мероприятий и следует определить тип, толщину или способ получения защитного покрытия, способ электрозащиты, способ консервации и др.

3. Оценка коррозионной агрессивности среды. Исследования проводят для выяснения типа материалов, способных эксплуатироваться в данной среде, а также с целью определения возможности применения данной жидкости или газа в конкретном изделии. Такие исследования, например, проводят при создании новых моторных масел или специальных жидкостей для гидросистем. Важный раздел этой груп-

пы исследований — определение изменения агрессивности среды в процессе эксплуатации или хранения.

4. Контроль качества готовой продукции. Для проведения этих исследований разрабатывают стандартные методы и критерии оценки качества продукции. С помощью этих методов осуществляют контроль качества защитных покрытий и определение соответствия установленным требованиям коррозионной стойкости выпускаемых металлов. Типовой пример — определение склонности хромоникелевых сталей к межкристаллитной коррозии.

5. Определение причин преждевременного выхода изделий из строя. Как известно, в связи с развитием коррозии наблюдаются случаи преждевременного выхода из строя деталей или изделий, нарушение нормального режима их эксплуатации, а также отклонение от установленных норм их рабочих показателей (мощности, производительности и т. д.). Поэтому важно установить конкретную причину наблюдаемых нарушений: связана ли она с конструктивными, технологическими причинами, нарушением условий эксплуатации или случайными факторами. Знать конкретные причины выхода изделий из строя необходимо, чтобы принять меры, обеспечивающие длительную и надежную эксплуатацию изделий, а в некоторых случаях — и для решения вопроса о прекращении эксплуатации данного типа изделий впредь до устранения выявленных опасных недостатков.

6. Прогнозирование сроков эксплуатации и хранения изделий. Эти испытания и исследования направлены не только на решение вопроса о возможности эксплуатации или хранения изделий в различных климатических зонах и условиях в течение определенного срока без снижения соответствующих эксплуатационных характеристик, но и на определение комплекса необходимых мероприятий, которые следует проводить на изделии в течение указанного срока. К таким мероприятиям относятся: периодические осмотры, удаление следов возникшей коррозии, возобновление покрытий, смазок, осушителей, замена отдельных деталей изделия, ремонт барьерной упаковки, продувка и просушка скрытых полостей и т. д. Следует отметить еще одну важную сторону этой группы исследований. Дело в том, что, несмотря на тщательный выбор материалов, средств защиты и методов ухода при эксплуатации, полностью предотвратить коррозию все же невозможно. Поэтому возникает вопрос о *допустимостях* или иных видов

коррозии на каждой конкретной детали. Отсутствие критериев допустимости коррозионных поражений приводит либо к необходимости прекращения эксплуатации при первых же признаках коррозии, либо к опасному пренебрежению к развитию коррозионного процесса на деталях.

Оценку результатов коррозии осуществляют прямыми и косвенными методами в соответствии с принятыми для данного типа исследований показателями (см. гл. I). Необходимо при этом иметь в виду, что все результаты коррозионных исследований *сравнительные* не обладают свойствами абсолютных характеристик, какие, например, присущи механическим характеристикам металлов: прочность, пластичность, ударная вязкость и т. д.

## 2. Лабораторные методы

### *Основные принципы исследований*

Лабораторные испытания организуют и проводят таким образом, чтобы были получены полезные для практики результаты. Неправильно проведенные опыты могут привести к результатам, которые при практической реализации приведут к отрицательным последствиям. Рекомендует учитывать ряд важных принципов проведения ускоренных коррозионных исследований. Рассмотрим некоторые из них:

1. Проводить испытания в условиях, когда коррозия протекает по тому же механизму, что и в условиях эксплуатации. Например, нет смысла проводить испытания в кислой среде, где коррозия протекает с водородной деполяризацией, если подбирается марка стали для изготовления детали, которая будет эксплуатироваться в обычных атмосферных условиях.

2. Состав и свойства коррозионной среды должны соответствовать требованиям эксплуатации. Для имитации морской атмосферы необходимо присутствие в коррозионной среде твердых частиц соли, промышленной атмосферы — присутствие сернистого газа.

3. Принимать во внимание условия работы изделий в эксплуатации. Если следует подбирать материал для эксплуатации в атмосферных условиях, то уместно применить методику, основанную на периоди-

ческой конденсации влаги на поверхности металла. Например, сваи для нефтепромыслов испытывают периодическое смачивание морской водой. Поэтому при исследовании, направленном на подбор материалов или средств защиты для свай, необходимо проводить периодическое смачивание образцов.

4. Учитывать особенности физико-химической природы исследуемого металла. Проведение испытаний при периодической конденсации ускоряет коррозию стали и цинка, а коррозию никеля практически не ускоряет. Периодическое смачивание ускоряет коррозию железа, стали и алюминиевых сплавов, а кадмия и чистого алюминия не ускоряет.

5. Следует правильно выбирать показатель коррозии. Например, весовой метод применим к стали, меди, цинку и неприменим к алюминиевым сплавам и нержавеющей сталям, склонным к местным видам коррозии (межкристаллитной, питтинговой). Последнее относится и к защитным покрытиям, для которых в качестве показателя удобно выбрать либо время до появления первого очага коррозии, либо число коррозионных точек на единице поверхности.

6. Учитывать контролирующий фактор коррозионного процесса. Для выяснения этого фактора проводят соответствующие измерения и построение поляризационных кривых. Общее правило ускорения коррозионных испытаний — влиять на тот фактор, который является контролирующим. Например, в случае процесса в нейтральной среде, когда тормозящим фактором является диффузия кислорода к поверхности металла, целесообразно уменьшать степень катодного контроля путем интенсивного перемешивания коррозионной среды. При омическом контроле необходимо увеличить электропроводность среды путем введения нейтральной соли или некоторого увеличения температуры испытаний.

7. Ускорять процесс в течение значительной части времени испытаний. Это, в частности, относится к имитации условий протекания коррозии в атмосфере, когда, например, следует чаще возобновлять тонкую пленку влаги на поверхности металла, а не проводить испытания при полном погружении образца.

8. Ускорять процесс агрессивными компонентами или деполяризаторами. Например, добавка в коррозионную среду 0,1% перекиси

водорода увеличивает скорость коррозии с кислородной деполяризацией.

9. Учитывать возможность ускорения процесса при повышении температуры. Ускорить коррозию путем' увеличения температуры можно в случае протекания процесса с водородной деполяризацией. Это невозможно при кислородной деполяризации, так как выше 60° С растворимость кислорода резко снижается. При водородной деполяризации раствор можно нагреть до любой температуры, вплоть до температуры кипения.

#### *Исследования на газовую коррозию*

При исследовании газовой коррозии опыты ведут в статических либо в динамических условиях. Под статическими условиями следует понимать помещение образцов в печь в фарфоровых или кварцевых тиглях, выдержку их в течение определенного времени при заданной температуре, извлечение по окончании испытаний и определение изменения массы.

Под динамическими условиями следует понимать возможность изучения

кинетики окисления без извлечения образцов из печи, что позволяет снять полную кривую время коррозии на одном образце. Для проведения таких испытаний образец, находящийся в трубчатой-вертикально стоящей муфельной печи, подвешивают на платиновой или нихромовой проволоке к чашке аналитических весов. Это позволяет постоянно следить за изменением массы образца. Возможно применение самописцев, автоматически регистрирующих результаты испытаний.

При статических испытаниях определяют либо увеличение массы в случае, когда пленка прочно держится на поверхности металла, либо убыль массы, когда пленка отшелушивается от металла. Полное удаление окалины с углеродистых и низколегированных сталей проводят катодной обработкой в 10%-ном растворе серной кислоты с добавкой 1 г/л ингибитора (уротропин, уникод) при комнатной температуре и плотности тока 10—15 А/дм<sup>2</sup>. Имеются рекомендации и по удалению продуктов газовой коррозии с других металлов.

Испытания на газовую коррозию (жаростойкость) проводят, либо в воздухе, либо в специально созданной смеси агрессивных газов.

### *Исследования в электролитах*

Практически используют многие виды коррозионных испытаний в электролитах, для которых готовят образцы заданных размеров, предварительно подвергнув их поверхностной очистке и обезжириванию. Образцы подвешивают или закрепляют в соответствующих установках на приспособлениях, изготовленных из стекла или какого-либо полимерного материала.

В качестве коррозионной среды используют агрессивный раствор, выбранный исходя из результатов предварительного теоретического анализа. Часто в качестве коррозионной среды применяют 3%-ный NaCl. Присутствие в растворе иона-активатора ускоряет процесс, однако раствор NaCl не является универсальной средой для коррозионных испытаний. Присутствие хлор-иона наиболее эффективно для металлов, корродирующих с анодным контролем.

*Испытания при постоянном погружении* (рис. 76) можно проводить при полном или частичном погружении. При необходимости их ведут в условиях перемешивания, нагрева, при аэрации коррозионной среды, а также в протоке коррозионной среды.

*Испытания при периодическом погружении* проводят с целью ускорить процесс путем постоянного возобновления на поверхности металла тонкой пленки электролита. При этом толщина пленки должна быть не менее 30—50 мкм. Оптимальной считается толщина 100—200 мкм.

Если процесс идет с кислородной деполяризацией, то уменьшение толщины пленки влаги ускоряет коррозию. При анодном контроле это замедляет ее. При испытании на коррозию при периодическом погружении возобновление пленки влаги проводят несколько раз в течение 1 ч, чтобы 15—20% времени образцы были в погруженном состоянии, а 80—85% времени — вне электролита.

Конструктивное оформление испытаний при периодическом погружении может быть выполнено двояко: либо с применением вращающегося колеса, либо с применением поднимающейся и опускающейся штанги, на которую подвешены испытываемые образцы.

*Испытания при постоянной влажности* проводят в коррозионных камерах, представляющих собой обычно термостатированные камеры с прозрачными стенками, снабженные автоматическими системами

нагрева и поддержания внутри камеры необходимой относительной влажности. Чаще всего испытания проводят при 100%-ной относительной влажности.

Необходимое значение относительной влажности может быть достигнуто и помещением внутрь камеры сосуда с раствором серной кислоты или глицерина. Изменение концентрации  $H_2SO_4$  в пределах 2—96% позволяет менять относительную влажность в диапазоне 12—42%. Возможно проведение испытаний при постоянной влажности не только в коррозионной камере, но и в обычном эксикаторе.

Ускорения коррозии при испытании при постоянной влажности достигают введением в коррозионную среду коррозионноактивных агентов ( $SO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ). Активными катодными деполляризаторами являются  $SO_2$  и  $СБ$ .

*Испытания, воспроизводящие условия конденсации*, имитирующие атмосферную коррозию, проводят также в коррозионных камерах. При этом осуществляется периодический нагрев и охлаждение, что приводит к периодическому достижению точки росы, т. е. к конденсации влаги на поверхности металла. Чем больше относительная влажность, тем меньше необходимая степень понижения температуры. Испытания ведут таким образом, чтобы на поверхности металла периодически возникала пленка влаги толщиной 100—200 мк&г.

#### *Электрохимические исследования*

Проведение электрохимических исследований позволяет получить данные, характеризующие механизм протекания коррозионного процесса, определять контролирующий фактор, а также скорость растворения металла. Основным методом электрохимических исследований— съемка поляризационных кривых (см. гл. V), которую можно осуществлять гальваностатическим или потенциостатическим способом.

При гальваностатическом способе задается величина тока и измеряется наблюдаемая величина потенциала. При потенциостатическом способе, наоборот, задается величина потенциала и измеряется величина тока. В настоящее время наиболее распространен последний метод, так как он дает возможность выявить область пассивного состояния на анодной поляризационной кривой. Для съемки таких кривых используют потенциостаты (например, типа П-5848), позволяю-

щие проводить автоматическую запись кривых потенциал — ток при разных скоростях роста потенциала во времени.

При съемке поляризационных кривых в качестве электродов сравнения обычно применяют хлорсеребряный или каломельный электрод. Если коррозия протекает с водородной деполяризацией, изменение потенциал  $\alpha$  во времени и схемы коррозионных диаграмм при смещении потенциала в положительную и отрицательную стороны (кислая среда), катодные поляризационные кривые снимают таким образом, чтобы величина тока менялась примерно от 0,25 до 5—10 мА/см<sup>2</sup>. В нейтральных средах это обычно осуществляют при более низких токах: 1—1000 мкА/см<sup>2</sup>. Предельный диффузионный ток по кислороду составляет примерно 15—30 мкА/см<sup>2</sup>.

При съемке катодной кривой потенциал смещают в отрицательную сторону, при съемке анодной кривой — в положительную сторону, чтобы захватить область пассивности и перепассивации.

Аналогичными опытами можно определить причину смещения потенциала в отрицательную сторону

Электрохимически оценивают способность металла к восстановлению пассивного состояния. Для этого наблюдают изменение величины потенциала после прекращения зачистки поверхности металла. В процессе зачистки потенциал смещается в отрицательную сторону — металл активизируется. После прекращения зачистки на металле вновь образуется пассивная пленка и потенциал возвращается к своему начальному значению. Если это происходит быстрее, а), следовательно, этот металл обладает в данном растворе более высокой способностью к восстановлению пассивного состояния.

Электрохимические методы исследования разнообразны, их постоянно совершенствуют и развивают, и в настоящее время они играют решающую роль в развитии теории коррозии и изыскании эффективных методов защиты металлов. С помощью этих методов определяют оптимальные концентрации ингибиторов, свойства защитных покрытий, режимы электрохимической защиты и т. д.

#### *Коррозионно-механические испытания*

Испытания на коррозию под напряжением проводят по двум возможным схемам: испытания при постоянном напряжении и испытания при постоянной деформации. При этом принципиальные схемы создания напряжений или деформации могут быть различными.

Оценку результатов испытаний ведут по времени до растрескивания образца или до его полного разрушения. Склонность к коррозионному растрескиванию иногда определяют по относительному количеству образцов, претерпевших растрескивание за данный промежуток времени.

Испытания на коррозионную усталость ведут на обычных машинах для усталостных испытаний металлов, которые снабжаются специальной подвесной ванной с электролитом. В этой ванне во

время испытаний находится образец, испытывающий циклические знакопеременные нагрузки. Возможен струйный подвод коррозионной среды к поверхности образца.

Испытания чаще всего ведут при изгибе с вращением. Испытания, проведенные при различных величинах напряжений, позволяют построить усталостные кривые (напряжение — время до разрушения) и определить условный предел коррозионно-механической усталости.

### **3. Полевые и натурные испытания**

*Полевые испытания* проводят на специально оборудованных климатических коррозионных станциях. Эти станции расположены в различных климатических зонах и позволяют выявить специфику влияния климатических факторов на металлы, средства их защиты, а также определить влияние контакта металла с другими металлами и неметаллами. На коррозионной станции располагают стенды для экспонирования образцов, которые закрепляют под углом 30—45° к горизонту. Эти стенды можно устанавливать на открытом воздухе, под навесом или в специальном жалюзийном домике для исключения попадания на образцы атмосферных осадков. На коррозионной станции обязательно ведут необходимые метеорологические наблюдения и проводят анализы воздуха на содержание агрессивных газов и механических загрязнений.

Коррозионные станции, расположенные вблизи моря, имеют стенды для испытания образцов под водой и в условиях периодического смачивания. При испытаниях на почвенную коррозию образцы располагают в грунте на различной глубине.

Полевые испытания длительны и *продолжаются от одного года* до нескольких десятков лет. В качестве показателей коррозии принимают изменение массы, площадь поверхности, занятую продуктами коррозии, количество коррозионных точек, глубину коррозии и др. Проводят также некоторые электрохимические измерения.

*Натурные испытания* отличаются высокой сложностью, поскольку объектом исследования являются конкретные образцы техники. Эти испытания заключаются в регулярном наблюдении за состоянием отдельных деталей и изменением рабочих параметров данного образца техники, если эти параметры зависят от коррозионного состояния отдельных деталей. При натурных испытаниях периодически осуществ-

ляют частичную или полную разборку изделия. Оценку состояния отдельных деталей и изделия в целом ведут в значительной степени визуально. В отдельных случаях выборочно проводят механические или другие испытания прокорродировавших деталей.

Натурные испытания изделий ведут в различных климатических зонах в реальных условиях эксплуатации в течение всего установленного срока службы этих изделий. Натурным испытаниям подвергают также изделия, находящиеся на длительном опытном хранении,

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

### *Ограниченность природных ресурсов*

Как отмечено в , проблема коррозии — это не только проблема повышения эксплуатационно-технической надежности и долговечности металлоконструкций, но и проблема экономически выгодного использования природных ресурсов и материальных средств. Известно, что в последние десятилетия, особенно в последние годы, остро ощущается ограниченность природных ресурсов. Поэтому нерациональное использование этих ресурсов ставит под угрозу не только перспективы дальнейшего развития промышленности и сельского хозяйства, но и экологическое равновесие в природе. В предотвращении опасных последствий истощения природных ресурсов борьбе с коррозией металлов отводится существенное место.

Каким же образом оцениваются природные ресурсы в настоящее время? Ответ на этот вопрос можно охарактеризовать некоторыми обобщенными цифрами. Если говорить об энергетических ресурсах, то считается, что к 2000 г. будет потреблено 80% мировых запасов нефти, 70% газа и 2—3% угля. Учитывая эти данные, нельзя рассчитывать на то, что полимерные материалы, производимые в основном путем переработки нефти и газа, смогут составить ощутимую конкуренцию металлам в качестве коррозионностойких конструкционных материалов.

Что касается собственно металлов, то по величине отношения  $A$ , отражающего их разведанные запасы, отнесенные к прогнозируемой до 2000 г. потребности, их можно разделить на следующие четыре группы.

1. Достаточные ресурсы ( $A > 10$ ): бериллий, магний, рений и некоторые другие металлы.

2. Ограниченные ресурсы ( $10 > A > 5$ ); соотношение  $A$  для некоторых металлов равно: ниобий 9,4, ванадий 7,1, редкоземельные элементы и иттрий 6,0, хром 5,1.

3. Ресурсы, близкие к исчерпанию ( $5 > A > 1$ ): железо 4,4, алюминий 3,6, родий 3,4, платина 3,3, титан 3,3, кобальт 2,2, палладий 2,0, никель 1,6, молибден 1,4, олово 1,3, вольфрам 1,2, золото 1,1, кадмий 1,1, медь 1,1, ртуть 1,1, свинец 1,1.

4. Полное исчерпание ресурсов ( $A < 1$ ): индий 0,7, цинк 0,6, серебро 0,4, висмут 0,3.

Рассмотрение приведенных данных показывает, что большинство практически важных металлов может быть отнесено к тем, ресурсы которых либо близки к исчерпанию, либо полностью исчерпаны. Поэтому, естественно, что борьба за сохранение этих металлов в эксплуатации будет обостряться при дальнейшем развитии уровня производства во всех промышленно развитых странах.

#### *Общность коррозионных и экологических проблем*

Ежегодно мировая промышленность в целях удовлетворения материальных потребностей общества извлекает из недр земли 10—11 млрд. т топлива, руды и других необходимых веществ. Конечная продукция — металлы, пластмассы, текстиль, стройматериалы и т. д. — составляет примерно 2 млрд. т. Таким образом, ежегодные отходы, загрязняющие окружающую среду, составляют 8—9 млрд. т. Анализ последствий, вызванных этими отходами, показывает, что те же самые вредные вещества, которые опасно влияют на экологическое равновесие в природе, вызывают и коррозию металлов.

Так например, атмосфера интенсивно загрязняется эмиссией различных газов, пыли и дыма. В отношении коррозии металлов наиболее опасными являются двуокись серы, сероводород, окислы азота, а также пыль, содержащая примеси металлов, имеющих высокое положительное значение потенциала (медь, ртуть и т. д.).

Годовая эмиссия  $SO_2$  в мире составляет примерно 140—150 млн. т. Таким образом, в атмосферу ежегодно выделяется более 70 млн. т серы, т. е. вдвое больше, чем необходимо для годового производства серной кислоты. Такое большое количество двуокиси серы, выделяе-

мое в атмосферу, представляет одновременно и биологическую, и коррозионную опасность. В промышленных районах и городах концентрация  $\text{SO}_2$  часто превышает  $2 \text{ мг/м}^2$ , что, с одной стороны, способно вызвать развитие у человека болезней дыхательных путей и весьма опасно для полезных растений и хвойных лесов, а с другой стороны, — увеличение скорости коррозии различных металлов в 5—10 раз, по сравнению с поведением металлов в сельской местности.

В некоторых случаях присутствие  $\text{SO}_2$  в атмосфере приводит к понижению рН дождевой воды до 2—3.

Сероводород примерно в 100 раз токсичнее двуокиси серы. В коррозионном отношении он наиболее опасен для изделий электротехнической и радиоэлектронной отраслей промышленности. Это вызывает резкое увеличение потребления благородных металлов — золота, серебра, родия, которые широко используют при изготовлении различных контактов в соответствующих установках, приборах и особенно изделиях микроэлектроники.

Биологически опасны и одновременно коррозионноопасны окислы азота, хлористый водород и фтористый водород. В присутствии влаги они вызывают коррозию цветных металлов (окислы азота, образующие при растворении азотную кислоту), коррозию таких металлов, как алюминий, титан, цирконий (фтористый водород). Питтинговая коррозия хромоникелевых сталей возникает при концентрации хлоридов около  $2 \text{ мг/л}$ .

Большую биологическую и коррозионную опасность вызывает сброс хлоридов в реки и водоемы. Только в ФРГ в реки ежегодно сбрасывается 9—10 млн. т. хлоридов. Повышение агрессивности воды, происходящее в результате промышленных сбросов, резко снижает промысловое значение рек и озер.

Тепловые электростанции и металлургические заводы в большом количестве выделяют в атмосферу твердые вещества в виде пыли. В настоящее время содержание пыли в атмосфере на 20% выше, чем в начале века. Если пыль содержит углерод или другие восстановители, то это приводит к восстановлению пассивирующих слоев на сталях и вызывает развитие локальной коррозии.

Опасно осаждение на стали, алюминии и цинке пыли, содержащей более благородные металлы, например медь и ртуть, что приводит к развитию контактной коррозии. Не только коррозионная, но и биоло-

гическая опасность пыли, содержащей ртуть, становится очевидной, если учесть масштабы выделения этого металла в атмосферу. Например, в США при сжигании угля с летучей золой в атмосферу ежегодно выделяется 5000 т ртути, что составляет около половины ее мирового производства. Большую опасность представляет и выделение в атмосферу свинца с выхлопными газами автотранспорта.

Таким образом, затраты на мероприятия, направленные на предотвращение опасного, загрязнения промышленными выбросами атмосферы, почвы, рек и озер, должны сопоставляться с экономией, которая может быть комплексно получена благодаря уменьшению убытков, связанных с заболеваниями людей, потерями лесов и урожаев, а также в результате снижения ущерба от коррозии и невозполнимых потерь природного сырья и т. д.

*Экологические последствия, вызванные коррозией и применением современных мер защиты*

Коррозия металлов имеет немаловажное значение в ряду причин, усугубляющих решение экологических проблем. Действительно, коррозионное разрушение трубопроводов, резервуаров, реакторов, цистерн и т. д. может вызвать непредвиденный излив агрессивных и биологически опасных жидкостей и выделение в атмосферу соответствующих газов. Это приводит к местному усилению загрязнения окружающей среды. При этом локальная концентрация опасного вещества может значительно превысить допустимые значения.

В качестве примера увеличивающейся опасности загрязнения окружающей среды в результате коррозии можно привести все более расширяющееся применение трубопроводов как наиболее экономически выгодного способа транспортировки нефтепродуктов. Если за последнюю пятилетку протяженность таких трубопроводов возросла в 1,6 раза, то следует считать, что в той же мере увеличилась опасность локального разрушения трубопроводов. Это требует более тщательного подхода к проведению работ по защите трубопроводов.

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

1. При использовании лакокрасочных покрытий широко применяются растворители, являющиеся биологически опасными веществами.

Считается, что если в какой-либо высокоразвитой стране в качестве защитных покрытий используются лишь лакокрасочные, то выделение паров растворителей составляет 4—5 кг на душу населения в год.

"2. Сточные воды гальванических цехов, не говоря уже о содержании в них ряда биологически активных анионов, содержат обычно определенное количество тяжелых металлов (медь, ртуть, свинец), которые высокотоксичны и способны скапливаться в растениях и рыбах. При этом применение новых эффективных комплексообразователей при использовании нецианистых электролитов усугубляет биологическую опасность сточных вод. Данные комплексообразователи опасны не столько своей токсичностью, сколько трудностью отделения тяжелых металлов при очистке стоков.

Таким образом, применяя различные меры борьбы с коррозией и разрабатывая новые способы защиты, необходимо учитывать возможные экологические последствия борьбы с коррозией металлов.

## Оглавление

Предисловие.....	2
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ.....	3
2. Термодинамика и кинетика коррозии.....	4
3. Классификация коррозии .....	6
ТЕОРИЯ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ.....	9
4. Пленки на металлах .....	11
5. Кинетика газовой коррозии.....	12
6. Механизм высокотемпературного окисления .....	15
7. Теория жаростойкого легирования .....	17
ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ .....	18
2. Внешние факторы газовой коррозии.....	20
<i>Температура</i> .....	22
3. Защита от газовой коррозии.....	24
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ .....	24
1. Коррозия в жидко металлических средах .....	25
ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ.....	28
3. Необратимые потенциалы металлов .....	31
4. Кинетика анодной реакции.....	33
5. Пассивность.....	36
6. Биметаллические коррозионные системы .....	38
12. Структурная коррозия и многоэлектродные системы .....	38
ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ .....	40
КОРРОЗИЯ ОСНОВНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	41
<i>Влияние кислорода и анионов</i> .....	43
<i>Коррозия в кислотах</i> .....	44
<i>Атмосферная коррозия</i> .....	47
<i>Коррозия низколегированных сталей</i> .....	47

Нержавеющие стали.....	48
2. Коррозия меди и ее сплавов.....	52
3. Коррозия алюминия и его сплавов.....	54
4. Коррозия магния и его сплавов.....	56
5. Коррозия никеля и его сплавов.....	58
6. Коррозия титана и его сплавов.....	59
7. Коррозия цинка и кадмия.....	60
<b>МЕРЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ МЕТАЛЛОВ.....</b>	<b>61</b>
1. Воздействие на металл.....	61
<i>Воздействие на конструкцию.....</i>	<i>62</i>
<b>МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ.....</b>	<b>64</b>
1. Гальванические покрытия.....	65
<i>Подготовка поверхности перед нанесением покрытий.....</i>	<i>68</i>
<i>Нанесение гальванических покрытий.....</i>	<i>70</i>
2. Термодиффузионные покрытия.....	74
3. Метод погружения в расплавленный металл («горячий метод»).....	76
4. Плакирование.....	76
<b>НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ.....</b>	<b>77</b>
$H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$ .....	79
<i>Фосфатирование.....</i>	<i>81</i>
3. Покрытие смолами и пластмассами.....	87
4. Эмали.....	88
<b>ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СМАЗКИ.....</b>	<b>89</b>
<i>Катодные ингибиторы.....</i>	<i>92</i>
<i>Ингибиторы травления.....</i>	<i>93</i>
3. Анतिकоррозионные смазки.....	95
<b>ОБРАБОТКА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ.....</b>	<b>97</b>
2. Обработка растворов электролитов.....	99
<b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА.....</b>	<b>100</b>

1. Катодная защита.....	100
<i>Катодная защита внешним током.....</i>	<i>101</i>
2. Протекторная защита.....	102
3. Анодная защита.....	103
МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ.....	104
2. Лабораторные методы.....	107
<i>Исследования на газовую коррозию.....</i>	<i>109</i>
<i>Исследования в электролитах.....</i>	<i>110</i>
<i>Электрохимические исследования.....</i>	<i>111</i>
3. Полевые и натурные испытания.....	114
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ.....	115
<i>Общность коррозионных и экологических проблем.....</i>	<i>116</i>