



МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

КУРС ЛЕКЦИЙ

А. А. Попова



А. А. ПОПОВА

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Курс лекций

*Издание второе,
переработанное и дополненное*

РЕКОМЕНДОВАНО

*УМО вузов РФ по образованию в области строительства
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по программе бакалавриата
по направлению подготовки «Строительство» (профили
«Промышленное и гражданское строительство»,
«Городское строительство»)*



Санкт-Петербург • Москва • Краснодар
2014

ББК 35я73

П 58

Попова А. А.

П 58 Методы защиты от коррозии. Курс лекций: Учебное пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 272 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1721-6

В пособии приведены основные электрохимические и коррозионные определения, закономерности и экспериментальные данные, необходимые для освоения проблемы коррозии и эффективной борьбы с ней.

Вниманию читателя представлены основные способы защиты от коррозии: металлические покрытия, неметаллические покрытия, лакокрасочные и гуммировочные покрытия, антикоррозионные грунтовки и преобразователи ржавчины. Значительное внимание уделено современному способу защиты от коррозии с помощью ингибиторов. Рассмотрены различные механизмы защитного действия и влияние ингибиторов на механические свойства конструкционных материалов. Подробно обсуждаются электрохимические способы защиты оборудования и консервация металлоизделий.

Пособие предназначено для студентов строительных, нефтяных и технологических специальностей и направлений подготовки высших учебных заведений.

ББК 35я73

Рецензенты:

А. Г. БЕРЕЖНАЯ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой электрохимии Южного федерального университета;

В. Т. МАЛЬЦЕВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии Ростовского государственного строительного университета;

Л. М. АСТАХОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры химии Ростовского государственного строительного университета.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

Охраняется законом РФ об авторском праве.

Воспроизведение всей книги или любой ее части запрещается без письменного разрешения издателя. Любые попытки нарушения закона будут преследоваться в судебном порядке.

© Издательство «Лань», 2014

© А. А. Попова, 2014

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие представляет собой курс лекций автора по дисциплине «Методы защиты от коррозии». В книге представлены основные коррозионные и электрохимические понятия, необходимые для глубокого понимания проблем коррозии и успешного поиска способов предотвращения масштабного ущерба от коррозионных разрушений на различных направлениях научно-технического созидательного труда будущих специалистов в области строительства, нефтегазового дела, машиностроения и химических технологий.

В пособие включены современные данные о составе, строении, коррозионной стойкости промышленных конструкционных металлов и сплавов, а также бетона и полимерных материалов, дана характеристика видов коррозии и коррозионных сред.

Значительное внимание уделяется обзору методов защиты от коррозии и технических возможностей их реализации. Рассмотрены методы нанесения металлических и конверсионных покрытий, покрытий на основе вяжущих и гуммировочных материалов, стеклоэмалей. Отдельная глава книги посвящена ингибиторной защите, где сжато и доступно изложены основные теоретические представления о механизме и кинетике действия ингибиторов, приведены новые результаты работы отечественных и зарубежных ученых-коррозионистов по созданию эффективных ингибиторов коррозии материалов в кислых, нейтральных и щелочных средах. Электрохимиче-

ская защита освещается как наиболее целесообразный метод защиты от коррозии протяженных подземных и подводных сооружений. Приводятся схемы, особенности и условия применения катодной и протекторной защиты, анодной защиты, электродренажа.

Каждая глава сопровождается примерами расчетов, контрольными вопросами и заданиями, позволяющими подготовиться самостоятельно к различным формам текущего и промежуточного контроля.

КОРРОЗИЯ И ЕЕ СОЦИАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИИ. ПОТЕРИ ОТ КОРРОЗИИ

Термин «коррозия» (от *лат.* *corrodere* — разъедать, разрушать) применяется к большинству металлов и характеризует как процесс, так и результат разрушения. Наиболее известной формой коррозии является коррозия железа и стали с образованием ржавчины. Но аналогичные процессы могут протекать и на других металлах, неметаллических конструкциях. Коррозии подвергаются бетон, пластмассы, керамика. **Коррозия** — самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

В качестве агрессивных сред могут выступать влажная атмосфера, насыщенная промышленными газами (оксиды азота, серы, углерода), морская и пресная вода, растворы солей, кислот и щелочей.

В результате коррозионных процессов изменяются свойства материалов. Под действием агрессивной среды большинство металлов, обладающих в реальных условиях термодинамической нестабильностью, переходят в окисленное состояние. Это ведет к разрушению металла, так как окислы не обладают потребительскими свойствами металлов, имеют другую структуру и малую прочность. Конструкция при этом лишается важных технологических и физико-механических свойств: механической прочности, пластичности, твердости, отражательной способности и др. Возникает *коррозионный эффект* — изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией. Коррозионный эффект, несовместимый с назначением

металла, среды или технической системы, частью которой они являются, называется *коррозионным повреждением*.

Коррозия приводит к значительному расходу природных ресурсов, так как безвозвратные потери металла вследствие коррозии составляют 30–35% продукции мировой сталелитейной промышленности. Это требует увеличения производства металла из руд в соизмеримых количествах.

Коррозия приводит к потере энергии в завышенных объемах металлургических производств.

Коррозия наносит вред окружающей среде. Если в результате коррозии нарушается целостность подземных или подводных нефте- и газопроводов, то загрязнению могут подвергнуться как грунтовые воды, так и крупные поверхностные водоемы. Одной из крупнейших экологических катастроф является разлив нефти в Мексиканском заливе в 2010 г. в результате аварии на нефтедобывающей платформе Deepwater Horizon фирмы British Petroleum. Коррозия является важнейшим фактором снижения надежности строительных и транспортных конструкций при эксплуатации.

В связи с этим при оценке потерь от коррозии используют комплексный подход, включающий рассмотрение всех возможных последствий коррозии.

Потери от коррозии можно разделить на прямые и косвенные.

Прямые потери — это безвозвратные потери металла в результате коррозионных процессов, стоимость защитных мероприятий и заменяемых машин, механизмов, трубопроводов, опор и других конструкций. Если затраты на защиту от коррозии составляют несколько сотен тысяч рублей в случае крупных и многочисленных станций защиты, то недовыработка продукции за время простоя при аварии может принести многомиллионные убытки.

Косвенные потери также исчисляются миллиардами рублей.

Примеры косвенных потерь от коррозии:

Потери мощности. В результате накопления продуктов коррозии ухудшается теплопроводность поверхно-

стей теплообмена. Уменьшение проходных сечений трубопроводов из-за отложений ржавчины требует повышения мощности насосов, что обходится в миллионы рублей в год. В автомобильных двигателях внутреннего сгорания, где поршневые кольца и стенки цилиндров постоянно корродируют под действием газообразных продуктов сгорания и конденсатов, потери от увеличения потребления бензина и масла сравнимы с потерями от механического износа, а иногда превышают их. Потенциальные потери этого типа в системах преобразования энергии оцениваются в 120–150 млрд руб. в год.

Потери готовой продукции. В межремонтный период происходит утечка нефти, газа и огромных объемов пресной воды вследствие коррозионных повреждений технических систем.

Простои. Замена прокорродировавшей нефтяной трубы может привести к затратам энергии порядка 200 тыс. руб. в день. В год из-за коррозионных простоев крупные страны-производители электроэнергии теряют до 70 млн долл.

Загрязнение продукции. Небольшое количество меди, поступившее в систему в результате коррозии медного или латунного оборудования, может испортить всю партию парфюмерной, косметической и гигиенической продукции. Соли меди ускоряют старение мыла и тем самым уменьшают его срок хранения. Примеси металлов меняют цвет красителей. Свинцовое оборудование нельзя использовать в пищевой промышленности из-за токсичности солей свинца. К этой же группе потерь относится загрязнение продуктов питания при окислении латунной упаковки. При использовании на консервном заводе металлических крышек на стеклянных консервных банках в результате точечной коррозии происходило бактериальное заражение продукции. Предприятие несло многомиллионные убытки до выявления причины потерь. Большая партия баклажанной икры в металлических банках, произведенная ОАО «Яблоновский консервный завод», в 1996 г. была изъята из торговых сетей Краснодарского края по причине превышения ПДК по меди в продукции в результате коррозии латуни.

Допуски на коррозию. Этот фактор является обычным при проектировании реакторов, паровых котлов, конденсаторов, насосов, подземных трубопроводов, конструкций, использующихся в морской воде. В случаях, когда скорость коррозии неизвестна, а методы борьбы с ней не ясны, проектирование таких конструкций значительно усложняется. Надежные данные о скорости коррозии позволяют более точно оценить срок эксплуатации оборудования и упрощают его проектирование. Типичным примером допуска на коррозию может служить выбор толщины стенок нефтепроводов. Расчетная толщина стенки трубопровода диаметром 200 мм и длиной 362 км с учетом коррозии составляет 8,18 мм, а применение соответствующей защиты позволяет уменьшить ее до 6,35 мм, что приводит к экономии 3700 т стали и увеличению полезного объема трубопровода на 5%.

Очевидно, что косвенные потери составляют существенную часть коррозионных потерь. Однако подсчет косвенных потерь представляет собой трудную задачу даже в пределах одной отрасли промышленности.

В ряде случаев потери вообще не могут быть выражены в денежных единицах. К таким случаям относятся аварии со взрывами, разрушение химического оборудования, вызванные коррозией крушения авиа- и морских судов, коррозионные повреждения оборудования ядерных электростанций.

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

1) изменением структуры областей использования металла. Раньше металл потреблялся преимущественно железнодорожным транспортом, коммунальным хозяйством и машиностроением. Сейчас возрос удельный вес металлов в отраслях, использующих их в агрессивных средах (химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная промышленность, энергетика, автомобилестроение, авиация, флот);

2) значительным повышением агрессивности атмосферы и естественных вод в результате их загрязнения промышленными выбросами.

Таким образом, проблема коррозии — это проблема повышения эксплуатационно-технической надежности и долговечности металлов и других конструкционных материалов, экономически выгодного использования природных ресурсов и материальных средств. Она имеет глобальный характер. Общие годовые затраты в развитых странах в связи с коррозией составляют 4% валового национального продукта. Поэтому важно, чтобы каждый инженер был осведомлен в вопросах коррозии и мог применить полученные сведения на практике.

1.2. ИСТОРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ИЗУЧЕНИЯ КОРРОЗИИ

Решением проблемы коррозии человечество занималось с давних пор. Еще в Древнем Египте металлы покрывали минеральными красками, а в Китае и Японии использовали лаковые покрытия.

М. В. Ломоносов также занимался изучением процессов коррозии.

Первую обоснованную теорию коррозии (теорию микроэлементов) предложил А. де-ля Рив (1830). Значительный вклад в разработку этой теории внесли Т. П. Хоар и Г. В. Акимов.

В Кэмбриджском университете под руководством профессора Ю. Эванса развивались представления о необходимости рассмотрения природы коррозионных процессов с разных позиций.

С точки зрения *химической термодинамики* коррозия является результатом энергетических изменений в системе при взаимодействии металла с коррозионной средой. Как любой самопроизвольный процесс, коррозия приводит к уменьшению величины изобарно-изотермического потенциала. Чем ниже значение ΔG , тем выше стремление металла к коррозии. По степени термодинамической нестабильности металлы можно разделить на пять групп (Н. Д. Томашов):

1) металлы повышенной нестабильности (Li, Rb, Ba, Sr, Mg, Al, Fe), корродирующие в нейтральных водных средах;

2) металлы, термодинамически нестабильные, но устойчивые в водных средах в отсутствие кислорода, например, Cd, Co, Ni, W;

3) металлы промежуточной нестабильности. Устойчивы в кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода (Bi, Sb, Cu, Ag);

4) металлы высокой термодинамической стабильности (Hg, Pd, Pt, Ir);

5) металлы полной термодинамической стабильности (Au).

Термодинамическая вероятность определяет только возможность самопроизвольного протекания процессов, но не отвечает на вопрос об их скорости в реальных условиях. На скорость коррозии сильное влияние оказывают подготовка поверхности металла, особенности его структуры, температура, состав среды, наличие конвекции, механических напряжений и другие показатели.

Многие *кинетические факторы* могут затормозить процесс коррозии. Наиболее изучено влияние диффузионных ограничений на коррозию металлов в водных и органических средах. В таких системах скорость подвода компонентов раствора может оказывать определяющее влияние на кинетику формирования защитного слоя на поверхности металла.

Кроме этого, в настоящее время уже изучено значительное число электрохимических и коррозионных систем, поведение которых определяется закономерностями электрохимической кинетики.

Плодотворно работал в данном направлении под руководством академика А. Н. Фрумкина созданный им Институт электрохимии РАН, позже названный в его честь.

В развитие электрохимии и теории коррозии внесли значительный вклад российские ученые В. А. Кистяковский, Н. А. Изгарышев, В. В. Скорчеллетти, Н. Д. Томашов, И. Л. Розенфельд, Л. И. Антропов, Ю. Н. Михайловский, И. К. Маршаков, В. П. Григорьев, В. В. Лосев, А. М. Сухотин, П. А. Акользин, Ю. И. Кузнецов, В. И. Вигдорович, А. В. Введенский и созданные ими научные школы.

Под руководством академика Я. М. Колотыркина сотрудники Физико-химического института им. Л. Я. Карпова во всеобъемлющих работах по анодному растворению металлов в водных средах выяснили механизм ускорения растворения металлов под влиянием компонентов раствора различной природы. Созданная ими теория участия компонентов раствора в элементарных стадиях растворения металлов определяет, что процесс растворения металла протекает в две стадии. Первая заключается в адсорбции компонента и комплексообразовании на поверхности электрода. Вторая стадия, являющаяся лимитирующей (т. е. самой медленной), состоит в отщеплении электрона и переходе комплексной частицы в раствор.

Существенным положением теории является представление о прочности связи металл-компонент в поверхностном комплексе как о важнейшей кинетической характеристике процесса, зависящей от электродного потенциала.

Основываясь на работах В. Косселя, выдвинувшего теорию образования гетерополярных соединений, многие исследователи признавали причиной коррозии образование устойчивых химических соединений при формировании стабильной электронной структуры инертных газов в результате электронного сродства металлов и неметаллов.

Во многих научных трудах коррозия металлов описывается как следствие работы короткозамкнутых гальванических элементов (Гизе, Изгарышев, Акимов, Томашов). На поверхности металла различаются пространственно разделенные (или неразделенные) катодные и анодные участки, потенциалы которых различаются, иногда значительно.

Коррозионный процесс в этом случае можно рассматривать как результат работы *коррозионного элемента*, состоящего из микроанодов и микрокатодов.

Развитию западных коррозионных школ также способствовали работы М. Фольмера, Б. Эршлера, Г. Улига, Дж. Бокриса, Н. Хаккермана, У. Франка, М. Штерна, К. Швабе, Г. Фишера, Дж. Дэви, Е. Филдса, А. Деспича, У. Хашимото, С. Сато.

В современных условиях наиболее эффективным в науке и практике борьбы с коррозией является широко развивающееся сотрудничество ученых и инженеров России, Германии, США, Японии и многих других стран.

1.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ КУРСА И ЕГО ВЗАИМОСВЯЗЬ С ДРУГИМИ ДИСЦИПЛИНАМИ

Наиболее долговечными из применяемых современных материалов в гражданском и промышленном строительстве, на транспорте, при укладке трансмагистралей являются сплавы железа, бетоны и полимеры. Эти материалы различаются по своим эксплуатационным и прочностным свойствам, но все они подвергаются коррозии с большей или меньшей скоростью.

Наиболее значительны коррозионные разрушения на железе и его сплавах. Причинами этого являются слабые пассивационные свойства железа и продуктов его окисления в естественных условиях, возникновение коррозионных элементов на поверхности металла, а также низкие потенциалы восстановления кислорода, облегчающие протекание коррозионных процессов.

Часто в атмосфере содержатся агрессивные газы — хлор, оксиды серы, оксиды азота. Они ускоряют разрушение имеющейся на металле защитной воздушно-оксидной пленки, в отсутствие которой металл окисляется с очень высокой скоростью.

Каменные, бетонные, железобетонные, полимербетонные конструкции имеют по сравнению с металлами более ограниченную область применения, но обладают большей долговечностью. Однако и эти материалы подвержены коррозии.

Коррозия бетона связана с разрушением цементного камня, находящегося в контакте с агрессивными компонентами окружающей среды. К таким компонентам относятся морские, сточные и речные воды, оксиды неметаллов и галогены, содержащиеся в воздухе, вещества, повышающие растворимость извести в воде. Воздействие агрессивных сред приводит к повреждению и преждевре-

менному выводу из строя строительных конструкций. Это особенно опасно в случае промышленных сооружений, где неизбежен контакт воздушных и водных масс с продуктами и отходами производства. В химической, нефтяной, целлюлозно-бумажной промышленности, гальванотехнике, металлургии преобладающее количество сооружений подвергается жесткому воздействию агрессивных факторов. Потери от коррозии в строительной отрасли составляют в среднем около 1,5% национального ВВП развитых стран. Ущерб производству и необходимость проведения ремонтных работ увеличивают объемы трудоемких непроизводительных восстановительных мероприятий и отвлекают значительные финансовые средства.

Полимеры также разрушаются под воздействием факторов внешней среды. Наиболее разрушительными для этих материалов являются УФ-излучение, тепловое воздействие, радиация, влага, промышленные газы. В реальных условиях зачастую эти факторы действуют в различных сочетаниях.

Таким образом, под действием природных и антропогенных факторов внешней среды большинство конструкционных материалов разрушается в процессе эксплуатации, если не проводятся защитные антикоррозионные мероприятия.

Для того, чтобы избежать значительных разрушений, экологических катастроф с необратимыми последствиями и значительными жертвами, вызванных коррозионными эффектами, необходимо при разработке проекта и его реализации всему инженерно-техническому составу любого производства глубоко вникать в суть процессов коррозии, учитывать условия эксплуатации конструкции и просчитывать последствия рабочих нагрузок в подвергающихся коррозии сооружениях. Знакомство с современными эффективными способами защиты промышленного оборудования от коррозии позволит современному инженеру своевременно планировать и проводить антикоррозионные мероприятия, использовать коррозионно-стойкие материалы, повышая надежность возводимых конструкций и значительно расходуя природные и экономические ресурсы.

В конечном итоге, успешность инженера в большой степени определяется его эрудированностью, мировоззрением, фундаментальностью базового образования.

В связи с этим актуализируется необходимость изучения дисциплины «Методы защиты от коррозии». В ходе освоения дисциплины углубляется представление студента о химической природе строительных и промышленных материалов, воздействии окружающей среды на технологическое оборудование, рассматриваются основные конструкционные материалы, коррозионные среды, типы коррозионных повреждений, основные современные методы борьбы с коррозией.

Цель изучения дисциплины «Методы защиты от коррозии» состоит в формировании базовых инструментальных, системных и информационных компетенций будущего инженера, ознакомление с уровнем развития современной коррозионной науки, развитие интеллектуальных способностей студентов.

Задачи изучения дисциплины включают:

- ознакомление с теоретическими основами дисциплины;
- получение базовых лабораторных умений для организации лабораторных и полевых исследований коррозионных процессов;
- овладение необходимыми навыками простейших коррозионных расчетов.

Для успешного изучения дисциплины студентам необходимо освоить:

- общий курс химии (строение вещества, важнейшие классы неорганических соединений, свойства элементов в соответствии с их положением в Периодической системе Д. И. Менделеева, теория растворов, важнейшие свойства органических соединений);
- физику (молекулярная физика, электричество);
- математику (дифференциальное исчисление, интегралы, ряды);
- информатику (работа с основными операционными системами, расчетными и графическими программами) в объеме высшей школы.

Знания, полученные в курсе «Методы защиты от коррозии», будут полезны при изучении сопротивления материалов, материаловедения, экологии строительства и других отраслей народного хозяйства, технологии конструкционных материалов, в курсовом и дипломном проектировании, дальнейшей профессиональной деятельности.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

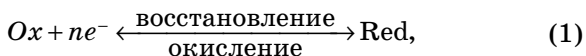
1. Что означает термин «коррозия»?
2. Какие материалы подвергаются коррозии?
3. Воздействие каких факторов может вызвать коррозионное разрушение металлов? Бетона? Полимеров?
4. Дайте определение понятиям «коррозионный эффект» и «коррозионное повреждение»?
5. С чем связана актуальность проблемы коррозии? Каково социальное значение данной проблемы?
6. Какие потери от коррозии вам известны?
7. Какие теоретические точки зрения на коррозию существуют?
8. Как классифицируют металлы согласно теории Н. Д. Томашова?
9. Каковы основные положения теории Я. М. Колотыркина?
10. В чем смысл теоретических представлений В. Коссе-ля? Как они развивались?
11. Какой из перечисленных металлов является наиболее устойчивым к коррозии: Na, Ga, Co, Ni, Au?
12. Какой из перечисленных металлов термодинамически наименее стабилен: W, Sb, Cu, Rb, Fe?
13. Какой из материалов наименее долговечен под действием ультрафиолетового излучения: бетон, нержавеющая сталь, полипропилен?
14. Какими потерями являются затраты автовладельцев на бензин и масла в результате коррозионного воздействия смолистых продуктов сгорания на топливную систему автомобиля и накопления в ней продуктов коррозии?

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Процессы, протекающие при коррозии, в основном, имеют электрохимическую природу. Поэтому перед тем, как обсуждать прикладные вопросы защиты материалов от коррозии, приведем основные электрохимические понятия.

2.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Электрохимическая реакция характерна тем, что она протекает с отдачей или получением электронов. Такую реакцию можно представить уравнением:



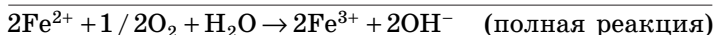
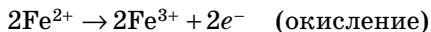
где Red — восстановитель (донор электронов); Ox — окислитель (акцептор электронов); n — число электронов, принимающих участие в реакции.

Если реакция протекает с выделением электронов, т.е. налево, мы называем ее *окислением*. Если она протекает с поглощением электронов, т.е. направо, то речь идет о *восстановлении*. Восстановитель и окислитель, связанные между собой данной формулой, часто называют *окислительно-восстановительной (редокс) парой*, а реакцию — *окислительно-восстановительной (редокс) реакцией*.

Электроны не могут свободно существовать в растворе в какой-либо значительной концентрации. Следовательно-

но, электроны, выделившиеся в окислительной реакции, должны быть использованы в одновременной реакции восстановления.

Существует возможность протекания реакции непосредственно при контакте между окислителем и восстановителем, находящимися в растворе, например:



Другой возможностью осуществления данной реакции является проведение ее в *электрохимической ячейке* (рис. 1).

Простейшая электрохимическая ячейка включает два электрода, подключенных к источнику постоянного тока и погруженных в электролит. *Электродом* называется проводник электронов, например, металл или полупроводник (проводник I рода), контактирующий с ионным проводником (проводником II рода). На

границе между этими проводниками возникает скачок потенциала, составляющий основную часть *электродного потенциала*. Проводником II рода служит жидкое или твердое вещество, обладающее ионной проводимостью. Его называют *электролитом*. Электролитом часто является водный раствор, обладающий способностью проводить электрический ток. Носителями тока в электролите являются ионы.

Электрод, через который положительный электрический ток течет в электролит, называется *анодом*. Он подключен к положительному полюсу источника тока.

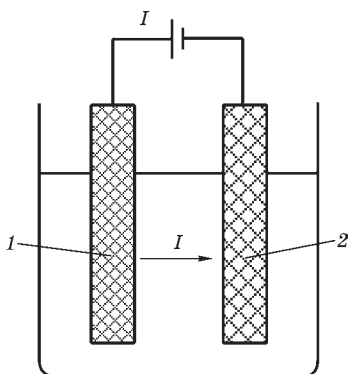


Рис. 1
Электрохимический элемент:
1 — анод; 2 — катод (стрелкой указано направление электрического тока).

Другой электрод, подключенный к отрицательному полюсу, называется *катодом*. Направление тока на катоде противоположно.

При прохождении электрического тока через электродную поверхность в том или ином направлении всегда протекает электрохимическая реакция. Она называется *электродной реакцией*. Электродная реакция на аноде, т.е. *анодная реакция*, всегда является реакцией окисления. *Катодная реакция* — это всегда реакция восстановления.

Реакция, проводимая электрохимически, отличается от той же реакции, протекающей при непосредственном контакте молекул реагирующих веществ, т.е. химической реакции:

- в химической реакции обязательным является непосредственный контакт частиц, электрохимическая реакция может протекать без прямого контакта окислителя и восстановителя;
- для химической реакции характерно хаотическое взаимодействие частиц по всему объему, для электрохимической реакции — пространственное разделение реагирующих частиц;
- при химическом взаимодействии электрон проходит путь порядка ионного радиуса, в электрохимической системе пути перехода электрона велики и зависят от конструкции электрохимической ячейки;
- в химической реакции энергия обычно выделяется в виде тепла, свободная энергия электрохимической реакции преобразуется в электрическую энергию.

Электрохимическую ячейку, в которой ток вызывается внешним источником, называют *электролизером*. Ячейка, способная сама производить электрический ток, называется *гальваническим элементом*.

В гальванических элементах происходит преобразование химической энергии в электрическую. Окислитель и восстановитель входят в состав электродов, которые расходуются в процессе работы элемента. Реакция, химическая энергия которой в элементе превращается в электрическую, получила название *токообразующей реакции*.

2.2. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Законами Фарадея определяется взаимосвязь между количеством вещества, преобразованного в электрохимической системе, и количеством электричества, прошедшим через систему.

Первый закон Фарадея можно сформулировать следующим образом.

Масса выделившегося на электроде вещества пропорциональна прошедшему через раствор количеству электричества:

$$m = kQ. \quad (2)$$

Коэффициент k называется *электрохимическим эквивалентом*.

Второй закон Фарадея определяет k как отношение химического эквивалента \mathcal{E} к постоянной Фарадея F :

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad (3)$$

где F соответствует количеству электричества, необходимому для выделения 1 г-экв вещества, $F = 96\,500$ Кл.

Тогда *объединенный закон Фарадея* можно представить в виде выражения:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}. \quad (4)$$

Выход по току данной электродной реакции показывает долю тока, прошедшего через поверхность электрода, необходимую для этой реакции. Остальная часть тока соответствует другим реакциям, одновременно протекающим на поверхности электрода.

Выход по току — это выраженное в процентах отношение количества фактически прошедшего через электролит электричества $Q_{\text{ф}}$ к теоретически необходимому для выделения на электроде данной массы вещества количеству электричества $Q_{\text{теор}}$:

$$\eta = \frac{Q_{\text{ф}} \cdot 100\%}{Q_{\text{теор}}}. \quad (5)$$

Выход по току связан с массой выделившегося на электроде вещества соотношением

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}} \cdot 100\%}{m_{\text{теор}}}, \quad (6)$$

где $m_{\text{пр}}$ — масса выделившегося на электроде вещества;
 $m_{\text{теор}}$ — масса вещества, рассчитанная по закону Фарадея.

2.3. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОДНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Если металл Me погружен в водный раствор, содержащий ионы металла Me^{n+} , электродные реакции будут протекать на поверхности металла до тех пор, пока установится равновесие:

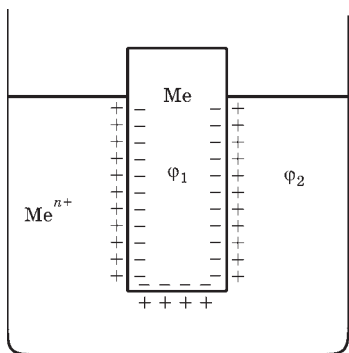


Рис. 2
 Образование двойного электрического слоя на границе металла Me и водного раствора электролита, содержащего ионы металла Me^{n+}

Как правило, эти реакции приводят к образованию *двойного электрического слоя* в пограничной области (рис. 2).

В соответствии с представлениями о структуре двойного электрического слоя, развитыми немецким ученым Гельмгольцем, структура двойного слоя соответствует плоскому конденсатору (рис. 3а). Внутренняя обкладка конденсатора жестко связана с поверхностью металла, внешняя — с плоскостью, соединяющей

центры тяжести зарядов ионов, находящихся в растворе, но притянутых электростатическими силами к поверхности металла. Толщина ДЭС принимается равной радиусу гидратированного иона, и весь скачок потенциала E распределяется в этой области (рис. 3а).

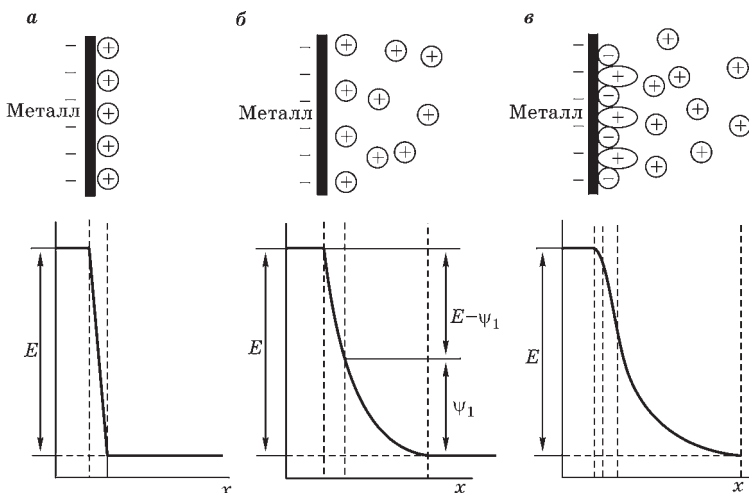


Рис. 3

Распределение зарядов и развертка потенциала в двойном электрическом слое:

a — по Гельмгольцу (плотная часть ДЭС); *б* — по Гуи — Чапмену (диффузная часть ДЭС); *в* — по Штерну (при специфической адсорбции ионов).

Представления Гельмгольца о структуре ДЭС развивались в работах Гуи и Чапмена, которые доказали, что при наличии тепловых взаимодействий в системе двойной слой становится размытым, поскольку плотный ДЭС будет постоянно разрушаться тепловым движением ионов. В этом случае ДЭС состоит из плотной и диффузной частей этого слоя (рис. 3б). Соответственно скачок потенциала разбивается на две части: ψ' (пси-прим) — изменение потенциала в диффузной части двойного электрического слоя и $(E - \psi')$ — изменение потенциала в плотной части ДЭС. Толщина диффузного слоя в растворах средних концентраций оценивается как 10^{-7} – 10^{-6} см.

Штерн ввел еще одно дополнение в теорию двойного слоя. По его представлениям наряду с образованием плотной части этого слоя в результате максимального приближения ионов к поверхности электрода необходимо учитывать и специфическую адсорбцию дипольных молекул и ионов (рис. 3в).

Само существование двойного электрического слоя означает, что металл имеет электрический потенциал, так называемый *гальвани-потенциал* (ϕ_1), отличающийся от потенциала раствора (ϕ_2). Потенциал ϕ входит в электростатическую часть величины *электрохимического потенциала*, представляющего собой работу по перенесению частицы i из бесконечно удаленной точки в вакууме внутрь данной фазы. Потенциал ϕ соответствует работе перенесения единичного воображаемого заряда из бесконечности в вакууме в данную точку и равен разности внутренних потенциалов на границе двух фаз.

Скачки потенциалов между фазами невозможно измерить непосредственно, измерению поддаются только электрические потенциалы между точками, находящимися в одинаковых по составу фазах. Поэтому электрохимические цепи для измерения скачка потенциала собираются таким образом, чтобы на концах цепи оказывался один и тот же металл.

Электродный потенциал E представляет собой сумму всех скачков потенциала, возникающих в данной электрохимической системе. Электродный потенциал не может быть измерен непосредственно, но измеряется только относительно какого-либо электрода сравнения.

Электродный потенциал является важнейшей характеристикой электрода.

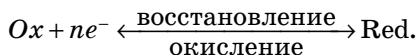
При равновесии существует связь между электродным потенциалом (*равновесным потенциалом*) и активностью ионов металла в растворе. Это соотношение описывается *уравнением Нернста*:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (7)$$

где E° — стандартный электродный потенциал, константа, характерная для электродной реакции при единичных активностях всех участников электродной реакции; T — абсолютная температура; $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активность ионов металла в растворе.

Аналогичные условия выполняются и в том случае, когда инертный металл, являющийся носителем электро-

нов, окружен раствором, содержащим редокс-пару. Реакции протекают по следующей схеме до установления равновесия:



Именно эти реакции приводят к образованию двойного электрического слоя (рис. 2). В этом случае электродный потенциал отождествляют с *окислительно-восстановительным (редокс) потенциалом* раствора. Высокий окислительно-восстановительный потенциал означает, что раствор обладает сильными окислительными свойствами.

Соотношение между окислительно-восстановительным потенциалом и активностями Ox и Red также описывается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (8)$$

Уравнение (7) можно рассматривать как частный случай этого уравнения, где $a_{Red} = a_{Me} = 1$.

2.4. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Электрохимическая ячейка, способная производить электрический ток, называется *гальваническим элементом* (рис. 4).

Если электроды гальванического элемента соединены между собой внешним металлическим проводником, то электрический ток течет по нему от одного электрода, подключенного к положительному полюсу, к другому электроду, подключенному к отрицательному полюсу. В электролизере ток течет

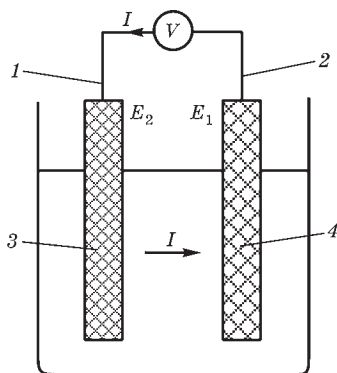


Рис. 4

Гальванический элемент с вольтметром (V):

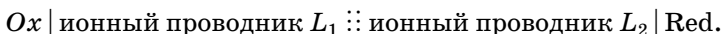
1 — отрицательный полюс; 2 — положительный полюс; 3 — анод; 4 — катод.

в противоположном направлении. Поэтому в гальваническом элементе, в отличие от электролизера, положительный полюс играет роль катода, а отрицательный — анода.

Электрохимическая система такой ячейки может быть представлена схемой:



Разделительная черта в данной схеме соответствует границе раздела двух фаз. Если в системе используется два различных ионных проводника L_1 и L_2 , то на границе между ними возникает диффузионный потенциал — скачок потенциала, обусловленный неравномерным распределением ионов противоположного знака в растворах. Наличие диффузионного потенциала на схеме отражает двойная пунктирная разделительная линия между ионными проводниками L_1 и L_2 :



В гальваническом (первичном) элементе окислитель и восстановитель входят в состав электродов и расходуются в процессе работы элемента.

Разность электрических потенциалов между электродами, измеряемая вольтметром, называется *напряжением на клеммах*. Напряжение на клеммах, измеренное, когда гальванический элемент не производит тока, называется *электродвижущей силой* (ЭДС). Электродвижущая сила является мерой движущей силы химической реакции, протекающей в элементе. Электродвижущую силу (ΔE) можно рассчитать, зная равновесные электродные потенциалы E_1 и E_2 электродов, составляющих элемент:

$$\Delta E = E_1 - E_2. \quad (9)$$

Различают несколько типов гальванических элементов в зависимости от физической природы процесса:

- *биметаллические элементы*, в которых электроды образованы разными материалами;
- *концентрационные элементы*, где материал электродов одинаков, но концентрации (активности) веществ, участвующих в реакциях у электродов, различны;

- *термогальванические элементы*, где материал электродов одинаков и состав электролита внутри элемента постоянен, но температура у электродов различная.

Каждый электрод с окружающим его электролитом называют *полуэлементом*. Полуэлементы, включенные в электрохимическую цепь, могут иметь как одинаковые электролиты, так и различные. В последнем случае электролиты могут удерживаться от смешения разделяющей их мембраной, которая не препятствует ионному обмену. В некоторых случаях два полуэлемента могут соединяться с помощью жидкостного соединения (рис. 5).

Жидкостное соединение может состоять из электролита, абсорбированного загустителем, например, гелем агар-агара.

Элемент, имеющий жидкостное соединение, в соответствии с международными правилами схематически записывают так, чтобы положительный полюс был расположен справа.

Практическое значение в электрохимической энергетике, кроме гальванического элемента, называемого еще *первичным элементом*, имеют также и такие электрохимические ячейки, как топливные элементы, комбинированные и сепараторные ячейки, аккумуляторы.

В *топливных элементах* в качестве электродов применяют нерасходуемые материалы, а реактивы подают в элемент непосредственно в процессе работы. Типичным примером топливного элемента является кислородно-водородный элемент с щелочным электролитом.

Схему данного топливного элемента можно записать в виде:

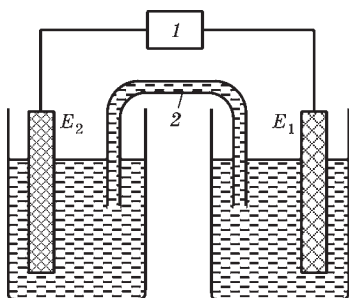


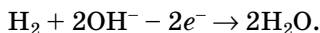
Рис. 5

Полуэлементы, связанные жидкостным соединением:

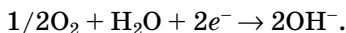
1 — потенциометр; 2 — жидкостное соединение (электролитический мостик).

где Me_1 , Me_2 — нерастворимые электроды, катализирующие электродные процессы.

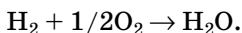
При замыкании внешней цепи на аноде происходит электрохимическое окисление водорода:



На катоде идет электрохимическое восстановление кислорода:

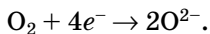


Токообразующей реакцией в таком элементе является реакция образования воды из водорода и кислорода:



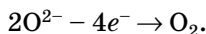
В отличие от первичного элемента топливный элемент может работать длительное время, до тех пор, пока в него поступают необходимые реагенты.

Если к одному из электродов электрохимической ячейки подвести смесь газов, один из компонентов которой избирательно реагирует на данном электроде, то под действием постоянного тока на втором электроде будет выделяться данный компонент. На этом явлении основана работа *электрохимического сепаратора*, примером которого служит кислородный насос, состоящий из двух электродов и твердого электролита. К одному электроду подается воздух, и на нем происходит восстановление кислорода:



Остальные компоненты воздуха не участвуют в электродной реакции.

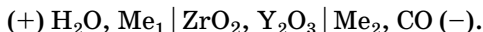
Ионы кислорода движутся в твердом электролите к противоположному электроду, где происходит их окисление:



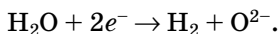
Таким образом, в процессе работы сепаратора под действием постоянного электрического тока происходит выделение кислорода из газовой смеси.

Комбинированные ячейки при малых токах работают как топливные элементы, а при высоких токах — как электролизеры. Примером такой ячейки является электрохимический конвертор с твердым электролитом ZrO_2 , Y_2O_3 , на один электрод которого подается вода, а на другой — топливо, например, CO .

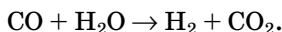
Схема такого конвертора имеет вид



На катоде происходит восстановление воды:



На аноде окисляется CO :

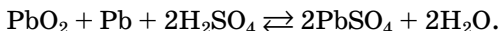


Устройство, в котором происходит как процесс преобразования химической энергии в электрическую, так и обратный процесс преобразования электрической энергии в химическую, называется *электрохимическим аккумулятором*. Процесс преобразования электрической энергии в химическую называется зарядом аккумулятора, в этом режиме он работает как электролизер. В процессе заряда происходит накопление энергии в виде химической энергии окислителя и восстановителя. Химическая энергия преобразуется в электрическую в процессе разряда аккумулятора, работающего при этом как гальванический элемент.

Примером электрохимического аккумулятора является свинцовый аккумулятор. Схему данной ячейки можно записать в виде



Уравнения разряда–заряда аккумулятора:



Первичные элементы и электрохимические аккумуляторы используются как химические источники тока (ХИТ). К реагентам ХИТ добавляют вещества, улучшающие проводимость электролитов и защищающие электроды от коррозии.

2.5. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

Электродный потенциал в электрохимической системе может быть измерен только относительно какого-либо *электрода сравнения*, связанного с *рабочим электродом*,

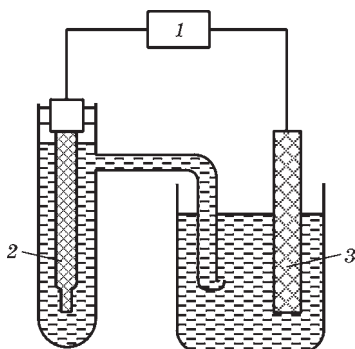


Рис. 6

Определение электродного потенциала с помощью электрода сравнения:

1 — потенциометр; 2 — электрод сравнения; 3 — рабочий электрод.

т.е. электродом, потенциал которого необходимо определить, связывают через электролит или жидкостное соединение (рис. 6).

Электродсравнения представляет собой полуэлемент, для которого характерен постоянный и хорошо воспроизводимый электродный потенциал.

Электродвижущую силу (ΔE) составленного таким образом электрохимического элемента измеряют с помощью потенциометра в условиях, когда ток минимален.

Таким образом, абсолютное значение электродного потенциала является суммой измеряемой ЭДС и константы, равной электродному потенциалу электрода сравнения. Для однозначного определения этой величины всегда указывают, какой электрод сравнения используют.

Наиболее часто применяются следующие электроды сравнения:

- *нормальный водородный электрод*, состоящий из электролитически платинированной платиновой проволоки, погруженной в раствор с активностью H^+ $a_{\text{H}^+} = 1$ и окруженной газообразным водородом ($p_{\text{H}_2} = 1$ атм);
- *каломельный электрод*, состоящий из ртути, контактирующей с хлоридом ртути (I) (каломелью) и раствором хлорида калия известной концентрации (0,1 М, 1 М или насыщенным раствором);
- *медно-сульфатный электрод*, состоящий из меди в контакте с насыщенным раствором сульфата меди.

Значение потенциала нормального водородного электрода принимают за нуль. Электродные потенциалы относительно этой нулевой точки считают приведенными к водородной шкале и обозначают $E_{\text{н}}$. В таблице 1 приведены электродные потенциалы по водородной шкале для некоторых наиболее распространенных электродов сравнения.

Таблица 1

Электродные потенциалы некоторых электродов сравнения по водородной шкале при 25°C

Тип	Обозначение	$E_{\text{н}}$, В
Нормальный водородный электрод	$\text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{H}^+ (a = 1)$	0
Каломельный электрод (насыщенный)	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (насыщенный)}$	+0,244
Каломельный электрод (1 М)	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (1 М)}$	+0,283
Каломельный электрод (0,1 М)	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (0,1 М)}$	+0,336
Хлорид-серебряный электрод (0,1 М)	$\text{Ag} \mid \text{AgCl, KCl (0,1 М)}$	+0,288
Медно-сульфатный электрод (насыщенный)	$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \text{ (насыщенный)}$	+0,318

Зная электродный потенциал электрода сравнения по водородной шкале, можно легко перевести измеренное значение электродного потенциала в значение по водородной шкале.

2.6. РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Каждая электродная реакция имеет свой стандартный потенциал. Это потенциал, который возникает в условиях, когда все вещества, участвующие в электродной реакции, имеют активности, равные 1. Если расположить электродные реакции в соответствии со значениями стандартных потенциалов, получим *электрохимический ряд напряжений* (табл. 2).

Металлы, которым соответствуют относительно высокие стандартные потенциалы, например, медь, серебро, золото, называются благородными металлами.

Таблица 2

Электрохимический ряд напряжений ($t = 25^\circ\text{C}$)

Электродная реакция	Стандартный электродный потенциал, В
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,42
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Cu}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,41
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,03
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,63
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,71
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,38
$\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,76
$\text{K}^+ + e^- \leftrightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3,05

Металлы, которым соответствуют низкие стандартные потенциалы, например, натрий или магний, называется *неблагородными (активными) металлами*. Необходимо отметить, что ряд напряжений применим только для чистых металлических поверхностей в растворах собственных ионов металла с активностями (концентрациями), для которых действительны стандартные потенциалы.

Но часто поверхности металлов бывают покрыты оксидом, а активности их ионов в растворе существенно отличаются от 1, особенно при сильном комплексообразовании в растворе или на поверхности электрода. Тог-

да измеренное значение потенциала будет отличаться от приведенного в ряду напряжений.

Если металлы, погруженные в исследуемый электролит, например, морскую воду, расположить в соответствии с измеренными в данном электролите электродными потенциалами, то получится *гальванический ряд напряжений*.

В таблице 3 приведен гальванический ряд некоторых металлов и сплавов в морской воде при 20°C.

Таблица 3

**Гальванический ряд напряжений для некоторых металлов
в морской воде ($t = 20^\circ\text{C}$)**

<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div>Более благородные металлы</div> <div>↑</div> <div>↓</div> <div>Менее благородные металлы</div> </div>	Металлы	$E_{\text{н}}, \text{В}$
	Золото	+0,42
	Серебро	+0,19
	Нержавеющая сталь (18/8) в пассивном состоянии	+0,09
	Медь	+0,02
	Олово	-0,26
	Нержавеющая сталь (18/8) в активном состоянии	-0,29
	Свинец	-0,31
	Кадмий	-0,46
	Алюминий	-0,51
	Сталь, оцинкованная горячим способом	-0,81
	Цинк	-0,86
	Магний	-1,36

Гальванический ряд выполняется только для исследуемого электролита. Он удобен при выполнении постоянных измерений в одной и той же среде: в порту, на нефтедобывающей платформе, на морском гражданском, промышленном или военном судне.

2.7. ЯВЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Если металл погружен в водный раствор, содержащий ионы металла, то на поверхности металла происходит как окисление атомов металла до ионов, так и восстановление ионов металла до атомов согласно уравнению



Поскольку происходит обмен электронами, скорости этих двух реакций можно выразить двумя плотностями тока (плотность тока равна силе тока на единицу площади поверхности) \vec{i} и \vec{i} .

При равновесии

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0, \quad (10)$$

где i_0 — плотность тока обмена.

Соответствующий электродный потенциал, так называемый *равновесный потенциал* E_0 , можно рассчитать по уравнению Нернста.

Если через поверхность пропускать ток i из внешней цепи, то $\vec{i} \neq \vec{i}$, а электродный потенциал изменяется и принимает значение E_i . Говорят, что электрод *поляризован*. Изменение электродного потенциала называют *поляризацией* и обычно обозначают греческой буквой η :

$$\eta = E_i - E_0. \quad (11)$$

Поляризацию можно разделить на две основные составляющие:

1) *концентрационная поляризация*, вызываемая отливом концентраций в слое электролита вблизи поверхности электрода от объемной;

2) *активационная поляризация*, определяемая затруднениями энергетики электродной реакции.

Поляризация анода всегда положительна, а катода — отрицательна (рис. 7).

Поляризация при увеличении силы тока в гальвани-

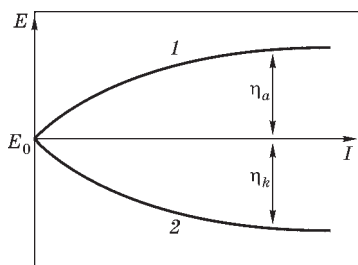


Рис. 7

Анодная (1) и катодная (2) поляризационные кривые

ческом элементе снижает напряжение на его клеммах. Напротив, при пропускании тока через электролизер требуется приложить большее напряжение.

Активационная поляризация в области ее низких значений прямо пропорциональна плотности тока. При более высоких значениях

(> ~ 30–50 мВ) активационная поляризация линейно связана с логарифмом плотности тока. Эта зависимость выражается уравнением Тафеля:

$$|\eta| = a + b \lg i. \quad (12)$$

Поэтому поляризационные кривые обычно изображают в координатах η – $\lg i$, где получают прямолинейные участки, называемые *тафелевыми*.

Величина концентрационной поляризации при низкой плотности тока часто пренебрежимо мала, но при высоких плотностях тока она может стать решающей (рис. 8).

При регистрации обычных поляризационных кривых используют постоянный ток, и при каждом измерении дожидаются выхода из измеряемой величины на стационарное значение.

Тогда электрод в электрической цепи эквивалентен поляризационному сопротивлению, которое также является функцией плотности тока.

В условиях переменного тока реализуется более сложная электрическая схема, включающая резистивную, емкостную и индуктивную компоненты поляризационного импеданса (импеданс — это полное комплексное сопротивление коррозионного процесса, возникающее при поляризации электродов).

В случае, когда поляризацию можно отнести к определенной электродной реакции, ее называют перенапряжением.

Перенапряжение — это разность между потенциалом электрода, через который пропускается ток, и равновесным потенциалом исследуемой электродной реакции при условии, что причина поляризации установлена однозначно.

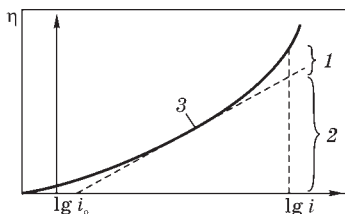
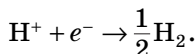


Рис. 8

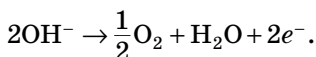
Зависимость поляризации от логарифма плотности тока:

i_0 — плотность тока обмена: 1 — концентрационная поляризация; 2 — активационная поляризация; 3 — тафелевский участок.

Водородное перенапряжение, например, имеет место при электролитическом выделении водорода по реакции



Кислородное перенапряжение — в случае электролитического выделения кислорода по реакции



Однако часто бывает, что на электроде одновременно протекают две или более разные электродные реакции (рис. 9).

Рассмотрим этот случай при условии, что внешний ток через электрод не протекает. Равновесный потенциал катодной реакции равен E_{01} , равновесный потенциал анодной реакции — E_{02} . Поскольку внешнего тока в цепи электрода нет, анодный и катодный токи должны быть одинаковы по величине ($i_{\text{смеш}}$), а на электроде устанавливается

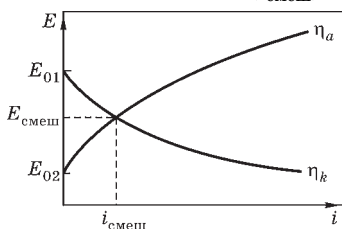


Рис. 9

Кривые перенапряжения для двух электродных реакций, протекающих одновременно на поверхности электрода

так называемый *смешанный потенциал* ($E_{\text{смеш}}$), соответствующий точке пересечения кривых анодного и катодного перенапряжения.

Изменение электродного потенциала при пропускании тока из внешней цепи будем рассматривать как поляризацию. При неизменном соотношении примерно равных величин анодной и катодной поляризации рассмотренный случай соответствует так называемому *смешанному контролю* процесса.

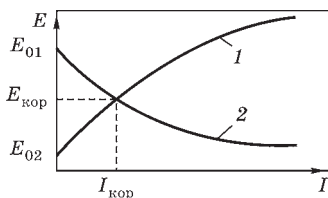


Рис. 10

Диаграмма Эванса

Поляризационные кривые электродных реакций при коррозионном процессе можно продемонстрировать

на примере *диаграмм Эванса* в координатах $E-I$ (рис. 10).

На диаграмме Эванса нанесены поляризационные кривые анодного окисления металла (1) и катодной реакции (2).

Пересечение этих двух кривых дает точку, координаты которой являются важными характеристиками природы процесса: $I_{\text{кор}}$ — *коррозионный ток*, $E_{\text{кор}}$ — *смешанный потенциал*, или *потенциал свободной коррозии*.

Положение точки пересечения и величина коррозионного тока определяются формой поляризационной кривой. Когда велика катодная поляризация (рис. 11), говорят, что коррозионный процесс находится в условиях *катодного контроля*.

Если же доминирует анодная поляризация (рис. 12), то говорят об *анодном контроле*.

В случае, когда анодная и катодная поляризация являются величинами одного порядка, контроль *смешанный* (рис. 10).

На *диаграмме Штерна* $E-\lg i$ (рис. 13) в той области плотностей тока, где концентрационной поляризацией можно пренебречь, поляризационные кривые чаще всего приобретают форму тафелевых прямых.

Отличием данной диаграммы от диаграммы Эванса является то, что равновесные потенциалы электродных реакций не располагаются на пересечении этих прямых с осью потенциалов.

Электродные реакции, определяющие форму поляризационных кривых, представлены на диаграмме рядом с кривыми (рис. 13).

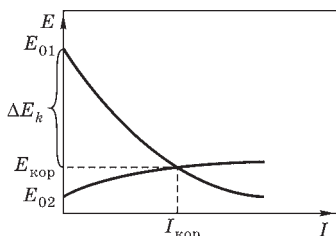


Рис. 11

Катодный контроль

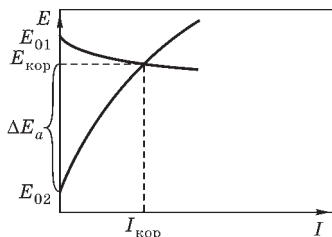


Рис. 12

Анодный контроль

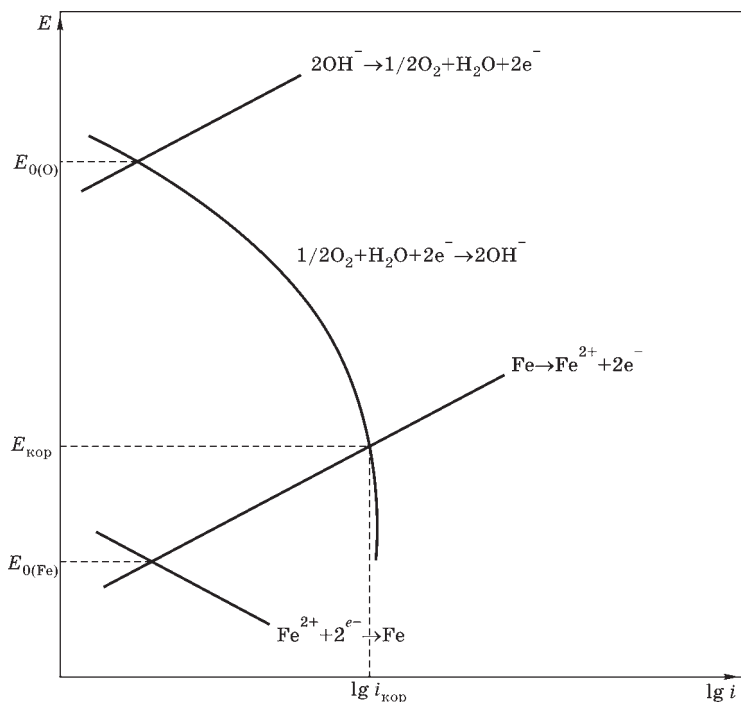


Рис. 13

Диаграмма Штерна, описывающая коррозионные процессы на железе в нейтральном водном растворе, содержащем кислород; катодная реакция — восстановление кислорода

2.8. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Способность вещества проводить электрический ток характеризует *электропроводность*. Это величина, обратная электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электрического сопротивления является [Ом].

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (13)$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом·см⁻¹; S — площадь сечения проводника, см²; l — длина проводника, см.

Различают удельную и молярную электрическую проводимость растворов электролитов.

Величину, обратную удельному сопротивлению раствора электролита, называют удельной электропроводностью κ :

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = L \cdot B, \quad (14)$$

где $B = \frac{l}{S}$ — постоянная сосуда; $L = \frac{1}{R}$.

Удельная электропроводность — это проводимость слоя раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 см^2 , расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (См — единица измерения электропроводности «сименс»; $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$). Удельная электропроводность электролитов определяется количеством и зарядом ионов, а также скоростью их движения. С ростом концентрации электролита κ вначале увеличивается, что отвечает увеличению числа ионов в растворе. Но данный процесс приводит к усилению межйонного взаимодействия и, как следствие, к замедлению движения ионов и их ассоциации. Поэтому зависимость κ от концентрации представляет собой кривую с максимумом (рис. 14). В случае слабых электролитов (CH_3COOH) максимум на кривой κ – C не наблюдается.

На величину удельной электропроводности влияют температура, природа и заряд иона.

Молярная электропроводность — это электрическая проводимость объема раствора, содержащего 1 моль

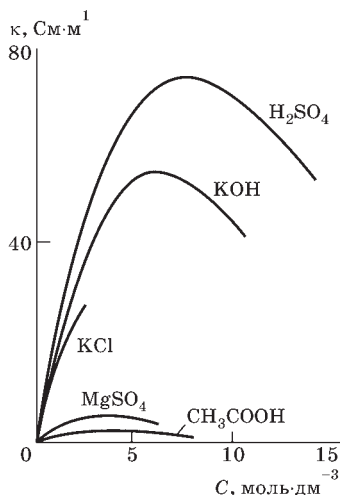


Рис. 14
Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролитов разной силы

растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами площадью 1 см^2 , расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность $[\lambda] = \text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью еще одним соотношением:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}, \quad (15)$$

где c — молярная концентрация электролита, моль/л.

Электрическая проводимость раствора, содержащего 1 г-экв растворенного электролита, при тех же условиях измерения называется *эквивалентной электропроводностью*.

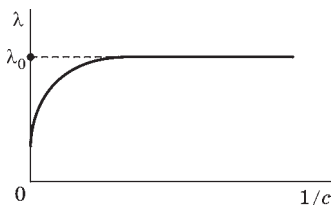


Рис. 15
Зависимость молярной электропроводности от концентрации электролита

Зависимость λ от обратной концентрации сильного электролита представлена на рисунке 15.

Как видно из рисунка 15, при $c \rightarrow 0$ величина λ принимает предельное значение, при котором отсутствуют меж-ионные взаимодействия в растворе, и ионы переносят ток независимо друг от друга. Поэтому предельную электропроводность можно представить в виде суммы

$$\lambda_{\infty} = \sum_i \lambda_{\infty}^i, \quad (16)$$

где λ_{∞}^i — предельная ионная электропроводность, характеризующая подвижность ионов в бесконечно разбавленном растворе.

2.9. ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Подвижность ионов характеризует движение ионов в условиях межионного взаимодействия, когда понятие скорости иона неприменимо, так как ион в растворе элек-

тролита всегда окружен ионами противоположного знака и диполями растворителя (*ионной атмосферой*). Это не позволяет определять скорость движения отдельной частицы без ее атмосферы.

Но скорость движения иона в растворе v_i пропорциональна напряженности электрического поля вокруг него E :

$$v_i = w_i \cdot E. \quad (17)$$

Коэффициент пропорциональности данной зависимости w_i называется подвижностью иона, $[w_i] = [\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}]$.

Ионная электропроводность пропорциональна подвижности ионов. Для сильных электролитов ($\alpha \rightarrow 1$):

$$\lambda_+ = F \cdot w_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = F \cdot w_-. \quad (18)$$

Тогда для сильных электролитов:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (19)$$

Для слабых электролитов:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-). \quad (20)$$

Для предельно разбавленных растворов ($c \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$) подвижности ионов и ионная электропроводность принимают предельные значения:

$$\lambda_\infty = (\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty. \quad (21)$$

Уравнение (22) называют *законом Кольрауша* (или законом независимого движения ионов): эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении равна сумме предельных подвижностей ионов. Численные значения $(\lambda_+)_\infty$ и $(\lambda_-)_\infty$ при 298 К являются справочными данными, пользуясь которыми простым сложением величин, входящих в уравнение (21), можно определить электропроводность бесконечно разбавленного раствора λ_∞ .

Из уравнений (20) и (21) следует

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{(\lambda_+)_\infty + (\lambda_-)_\infty}. \quad (22)$$

Таким образом, степень электролитической диссоциации α является коэффициентом электропроводности, характеризующим степень электростатических взаимодействий между ионами в растворе.

В достаточно разбавленных растворах зависимости электропроводности от концентрации спрямляются в координатах $\lambda - C^{1/2}$, что соответствует эмпирическим формулам Кольрауша:

$$\begin{aligned}\lambda &= \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}; \\ \lambda_{+} &= (\lambda_{+})_{\infty} - B_1\sqrt{C}; \\ \lambda_{-} &= (\lambda_{-})_{\infty} - B_2\sqrt{C},\end{aligned}\tag{23}$$

где A, B_1, B_2 — константы.

Теория Дебая — Хюккеля, развитая Онзагером применительно к экспериментальным данным по электропроводности электролитов, позволяет теоретически обосновать формулы (23).

Согласно теории, снижение электропроводности электролита и подвижностей ионов при увеличении концентрации раствора связано с двумя эффектами ионной атмосферы вокруг иона.

Электрофоретический эффект состоит в том, что ион под действием внешнего электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоионов, тормозящих движение центрального иона.

Эффект релаксации обусловлен конечным временем разрушения ионной атмосферы. В результате этого центр ионной атмосферы смещается на некоторое расстояние от положения движущегося центрального иона. Возникает электростатическая возвращающая сила, которая одновременно замедляет движение и центрального иона, и ионной атмосферы.

Согласно теории Дебая — Хюккеля, существует зависимость между числами переноса, электропроводностью и концентрацией.

Числами переноса ионов называют доли тока, переносимые данным видом ионов:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-};$$

$$t_+ + t_- = 1.$$
(24)

Для бинарного 1,1-валентного электролита:

$$\lambda_i = ((\lambda_i)_\infty - B_\vartheta \sqrt{C})(1 - B_p \sqrt{C}) =$$

$$= (\lambda_i)_\infty - (B_\vartheta + B_p (\lambda_i)_\infty) \sqrt{C} + B_\vartheta B_p C,$$
(25)

где B_ϑ и B_p — параметры, определяющиеся влиянием электрофоретического и релаксационного эффектов на подвижности ионов соответственно.

Из уравнений (24) и (25) следует

$$t_i = \frac{(\lambda_i)_\infty - B_\vartheta \sqrt{C}}{\lambda_\infty - 2B_\vartheta \sqrt{C}} = \frac{1}{2} + \frac{\lambda_\infty ((\lambda_i)_\infty - 0,5)}{\lambda_\infty - 2B_\vartheta \sqrt{C}}.$$
(26)

Отсюда

$$\lambda = \lambda_\infty - (2B_\vartheta + B_p \lambda_\infty) \sqrt{C}.$$
(27)

Уравнения (26) и (27) отвечают *первому приближению теории Дебая — Хюккеля*.

Согласно теории Дебая — Хюккеля, коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах при различных значениях ионной силы рассчитываются по уравнениям:
при $I \leq 0,01$

$$\lg f_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I};$$
(28)

при $I \leq 0,1$

$$\lg f_i = -0,509 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$
(29)

где I — ионная сила раствора.

Ионная сила является основной характеристикой межионного взаимодействия в разбавленных растворах:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2,$$
(30)

Таблица 4

Коэффициенты активности f
ионов в зависимости от ионной
силы раствора

Ионная сила раство- ра I_w	Заряд иона z		
	± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73
0,002	0,97	0,74	0,56
0,005	0,95	0,66	0,55
0,01	0,92	0,60	0,47
0,02	0,90	0,58	0,37
0,05	0,84	0,50	0,21
0,1	0,81	0,44	0,16
0,2	0,80	0,41	0,14
0,3	0,81	0,42	0,14
0,4	0,82	0,45	0,17
0,5	0,84	0,50	0,21

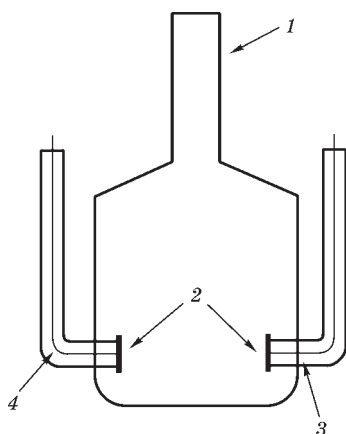


Рис. 16

Кондуктометрическая ячейка:
1 — сосуд из инертного стекла; 2 —
герметично впаянные платиновые
электроды; 3 — соединения платино-
вой проволокой с выводами; 4 — мед-
ные выводы к подключению в изме-
рительную схему.

где c_i — концентрация каж-
дого иона в растворе; z_i — его
заряд.

Значения коэффициен-
тов активности при различ-
ных I приведены в табли-
це 4.

Если к раствору прило-
жить импульсы тока с край-
не высокой напряженностью
поля (порядка 40 МВ/м), то
ионы будут преодолевать
расстояния, сравнимые с ра-
диусом ионной атмосферы,
за время, меньшее времени
релаксации. В таких услови-
ях оба тормозящих эффекта
ионной атмосферы (электро-
форетический и релакса-
ционный) отсутствуют, а λ
достигает предельного зна-
чения λ_∞ . Это явление назы-
вается *эффектом Вина*.

Если же для измерения
электропроводности раство-
ров электролитов применять
переменный ток столь высо-
кой частоты, что $\omega > 2\pi/\tau$,
то отсутствовать будет толь-
ко эффект релаксации. Это
явление предсказали Дебай
и Фолькенгаген на основе
теории Дебая — Хюккеля —
Онзагера. Позднее оно по-
лучило экспериментальное
подтверждение.

Измерение электропро-
водности (*кондуктометрия*)
проводится в кондуктоме-

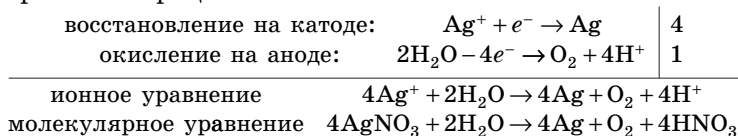
трической ячейке (рис. 16). Обязательными условиями проведения кондуктометрических измерений являются постоянство объема пробы, фиксированные положения электродов и их инертность, большая и постоянная площадь электродов.

Измерение сопротивления растворов электролитов является довольно сложной задачей в связи с невозможностью полного разделения фарадеевской и нефарадеевской составляющих тока, что значительно затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. Например, опытным путем установлена зависимость постоянной со- суда от концентрации раствора и частоты поляризующего тока. Поэтому для воспроизводимости результатов кондуктометрического анализа и их соответствия справочным данным требуется тщательное соблюдение указанных требований и одинаковых условий измерения.

Примеры расчетов

Пример 1. Какая масса серебра выделится на катоде при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 30 мин? Составить схему электролиза при условии, что анод — инертный.

Р е ш е н и е. При пропускании постоянного электрического тока через раствор AgNO_3 на электродах будут протекать процессы:



Массу выделившегося на электроде серебра вычислим по закону Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot \Theta}{F}.$$

Подставляем в данную формулу значения:

$$t = 30 \cdot 60 = 1800 \text{ с};$$

$$F = 96\,500 \text{ Кл};$$

$$\Theta_{\text{Ag}} = \frac{108}{1} = 108 \frac{\text{г} \cdot \text{экв}}{\text{моль}}.$$

Тогда

$$m = \frac{6 \cdot 1800 \cdot 108}{96 \cdot 500} = 12 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{Ag}} = 12 \text{ г.}$

Пример 2. При прохождении тока через раствор гидроксида натрия в течение 2 мин выделился водород объемом 30 см³ ($p = 98,6 \text{ кПа}$, $t = 18^\circ\text{C}$). Найдите силу тока.

Решение. Масса выделившегося водорода рассчитывается по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$m = \frac{pV \cdot M_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{98,6 \cdot 0,03 \cdot 2}{8,314 \cdot 291} = 0,0024 \text{ г;}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

По закону Фарадея

$$m = \frac{I \cdot t \cdot \mathcal{E}}{F}, \quad (1)$$

откуда

$$I = \frac{m \cdot F}{t \cdot \mathcal{E}}, \quad (2)$$

где m — масса выделившегося водорода; F — постоянная Фарадея; t — время электролиза; \mathcal{E} — химический эквивалент водорода.

Подставляя в (2) значения необходимых параметров:

$$F = 96 \, 500 \text{ Кл; } t = 2 \text{ мин} = 120 \text{ с; } \mathcal{E} = 1 \text{ г} \cdot \text{экв} \cdot \text{моль}^{-1},$$

получаем

$$I = \frac{0,0024 \cdot 96500}{120 \cdot 1} = 1,93 \text{ А.}$$

Ответ: $I = 1,93 \text{ А.}$

Пример 3. Определите выход по току процесса меднения, зная, что масса детали после электролиза в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в течение 30 мин при силе тока 5 А увеличилась на 2 г.

Р е ш е н и е. Выход по току равен отношению массы металла, выделившегося на электроде в реальных условиях $m_{\text{пр}}$, к теоретической массе, рассчитанной по закону Фарадея $m_{\text{теор}}$, выраженному в процентах:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}} \cdot 100\%}{m_{\text{теор}}}. \quad (1)$$

По условию задачи $m_{\text{пр}} = 2$ г, $m_{\text{теор}}$ найдем из закона Фарадея, зная, что $F = 96\,500$ Кл, $t = 30$ мин = 1800 с,

$$\Theta_{\text{Cu}} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г} \cdot \text{экв} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$m_{\text{теор}} = \frac{I \cdot t \cdot \Theta}{F} = \frac{5 \cdot 1800 \cdot 32}{96\,500} = 2,98 \text{ г}.$$

Подставим полученные значения в формулу (1):

$$\eta = \frac{2 \cdot 100\%}{2,98} = 67\%.$$

Ответ: $\eta = 67\%$.

Пример 4. При 295 К удельная электропроводность к 10%-ного раствора SrCl_2 с плотностью $1,0925 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ равна $8,86 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить молярную электропроводность этого раствора.

Р е ш е н и е. 1. Молярная концентрация данного раствора может быть определена по формуле

$$C = \frac{10\rho \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{SrCl}_2}};$$

$$M_{\text{SrCl}_2} = 159 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$C = \frac{10 \cdot 1,0925 \cdot 1000}{100 \cdot 159} = 0,687 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

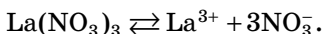
2. Молярная электропроводность равна

$$\lambda_v = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} = \frac{8,86 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3}{0,687} = 128,97 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $128,97 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 5. Определить активность $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в 0,01 М растворе, если $f_{\pm} = 0,571$.

Решение. Электролит $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ диссоциирует по уравнению



В соответствии с данным уравнением активности катиона и аниона равны

$$a_+ = f_+ c \quad \text{и} \quad a_- = f_- (3c),$$

а активность электролита

$$a = a_+ \cdot a_-^3.$$

Тогда

$$a = f_+ \cdot c \cdot f_-^3 \cdot (3c)^3 = f_{\pm}^4 \cdot 3^3 \cdot c^4 = (0,571)^4 \cdot 3^3 \cdot (0,01)^4 = 9,5 \cdot 10^{-9}.$$

Ответ: $a = 9,5 \cdot 10^{-9}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какова причина коррозии? Термодинамическая устойчивость металлов.
2. Электрохимический характер коррозионных процессов. Природа электрохимической реакции. Приведите схему электрохимической реакции.
3. Какие отличия существуют между химической и электрохимической реакцией?
4. Какие приспособления необходимы для проведения электрохимической реакции?
5. На каком электроде протекает реакция восстановления, на каком — окисления?
6. Какие виды электрохимических ячеек вам известны?
7. Сформулируйте законы Фарадея.
8. Что такое выход по току?
9. Дайте определения понятиям: электрод, электродный потенциал, стандартный электродный потенциал. Запишите уравнение Нернста.
10. С помощью каких электродов сравнения можно измерить электродный потенциал?

11. По каким значениям электроды располагают в электрохимический ряд напряжений? Что такое гальванический ряд напряжений?
12. Что такое поляризация? Какие виды поляризации вам известны? Какой знак имеет поляризация катода? Анода?
13. В чем отличие поляризации от перенапряжения? Какие виды перенапряжения бывают?
14. Запишите уравнение Тафеля. На какой диаграмме можно наблюдать тафелевские участки? Приведите примеры диаграмм Эванса и Штерна.
15. Дайте определение двойному электрическому слою.
16. Что такое электропроводность растворов электролитов? Какие виды электропроводности существуют?
17. Что такое подвижность ионов? Как она связана с электропроводностью?
18. Как электропроводность и подвижность связаны с концентрацией электролита? В чем причина такого характера этой взаимосвязи?
19. Запишите закон Кольрауша.
20. Какие уравнения называют приближениями теории Дебая — Хюккеля?
21. В чем суть эффекта Вина?
22. Дайте определение числу переноса. Какая зависимость существует между числами переноса и электропроводностью?
23. Что такое коэффициент активности, активность иона? Активность и коэффициент активности электролита.
24. Что характеризует ионная сила раствора?
25. Как измеряют электропроводность растворов электролитов?
26. Какой из перечисленных металлов самый активный: Fe, Zn, Mn, K, Au? Почему?
27. Какой объем водорода (н. у.) выделится при пропускании тока силой 3 А в течение 30 мин через водный раствор H_2SeO_4 ?
28. Чему равна эквивалентная масса кадмия, если для выделения 1 г металла из раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ пришлось пропустить через раствор 1717 Кл электричества?

29. Будет ли изменяться концентрация раствора при электролизе гидроксида лития?
30. При электролизе водного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз?
31. Какое количество электричества необходимо для выделения из раствора 10 г водорода?
32. При электролизе водного раствора бромида никеля на электроде выделилось 2,24 л брома (н. у.). Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде?
33. Сколько молей воды разложится при электролизе током 5 А в течение 1 сут?
34. Раствор содержит по 0,1 М нитратов цинка, меди, свинца. В какой последовательности эти металлы выделяются на катоде при электролизе?
35. Через раствор сульфата натрия в течение 10 мин пропускают ток силой 0,5 А. Какие продукты и в каких количествах образуются на платиновых катоде и аноде, разделенных диафрагмой?
36. Ток силой 2 А пропускают через раствор хлорида золота (III) в течение 1 ч. В результате электролиза выделилось 4,905 г золота. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла. Составьте схему электролиза (анод инертный).
37. Через растворы сульфата меди, нитрата свинца и хлорида сурьмы (III) проходит 5600 Кл электричества. Какие металлы и в каком порядке выделяются на катоде? Какова масса каждого осажденного металла?
38. Ток силой 1,5 А проходит через раствор хлорида висмута (III) в течение 20 мин. Найдите массу разложившегося электролита.
39. Какой объем водорода выделится на катоде при нанесении цинкового покрытия массой 1,74 г при выходе по току 64,3%?
40. Анодное покрытие на железе образует цинк. Опишите процессы, происходящие на контакте двух металлов при нарушении покрытия, если в атмосферных условиях более характерна кислородная деполяризация.

41. Пластина меди, погруженная в раствор концентрированной серной кислоты, не подвергается разрушению. Если в этот раствор внести цинковую пластину и соединить металлы контактным проводом, на одной из пластин будет выделяться газ. Какой газ? На какой пластине? Опишите процессы, протекающие в системе.
42. При рафинировании меди из раствора выделяется медь массой 338 г при прохождении 1080 кКл электричества. Вычислите выход по току?
43. С каким контролем идет коррозия, если окисление протекает с меньшей скоростью, чем восстановление?
44. Рассчитайте число электронов, участвующих в электродной реакции для Au (ст. у.), если тафелевский коэффициент a равен 0,40, а плотность тока обмена — 0,25 А/см².
45. Определите плотность тока коррозии для перенапряжения 0,65 В, если коэффициенты Тафеля равны $a = 0,62$; $b = 0,14$.
46. В ячейку для измерения электрической проводимости, заполненную 0,06 М раствором CH_3COOH , помещены параллельные электроды площадью 3 см² на расстоянии 2 см друг от друга. При напряжении 10 В через раствор при 298 К идет ток силой $4,306 \cdot 10^{-3}$ А. Пренебрегая особенностями конструкции ячейки, определите степень диссоциации и рН раствора, если подвижности ионов равны: H^+ — 349,8 См·см²·моль⁻¹; CH_3COO^- — 40,90 См·см²·моль⁻¹.
47. Молярная электрическая проводимость раствора, содержащего 38% H_2SO_4 , равна 140 См·см²·моль⁻¹ при 293 К. Определите удельную электропроводимость этого раствора, если его плотность равна 1,286 г·см⁻³.
48. Молярная электропроводность 0,1 М раствора AgNO_3 равна 94,3 См·см²·моль⁻¹. Определите κ_{AgNO_3} , если расстояние между электродами площадью 7 см² в ячейке равно 3 см.
49. Определить активность KCl в водном растворе при моляльности $C_m = 0,02$, если известно, что средний коэффициент активности электролита равен 0,894.

50. Определить активность и среднюю активность 0,1 мольного раствора ZnSO_4 , средний коэффициент активности которого равен 0,148.
51. Определите средний коэффициент активности ионов в 0,01 М растворе HCl , если ЭДС элемента $(-)\text{H}_2, \text{Pt} / \text{HCl} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}(+)$ при 298 К имеет значение в зависимости от концентрации:

$E, \text{В}$	0,6143	0,5790	0,5442	0,4984	0,4641
$C, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,010

ОСНОВНЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ПОНЯТИЯ

В теории коррозии можно выделить определенные понятия, имеющие фундаментальное значение. Коррозию классифицируют по механизму, коррозионной среде, методам коррозионной защиты, типу материалов или области их применения. Каждая из классификаций имеет свои преимущества при освещении различных аспектов явления коррозии. Основные понятия, термины и определения в области коррозии регламентированы ГОСТ 5272-68.

1. *Коррозия* — физико-химическое взаимодействие между материалом и средой, которое приводит к изменению свойств материала (зачастую к ухудшению свойств), среды или технической системы, частью которой они являются. Это взаимодействие имеет электрохимическую или химическую природу.

2. *Материал, подвергающийся коррозии, называют корродирующим материалом.*

3. *Среда, в которой происходит коррозионный процесс, называется коррозионной средой.*

4. *Коррозионный эффект.* Изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией.

5. *Коррозионное повреждение.* Коррозионный эффект, несовместимый с назначением материала, среды или технической системы, частью которой они являются.

6. *Способность материала сопротивляться воздействию среды называется коррозионной стойкостью, или химическим сопротивлением материала.*

7. Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия материала с окружающей средой, называют *продуктами коррозии*. Продукты коррозии могут с большей или меньшей силой закрепляться на поверхности материала в виде пленки, окарины, ржавчины и т. д. Слой продуктов может иметь различную структуру, пористость, распространяться по всей поверхности равномерно или островками. В некоторых случаях слой продуктов коррозии повышает коррозионную стойкость материала (например, при создании сплошная оксидная пленка на поверхности алюминия хорошо защищает его от коррозионного разрушения).

8. *Факторы*, влияющие на коррозию, делят на внутренние и внешние. К *внутренним факторам* относятся состав, структура, наличие дефектов, способ получения материала (предыстория), состояние поверхности. *Внешними факторами*, определяющими вид и скорость коррозионного поражения, являются температура, давление, концентрация агрессивных ионов, скорость движения агрессивной среды, наличие механических напряжений и т. д.

В теории коррозии первостепенное значение имеет вопрос о движущей силе коррозии.

3.1. ДВИЖУЩАЯ СИЛА КОРРОЗИИ

Металлы, получаемые в домнах и плавильных печах, с помощью металлургических процессов переводят из стабильного состояния в руде в металлическое нестабильное состояние. Чистый металл является восстановленной формой Me^0 . Поэтому для большинства металлов, контактирующих с атмосферой, самопроизвольными являются коррозионные процессы, стремящиеся вернуть их в стабильные окисленные формы Me^{n+} с меньшим запасом энергии, аналогично тому состоянию, в котором они пребывают в рудах. Примером является ржавление стали. В результате этого процесса железо превращается в соединения железа (II)/железа (III) — оксиды и гидроксиды (ржавчина). Они идентичны таким минералам, как магнетит (Fe_3O_4) или лимонит ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$).

Предпосылкой того, что металл в данном состоянии самопроизвольно вступит в реакцию и перейдет в другое состояние, является выделение энергии, т.е. наличие термодинамической движущей силы реакции. Если бы реакция превращения требовала подвода энергии, то это означало бы, что превращение не может происходить самопроизвольно. В этом случае металл термодинамически устойчив.

Таким образом, *причиной коррозии металла служит термодинамическая неустойчивость металла в данной среде.*

Устойчивое состояние металла в контакте с водным раствором зависит от редокс-потенциала, pH раствора, температуры системы. С помощью диаграмм потенциал (E)–pH можно получить общее представление о том, какие состояния стабильны при различных сочетаниях потенциала и pH. На рисунке 17 представлена диаграмма E –pH для меди, контактирующей с водой при 25°C.

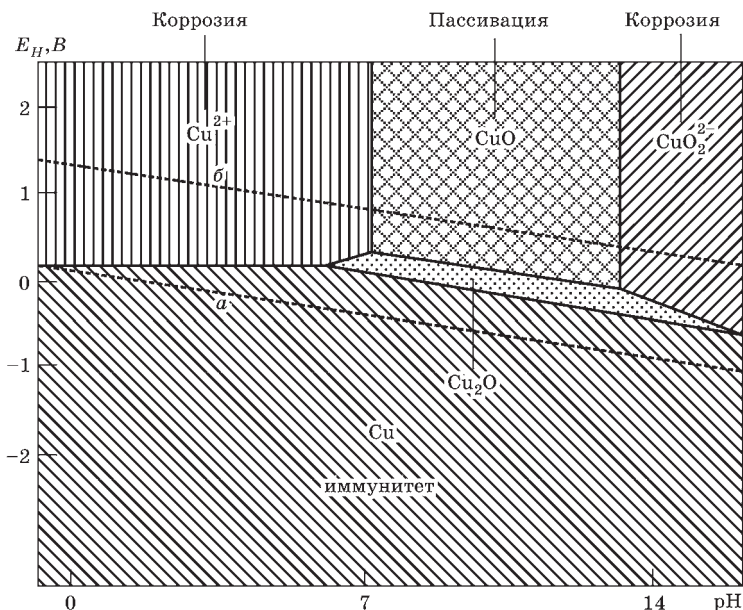


Рис. 17

Диаграмма E –pH системы $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$ ($t = 25^\circ\text{C}$), $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-6}$ М; полоса между пунктирными линиями a и b является областью стабильности воды

Рассмотрим различные области этой диаграммы.

Cu^{2+} и CuO_2^{2-}	Устойчивым является состояние металла в растворимых формах (Cu^{2+} или CuO_2^{2-}). Поэтому существует движущая сила коррозии металла, но диаграмма не дает информации о скорости коррозии
CuO и Cu_2O	Устойчивы твердые оксиды металла (Cu_2O и CuO). Поэтому существует движущая сила коррозии, но формирующийся оксид может образовать защитную пленку. Это называется <i>пассивацией</i> . Однако по диаграмме не видно, насколько эффективна защита
Cu	Металл устойчив. Это означает, что коррозия невозможна. Говорят, что металл к коррозии невосприимчив. Область отвечает состоянию катодной защиты металла

Прямые *a* и *b* на диаграмме ограничивают область устойчивости воды. При электродных потенциалах выше этой области происходит окисление воды, приводящее к выделению газообразного кислорода.

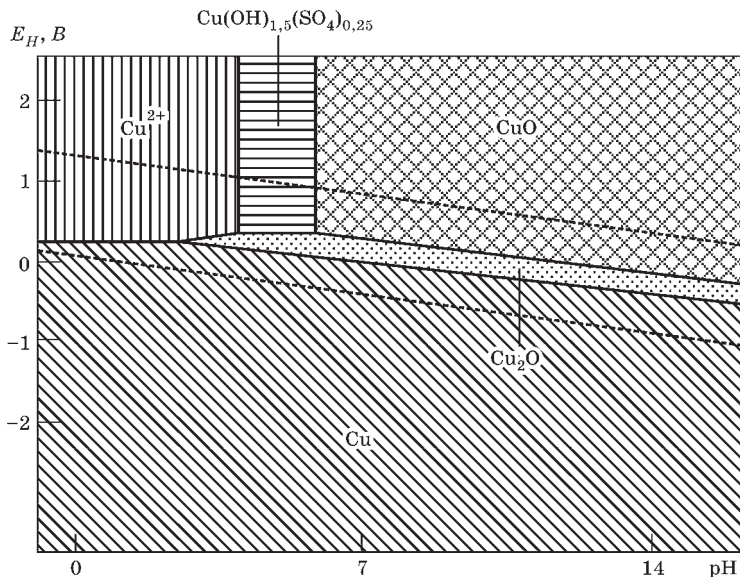


Рис. 18

Диаграмма E - pH системы $\text{Cu} - 10^{-3} \text{ M SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , 10^{-1} M растворенной меди; область $\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ представляет собой область образования зеленой патины

При потенциалах, лежащих ниже области устойчивости воды, в системе происходит восстановление воды, сопровождающееся выделением газообразного водорода. Металлу, погруженному в водный раствор, соответствуют точки внутри этой области.

Бельгийский ученый М. Пурбэ составил атлас диаграмм E – pH для большого числа систем, значительную часть которых составляют системы типа металл — вода при 25°C . Эти диаграммы получили название диаграмм Пурбэ.

Однако на практике не часто встречаются такие простые системы, как на рисунке 17. Обычно вода содержит растворенные компоненты, вызывающие осаждение или образование комплексных ионов и меняющие вид диаграммы.

На рисунках 18 и 19 показано, как изменяется диаграмма E – pH меди при добавлении в раствор сульфата или соответственно сульфата и аммония.

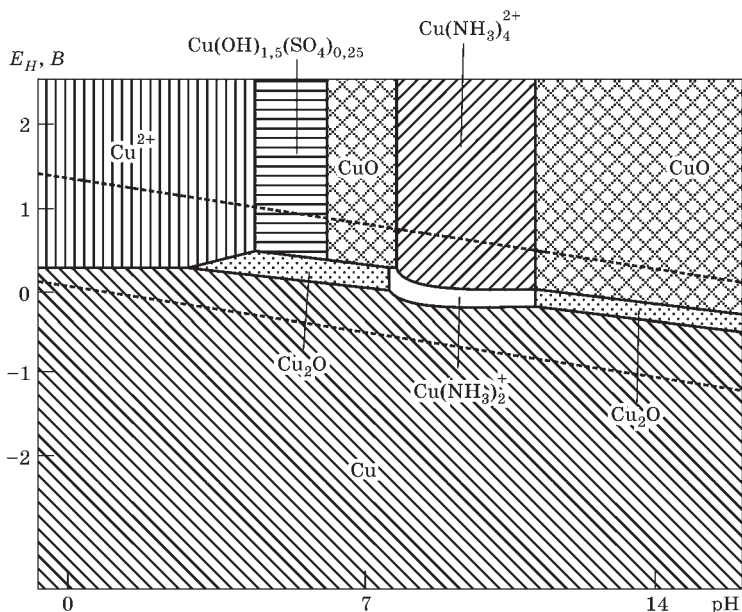


Рис. 19

Диаграмма E – pH системы $\text{Cu} - 0,5 \text{ M SO}_4^{2-} - 1 \text{ M NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C ; $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ растворенной меди

Современная наука о коррозии обсуждает вопрос о возможности протекания коррозии с термодинамической точки зрения.

3.2. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ

Многие реакции, протекающие при коррозии, являются обратимыми. Ответ на вопрос о направлении протекания того или иного из коррозионных процессов и вероятности образования соединений в определенных условиях реализации процесса дает изобарно-изотермический потенциал ΔG — свободная энергия Гиббса. Свободная энергия Гиббса — это движущая сила термодинамического процесса.

В соответствии с уравнением Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (31)$$

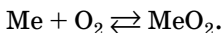
где ΔH — тепловой эффект реакции (изменение энтальпии); T — абсолютная температура; ΔS — изменение энтропии системы, количественно связанное с термодинамической вероятностью состояния.

Направление процесса в общем случае определяется уменьшением движущей силы процесса ΔG . *Процесс всегда протекает в том направлении, в котором происходит уменьшение ΔG .*

Изобарно-изотермический потенциал связан с константой равновесия обратимого процесса соотношением

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (32)$$

Рассмотрим реакцию окисления металла:



В газовой атмосфере, содержащей кислород, уравнение (32) примет вид

$$\Delta G = -RT \ln K - RT \ln a_{\text{O}_2}. \quad (33)$$

Выражая константу равновесия через величины парциального и равновесного давлений кислорода, получим

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{p'_{O_2}} - RT \ln p_{O_2} = -RT \ln \frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}, \quad (34)$$

где p'_{O_2} — равновесное давление кислорода; p_{O_2} — парциальное давление кислорода в системе.

Уравнение (34) позволяет оценить возможность протекания процесса образования оксида MeO_2 . Если $p_{O_2} > p'_{O_2}$, то процесс окисления возможен, так как при таком соотношении парциального и равновесного давлений кислорода $\Delta G < 0$. Если $p_{O_2} < p'_{O_2}$, то образование оксида невозможно, так как $\Delta G > 0$.

Этот принцип используют для предотвращения высокотемпературной коррозии в металлургии и химической промышленности. Снижая парциальное давление кислорода в среде, защищают металл от окисления при повышенных температурах.

Для большинства металлов ΔG реакции образования оксида имеет отрицательное значение. Это говорит о возможности самопроизвольного протекания реакций окисления металлов с образованием соответствующего оксида (табл. 5).

Чем отрицательнее величина ΔG , тем выше вероятность перехода металла в окисленное состояние.

Таблица 5

Значения ΔG° реакций образования оксидов некоторых металлов
($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$)

Реакция	ΔG° , Дж·моль ⁻¹	Реакция	ΔG° , Дж·моль ⁻¹
$K \rightarrow K^+$	-360,9	$Co \rightarrow Co^{2+}$	-105,5
$Ca \rightarrow Ca^{2+}$	-356,3	$Ni \rightarrow Ni^{2+}$	-102,6
$Na \rightarrow Na^+$	-340,3	$Pb \rightarrow Pb^{2+}$	-90,9
$Mg \rightarrow Mg^{2+}$	-307,3	$Cu \rightarrow Cu^{2+}$	-46,14
$Al \rightarrow Al^{3+}$	-239,5	$Hg \rightarrow 1/2 Hg_2^{2+}$	-9,42
$Mn \rightarrow Mn^{2+}$	-192,2	$Ag \rightarrow Ag^+$	-8,51
$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	-153,6	$Pd \rightarrow Pd^{2+}$	+16,54
$Cr \rightarrow Cr^{3+}$	-150,3	$Ir \rightarrow Ir^{3+}$	+17,84
$Fe \rightarrow Fe^{2+}$	-127,3	$Pt \rightarrow Pt^{2+}$	+36,9
$Cd \rightarrow Cd^{2+}$	-117,2	$Au \rightarrow Au^{3+}$	+63,73

Положительное значение изобарно-изотермического потенциала свидетельствует о невозможности самопроизвольного перехода металла в ионизированное состояние. Такие металлы являются коррозионно устойчивыми.

Значительно сложнее оценить, насколько велика окажется скорость коррозии металла при $\Delta G < 0$ и возможно ли эффективное увеличение коррозионной стойкости металла при сохранении полезных свойств активных сред. Для ответа на эти практически важные вопросы требуется привлечение данных о кинетике коррозионных процессов.

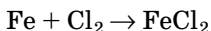
3.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

По *механизму протекания* различают химическую и электрохимическую коррозию.

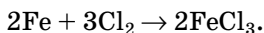
Химическая коррозия — это процесс гетерогенного химического взаимодействия металла с окружающей средой, при котором окисление и восстановление окислительного компонента среды протекают одновременно в одном элементарном акте и продукты взаимодействия пространственно не разделены. Химическая коррозия происходит под влиянием сухих газов или безводных органических жидкостей, например, при высокотемпературном окислении (чаще называемом *газовой коррозией*).

Окислительным компонентом среды может служить O_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , CO_2 , в процессе коррозии он восстанавливается. Металл при химической коррозии является восстановителем и участвует в процессе окисления. На поверхности металла образуется толстая оксидная (окалина) или солевая пленка.

Примером высокотемпературной коррозии является окисление внутренней поверхности стальной печи, в которой проводится синтез хлористого водорода. При температуре около $1000^\circ C$ протекают процессы:

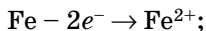


или

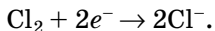


При этом железо является восстановителем и окисляется, хлор — окислителем и восстанавливается:

окисление:



восстановление:

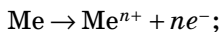


Образование продукта газовой коррозии происходит в несколько стадий, имеющих различную природу. Процесс начинается с ионизации металла, затем ионы металла переходят в слой формирующегося продукта (например, оксида). Затем в результате транспорта ионов в слое оксида и подвода, закрепления на поверхности металла и ионизации кислорода происходит реакция образования оксида. Контролируется процесс самой медленной (лимитирующей) стадией, которой чаще всего является диффузия компонента.

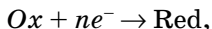
Электрохимическая коррозия протекает через электродные реакции, в большинстве случаев во влажной среде. К этому виду коррозии относят коррозию в водных растворах, атмосферную коррозию под влиянием пленок влаги на поверхности, а также коррозию в почве.

В коррозионном процессе при электрохимической коррозии выделяют сопряженные реакции:

анодную реакцию окисления:



катодную реакцию восстановления:



где *Ox* — окислитель (деполяризатор) присоединяет *n* электронов, высвободившихся в анодной реакции.

Большая часть коррозионных процессов в естественных условиях и в промышленности относится к электрохимическим. Они часто протекают с участием электрохимических ячеек, подобных гальваническим элементам и называемых *коррозионными элементами*. Существуют два основных типа таких элементов (рис. 20):

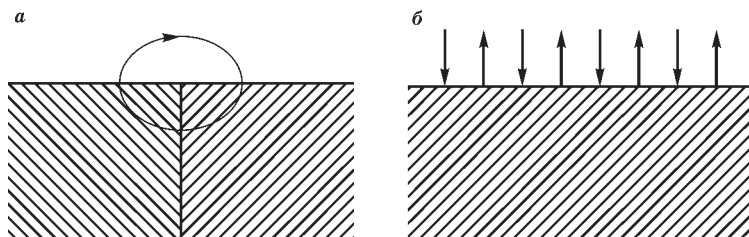


Рис. 20
Коррозионный элемент:

a — анодная и катодная поверхности различимы; *б* — анодная и катодная поверхности неразличимы.

- коррозионные элементы с разделенными анодными и катодными поверхностями, например, алюминиевый лист с латунными винтами, где алюминий образует анод, а латунь — катод;
- коррозионные элементы с неразделенными анодными и катодными поверхностями, в которых вся поверхность металла служит и анодом и катодом.

В коррозионных элементах протекают следующие реакции:

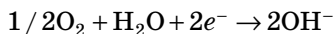
$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne^-$ — (анодная реакция) — окисление;

$\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$ — (катодная реакция) — восстановление;

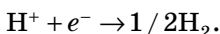
$\text{Me} + \text{Ox} \rightarrow \text{Me}^{n+} + \text{Red}$ — (полная реакция).

Поэтому, чтобы произошла электрохимическая коррозия металла, необходимо присутствие окислителя, способного восстанавливаться. Чаще всего окислителем является растворенный в воде кислород или ионы H^+ .

Тогда катодная реакция выражается уравнениями



или



Коррозию металла, при которой катодная реакция проходит с выделением кислорода, называют *коррозией с кислородной деполаризацией*.

Если катодная реакция осуществляется с выделением водорода, говорят о *коррозии с водородной деполяризацией*.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место при высокой активности ионов водорода в рабочей среде (например, кислотное растворение цинка или железа), при очень отрицательных потенциалах ионизации металла (например, при коррозии магния в водных растворах электролитов). Данный вид коррозии характеризуется большой зависимостью скорости коррозии от pH, от природы металла или сплава, внедрением выделяющегося водорода в кристаллическую структуру металла, приводящим к наводороживанию и повышению хрупкости металла.

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или в водных растворах солей. К этому виду коррозии относится коррозия обшивки морских и речных судов, магистральных трубопроводов, оборудования химических заводов.

Значение равновесного электродного потенциала кислородного электрода $E_p(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ зависит от давления и pH среды, но всегда имеет высокое положительное значение. Поэтому процесс деполяризации с выделением кислорода протекает легко.

Важным признаком электрохимической реакции является эквивалентность их скорости плотности тока.

Термодинамика электрохимической реакции учитывает взаимосвязь движущей силы коррозионного процесса — изобарно-изотермического потенциала ΔG с поляризацией электрода.

Для электрохимической реакции свободная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (35)$$

где ΔE — разность равновесных потенциалов катодной и анодной реакций; n — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — число Фарадея.

3.4. СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Скорость коррозии может меняться в очень широких пределах. В некоторых случаях, будучи велика, она может вызывать серьезные повреждения материала. В других случаях она может не представлять практической опасности вследствие заторможенности электродных реакций.

Степень продвижения коррозии как процесса можно выразить через изменение массы материала, глубину прокорродировавшей поверхностной зоны или образовавшихся питтингов, количество продуктов коррозии, изменение предела прочности, предела текучести или деформации, вызывающей разрушение материала. Изменение этих величин в единицу времени может быть мерой скорости коррозии. Другой мерой является плотность коррозионного тока.

Ниже приведены некоторые из обычно используемых единиц скорости коррозии:

- изменение массы, $г/(м^2 \cdot год)$;
- рост глубины коррозии, $мм/год$;
- ток коррозии, $A/м^2$;
- снижение пределов прочности, текучести, разрушающей деформации, проценты/год (от начальной величины).

Изменение одного из приведенных показателей в единицу времени выражает скорость коррозии.

Массовый показатель K_m характеризует изменение массы образца Δm в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности материала S и единице времени τ ($г/м^2 \cdot ч$):

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}. \quad (36)$$

Объемный показатель коррозии K_v учитывает объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии газа ΔV , приведенного к нормальным условиям, отнесенный к единице поверхности металла и единице времени ($см^3/см^2 \cdot ч$):

$$K_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \tau}. \quad (37)$$

Глубинный показатель K_{Π} оценивает глубину коррозионного поражения материала в единицу времени (мм/год):

$$K_{\Pi} = \frac{8,76v}{\rho}, \quad (38)$$

где ρ — плотность металла (г/см^3); v — скорость коррозии ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$); 8,76 — численный коэффициент для перехода от массового показателя к глубинному.

Механический показатель $K_{\text{мех}}$ характеризует изменение физико-механического свойства (например, прочности) за время коррозионного процесса в процентах:

$$K_{\text{мех}} = \frac{\Delta\sigma_{\tau}}{\Delta\sigma_{\tau_0}}, \quad (39)$$

где σ_{τ} — предел прочности при растяжении за время коррозии τ ; σ_{τ_0} — предел прочности при растяжении до коррозионных испытаний.

Показатель электросопротивления K_R характеризует изменение электрического сопротивления материала при коррозии за время коррозии τ :

$$K_R = \frac{R}{R_0 \cdot \tau}. \quad (40)$$

Если скорость коррозии выражают через плотность коррозионного тока, то торможение реакции проявляет себя в виде поляризации.

Графическую зависимость плотности тока от потенциала называют *поляризационной кривой*.

Для экспериментального определения зависимостей $E-\lg i$ используют трехэлектродные ячейки с рабочим, вспомогательным электродом и электродом сравнения. Через основной и вспомогательный электроды пропускают ток, измеряя его соответствующим прибором. Напряжение задают от внешнего источника, а потенциал рабочего электрода измеряют относительно электрода сравнения.

Поляризационные кривые несут в себе важную информацию о механизме и скорости коррозии, влиянии на них внешних и внутренних факторов. Результаты поляриза-

ционных исследований коррозионных систем представляют в виде диаграмм Эванса или Штерна (рис. 10, 13).

Изучая закономерности потери массы образца при коррозионных испытаниях, можно рассчитать скорость его растворения в токовых единицах:

$$i = \frac{nF \cdot \Delta m}{S \cdot A_M \cdot \tau}, \quad (41)$$

где Δm — убыль массы образца площадью S за время τ ; n — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — число Фарадея; A_M — атомная масса металла.

3.5. КИНЕТИКА КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Кинетика изучает процессы, происходящие во времени.

Скорость коррозии количественно определяется изменением какого-либо показателя коррозионного процесса (п. 3.4) в единицу времени.

Кинетика коррозионных процессов устанавливает вид зависимости

$$\text{показатель} = f(\tau) \quad (42)$$

и определяет взаимосвязь закономерностей изменения скорости процесса во времени и механизма коррозии.

Уравнение (42) называется *кинетическим уравнением* коррозии.

Обычно скорость коррозионного процесса v связывают с утолщением пленки продукта коррозии на поверхности образца:

$$v = \frac{dh}{d\tau}, \quad (43)$$

где h — толщина пленки на поверхности образца; τ — время коррозионных испытаний.

В случае, если пленка не является сплошной и не обеспечивает достаточной защиты металла от коррозии, зависимость толщины поверхностного слоя от времени имеет вид:

$$h = k_1 \cdot \tau, \quad (44)$$

а процесс контролируется скоростью химической реакции окисления (кинетический контроль).

Если на поверхности металла образуется сплошная пленка с высокими защитными свойствами, то процесс коррозии во времени замедляется по параболическому закону:

$$h = k_2 \cdot \tau^{1/2}. \quad (45)$$

Лимитирует коррозию в этом случае диффузия какого-либо компонента (диффузионный контроль).

Часто скорости диффузии и химической реакции соизмеримы, и коррозия имеет смешанный (диффузионно-кинетический) контроль. Кинетическое уравнение, описывающее такой процесс, может иметь вид

$$k_1 h^2 + k_2 h = k_1 k_2 \tau. \quad (46)$$

Уравнение (46) называется *уравнением Эванса*.

При изучении скорости электрохимической коррозии задача кинетики состоит в установлении взаимосвязи между поляризацией электрода и скоростью электрохимической реакции i . В этом случае необходимо построение поляризационной кривой $E - \lg i$.

Любой электродный процесс является многостадийным и включает:

- перенос вещества из объема электролита к поверхности электрода;
- перенос заряженных частиц через границу раздела фаз;
- отвод продуктов реакции от поверхности в объем раствора.

Скорость электродного процесса определяется скоростью наиболее замедленной стадии. Возможны случаи:

1. Если самой медленной стадией является стадия массопереноса, то возникает концентрационная поляризация (п. 2.7). Кинетику процесса в этом случае определяют закономерности диффузии.

В соответствии с *первым законом Фика* число г-ионов вещества, переносимого диффузией в единицу времени

к поверхности электрода, $\frac{dm}{d\tau}$ равно

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (47)$$

где D — коэффициент диффузии; δ — толщина диффузионного слоя; C_0 и C — концентрации потенциалопределяющих ионов в объеме раствора и у поверхности электрода соответственно.

Если все подводимые к поверхности ионы немедленно вступают реакцию восстановления, то на основании закона Фарадея и эквивалентности скорости электрохимического процесса плотности тока

$$i = \frac{dn}{d\tau} nF. \quad (48)$$

Тогда из уравнений (47) и (48):

$$i = D \frac{C_0 - C}{\delta} nF. \quad (49)$$

Максимальный ток, наблюдаемый при $C \rightarrow 0$, называется предельным диффузионным током (рис. 21).

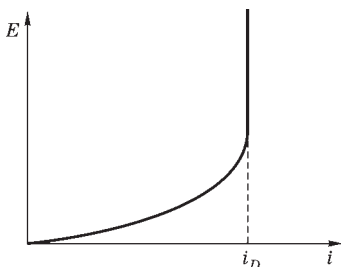


Рис. 21

Зависимость концентрационной поляризации от плотности тока

Он соответствует такому состоянию системы, когда каждый приближающийся к поверхности ион сразу же вступает в электрохимическую реакцию.

Тогда $i \rightarrow i_D$ и предельный ток равен

$$i_D = D \frac{C_0}{\delta} nF. \quad (50)$$

Из уравнения (50) следует, что предельный диффузионный ток не зависит от потенциала поляризации, что и показано рисунке 21.

Концентрационная поляризация, возникающая при диффузионных ограничениях коррозионных процессов, определяется уравнением Нернста:

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C}{C_0}. \quad (51)$$

Из уравнений (49) и (50) имеем

$$\frac{i}{i_D} = 1 - \frac{C}{C_0}. \quad (52)$$

Тогда уравнение (51) принимает вид

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \left(1 - \frac{i}{i_D} \right). \quad (53)$$

Графически данную зависимость описывает кривая на рисунке 21.

2. Если электродный процесс лимитирует стадия перехода заряженных частиц через границу раздела фаз, то кинетика описывается теорией замедленного разряда (М. Фольмер, А. Фрумкин).

Замедленная стадия разряда-ионизации определяет зависимость скорости электродного процесса от скачка потенциала. Данная зависимость выражается уравнением

$$i = ka \exp[\beta nF(E - E_p) / RT], \quad (54)$$

где i — скорость электродной реакции; a — активность компонента; β — коэффициент переноса; E — электродный потенциал; E_p — равновесный электродный потенциал; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная.

Уравнение (54) называется *уравнением Фольмера — Фрумкина*.

Логарифмируя уравнение (54), получим

$$\lg i = k' + \beta nF(E - E_p) / 2,3RT. \quad (55)$$

Обозначим

$$\frac{2,3RT}{\beta nF} = b. \quad (56)$$

Тогда из уравнения (55) имеем

$$E = a' + b \lg i. \quad (57)$$

Уравнение (57) позволяет определять коэффициент b , имеющий важный электрохимический смысл, как наклон тафелевых участков поляризационных кривых $E - \lg i$ (п. 2.7):

$$b = \frac{d \lg i}{dE}. \quad (58)$$

Тафелевский коэффициент b дает возможность рассчитывать количество электронов, участвующих в электродной реакции, коэффициент переноса и другие характеристики, позволяющие делать выводы о кинетике и механизме электрохимических реакций.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Определить, является ли анодным протектором никель для конструкции, выполненной из железа.

Решение.

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0,23 \text{ В}; \quad E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0,41 \text{ В}.$$

На контакте Ni–Fe возникает коррозионный элемент, в котором железо является анодом, так как

$$E_{\text{Fe}}^{\circ} < E_{\text{Ni}}^{\circ}.$$

Следовательно, никель не является анодным протектором для железа.

Пример 2. Определить, во сколько раз изменится скорость кислотной коррозии стали Ст-3 при добавлении 1 М нитрита натрия для образца площадью 5 см², рассчитав массовый показатель коррозии. Масса образцов составляла:

- в растворе 3% HCl: до испытаний — 0,9813 г, после испытаний — 0,6700 г;
- в растворе 3% HCl + 1 М NaNO₂: до испытаний — 0,9799 г, после испытаний — 0,8297 г.

Коррозионные испытания проводились в течение 1 сут.

Р е ш е н и е. Массовый показатель скорости коррозии определяется по формуле

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}. \quad (1)$$

Определим изменение массы в обоих случаях:

$$\Delta m_0 = 0,9813 - 0,6700 = 0,3113 \text{ г};$$

$$\Delta m_1 = 0,9799 - 0,8297 = 0,1502 \text{ г}.$$

Рассчитаем K_m по формуле (1):

$$K_{m_0} = \frac{0,3113}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 24 \cdot 3600} = 0,0072;$$

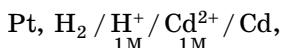
$$K_{m_1} = \frac{0,1502}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 24 \cdot 3600} = 0,0035.$$

Найдем изменение скорости коррозии:

$$\frac{v_0}{v_1} = \frac{K_{m_0}}{K_{m_1}} = \frac{0,0072}{0,0035} = 2,05 \approx 2.$$

Ответ: скорость коррозии уменьшится в 2 раза.

Пример 3. Чему равен изобарно-изотермический потенциал электрохимической цепи:



если $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ В}$.

Р е ш е н и е. Изобарно-изотермический потенциал электрохимической реакции определяется по формуле

$$\Delta G = -nF\Delta E. \quad (1)$$

Для расчета ΔG° определим ЭДС данной электрохимической цепи:

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Pt})} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ В}.$$

Тогда

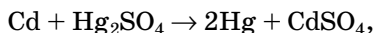
$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 96\,500 \cdot (-0,40) = +77\,200 \text{ Дж} = 77,2 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta G^\circ = 77,2 \text{ кДж}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что является движущей силой коррозии?
2. От каких факторов зависит устойчивость металла к коррозии?
3. Приведите пример диаграммы Пурбэ. Как изменится вид диаграммы Пурбэ при образовании осадка в коррозионной системе?
4. Как связан изобарно-изотермический потенциал коррозионного процесса с константой равновесия того же процесса, но протекающего обратимо?
5. О чем говорит положительное значение изменения энергии Гиббса в процессе оксидообразования?
6. Как делят коррозию по механизму? Приведите примеры химической и электрохимической коррозии.
7. Какие существуют типы коррозионных элементов? Каков принцип их работы?
8. Как классифицируют коррозионные и электрохимические процессы по типу деполяризации? В каких средах реализуются данные типы деполяризации?
9. Напишите уравнение изобарно-изотермического потенциала для электрохимической реакции.
10. С помощью каких показателей можно оценить скорость коррозии?
11. Что представляет собой кинетическое уравнение коррозии? Какие виды кинетических уравнений соответствуют диффузионному, кинетическому и смешанному контролю коррозионного процесса?
12. Запишите уравнение Эванса.
13. Запишите уравнение Фольмера — Фрумкина.
14. Запишите уравнения, позволяющие рассчитать тафелевские коэффициенты.
15. Целостность серебряного покрытия на железе нарушена. Какие процессы протекают на контакте этих металлов в атмосферных условиях?
16. Составьте две гальванические пары таким образом, чтобы в одной железо выступало в роли анода, в другой — катода.
17. Какое из покрытий является анодным: на луженом или оцинкованном железе?

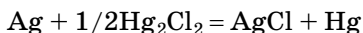
18. Можно ли железные листы склепывать алюминиевыми заклепками?
19. Является ли анодным протектором олово для алюминиевой конструкции?
20. Является ли анодным протектором магний для кобальтовой детали?
21. Вычислить ΔG° , ΔS° и ΔH° химической реакции, протекающей в элементе Вестона при 18°C :



если ЭДС элемента равна 2,75 В.

22. При взаимодействии бария с раствором кислоты при 298 К тепловой эффект реакции и изменение энтропии равны $-537,8$ кДж и 77 Дж/К соответственно. Вычислите стандартный электродный потенциал бариевого электрода $E^\circ_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}$.

23. ЭДС элемента, в котором протекает реакция



равна $0,0456$ В при $298,2$ К и $0,0439$ В при $293,2$ К. Рассчитайте изменение стандартных значений изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

24. Рассчитайте массовый показатель скорости коррозии алюминиевого образца площадью 2 см^2 , погруженного на 4 ч в 2 М раствор NaOH, если убыль массы образца составила $0,5$ г.
25. Определить, во сколько раз изменится скорость коррозии стали 20Х20Н14С2 в 10%-ном растворе NaCl при добавлении $0,05$ М уротропина для образцов площадью 5 см^2 , масса которых составляла:
 - в 10%-ном растворе NaCl: до испытаний — $0,7623$ г, после испытаний — $0,5421$ г;
 - в 10%-ном растворе NaCl + $0,05$ М уротропина: до испытаний — $0,6422$ г, после испытаний — $0,7300$ г. Коррозионные испытания проводились в течение 12 ч.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ

Учитывая различные причины, условия протекания процесса и внешний вид коррозионных поражений, можно выделить несколько типов коррозии.

По условиям коррозионного процесса различают:

- газовую коррозию (к этому виду коррозии относится высокотемпературное окисление металлов с образованием толстой оксидной пленки — окарины);
- коррозию в электролитах (этот вид коррозии возникает при полном, частичном или периодическом погружении конструкции в движущиеся или стационарные среды на основе кислот, щелочей, солей);
- коррозию в органических безводных жидкостях и твердых полимерных электролитах (так корродирует двигатель внутреннего сгорания при контакте с бензином, авиадетали, работающие в керосине, промышленные конденсаторы на твердых электролитах);
- коррозию в природных средах (атмосферная, морская коррозия и коррозия в почве);
- микробиологическую коррозию (коррозионное повреждение под воздействием микроорганизмов);
- электрокоррозию (коррозионное разрушение под действием электрического тока);
- коррозию под воздействием излучений;
- структурную коррозию (коррозию на контакте компонентов сплавов);
- контактную коррозию (разрушение при контакте двух и более металлов, имеющих значительно различающиеся по величине потенциалы);

- термоконтактную коррозию (возникает за счет температурной неоднородности металлической поверхности);
- коррозию в сочетании с физико-механическими нагрузками (фреттинг-коррозия, коррозионная усталость) и другие виды коррозионных поражений.

По виду коррозионных поражений различают следующие виды коррозии.

4.1. РАВНОМЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

Равномерную коррозию отличает то, что она протекает с приблизительно одинаковой скоростью на всей поверхности металла, подверженной влиянию коррозионной среды. Степень коррозии может выражаться в потерях массы или средней глубиной коррозионного поражения. Эту величину можно определить прямыми измерениями или рассчитать из потерь массы на единицу площади. Как правило, равномерная коррозия протекает в результате действия коррозионных элементов с неразделенными анодными и катодными поверхностями.

При равномерной коррозии возможность применения материала обычно находится в обратной зависимости от величины среднего проникновения в год (табл. 6).

Таблица 6

Связь применимости материалов и скоростей их коррозии

Применимость	Среднее проникновение, мкм/год		
	сравнительно дорогие материалы (Ag, Ti, Zr)	материалы средней стоимости (Cu, Al, нержавеющая сталь)	недорогие материалы (углеродистая сталь, серый чугун)
Удовлетворительная	< 75	< 100	< 225
При коротких периодах воздействия	75–250	100–500	225–1500
Только при наличии защиты	> 250	> 500	> 1500

4.2. ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЕ

Питтингобразование — это локальная коррозия, результатом которой является образование питтингов (от *англ.* pittance — очень маленькая точка, незаметная

часть) на поверхности металла (рис. 22, 23). Этот тип коррозии с трудом обнаруживается визуально, но характеризуется особым поведением металла при электрохимическом исследовании.



Рис. 22
Питтинг в стальной нефтяной цистерне

На поляризационной кривой возникает типичный излом, позволяющий хорошо идентифицировать питтингообразование.

Данный вид коррозии обычно возникает при наличии коррозионных элементов с разделенными анодными и катодными поверхностями. Анод располагается

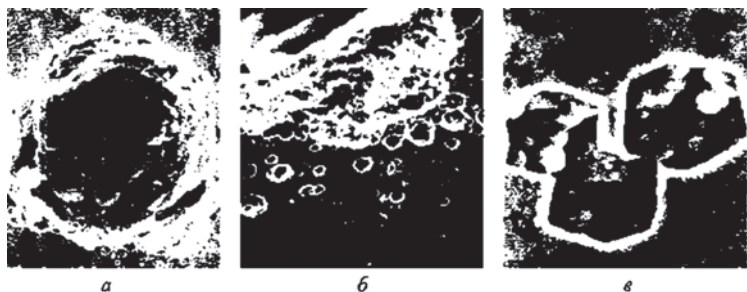


Рис. 23
Крупный питтинг на поверхности нержавеющей стали 03X18H11.
Увеличение:

a — $\times 300$; *b* — $\times 1000$; *c* — $\times 8000$.

в питтинге, а катод — на окружающей поверхности. Питтингообразование вызывает худшие повреждения, чем равномерная коррозия, так как в очень короткое время оно может привести к образованию сквозных отверстий.

При оценке поражения, которое вызывается питтингообразованием, следует учитывать число питтингов на единицу площади, их диаметр и глубину.

Число питтингов на единицу площади и их диаметр легко определять путем сравнения со стандартными изо-

бражениями. При учете фактора глубины питтингов определяют их максимальную глубину. В некоторых случаях под ней подразумевают глубину самого глубокого питтинга, наблюдаемого на исследуемом образце, в других — среднее значение, например, для пяти самых глубоких питтингов. Глубину питтингов можно измерить с помощью микроскопа, который сначала фокусируют на дно питтинга, а затем — на поверхность непрородировавшего металла.

Таким образом, получается разница между двумя уровнями фокусировки. Глубину питтинга можно также измерить с помощью микрометра. Отношение глубины максимального питтинга (P_{\max}) к средней глубине проникновения ($P_{\text{ср}}$) называется *питтинг-фактором* F (рис. 24):

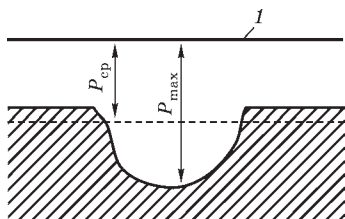


Рис. 24

Питтинг-фактор:

1 — исходная поверхность.

$$F = \frac{P_{\max}}{P_{\text{ср}}}. \quad (59)$$

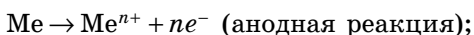
Питтингообразование можно наблюдать на большинстве металлов. В случае пассивных металлов оно инициируется только выше определенного электродного потенциала — *потенциала питтингообразования*.

4.3. ЩЕЛЕВАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозия, связанная с наличием щели и протекающая в самой щели или в непосредственной близости от нее, называется *щелевой коррозией*.

Иногда щелевая коррозия может быть вызвана просто тем, что в щели задерживается коррозионно-активная жидкость, отличающаяся своим застойным состоянием по сравнению с окружающей поверхностью. В результате коррозии внутри щели может уменьшиться pH, а концентрация хлорида — возрасти, и, как следствие, внутри щели

коррозионная активность среды станет выше, чем снаружи (рис. 25). При установлении стационарных условий анодное поражение металла обычно происходит вблизи горловины щели, а катодное восстановление кислорода из окружающей среды — на наружной поверхности металла:



Щелевой коррозии подвержено большинство металлов. Особенно необходимо учитывать ее опасность для пассивных металлов, например, нержавеющей стали.

Щелевая коррозия наблюдается не только между поверхностями одного металла, но и когда металл соприкасается с неметаллическим материалом. Если щель образуют два металла, то может наблюдаться комбинация щелевой и биметаллической коррозии. Присутствие галогенионов обычно ускоряет этот тип коррозии. Подобно питтингообразованию, щелевая коррозия инициируется только выше определенного электродного потенциала.

Примером конструкции, подверженной щелевой коррозии, является фланцевое соединение в трубопроводе морской воды, выполненном из нержавеющей стали (рис. 26).

Подходящим приемом защиты является наполнение щелей устойчивой замазкой. Альтернативной мерой может быть замена фланцевого соединения сваркой.

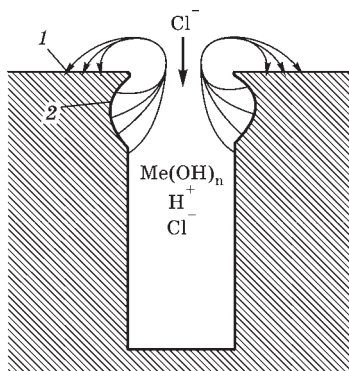


Рис. 25

Принципиальная схема щелевой коррозии:

1 — катод; 2 — анод.



Рис. 26

Щелевое коррозионное поражение фланца из нержавеющей стали в системе подачи морской воды

4.4. ПОДОСАДКОВАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозия, сопровождающаяся осаждением продуктов коррозии или других веществ и проходящая либо под осадком, либо в непосредственной близости от него, называется *подосадковой коррозией*.

Этот тип коррозии вызывается задерживающейся под осадком влагой. Жидкость под осадком застаивается, и могут создаваться коррозионные условия также же, как и в случае целевой коррозии. В результате образуется коррозионный элемент с анодом под осадком и катодом на краю осадка или вблизи него (рис. 27).

Подосадковая коррозия встречается, например, под дорожной грязью на крыльях автомашины (рис. 28), под листьями, скапливающимися в водосточных желобах, под илом на корпусе корабля и в конденсаторах, охлаждаемых морской водой.

Похожий коррозионный процесс может происходить под изоляцией из шлаковой ваты вокруг труб центрального отопления в результате утечки воды (рис. 29).

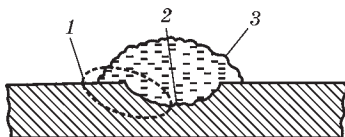


Рис. 27

Принципиальная схема подосадковой коррозии:

1 — катод (высокая концентрация кислорода); 2 — анод (низкая концентрация кислорода); 3 — осадок.



Рис. 28

Подосадковая коррозия на переднем крыле автомобиля, вызванная накоплением дорожной грязи

4.5. ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ

Термин *избирательная* (или *селективная*) *коррозия* применяется, в первую очередь, к сплавам. Он означает, что компоненты сплава корродируют с различными скоростями.

Наиболее известным примером избирательной коррозии является *обесцинкование* латуни (рис. 30). При обе-

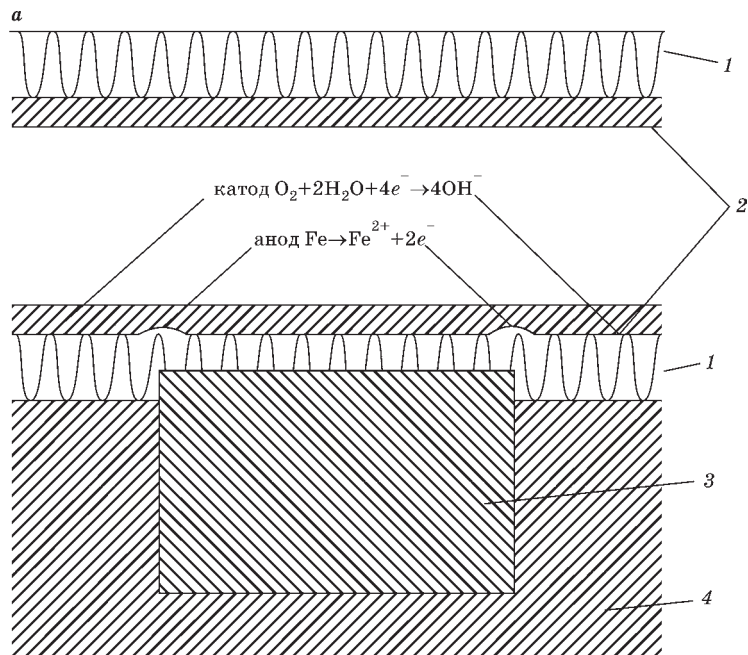


Рис. 29

Наружная коррозия стальной трубы центрального отопления, расположенной под полом и изолированной влажной шлаковой ватой; коррозия вызвана элементами дифференциальной аэрации около балки:

а — схематический общий вид, б — поражение стальной трубы, 1 — шлаковата, 2 — стальная труба, 3 — деревянная балка, 4 — бетон.

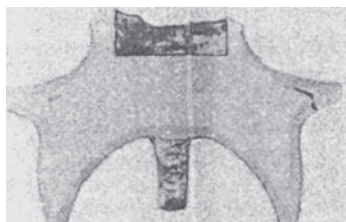


Рис. 30

Сечение, показывающее обесцинкование (темная зона) латунного седла клапана; поражение возникло при воздействии морской воды

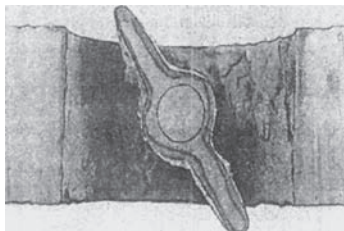


Рис. 31

Поражение селективной коррозией дроссельного клапана из серого чугуна после 10 мес. воздействия горячей ($50^\circ C$) морской воды

сцинковании цинк избирательно растворяется, а пористый медный остаток теряет конструктивную прочность. Аналогичными коррозионными процессами являются *обезалюминивание* алюминиевой бронзы и селективное растворение олова в фосфористой бронзе.

Еще одним примером избирательной коррозии является *графитизация* серого чугуна, при которой разрушается железо (рис. 31). Оставшийся графит позволяет детали сохранять форму, но его прочность и масса существенно уменьшаются.

4.6. МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ

Межкристаллитная коррозия — это коррозия в тонком пограничном слое между кристаллитами металла.

Металлы, использующиеся в промышленности и строительстве, в основном, являются поликристаллическими объектами. Минимальный объем кристалла, окруженный высокоугловыми границами, называется зерном, или *кристаллитом*. Границы зерен являются двумерными дефектами, имеющими макроскопические размеры двух измерений (порядка микрон).

При затвердевании металла или его тепловой обработке протекают процессы, в результате которых пограничная область кристаллита приобретает коррозионные характеристики, отличные от характеристик его основной массы. Межкристаллитной коррозии при неблагоприятных условиях может подвергаться большинство металлов.

Причиной межкристаллитной коррозии является ускоренное растворение металла границ зерен. Практически важен случай, когда скорость растворения приграничных областей на несколько порядков превышает скорость растворения основного металла. При этом происходит нарушение связи между отдельными зернами металла и их последующее выкрашивание, вследствие которого конструкции теряют свои эксплуатационные свойства.

Наиболее известна межкристаллитная коррозия легированной хромом нержавеющей стали, являющаяся след-

ствием образования карбида хрома, которое происходит, если концентрация углерода слишком высока, а сталь подвергалась неблагоприятной термической обработке.

При контакте с агрессивной средой обедненные хромом области подвергаются преимущественному растворению. Чем больше разность концентраций хрома в теле зерна и его приграничных областях, тем выше скорость межкристаллитной коррозии. Легирующие элементы сталей оказывают влияние на склонность к карбидообразованию: Ni, Si, Co облегчают образование карбидов вследствие повышения активности углерода; Mo, W, V, Nb, Mn, напротив, снижают активность углерода. Развитие межкристаллитной коррозии в сильноокислительных средах часто является результатом наложения нескольких факторов:

- избирательное растворение избыточных фаз, неустойчивых в сильноокислительных средах;
- избирательное растворение обедненных хромом приграничных областей;
- специфическое действие хромат-ионов, образующихся в результате растворения стали;
- избирательное растворение приграничных областей, являющихся местами сегрегаций примесей.

В ряде случаев развитие межкристаллитной коррозии начинается с образования на границах зерен питтингов. Облегчению межкристаллитной коррозии способствует изменение свойств электролита, заполняющего углубления, образовавшиеся в результате растворения приграничных областей. Как и в случае питтинговой коррозии, с течением времени электролит подкисляется и становится более концентрированным, чем объемный.

Скорость развития межкристаллитной коррозии зависит от потенциала металла. Наиболее интенсивное ее развитие происходит при потенциалах активной и транс-пассивной областей поляризационной кривой. Механизмы развития межкристаллитной коррозии в указанных областях могут принципиально различаться.

Разновидностью межкристаллитной коррозии является так называемая «ножевая» коррозия, при которой коррозионный процесс локализуется в очень узких при-

граничных областях металла. Ножевая коррозия характерна для многослойных сварных швов (рис. 32).

Этому виду коррозии обычно подвержены стабилизированные титаном стали, эксплуатирующиеся в азотной кислоте, и стали с высоким содержанием молибдена. Низкоуглеродистые и стабилизированные ниобием стали указанному типу разрушения не подвержены.

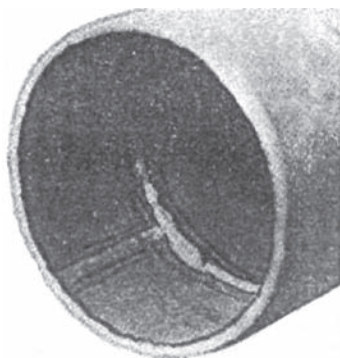


Рис. 32
Межкристаллитное коррозионное растрескивание в местах сварки на трубе из нержавеющей стали

4.7. СЛОЕВАЯ КОРРОЗИЯ

При слоевой коррозии поражаются внутренние слои металла, подвергнутого обработке давлением. Как правило, эти слои параллельны направлению обработки (деформации). Поражение может привести к расслаиванию неповрежденных слоев, которые будут выглядеть, как страницы в книге (рис. 33). Могут также обра-



Рис. 33
Слоевая коррозия алюминия в естественно состаренном состоянии; поражение возникло в результате 4,5 лет нахождения в морской воде

зовываться пузыри, вздувающиеся на поверхности металла под давлением объемистых продуктов коррозии. Слойная коррозия встречается довольно редко, наблюдается, в основном, у некоторых алюминиевых сплавов.

4.8. ЭРОЗИОННАЯ КОРРОЗИЯ

Эрозионная коррозия — это процесс, сочетающий эрозию и коррозию. Этот тип коррозии обычно вызывается быстро текущей жидкостью и зависит от степени турбулентности.

Эрозионная коррозия возможна для большинства металлов, но особенно чувствительны к ней медные материалы. Во многих случаях поражение является результатом повреждения защитной пленки продуктов коррозии или невозможности образования такой пленки при высоком уровне турбулентности.

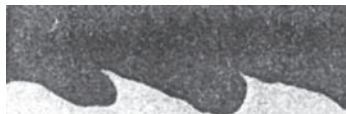


Рис. 34

Сечение при эрозионно-коррозионном поражении медной водопроводной трубы; направление потока слева направо (×2)



Рис. 35

Эрозионно-коррозионное поражение в колене медного водопровода

Питтинги, образовавшиеся при эрозионной коррозии, как правило, имеют блестящую поверхность, свободную от продуктов коррозии. Они часто имеют поднутрение в направлении потока (рис. 34), а иногда — характерную подковообразную форму с концами, соответствующими направлению потока.

Эрозионно-коррозионное поражение, как правило, сосредоточено в местах нарушения потока, например, в местах изгиба труб (рис. 35), на входе в трубы теплообменника, в частях насоса, подверженных действию быстро движущихся жидкостей, в седлах водопроводных вентилях. Абразивные частицы и пузырьки воздуха в жидкости увеличивают эрозионную коррозию.

4.9. КАВИТАЦИОННАЯ КОРРОЗИЯ

Кавитационная коррозия включает совместное воздействие коррозии и кавитации. Кавитация — это процесс образования и исчезновения пузырьков в жидкости. Когда пузырьки пара, образовавшиеся при пониженном давлении, схлопываются, они могут стать причиной разрушения материала.

Кавитационная коррозия наблюдается, например, в ротационных насосах и на винтах судов (рис. 36), клапанах и запорных устройствах в трубопроводах.

На разрушение деталей при кавитационно-коррозионном воздействии жидких агрессивных сред оказывает влияние состав и структура сплава, а также скорость потока жидкости.

4.10. ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИЯ

Фреттинг-коррозия — это процесс, включающий совместное действие коррозии и вибрационного скольжения двух контактирующих поверхностей. Характер процесса можно описать двумя альтернативными теориями фреттинг-коррозии металла в воздушной среде.

1. Когда металлические поверхности скользят под давлением друг по другу, в отдельных точках происходит их взаимное приваривание. В результате этого при последующем движении вырываются мелкие частицы, быстро окисляющиеся кислородом атмосферы с образованием мелкой темной оксидной пыли.

2. При контакте с кислородом воздуха металлическая поверхность образует часто очень тонкое оксидное покрытие, которое препятствует дальнейшему окислению. В точках контакта, где поверхности металла скользят относительно друг друга, происходит постоянное удаление и повторное образование оксида металла. Удаленный оксид образует темную пыль, которая изменяет окраску в местах контакта.

Фреттинг-коррозия может наблюдаться при дальних перевозках металлических листов, сложенных штабе-



Рис. 36
Кавитационно-коррозионное поражение алюминиевого лодочного винта

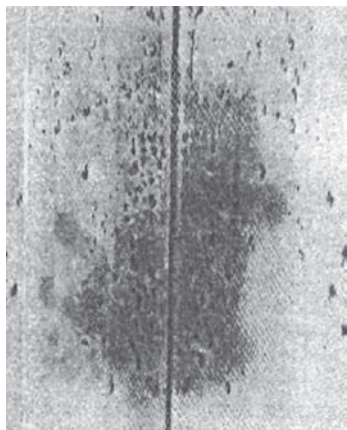


Рис. 37
Фреттинг-коррозионное поражение латунной ленты; поражение возникло в местах соприкосновения при длительной транспортировке рулона

лями, свернутых в рулоны, а также упакованных в связки стержней. Пятна обычно расположены вдоль длины материала. На соприкасающихся поверхностях наблюдаются зеркальные картины пятен, отмечающие точки контакта (рис. 37).

Фреттинг-коррозию также можно наблюдать в плотно сочлененных конструкциях, например, опорах. При фреттинг-коррозии присутствие воды не является необходимым, напротив, водяные пары атмосферы могут замедлять данный вид коррозии. Фреттинг-коррозия

представляет определенную проблему при полетах в космос, где давление паров очень низко.

4.11. КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ

Коррозионное растрескивание под действием среды может возникнуть в результате сочетания коррозии и механических растягивающих напряжений. При статических растягивающих напряжениях процесс называют *коррозионным растрескиванием*, при переменном напряжении — *коррозионной усталостью*. Причиной разрушения являются не столько сами напряжения в агрессивных средах, сколько вызываемые ими деформации.

Коррозионное растрескивание вызывается статистическими растягивающими напряжениями в материале при особых свойствах коррозионной среды. Этому типу коррозионного повреждения наиболее подвержены некоторые сплавы, но при неблагоприятных условиях оно возможно и в случае чистых металлов.

Коррозионное растрескивание под напряжением вызывают только растягивающие механические напряжения выше определенного критического уровня. Напряжения сжатия абсолютно безопасны. Можно учитывать остаточные напряжения после холодной деформации и наложенные напряжения от действующей нагрузки.

Коррозионная среда, способствующая коррозионному растрескиванию под напряжением, в какой-то мере специфична для данного металла (например, аммиак для медных сплавов, хлоридные растворы для нержавеющей стали и растворы нитратов для углеродистой стали). Часто решающим являются присутствие кислорода, реакция среды и электродный потенциал.

В процессе коррозионного растрескивания под напряжением различают две основные стадии: *зарождение* и *распространение трещины*.

Зарождение — это процесс, протекающий еще до того, как трещины становятся видимыми. Зарождение усталостных трещин связано с развитием локальных упругих деформаций. В поле растягивающих напряжений наибольшая концентрация напряжений возникает в вершине трещины.

Под распространением подразумевают рост трещины, который может заканчиваться разрушением или репассивацией. В последнем случае процесс останавливается. Механизмы обеих стадий зависят от материала и коррозионных условий.

При коррозионном растрескивании под напряжением могут возникать трещины двух типов:

- 1) *транскристаллитные*, т. е. проходящие прямо через кристаллиты (рис. 38а);
- 2) *межкристаллитные*, или локализованные по границам кристаллитов (рис. 38б).

Трещины могут приводить к разламыванию материала. Коррозионное растрескивание под напряжением характеризуется *хрупкими* изломами. Это означает, что в месте излома не наблюдается никаких сужений, характерных для *вязкого* излома (рис. 39).

Борьба с коррозионным растрескиванием под напряжением заключается в исключении либо напряжения рас-

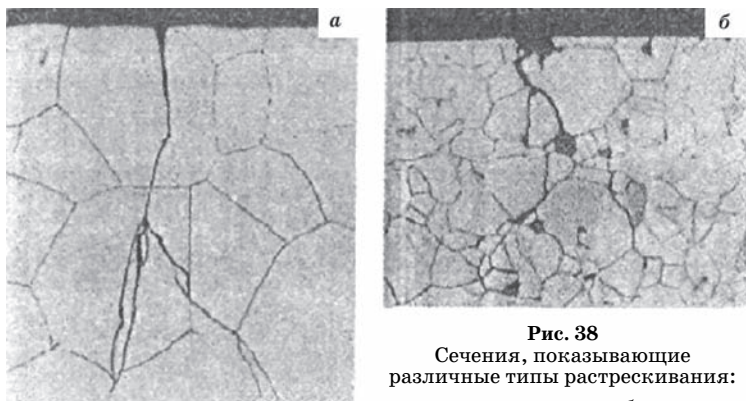


Рис. 38

Сечения, показывающие различные типы растрескивания: *а* — транскристаллитное; *б* — межкристаллитное.

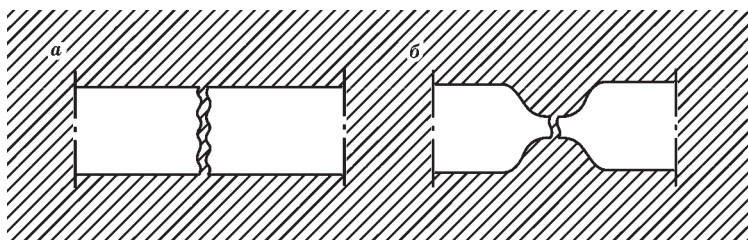


Рис. 39

Хрупкий (*а*) и вязкий (*б*) изломы

тяжения, либо агрессивного воздействия коррозионной среды, либо, если возможно, и того, и другого. Обычной мерой для снятия внутренних напряжений является *отжиг*, в процессе которого остаточные напряжения в конструкции уменьшаются до безопасного уровня. Температуру и время отжига выбирают так, чтобы остаточные напряжения снизились до удовлетворительного уровня, но не пострадала прочность материала. Для меди, например, во многих случаях подходит термообработка при 300°C в течение 1 ч, для нержавеющей стали требуется более высокая температура (около 500°C).

Еще одной мерой противодействия данному виду коррозионного разрушения является *дробеструйный наклеп*, при котором в поверхностной зоне материала создаются напряжения сжатия.

При проведении *испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением* пытаются как можно точнее воспроизводить коррозионную среду и реальные условия приложения напряжений.

Успешно применяются следующие методы:

1. Испытания при постоянной деформации.

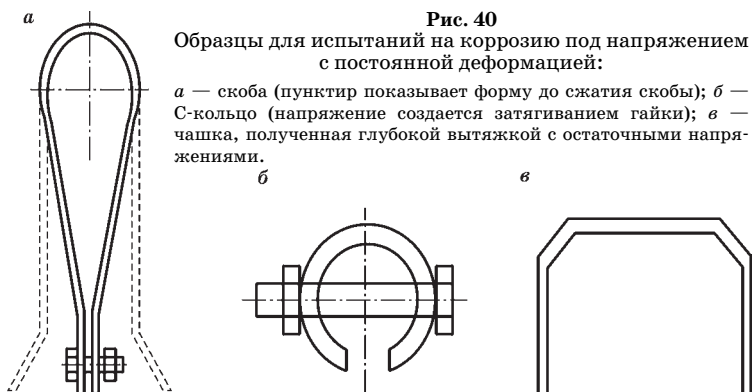
Образцами, подвергаемыми воздействию коррозионной среды, могут быть скобы, U-образные или чашечные детали, изготовленные холодной деформацией листового материала, либо так называемые С-кольца, сделанные из стержней, профилей или трубок, которые перед экспонированием сжимают или растягивают строго определенным образом (рис. 40).

2. Испытания при постоянной растягивающей нагрузке.

В этом случае образец принадлежит к типу испытываемых на растяжение и подвергается одноосному напряжению с помощью грузов или откалиброванной пружины.

3. Испытания при постоянной скорости деформации.

В специально сконструированной разрывной машине образец соответствующего типа деформируют с постоянной скоростью (10^{-3} м/с) и одновременно подвергают воздействию среды до разрыва. В процессе испытания напряжение растяжения измеряют как функцию удлинения (рис. 41).



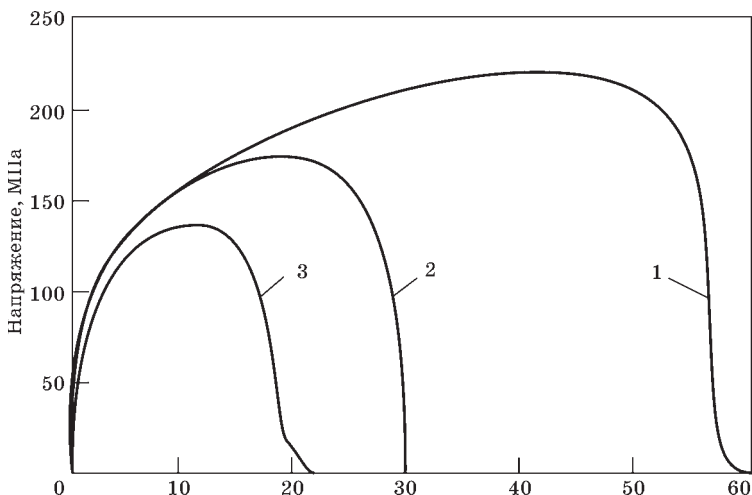


Рис. 41

Кривые напряжение — удлинение, полученные при испытании меди на коррозию под напряжением:

1 — на воздухе (коррозионное растрескивание под напряжением не наблюдается); 2 — в растворе 1 М NaNO_2 при потенциале свободной коррозии; 3 — в растворе 1 М NaNO_2 при потенциале электрода 100 мВ (н. к. э.).

4. Определение характеристик линейной механики разрушения.

В этом случае можно использовать уже надтреснутый образец, в котором тонкая трещина получена механически.

Образец в присутствии коррозионной среды подвергаются растяжению под прямым углом к трещине (рис. 42). Скорость роста V измеряют как функцию коэффициента интенсивности нагрузки K , выражающего условия деформации в вершине трещины. С помощью диаграмм K – V можно определить максимально допустимое для конструкции напряжение растяжения, которое безопасно с точки зрения коррозионного растрескивания под напряжением в течение всего времени службы (рис. 43).

Коррозионная усталость. Когда материал подвергается действию изменяющихся нагрузок, в нем могут происходить процессы, приводящие к его повреждению, даже если нагрузки существенно ниже предела прочности

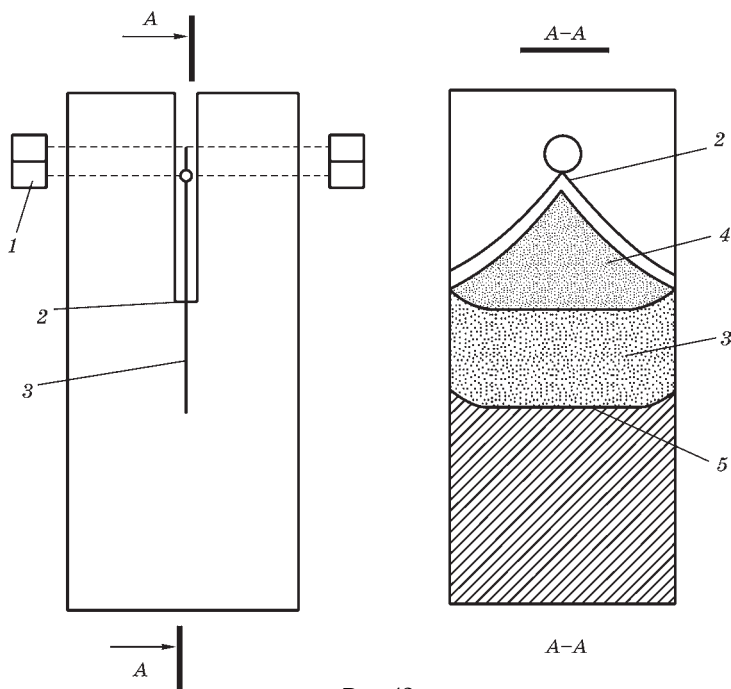


Рис. 42

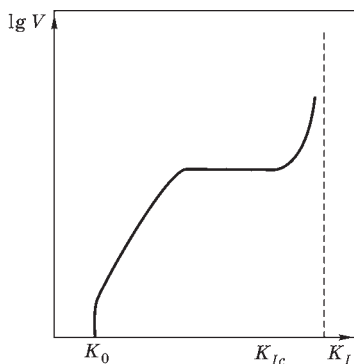
Образец для испытаний на коррозию под напряжением по методике линейной механики разрушения:

1 — нагружающий болт; 2 — V-образный желобок; 3 — коррозионная трещина; 4 — механическая трещина; 5 — фронт растрескивания.

Рис. 43

K - V — диаграмма, полученная при испытаниях под напряжением по методике линейной механики разрушения:

V — скорость распространения трещины; K_I — коэффициент интенсивности напряжений; K_{Ic} — критическое значение, при котором скорость распространения трещины очень высока; K_0 — пороговая величина, ниже которой распространение трещины лежит за пределами измерения.



материала. Изменения нагрузки могут в неблагоприятных условиях привести к образованию трещин и разрушению. Этот тип повреждения называется *усталостью*. Скорость процесса может значительно возрасти, если одновременно протекает коррозия. Такое явление носит название *коррозионной усталости*.

В данном случае, в отличие от коррозионного растрескивания под напряжением, специфической коррозионной среды не требуется.

Время разрушения зависит от числа, частоты изменений нагрузки и от ее величины. Относительные значения

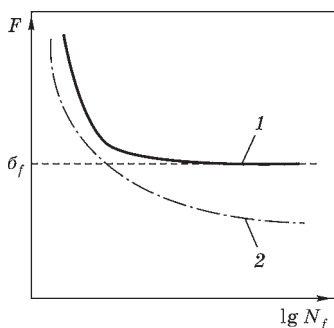


Рис. 44
Кривые усталости (1)
и коррозионной усталости (2)
стали по Вёлеру

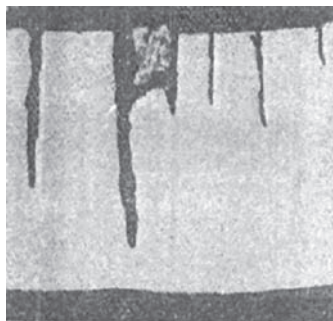


Рис. 45
Сечение стенки медной трубы
с коррозионно-усталостными
трещинами

этих параметров при разрушении можно записать в виде так называемой *кривой Вёлера* (рис. 44). Однако результат зависит и от частоты изменений нагрузки, и от формы кривой этих изменений (синусоидальной, треугольной или квадратичной).

Ряд металлов, например, сталь, не подвергается чисто усталостному разрушению независимо от числа изменений нагрузки, если последняя поддерживается ниже определенного уровня — *предела усталости* (рис. 44). Однако четкого предела коррозионной усталости, по-видимому, нет.

Трещины, возникающие при усталости или коррозионной усталости, являются, как правило, транскристаллитными, прямыми, неразветвленными и широкими. Обычно образуется несколько трещин, группами (рис. 45).

Повреждения при усталости и коррозионной усталости имеют характер хрупких изломов, как и при коррозионном растрескивании под напряжением. На поверхности излома часто можно различить точку, с которой началось растрескивание, и несколько кривых линий, показывающих, как распространялся фронт растрескивания (рис. 46).



Рис. 46

Вид поверхности коррозионно-усталостного излома детали из нержавеющей стали: фронт растрескивания распространяется от точки зарождения ступенчато, что видно по характерным дугообразным линиям

Усталостные и коррозионно-усталостные разрушения могут возникать при работе корабельных винтов в морской воде. Нагрузка на каждую лопасть винта изменяется в зависимости от положения лопасти относительно корпуса корабля. Таким образом, при работе винта одновременно с его коррозией в морской воде происходит большое число изменений нагрузки. Поэтому в неблагоприятных условиях может возникнуть коррозионная усталость.

Другим примером является растрескивание труб в системах горячего водоснабжения или центрального отопления, если они лишены достаточной эластичности соединения. Изменения температуры могут привести в таких случаях к повреждающим трубу изменениям нагрузки. Этого можно избежать, включая в системы специальные расширительные вставки — компенсаторы: подковообразные, петлевые, сальниковые, угловые.

4.12. БИМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Биметаллическая коррозия возникает при работе биметаллического коррозионного элемента, в котором электроды состоят из разных материалов. Они могут быть образованы двумя различными металлами, металлом и другим электронным проводником, например, графитом или магнетитом (рис. 47). Биметаллическую коррозию часто называют *гальванической* коррозией. Однако это поня-

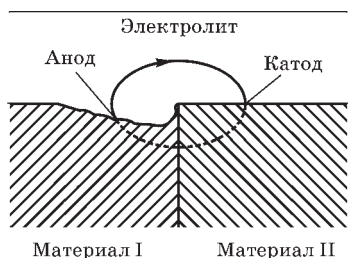


Рис. 47
Коррозионный элемент при
биметаллической коррозии

тие имеет и более широкую трактовку, которая включает в себя также коррозию в результате действия других типов элементов, например, концентрационных.

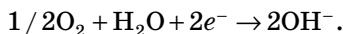
Для работы коррозионного элемента необходимо, чтобы область контакта между материалами была покрыта раствором электролита.

В коррозионных элементах, имеющих два электрода из различных металлов, более благородный металл будет катодом, а менее благородный — анодом.

Анодная реакция заключается в окислении металла:



На катоде протекает реакция кислородной деполяризации:



Скорость коррозии металла в присутствии электролита возрастает в результате контакта с более благородным металлом. Одновременно растет отношение площадей поверхности катода и анода, определяющим образом влияющее на степень коррозионного поражения.

Если площадь анода велика по сравнению с площадью катода и раствор имеет хорошую электропроводность, то поражение распределяется по широкой площади и поэтому в большинстве случаев несущественно (рис. 48а). Однако если последнее условие не выполняется, то вблизи катода может иметь место значительное поражение (рис. 48б). Опасность коррозионного разрушения особенно велика тогда, когда площадь анода много меньше площади катода (рис. 48в).

Как уже говорилось, для протекания биметаллической коррозии необходимо присутствие электролита даже в следовых количествах в виде пленки влаги. Если поверхность металла суха, то биметаллической коррозии не бу-

дет. Состав атмосферы может также играть существенную роль при биметаллической коррозии. Например, для деталей, выполненных из алюминия и меди (или нержавеющей стали), биметаллическая коррозия протекает наиболее интенсивно в морской атмосфере. Причиной этого служит высокая концентрация хлорид-ионов в морской атмосфере, обеспечивающих хорошую электропроводность и способствующих разрушению защитных оксидных покрытий на алюминии. Велика опасность биметаллической коррозии при загрязнении поверхностей, содержащих контакт двух металлов, например, дорожной солью.

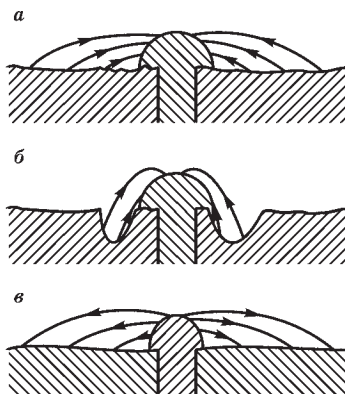


Рис. 48

Биметаллическая коррозия заклепочного соединения в присутствии электролита:

а — большая анодная площадь, малая катодная площадь, хорошая электропроводность электролита; *б* — большая анодная площадь, малая катодная площадь, плохая электропроводность электролита; *в* — анодная площадь значительно меньше катодной площади.

4.13. КОРРОЗИЯ БЛУЖДАЮЩИМ ТОКОМ

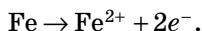
Этот вид коррозии наблюдается в подземных конструкциях или под водой и вызывается блуждающими токами от электрического оборудования, некоторые токопроводящие части которого контактируют с почвой или водой.

На железе и сталях коррозия блуждающим током обычно вызывается источниками постоянного тока высокого напряжения, например, трамваями или поездами метро, работающими на постоянном токе, линиями электропередач или сварочными аппаратами постоянного тока. На электрифицированных железных дорогах, работающих на постоянном токе, применяют напряжение 3000–3400 В, в метрополитене — 800 В, трамвайные пути работают при напряжении 600 В.

Транспорт и оборудование, работающие на переменном токе, обычно не вызывают коррозию блуждающим током.

Рассмотрим, как возникает коррозия блуждающим током, на примере стального трубопровода, проложенного вдоль железной дороги, подключенной к постоянному току (рис. 49). Часть тока при движении поезда не возвращается к источнику тока (выпрямительной станции) по рельсам, а протекает вместо этого в почве, так как рельсовый путь не изолирован от почвы. Ток, ответвляющийся от рельсов в землю, называют *блуждающим*.

Растекаясь в почве и встречая на своем пути металлические трубопроводы, удельное сопротивление которых намного ниже сопротивления земли, блуждающий ток переходит на трубу в катодной зоне 7. Около выпрямительной станции ток покидает трубу и возвращается на станцию. В месте выхода тока 8 происходит анодная реакция:



В результате в трубе могут скоро появиться сквозные отверстия.

В стальных и чугунных трубопроводах отдельные участки труб иногда герметически изолируют друг от

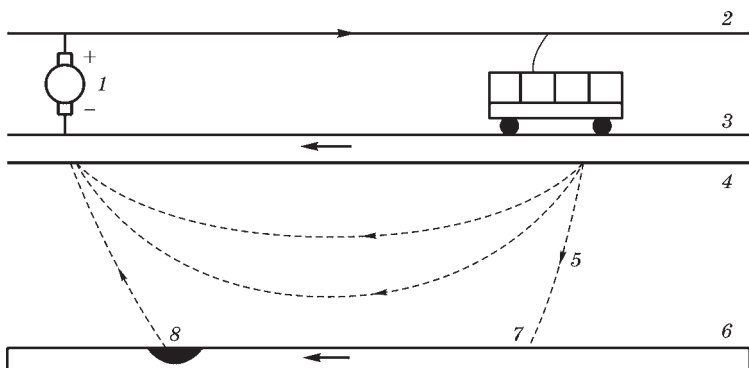


Рис. 49

Коррозия блуждающим током около железной дороги, работающей на постоянном токе:

1 — выпрямительная подстанция; 2 — воздушная контактная сеть; 3 — рельсы; 4 — почва; 5 — блуждающий ток; 6 — трубопровод; 7 — катод; 8 — анод.

друга резиновыми прокладками. Если падение потенциала в трубе большое, то блуждающий ток может «перескочить» через изолирующее соединение, т. е. покинуть трубу перед соединением и вновь войти в нее после него. Но, покидая трубу, ток вызывает локальную коррозию.

Меры борьбы с коррозией блуждающими токами основаны на предотвращении выхода тока из металла и анодного поражения посредством создания металлического контакта трубы и отрицательного полюса электрической системы, вызывающей коррозию. Эта мера называется *электрическим дренажем*.

При *прямом электрическом дренаже* соединение не содержит никаких регулирующих приспособлений, кроме, возможно, сопротивления. Эту разновидность применяют в случае, если блуждающий ток всегда течет в одном направлении. Если блуждающий ток часто меняет силу и направление, например, когда его источником является трамвайная линия или электросварка постоянным током, то применяют *поляризованный электрический дренаж* (рис. 50).

В этом случае в соединение включают выпрямитель, например, кремниевый или германиевый диод, который гарантирует прохождение тока только в нужном направлении.

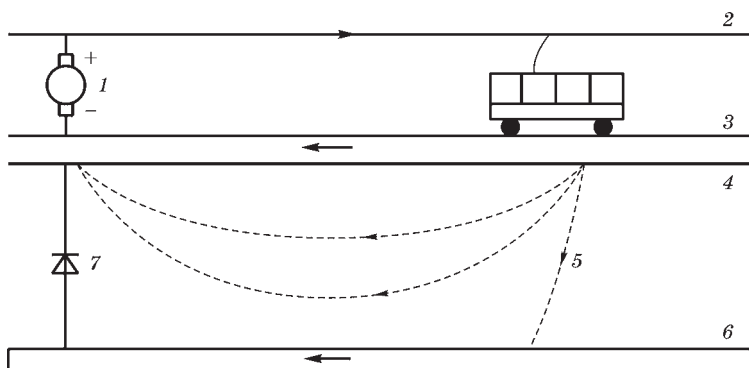


Рис. 50

Поляризованный электрический дренаж:

1 — выпрямительная подстанция; 2 — воздушная контактная сеть; 3 — рельсы; 4 — почва; 5 — блуждающий ток; 6 — трубопровод; 7 — диод.

Можно также включать в соединение источник постоянного тока, который придает защищаемому объекту более отрицательный потенциал по сравнению с окружением. Это называют *принудительным электрическим дренажем* (рис. 51).

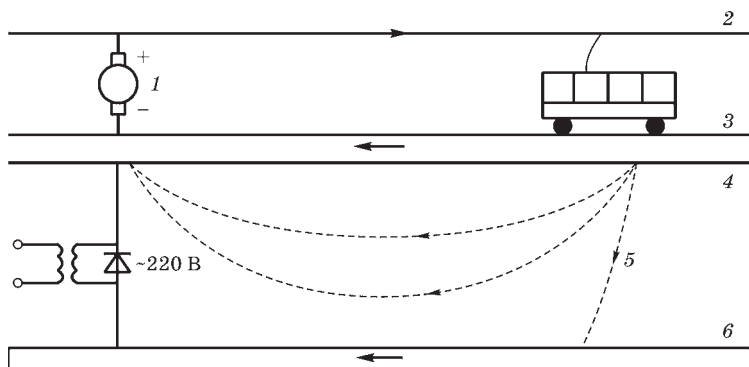


Рис. 51
Принудительный электрический дренаж

В этом случае ток можно непрерывно регулировать с помощью электрода сравнения и потенциометра с тем, чтобы потенциал защищаемого объекта всегда поддерживался на необходимом уровне.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие классификации коррозионных процессов вам известны?
2. Охарактеризуйте равномерную коррозию.
3. Что такое питтинг? Каковы особенности данного вида коррозии? Как выглядит поляризационная кривая при наличии питтинга на электроде?
4. Что такое питтинг-фактор?
5. Опишите следующие виды коррозии: щелевая, подосадочная, слоевая, эрозионная. В каких условиях они возникают? Для каких металлов и сплавов существует опасность этих видов коррозии?

6. Какие материалы подвергаются избирательной коррозии? Приведите примеры избирательной коррозии.
7. Какой коррозионный процесс называется межкристаллитной коррозией? Что такое кристаллиты? Перечислите наиболее известные случаи межкристаллитной коррозии.
8. Какова причина межкристаллитной коррозии? Какие факторы влияют на межкристаллитную коррозию?
9. Какие виды коррозии возникают при одновременном действии агрессивной среды и механических нагрузок? Приведите примеры.
10. Опишите механизм коррозионного растрескивания.
11. Какие виды изломов и трещин возможны при коррозионном растрескивании?
12. Какие меры предпринимают для предотвращения коррозионного растрескивания? Какими методами исследуют коррозионное растрескивание?
13. Опишите процесс коррозионной усталости и сравните кривые Вёлера для усталости и коррозионной усталости.
14. Где возникает биметаллическая коррозия?
15. Что такое блуждающий ток? Какие существуют способы борьбы с коррозией блуждающим током?

КОРРОЗИОННЫЕ СРЕДЫ

Наиболее важные коррозионные среды — вода, почва, атмосфера и сухие газы. От наличия в них и количества агрессивных факторов зависит объем коррозионных поражений, вид и механизм коррозии.

5.1. ВОДА

Многие важные конструкции подвергаются воздействию воды, к ним относятся основные части оборудования горячего и холодного водоснабжения, системы центрального отопления, оборудование паровых электростанций, корабли, портовые сооружения и шлюзы.

С точки зрения коррозии различают пресную и морскую воду, а также воду паровых установок, где условия коррозии довольно специфичны.

5.1.1. Пресная вода

Коррозионная активность пресной воды зависит от концентрации кислорода, pH, жесткости воды и концентрации в ней активных анионов.

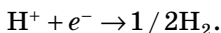
Концентрация кислорода. Решающее значение для коррозионной активности воды имеет концентрация свободного *кислорода*, определяющая скорость катодной реакции (кислородной деполяризации).

В закрытых системах с горячей водой концентрация кислорода обычно стабилизируется на низком уровне (порядка нескольких мг/л), если количество задейство-

ванной воды не слишком велико и кислород не поступает извне. С помощью добавок *поглотителей кислорода* (сульфита или гидразина) можно еще более снизить уровень содержания кислорода. Но в воде, богатой кислородом, скорость коррозии стальных труб часто значительна, а смешанное оборудование, например, стальное и медное, еще более увеличивает опасность развития биметаллической коррозии.

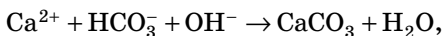
Влияние кислорода на коррозию можно наблюдать на частично погруженных в воду объектах, самое сильное поражение которых, как правило, происходит непосредственно под уровнем воды (рис. 52), где концентрация кислорода максимальна. Эта разновидность локальной коррозии называется *коррозией по ватерлинии*.

Значение pH. В воде со значением $\text{pH} < 4$ (кислая среда), углеродистая сталь может корродировать со значительной скоростью. При этом в роли окислителя могут выступать ионы H^+ :



Значение pH водопроводной воды обычно около 8. Если оно ниже, то всегда существует опасность коррозии труб, поскольку продукты коррозии могут образовывать защитные пленки только при $\text{pH} > 7$.

Осаждение карбоната кальция. Поражение металла коррозией часто зависит от возможности осаждения на его поверхности карбоната кальция по уравнению



поскольку карбонат кальция вместе с продуктами коррозии может образовывать защитную пленку на поверхности металла.

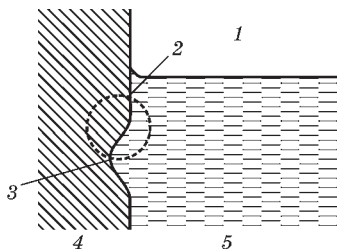


Рис. 52

Коррозия по ватерлинии:

1 — воздух; 2 — катод (высокая концентрация кислорода); 3 — анод (низкая концентрация кислорода); 4 — металл; 5 — вода.

Карбонатная пленка образуется только при значениях pH , превышающих так называемый pH насыщения. При pH ниже pH насыщения вода растворяет присутствующий в ней осадок карбоната кальция. Показатель pH насыщения при данной температуре можно вычислить, если известны концентрации Ca^{2+} , HCO_3^- и общая концентрация солей. Чтобы определить соотношение уровней pH воды и pH насыщения, рассчитывают индекс насыщения Ланжелье (L):

$$L = pH - pH_s, \quad (60)$$

где pH_s — pH насыщения.

Если L положителен, то вода образует карбонатную пленку, если отрицателен — не образует и, вследствие этого, становится коррозионно-активной.

Подкисление. Рост кислотности окружающей среды в результате выпадения кислотных дождей в первую очередь приводит к расходованию буферных веществ из воды и уменьшению ее pH . Эти изменения ухудшают условия для образования защитных покрытий на поверхности металла и, таким образом, увеличивают коррозионную активность воды.

Подщелачивание и карбонизация. Иногда при водоподготовке для уменьшения коррозионной активности воды проводят подщелачивание (увеличение pH) и/или карбонизацию (увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов). Водопроводная вода, с коррозионной точки зрения, должна иметь значение pH от 7 до 9. Концентрация гидрокарбонатов должна быть порядка 70 мг/л. При водоподготовке подщелачивание обычно проводят путем добавления гидроксида натрия или извести. С этой же целью воду иногда пропускают через слой обожженного доломита.

Скорость потока. Скорость течения воды сильно влияет на коррозию. В стоячей воде существуют предпосылки для питтингообразования. Это связано с недостаточным промыванием поверхности металла и затрудненным подводом веществ, необходимых для образования защитного покрытия. С другой стороны, при слишком

высоких скоростях течения воды существует опасность эрозионной коррозии.

Температура. Повышение температуры обычно приводит к росту скорости коррозии. При повышении температуры на 10°C скорость обычно увеличивается вдвое. Но во многих случаях коррозия достигает максимума около 80°C . При дальнейшем повышении температуры скорость коррозии часто снижается в результате уменьшения растворимости кислорода.

5.1.2. Морская вода

Чистая морская вода в океанах имеет почти постоянный состав и коррозионную активность. Ее pH не отклоняется от 8,1, а концентрация солей, главным образом NaCl, составляет около 3,5% по массе. Но в гаванях и других прибрежных местах морская вода может иметь другой состав. Это может происходить в результате притока речной воды или сбрасывания загрязненных отходов. Например, в Балтийском море концентрация NaCl падает по мере удаления от Атлантики. Портовая вода часто содержит соединения серы, которые значительно повышают ее агрессивность. Объекты, погруженные в морскую воду, могут обрастать морскими организмами, например, водорослями или ракушками. Эти наросты могут способствовать подсадковой коррозии. Но, с другой стороны, такие наросты могут при определенных условиях и повышать коррозионную защищенность стали. Образование наростов в водопроводных трубах можно предотвратить с помощью *хлорирования* раствором гипохлорита натрия или газообразным хлором.

В открытых акваториях существуют мощные движения воды, способствующие выравниванию концентраций активных анионов и протонов, но несмотря на это существуют явные различия в условиях коррозии по уровню освещенности, прогревания и скорости потока. В некоторых областях моря на больших глубинах существует так называемая *пикнолиния*, т. е. граница между слоями воды с различной плотностью, не перемешивающимися между собой. Поэтому в разных условиях работы морских

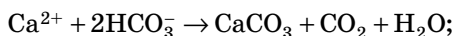
платформ, танкеров, трубопроводов и другого оборудования возникают различные факторы коррозионной активности среды. Возможны подосадковая коррозия, питтинг, эрозионная коррозия, фреттинг-коррозия и другие виды коррозионных поражений.

5.1.3. Вода паровых установок

Особые требования к химическому составу воды предъявляют на паровых электростанциях. Химическая подготовка воды в парогенераторных установках должна обеспечивать отсутствие накипеобразования и коррозии в различных агрегатах станции. Требуется четкий контроль и обработка воды, подаваемой в котел-генератор, с учетом содержания кислорода, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- и силикатов и значения pH. Используются следующие виды обработки: умягчение, деаэрирование, контроль pH и добавление ингибиторов.

Умягчение имеет целью уменьшение концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые участвуют в образовании накипи. Умягчение проводят следующими способами:

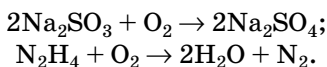
- *термическое умягчение*, при котором CaCO_3 и MgCO_3 осаждают по реакции



- *катионный обмен в ионообменнике*, где Ca^{2+} и Mg^{2+} заменяются на Na^+ , вплоть до полной деминерализации.

Деаэрирование применяют для удаления из воды растворенного кислорода. Различают:

- *термическое деаэрирование*, при котором воду обрабатывают паром в отдельном аппарате;
- *химическое деаэрирование*, при котором растворенный в воде кислород удаляется посредством реакции с сульфитом натрия (Na_2SO_3) или гидразином (N_2H_4) по следующим уравнениям:



Контроль pH проводится для нейтрализации диоксида углерода в аппаратах. Особое требование к реагентам,

регулирующим pH, состоит в том, чтобы они в необходимом количестве могли следовать с паром в различные узлы паровой станции. Другими словами, они должны находиться при рабочих температурах в газообразном состоянии. Для регулирования pH обычно используют аммиак и циклогексиламин. Гидразин также может оказывать нейтрализующее действие, поскольку при высокой температуре он разлагается с высвобождением аммиака. Обработку воды, проводимую с использованием только летучих реагентов, иногда обозначают английской аббревиатурой AVT (All Volatile Treatment).

Добавление ингибитора производят для предотвращения коррозии. Для этой цели используются пленкообразующие амины. Для защиты котла от коррозии применяют добавки фосфатов. Кроме ингибирующего действия и контроля pH, фосфаты обладают способностью осаждать остаточную жесткость в виде шлама, предотвращая накопление на турбинах.

Для того чтобы поддерживать концентрации растворенных солей и шлама в воде котла на допустимом уровне, регулярно проводят *продувку*, выпуская часть воды из котла.

Данные принципы водоподготовки на паровых станциях носят общий характер, на практике они модифицируются и дополняют друг друга в зависимости от оборудования, условий работы, свойств используемой воды и способов ее очистки.

5.2. ПОЧВА

Многие важные промышленные, транспортные и урбанистические сооружения располагаются под землей и, следовательно, подвержены коррозионному влиянию почвы. К ним относятся:

- *водопровод и канализация*: муниципальные коммуникации представляют собой системы стальных или чугунных трубопроводов. В результате вызванных коррозией протечек значительная часть водопроводной воды теряется. В некоторых аварийных ситуациях

целые населенные пункты остаются без водоснабжения в результате коррозионных повреждений. Аварии систем горячего водоснабжения вызывают нарушение целостности дорожного покрытия и могут привести к дорожно-транспортным происшествиям, неожиданным обвалам грунта, зачастую приводящие к гибели людей;

- *стальные трубопроводы для транспортировки природного газа*: образование сквозных отверстий в таких трубопроводах недопустимо из-за опасности пожара или взрыва;
- *стальные цистерны для хранения нефти и бензина*: в случае утечки при коррозионных повреждениях может пострадать окружающая среда;
- *телефонные кабели в металлической оболочке*: если в оболочке кабеля образуются сквозные отверстия, то почвенная влага может проникнуть внутрь и вызвать короткое замыкание, нарушая связь;
- *стальные фундаменты и анкерные опоры мачт линий высоковольтных передач, опоры мостов и строений в грунтах*: сооружения большого размера, поэтому затраты на ремонт и замену их значительны. Кроме этого, разрушение опорных частей мостов, линий электропередач ведет к перебоям в работе транспорта и электроснабжения, а также может вызывать крупные катастрофы.

5.2.1. Состав почв

Рыхлые осадки, расположенные между поверхностью земли и материковой породой, представляют собой *почвы*. Различные виды почв формировались, начиная с ледникового периода вплоть до настоящего времени. Некоторые виды образовались в результате разрушения скальных пород, другие — в результате разложения растительных и животных остатков.

Почвы состоят из компонентов:

- *твердые частицы*, которые могут быть как неорганическими (глина, песок и гравий), так и органическими (торф и ил); неорганические типы почв различа-

ются по размеру частиц: в глине они менее 0,002 мм, в осадочных породах — 0,002–0,06 мм, в песке — 0,06–2,0 мм. Органическая часть почвы образуется из остатков органических материалов, подвергшихся микробиологическим процессам. Органические частицы также имеют различную величину. Между частицами образуются пустоты, обеспечивающие пористость почвы;

- *почвенная (грунтовая) влага*, содержащая различные растворенные частицы: кислород, водород, анионы;
- *газовая фаза*, включающая кислород и азот, которые проникают сквозь незаполненные водой поры и трещины, а также углекислый газ, образующийся при разложении органических веществ в почве.

Почва обладает некоторыми свойствами, которых лишены водные среды. Частицы почвы образуют мелкоячеистый фильтр, эффективно задерживающий твердые взвеси из поступающих вод. Присутствие глины и гумуса обеспечивает способность почвенного слоя адсорбировать многие вещества, не давая им уйти с грунтовыми водами.

Почвы редко бывают гомогенны. Их состав меняется как по горизонтали, так и по вертикали. Гетерогенность почвенного слоя увеличивается при земляных работах. Обработка почвы тяжелыми машинами, использование транспорта, строительные работы приводят к уплотнению окультуренных земель. Поры земли постепенно забиваются. В уплотненных почвах активно идут процессы восстановления многих катионов и анионов, повышающие их миграционную активность. Неправильное использование почв приводят к нарушению снабжения почвы кислородом, пересыханию почв, высаливанию или созданию, наоборот, непроветриваемых зон. Активное антропогенное воздействие на почвы приводит к их повсеместному кислотному загрязнению, снижению буферной емкости.

Попадающие в почву протоны замещают катионы, сорбционно связанные с коллоидными частицами почвы. Это приводит к усилению миграции данных катионов в глубинные слои почвы и накоплению в поверхностных

слоях токсичных ионов, например, Al^{3+} или Pb^{2+} , развитию нежелательных микроорганизмов.

Кроме того, свойства изменяются в зависимости от времени года в результате дождей, таяния снега, высыхания.

5.2.2. Механизмы коррозии в почве

Коррозия в почве протекает по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией. Почвенная влага играет роль электролита, и обычно происходят следующие электродные реакции:

- анодная реакция $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne^-$;
- катодная реакция $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$;
- реакция в почве $\text{Me}^{n+} + n\text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n$.

Если катод и анод расположены близко друг к другу, а рН почвенной влаги > 5 , коррозионные продукты могут образовывать покрытие, защищающее поверхность стали. В этом случае коррозия будет равномерной, и ее скорость будет падать во времени. Однако часто анод и катод удалены друг от друга. В экстремальных случаях это расстояние на трубопроводе или кабеле может быть порядка одного-двух километров. Образующиеся на катоде ионы металла будут мигрировать с током к катоду, а OH^- -ионы — к аноду. Продукты коррозии будут осаждаться между анодом и катодом. Поэтому они не образуют защитного покрытия на аноде, где будет активно проходить питтингообразование.

Поскольку защитного покрытия на аноде не образуется, скорость коррозии не убывает во времени, а наоборот, может возрастать вследствие обогащения прилегающих слоев почвы ионами, образующимися при работе коррозионного элемента. Если площадь катода во много раз больше площади анода, то анодная плотность тока, а значит, и скорость питтингообразования, будет высокой. Локальная коррозия может приводить к образованию сквозных отверстий и авариям нефтяных цистерн или трубопроводов. Менее опасны отдельные питтинги для несущих конструкций, например, стальных свай.

На коррозию в почве влияют присутствие почвенной влаги, кислорода, редокс-потенциал, значение рН и элек-

трическое сопротивление почвы, а также активность микроорганизмов.

Вода. Присутствие воды является предпосылкой для функционирования коррозионных элементов, поскольку вода обычно составляет основную часть их электролита. Расположение конструкции по отношению к уровню грунтовых вод имеет важнейшее значение для коррозии. Но даже в почве, расположенной над уровнем грунтовых вод, имеется вода, удерживаемая капиллярами и порами, причем чем мельче частицы почвы и размер пор, тем больше задерживается воды и активнее работают коррозионные элементы.

Поступление кислорода. Кислород принимает участие в катодной реакции, поэтому его присутствие является предпосылкой для коррозии в почве. Содержание кислорода сравнительно высоко над уровнем грунтовых вод и значительно ниже под ним. Содержание кислорода зависит от типа почвы, например, в песке оно велико, а в глине — ниже. При этом содержание кислорода значительно выше в мелкогранулированной почве, которая была взрыхлена в процессе земляных работ, чем в почвах, находящихся в нетронутом, естественном состоянии. Если протяженная конструкция, например, трубопровод, пересекает два или более типа почв, имеющих различную насыщенность кислородом, то может образоваться концентрационный элемент, называемый *элементом дифференциальной аэрации* (рис. 53). В таком элементе анод расположен там, где подвод кислорода затруднен и наблюдается локальная коррозия. Коррозионные элементы по той же причине могут возникать там, где конструкция окружена смешанной почвой, содержащей, например, куски глины. Под этими кусками, в местах их соприкосновения с металлом будет происходить образование питтингов (рис. 54).

Концентрационный элемент может также образо-

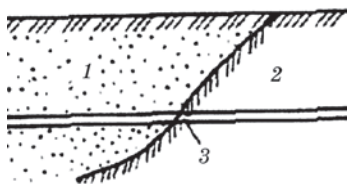


Рис. 53
Питтинговое поражение (3)
стальной трубы у границы
между глиной (2) и песком (1)

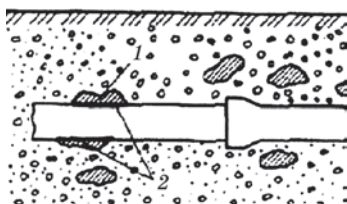


Рис. 54

Коррозионное поражение покрытых глиной (1) участков стальной трубы (2) в песчаной почве, содержащей куски глины

ваться на конструкции, пересекающей уровень грунтовых вод, поскольку выше этого уровня проникновение кислорода облегчено по сравнению с нижележащим уровнем.

Поэтому локальная коррозия может возникнуть непосредственно под уровнем грунтовых вод, где будет располагаться анод (рис. 55).

Редокс-потенциал. Концентрация кислорода в почвенной влаге, как правило, определяет ее редокс-потенциал. Согласно уравнению Нернста, чем выше содержание кислорода, тем выше редокс-потенциал. Разность редокс-потенциалов при различных условиях проникновения кислорода приводит к образованию коррозионных элементов.

Значение pH. Значение pH почвенной влаги влияет на растворимость продуктов коррозии. При $pH < 5$, например, в торфяных или илистых почвах, на стали не может образовываться защитное покрытие. В результате этого скорость коррозии будет сравнительно высокой. Однако при обычных значениях pH 5–8 скорость коррозии определяется другими факторами. Состав почвенной влаги может изменяться в результате кислотного дождя, причем

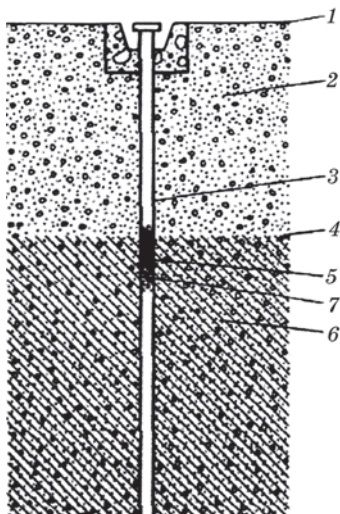


Рис. 55

Коррозионное поражение стальной сваи в почве под уровнем грунтовых вод. Вследствие сезонных изменений уровня грунтовых вод свая на некоторой длине будет подвергаться коррозии:

1 — уровень земли; 2 — высокое содержание кислорода; 3 — катод; 4 — уровень грунтовых вод; 5 — анод; 6 — низкое содержание кислорода; 7 — ржавчина.

в первую очередь уменьшается концентрация буферных компонентов, например, HCO_3^- . Это уже само по себе мешает образованию защитного осадка карбоната кальция. При более сильных воздействиях происходит уменьшение pH.

Электрическое сопротивление. Сопротивление почвенной влаги определяют концентрации различных ионов и их подвижности. Высокие уровни концентрации соли наблюдаются в областях, ранее бывших морским дном или там, где применяли большие количества удобрений. Удельное сопротивление электролита влияет на величину тока в коррозионном элементе, когда расстояние между катодом и анодом достаточно велико, чтобы омическое падение потенциала внутри элемента стало значительным. Опасность локальной коррозии велика, если электропроводность почвы больше $1000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Корреляцию агрессивности почвы с электрическим сопротивлением иллюстрирует таблица 7.

Таблица 7

Зависимость коррозионной агрессивности грунтов от удельного сопротивления

Удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м}^{-1}$	< 5	5–10	10–20	20–100	> 100
Агрессивность грунта	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

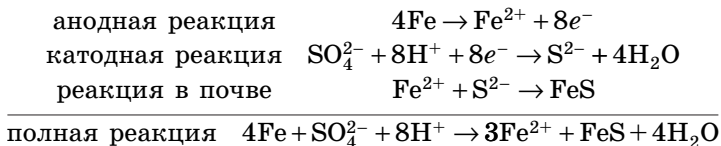
5.2.3. Микробиологическая коррозия в почве

Коррозия, вызываемая или ускоряемая микроорганизмами, называется *микробиологической коррозией*.

В почвах и природных поверхностных водах содержится большое число разнообразных популяций микроорганизмов — простейших, грибов, бактерий, играющих ведущую роль в обеспечении условий для коррозионных процессов.

В присутствии определенных бактерий коррозия может протекать в глубине почвы и при низкой концентрации кислорода, т.е. в анаэробных условиях. Некоторые

сульфатвосстанавливающие бактерии, например, *Desulphovibrio desulphuricans*, обладают способностью катализировать восстановление ионов SO_4^{2-} , содержащихся в почве, которое в отсутствие бактерий является очень медленным процессом. Это восстановление способствует окислению стали:



На стальных сооружениях образуются отдельные каверны. Характерным признаком данного вида коррозии является присутствие в продуктах коррозии черного FeS и запаха серы.

Коррозия чугуна с участием сульфатвосстанавливающих бактерий происходит с графитизацией металла.

В анаэробных условиях, в которых существуют сульфатвосстанавливающие бактерии, катодный процесс может идти с водородной деполяризацией. Увеличение скорости коррозии в присутствии данного вида бактерий связывают с тем, что они удаляют слой атомарного водорода с катодной поверхности металла и катализируют процесс водородной деполяризации. Многочисленные исследования подтверждают, что катализирующее действие сульфатвосстанавливающих бактерий на катодный процесс связано с образованием в результате их метаболизма агрессивного продукта H_2S , который наряду с продуктом коррозии FeS оказывает влияние на парциальные скорости коррозионного процесса в почве.

Для роста многих микроорганизмов требуются следующие условия: значение pH 5–9, присутствие органических веществ, температура $< 40^\circ\text{C}$ и низкий редокс-потенциал. Такие условия встречаются в некоторых почвах, а также в других средах, например, в морской воде ($\text{pH} \sim 8,1$).

Важнейшим видом бактерий являются те, которые способны превращать Fe^{2+} в Fe^{3+} . Окисление железа при-

водит к подщелачиванию среды, ускоряющему гидролиз солей с образованием гидрата окиси железа и серной кислоты.

Сероокисляющие бактерии развиваются в аэробных условиях даже при очень малых концентрациях кислорода. Они окисляют сероводород, ионы S^{2-} и HS^- . Продуктами окисления являются сера и серная кислота.

Кислоты могут образовываться и в результате деятельности бактерий, разлагающих органические материалы, например, битумные и каучуковые покрытия трубопроводов. В аэробных условиях продуктом окисления данных материалов является углекислый газ. При недостатке кислорода накапливаются органические кислоты, способствующие кислотной коррозии материалов.

В условиях различного снабжения кислородом и отложения на некоторых участках трубопровода микробиологической массы возникает концентрационный электрохимический элемент.

Для борьбы с микробиологической коррозией, как и другими видами почвенной коррозии, используют методы электрохимической защиты, оценивая опасность коррозии в почве.

Оценка опасности коррозии в почве. Подземные металлические конструкции часто бывают рассчитаны на длительный срок службы, обычно 50–100 лет. До монтажа подобной конструкции на месте необходимо оценить опасность коррозии в почве и потребность в мерах противокоррозионной защиты. Коррозионная активность почвы может быть оценена с помощью измерения сопротивления. Кроме того, можно получить определенную информацию о возможной коррозии с помощью измерений электродного потенциала конструкции, а также коррозионного тока в окружающей почве. Измерения электродного потенциала могут выявить присутствие концентрационных или биметаллических коррозионных элементов или блуждающих токов. Такие измерения проводят с помощью одного или более электродов сравнения (медь-сульфатного, хлоридсеребряного), располагаемых на поверхности земли над конструкцией.

5.3. АТМОСФЕРА

Под *атмосферной коррозией* обычно подразумевают коррозию, которая происходит в условиях земной атмосферы при нормальных температурах. Действию атмосферы и, следовательно, коррозии подвергаются многие бытовые металлические конструкции: крыши, фасады, крепления, а также водосточные желоба и трубы. Другими примерами служат мосты, опоры и транспортные средства. Скорость атмосферной коррозии в помещении обычно невелика, но может проявляться там, где происходит конденсация влаги, так как основным агрессивным фактором для данного вида коррозии является вода. В последнее время большое внимание уделяют особому типу атмосферной коррозии внутри помещений, а именно коррозии компонентов электронного оборудования. Здесь коррозия может вызывать серьезные поломки или аварии даже при сравнительно малых поражениях.

Атмосферная коррозия металлов является *электрохимическим процессом*, обязательным условием которого является присутствие в электрохимической системе электролита. Это означает, что поверхность должна быть покрыта пленкой влаги достаточной толщины.

Количество воды на защищенных от дождя металлических поверхностях в большой степени зависит от относительной влажности воздуха, т. е. отношения фактического давления водяных паров к давлению насыщения. Ниже определенного уровня относительной влажности (*критической влажности*) пленка влаги настолько тонка, что в большинстве случаев коррозия незначительна. Выше этого критического уровня с ростом относительной влажности скорость коррозии сильно увеличивается. Критическая влажность зависит от природы металла и степени поверхностных загрязнений, обладающих определенной гигроскопичностью. Для стали в наружных конструкциях обычно принимают значение критической влажности, равное 60%. Однако недавно было показано, что практическую опасность атмосферная коррозия представляет, главным образом, при относительной влажности $> 80\%$. Поэтому время, в течение которого относительная влаж-

ность составляла 80% и более при температуре $> 0^\circ\text{C}$, является так называемым *временем увлажнения*.

Время увлажнения согласно определению может быть рассчитано из метеорологических данных по температуре и относительной влажности. Для металлических поверхностей, свободно расположенных под открытым небом, время увлажнения зависит от количества дождей и условий высыхания.

Указанные типы состояний значительно отличаются по механизму коррозии. В области сухой коррозии (при влажности менее 60%) реализуется химический механизм процесса, и скорость коррозии невелика. Рост оксидной пленки продолжается в первые минуты. Предельная толщина пленки на железе около 40 \AA , на нержавеющей стали в два раза тоньше.

При образовании тонких адсорбционных слоев влаги на поверхности металла появляется электролит, и коррозия протекает по электрохимическому механизму с гораздо большей скоростью. Катодный процесс не затруднен, так как кислород беспрепятственно преодолевает тонкую пленку на поверхности. Анодный процесс осложняется накоплением продуктов коррозии, которые экранируют поверхность металла. Поэтому процесс контролируется анодной реакцией (рис. 56а).

При образовании толстых фазовых пленок в области мокрой коррозии (влажность воздуха близка к 100%) затруднена доставка кислорода в зону реакции, и наблюдается катодный контроль процесса коррозии (рис. 56б).

Пленки влаги на поверхности металла содержат растворенные вещества, оказывающие влияние на коррозию: кислород, оксиды серы (SO_x), оксиды азота (NO_x), диоксид углерода, хлориды и ионы металлов.

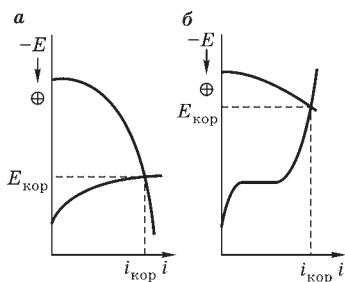


Рис. 56

Коррозионные диаграммы:

а — влажная коррозия ($\Delta E_a > \Delta E_k$);
б — мокрая коррозия ($\Delta E_k > \Delta E_a$).

Кислород обычно участвует в катодной реакции, необходимой для работы коррозионного элемента и протекания атмосферной коррозии.

Поэтому скорость подвода кислорода из воздуха через пленку влаги к поверхности металла имеет определяющее значение. Наиболее быстро происходит подвод кислорода, когда пленка влаги тонкая и велико испарение с ее поверхности, т.е. существуют условия для интенсивной конвекции (перемешивания) внутри пленки. Это означает, что самая опасная коррозия наблюдается, когда поверхность то намокает, то высыхает.

Оксиды серы. Основную опасность при атмосферной коррозии представляет диоксид серы, при адсорбции которого на поверхности металла происходит окисление до оксида серы (VI) с дальнейшим образованием серной кислоты. В результате состав пленки подкисляется до $\text{pH} \sim 4$.

Хлориды переносятся на поверхность металла в виде капель или кристаллов соли, источником которых являются брызги морской воды. Поэтому осаждение хлоридов может наблюдаться на поверхностях металлов, открытых ветру с моря. Капли и кристаллы соли в конце концов падают на землю. Деревья и кустарники, а также другие препятствия на пути морского ветра действуют как своеобразные «хлоридные фильтры». Поэтому перенос хлорида внутрь материка от побережья значительно изменяется в зависимости от местных условий. Большие коррозионные эффекты, связанные с влиянием хлоридов, обычно ограничиваются узкой областью вдоль побережья.

Пыль и копоть. Загрязнителями воздуха, оказывающими значительное влияние на атмосферную коррозию, являются пыль и копоть, осаждающиеся на поверхности металла. Их влияние во многом зависит от способности пыли задерживать воду и остатки кислоты. Копоть может также вызывать биметаллическую коррозию.

Влияние температуры. Температура оказывает влияние на атмосферную коррозию. С одной стороны, повышение температуры увеличивает скорость коррозии, как и других химических реакций, с другой стороны, с ростом

температуры уменьшается время увлажнения, что препятствует коррозии. Таким образом, скорость атмосферной коррозии в определенной местности имеет максимум при определенной температуре. Но ниже точки замерзания воды скорость коррозии обычно пренебрежимо мала.

Классификация атмосфер по их коррозионной активности. В связи с коррозией различают следующие типы атмосфер:

- *сельская атмосфера*, имеющая сравнительно низкий уровень загрязнений со скоростью осаждения SO_2 менее 10, хлорида — менее 5 мг/м² в день;
- *городская атмосфера*, содержащая сравнительно высокие уровни диоксида серы и копоти от машин, домов, районных теплоэлектростанций и промышленности; здесь скорость осаждения SO_2 10–80 мг/м² в день;
- *промышленная атмосфера*, где загрязнения могут меняться в зависимости от типа производства, однако скорость осаждения SO_2 обычно высока и может достигать 200 мг/м² в день. С точки зрения коррозии промышленная атмосфера обычно распространяется на довольно ограниченную область;
- *морская атмосфера*, имеющая высокую концентрацию хлорида в виде мелких кристаллов соли или капель распыленной морской воды; среднегодовая скорость осаждения обычно составляет от 5 до 600 мг/м² в день.

Скорость атмосферной коррозии. Мгновенная скорость коррозии значительно изменяется в зависимости от условий увлажнения. Если на поверхности присутствует пленка влаги значительной толщины, то скорость коррозии будет сравнительно высокой. Если поверхность сухая, то скорость будет на несколько порядков ниже по сравнению с увлажненной поверхностью.

После нескольких лет воздействия на конструкцию обычно достигаются стационарные условия, скорость коррозии становится постоянной. В таблице 8 даны такие стационарные скорости коррозии в различных типах атмосфер для большинства используемых металлов.

Стойкость материала в условиях атмосферной коррозии наиболее надежно определяется с помощью *полевых*

Таблица 8

**Скорость коррозии стали, цинка, алюминия и меди
в различных атмосферах**

Атмосфера	Скорость коррозии, мкм/год			
	сталь	цинк	алюминий	медь
Сельская	5–10	0,5–1	0,1	1
Морская	10–30	0,5–2	0,4–0,6	1–2
Городская (промышленная)	10–60	1–10	1	1–3

испытаний в данном типе атмосферы. Их проводят путем длительного выдерживания исследуемых образцов на испытательных стендах. На хорошо оборудованных испытательных станциях регистрируют наиболее важные для атмосферной коррозии климатические факторы: температуру, относительную влажность, скорость осаднения или концентрацию SO_2 , количество осадков и их pH.

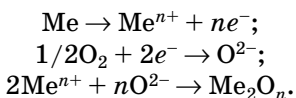
Между условиями в месте испытаний и в местах использования объекта могут существовать различия. Например, на поверхностях зданий время увлажнения вследствие тепловыделений может оказаться отличным от наблюдаемого на испытательных стендах.

Поскольку полевые испытания проводят обычно в течение длительного времени порядка нескольких лет, атмосферную коррозию часто изучают путем *ускоренных испытаний* в лабораторных климатических камерах. В этом случае необходимо, чтобы условия воздействия не слишком отличались от реальных, иначе механизм коррозии может измениться.

5.4. СУХИЕ ГАЗЫ

Кислород, пары серы и газообразный хлор и в отсутствие влаги способны вызвать коррозионные поражения металла. Под их действием металл окисляется по электрохимическому механизму. Тем не менее такую коррозию можно рассматривать и как химическую реакцию, поскольку она не протекает через электродные реакции.

Механизм реакции. Рассмотрим коррозию под действием кислорода с образованием оксидов на поверхности металла. Процесс включает следующие реакции:



Эти реакции протекают в присутствии поверхностного покрытия из ранее образовавшегося оксида (рис. 57).

Образование оксида согласно последнему уравнению может происходить на границах раздела фаз либо $\text{Me}_2\text{O}_n/\text{воздух}$, либо $\text{Me}/\text{Me}_2\text{O}_n$. Процесс состоит из следующих стадий: образова-

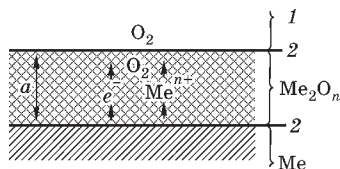


Рис. 57

Образование оксида на поверхности металла:

a — толщина оксида: 1 — воздух; 2 — граница фаз.

ние Me^{n+} на $\text{Me}/\text{Me}_2\text{O}_n$, образование O^{2-} на $\text{Me}_2\text{O}_n/\text{воздух}$, перенос электронов e^{-} от границы $\text{Me}/\text{Me}_2\text{O}_n$ к границе $\text{Me}_2\text{O}_n/\text{воздух}$, перенос Me^{n+} от границы $\text{Me}/\text{Me}_2\text{O}_n$ к границе $\text{Me}_2\text{O}_n/\text{воздух}$ и/или O^{2-} в обратном направлении и реакция между Me^{n+} и O^{2-} .

Оксидное покрытие является полупроводником. Перенос электронов происходит в кристаллической структуре оксида. Различают два типа полупроводников:

- полупроводники *n-типа*, структура которых имеет избыток ионов Me^{n+} , который компенсируется отрицательно заряженными подвижными частицами (электронами или ионами);
- полупроводники *p-типа*, в которых существует дефицит ионов Me^{n+} , приводящий к появлению положительно заряженных частиц.

Как правило, перенос ионов является наиболее медленным процессом, и поэтому он определяет скорость всей реакции. В тех случаях, когда в структуре нет ни избытка, ни дефицита ионов металла, поверхностное покрытие является изолятором, который препятствует дальнейшему росту оксида.

Обычно скорость роста оксидного покрытия убывает во времени с ростом толщины покрытия и транспортных затруднений. Рост покрытия может подчиняться различным законам в зависимости от механизма реакции. Важ-

ное значение имеет объемное соотношение оксид/металл. В тех случаях, когда образовавшийся оксид имеет меньший объем, чем окисляющийся металл, в оксидном покрытии появляются поры и трещины, способствующие дальнейшему росту оксида. Если оксид занимает значительно больший объем, чем металл, дефектность структуры также велика и обеспечивает рост покрытия. Наиболее эффективно препятствует росту покрытия оксид, занимающий несколько больший объем, чем окисляющийся металл. При комнатной температуре большинство металлов быстро приобретают тонкое покрытие, рост которого прекращается при толщине 10^{-7} см. При более высоких температурах оксидные покрытия на большинстве металлов вырастают до значительных величин и образуют окалину. Если металл может существовать в нескольких окисли-

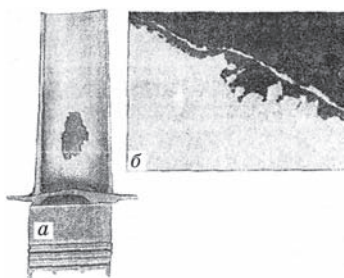


Рис. 58
Поражение лопатки газовой турбины из никелевого сплава, вызванное высокотемпературной коррозией:

a — вид лопатки; *б* — микрорельеф пораженного участка в сечении.

тельных состояниях, то образующаяся окалина состоит из нескольких слоев. Слой, обогащенный металлом, расположен ближе к металлу; слой, богатый кислородом, располагается ближе к границе с воздухом. Высокотемпературная коррозия наблюдается, например, в газовых турбинах (рис. 58).

Аналогичному разрушению подвергаются медные конструкции и изделия из нержавеющей и легированных сталей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите факторы коррозии в пресной, морской воде и воде паровых установок. Какие виды коррозии характерны для данных сред?
2. Как протекает коррозия в почве? Какие конструкции подвергаются коррозионному влиянию почвы? Со-

ставьте уравнения катодной и анодной реакций для почвенной коррозии.

3. Что такое микробиологическая коррозия? Что является причиной микробиологической коррозии?
4. По каким механизмам протекают коррозионные процессы в сухой и влажной атмосфере?
5. Как влияет на коррозионный процесс присутствие в атмосфере избыточного кислорода, оксидов серы, хлоридов, пыли и копоти? В чем причина такого влияния?

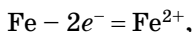
КОРРОЗИЯ ОСНОВНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

6.1. КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ

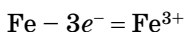
Конструкционные материалы на основе железа — чугуны и стали — являются самыми распространенными конструкционными материалами как по объему их производства, так и по частоте использования. Железо вместе с хромом и марганцем относится к черным металлам. В природе оно распространено в окисленной форме (в виде руд, содержащих в своем составе также С, О, S, Mn, Cr, Ni и другие элементы).

Железо существует в двух аллотропических формах: α (феррит) и γ (аустенит). α -железо магнитно, имеет объемноцентрированную кристаллическую решетку и стабильно при $T < 910^\circ\text{C}$ и $T > 1401^\circ\text{C}$. Устойчивая при высоких температурах форма феррита называется δ -феррит. γ -железо имеет гранецентрированную кристаллическую решетку и не обладает магнитными свойствами.

Стандартный электродный потенциал окисления железа равен $-0,44$ В для реакции



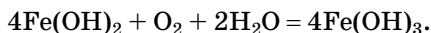
а для процесса



равен $-0,037$ В.

Поэтому при коррозии железо переходит в раствор в виде катионов Fe^{2+} . Оно может корродировать и с кислотной, и с водородной деполяризацией.

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



При дальнейшем превращении этих продуктов образуется *ржавчина*, состав которой можно выразить как $n\text{Fe}_2\text{O}_3 + m\text{FeO} + g\text{H}_2\text{O}$.

Практически все конструкционные материалы на основе железа в тех или иных количествах содержат в своем составе углерод. Рассмотрим диаграмму фазового равновесия Fe–C. Первым исследователем указанной диаграммы был Д. К. Чернов, который обнаружил так называемые «критические температуры»: 770°C — магнитное превращение (точка Кюри); 910°C — превращение $\alpha \rightarrow \gamma$; 1401°C — превращение $\gamma \rightarrow \alpha$; 1534°C — плавление; 3200°C — кипение. Однако поскольку растворимость самого углерода в железе низка и при превышении предела его растворимости выделяется карбид железа — цементит (Fe_3C), то, как правило, рассматривают не стабильную диаграмму состояний Fe–C, а метастабильную Fe– Fe_3C (рис. 59).

На диаграмме сплошными и пунктирными линиями обозначено метастабильное и стабильное равновесие соответственно. Линии AB , BC , CD являются линиями солидуса, линии AN , HN , JE — ликвидуса. Линии NH , NJ , ES , $E'S'$, GO , GS , GP , OS , PK , $P'K'$, PQ , MO очерчивают области равновесий, имеющих место в твердой фазе. Линии HJB , $E'C'F$, ECF являются линиями эвтектического равновесия.

Коррозия низколегированных сталей. Сплавы системы Fe– Fe_3C подразделяются на *стали* и *чугуны* в зависимости от содержания в них углерода. К первым относятся сплавы, содержание углерода в которых не превышает 2,03%. Структура сталей определяется содержанием в них углерода. В момент полного затвердевания стали с содержанием углерода менее 0,1% имеют ферритную структуру. Полное затвердевание сталей, содержащих

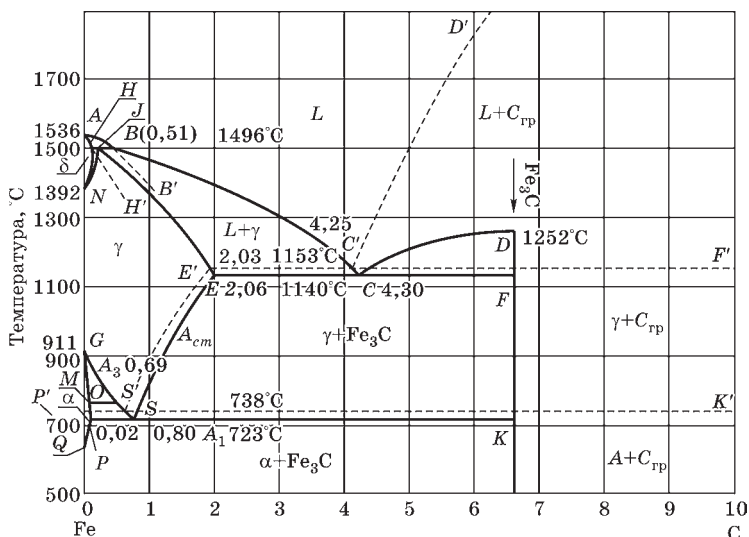


Рис. 59

Полная диаграмма состояния системы Fe–C

0,1–0,16% C, заканчивается образованием ферритно-аустенитной структуры, содержание δ-феррита в которой изменяется от 0 (точка *J* на рисунке 59) до 100% (точка *H* на рисунке 59). Стали с содержанием углерода 0,16–0,51% имеют ферритно-аустенитную структуру, образование которой связано с расходом в процессе охлаждения первоначально образовавшегося δ-феррита. Сплавы, содержащие 0,51–2,03% C, имеют аустенитную структуру, образование которой начинается с первых моментов затвердевания жидкого металла.

Во многих нержавеющих сталях аустенит нестабилен и способен превращаться в мартенсит. Мартенсит имеет тот же состав, что и исходный аустенит, но иную, «игольчатую», структуру. Прочность и твердость стали при этом повышаются, коррозионные свойства меняются незначительно.

Чугуны имеют в своем составе более 2,03% C и подразделяются на доэвтектические (2,03% < C < 4,25%) и заэвтектические (C ≥ 4,25%). В структуру доэвтектических чугунов входят: аустенит (основная составляющая)

и перлит (эвтектическая смесь Fe и Fe_3C). Переохлаждения, реализуемые в реальных процессах металлургического производства чугуна, способствуют выделению в структуре сплавов не цементита, а графита. Серый цвет излома чугунов с аустенитно-графитовой эвтектикой дал им название *серых*. В отличие от серых, белые чугуны имеют светло-серый гладкий излом, а в их состав входит аустенитно-цементитная эвтектика. В заэвтектических чугунах основной структурно-фазовой составляющей является графит (или цементит).

Кроме углерода, в состав сталей всегда входят и многие другие химические элементы, как специально вводимые для придания металлу определенных свойств и называемые *легирующими*, так и неизбежно попадающие в металл из рудных материалов. Такие элементы называются *примесными*.

Примесные элементы могут образовывать с железом твердые растворы замещения (если их атомный диаметр отличается от атомного диаметра Fe не более, чем на 15%) или внедрения (если их атомный диаметр составляет не более 0,59% атомного диаметра Fe). Взаимодействуя друг с другом или с железом, примесные элементы образуют в структуре сталей неметаллические включения — оксиды, сульфиды или оксидосульфиды, количество, химический состав и структура которых определяются технологией выплавки металла.

К сталям обычного качества относятся сталь Ст-1, сталь Ст-2, сталь Ст-3, различающиеся содержанием углерода (0,15–0,45%) и механическими свойствами. Маркировка качественных сталей — сталь 10, 15, 20, соответствует среднему содержанию в них углерода (в сотых долях %). Стали с содержанием легирующих компонентов не более 3–5% объединены в группу углеродистых или низколегированных. Их область применения: основная масса оборудования и металлоконструкций.

Рассмотрим основные факторы, влияющие на коррозию железа и его сплавов.

Влияние содержания углерода и легирующих компонентов. Компонентом, во многом определяющим свой-

ства сталей, является углерод, в низколегированных сталях наибольшее его количество содержит цементит. Электродный потенциал цементита положительнее электродных потенциалов остальных структурных составляющих стали, поэтому он является катодом. При коррозии в атмосферных условиях цементит и другие катодные составляющие мало влияют на скорость коррозии. В кислых средах при протекании коррозии с водородной деполяризацией влияние цементита весьма велико. Повышение содержания углерода в стали увеличивает скорость ее коррозии в кислотах. Скорость коррозии стали возрастает также с увеличением содержания карбидов, которое зависит от температуры отпуска. С повышением температуры оно сначала возрастает, а затем уменьшается.

Изменение содержания основных легирующих элементов в низколегированных сталях не оказывает существенного влияния на скорость коррозии. Присутствие серы увеличивает скорость атмосферной коррозии и коррозии в кислотах. Медь (до 0,8%) заметно повышает устойчивость низколегированных сталей к атмосферной коррозии.

Влияние кислорода и анионов. С увеличением содержания кислорода в коррозионной среде скорость коррозии железа вначале возрастает, достигая максимального значения (для водных растворов) при содержании кислорода $16 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, затем уменьшается. Такое поведение скорости коррозии обусловлено пассивацией железа за счет образования оксидной пленки. В нейтральных растворах хлоридов или сульфатов увеличение концентрации соли приводит к экстремальному изменению скорости коррозии. При этом для раствора NaCl максимум скорости соответствует 3% концентрации раствора. При меньшем содержании NaCl анионы Cl^- активируют и облегчают анодный процесс, при большем содержании NaCl уменьшается растворимость кислорода. В присутствии анионов NO_2^- , CrO_4^{2-} и других скорость коррозии железа понижается и может быть сведена к нулю за счет торможения анодного процесса.

Влияние pH раствора. Скорость коррозии железа в кислых средах уменьшается с повышением pH до 4, а затем остается постоянной до pH 9,5. Это обусловлено образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$, насыщенный раствор которого имеет pH 9,5. При дальнейшем росте pH железо пассивируется, и скорость коррозии уменьшается. В концентрированных щелочах при повышенной температуре скорость коррозии может снова увеличиться за счет образования гипоферрита FeO_2^- , при этом выделяется водород.

В неокислительных кислотах (HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$) коррозия железа происходит с водородной деполяризацией. При повышении концентрации HCl , H_2SO_4 скорость коррозии увеличивается, достигая максимума в 30%-ном и 50%-ном растворах соответственно. При более высокой концентрации кислот железо пассивируется, и коррозия не происходит. В растворе HCl скорость коррозии железа ниже, чем в H_2SO_4 такой же концентрации.

Введение в H_2SO_4 ионов Cl^- , Br^- , I^- уменьшает скорость коррозии железа вследствие их адсорбции на поверхности металла и торможения анодного и катодного процессов. Ингибирующее действие на коррозию железа в кислотах оказывают также многие органические вещества, молекулы которых содержат серу, азот, фосфор, кислород и соединения с ненасыщенными связями.

Атмосферная коррозия железа протекает с кислородной деполяризацией. При этом под тонкой пленкой влаги коррозия идет более интенсивно, чем при полном погружении материала в электролит. Критическая влажность для чистого железа в чистом воздухе составляет примерно 100%, при содержании 0,1% SO_2 — 70%, а при наличии на поверхности ржавчины — 65%.

Коррозии железа способствует загрязнение воздуха SO_2 , HCl , H_2S , Cl_2 , NaCl , а также частичками угля. Образовавшиеся продукты коррозии оказывают защитное действие, поэтому скорость атмосферной коррозии со временем снижается. Например, в условиях промышленной атмосферы скорость коррозии железа за 9 лет снижается в 20 раз. Следует отметить, что это не относится к прокатной окалине, которая всегда усиливает коррозию.

Высокохромистые стали. Стали с содержанием хрома не менее 12% разработаны специально для эксплуатации в особо агрессивных условиях, что характерно для химической промышленности, где углеродистые и низколегированные стали нестойки.

Хром обладает более высокой склонностью к пассивации в средах различной кислотности и анионного состава по сравнению с железом. Пассивность хрома обеспечивается образованием на его поверхности слоя оксида. Хром устойчив также к питтинговой коррозии.

Железо и хром имеют одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки, при затвердевании сплава этих двух компонентов образуется непрерывный ряд твердых растворов (рис. 60).

Преобладающей твердой фазой является α -фаза (феррит). При содержании менее 11,5–12% Cr при температурах не выше 865–1400°C существует γ -фаза (аустенит). При концентрации Cr 20–75% при температурах не выше 800–850°C образуется σ -фаза, которая является интерметаллическим соединением Fe–Cr (рис. 60).

В системе Fe–Cr реализуется *правило Таммана*. Согласно этому правилу скачкообразное повышение устойчивости сплава происходит при доле благородных или коррозионно-устойчивых атомов в сплаве, равной $n/8$, где n — целое число (1, 2, 3, 4, 6). Сплавы железо-хром, содержащие 11,8 масс.% Cr, имеют в решетке твердого раствора $1/8$ долю атомов Cr. При этом появляется первая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью сплава к холодной разбавленной HNO_3 . При содержании 23,7 масс.% Cr, что соответствует $2/8$ атомным долям хрома в сплаве, появляется вторая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью сплава в горячей разбавленной HNO_3 .

В кислотах-неокислителях с увеличением содержания хрома скорость коррозии стали растет.

Устойчивость к питтингообразованию повышается при превышении 12% содержания хрома в сплаве Fe–Cr. При концентрации 17% хрома возникает следующее резкое улучшение питтингостойкости. Сплавы с содержа-

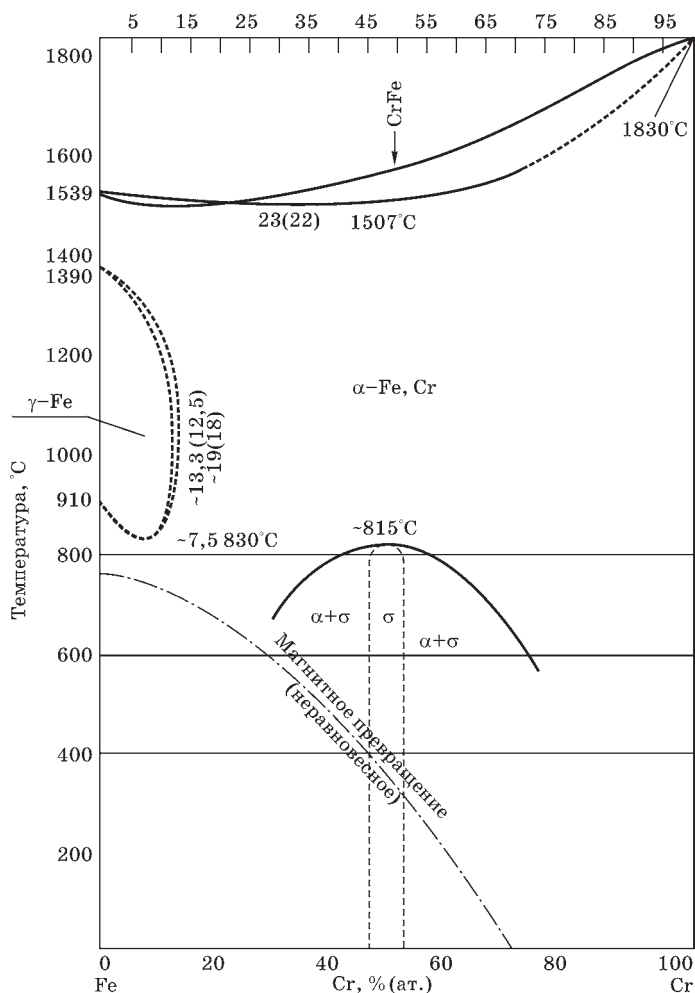


Рис. 60
 Диаграмма состояния системы Fe—Cr

ем хрома более 40%, как и чистый хром, вообще не подвергаются питтинговой коррозии в водных средах.

Скачкообразное увеличение коррозионной стойкости сплавов Fe—Cr при достижении 12% Cr обусловлено происходящими при данной концентрации изменениями состава и свойств пассивирующей пленки. Так, поверхност-

ные слои на сплаве с низким содержанием хрома состоят из оксидов железа. Они близки по своему составу к оксидам, образующимся на поверхности чистого железа. По достижении 12% Cr внешние слои пассивирующей пленки обогащаются хромом, меняется дефектность и состав оксида.

Коррозионная стойкость этих сталей зависит от вида термической обработки. После закалки они обладают высокой коррозионной стойкостью, которая после отпуска уменьшается вследствие выпадения карбидов хрома. Наиболее сильно коррозионная стойкость снижается после отжига таких сталей, поскольку при этом карбиды хрома целиком выпадают из твердого раствора. Коррозионную стойкость сталей можно повысить присадками благородных металлов (Pd, Pt); при этом переход в пассивное состояние наблюдается даже в кислотах-неокислителях.

Основным недостатком хромистых сталей является их высокая склонность к хрупкому разрушению. Для преодоления этого недостатка в состав сталей вводят никель.

Хромоникелевые аустенитные стали. Введение никеля в хромистые стали расширяет аустенитную область и улучшает их механические свойства. Никель так же, как и хром, образует с железом ряд непрерывных твердых растворов, кристаллическая решетка которых, в отличие от хрома, отличается от кристаллической решетки железа. При концентрации никеля в сплаве около 74% происходит образование интерметаллического соединения FeNi_3 .

Коррозионная стойкость таких сталей обусловлена, в основном, хромом. Никель снижает скорость диффузии углерода в кристаллической решетке, препятствуя образованию карбидной фазы.

Никель увеличивает стойкость сплавов в кислотах-неокислителях. Аустенитные стали неустойчивы в кипящей HNO_3 (из-за перепассивации), корродируют в соляной, разбавленной серной, ледяной уксусной кислотах, в кипящих щавелевой и муравьиной кислотах. В определенных условиях они склонны к локальной коррозии и коррозионному растрескиванию. Так, склонность

к межкристаллитной коррозии такие стали обнаруживают после закалки при температурах 900–1100°C в растворах HNO_3 , NaCl и других кислот. Предотвратить коррозию можно с помощью высокого отпуска (600–800°C), легирования титаном. Растрескивание предотвращают обескислороживанием коррозионно-активной среды, увеличением содержания никеля, снижением содержания азота и фосфора.

Содержание в сплавах железа хрома делает их жаростойкими. Это свойство наряду с коррозионной устойчивостью и прочностью делает возможным применение этих сплавов в химической промышленности, нефтеперерабатывающих установках и паронагревателях.

Добавление к хромистым сплавам молибдена (1–1,5%), титана, вольфрама повышает жаропрочность сплавов, т. е. дает возможность работать в нагруженном состоянии при высоких температурах (до 1100°C).

Хромали и фехрали — это хромистые стали, легированные алюминием. Содержание хрома в хромалих составляет 15–30%, в фехралях — 4–14%. Примесь алюминия (1–7%) эффективно повышает жаростойкость сплавов. Значительное снижение скорости газовой коррозии при 1200°C для сплавов Fe–Cr наблюдается при содержании Cr 30%, для Fe–Al — при 8% Al. Однако железо-алюминиевые сплавы очень хрупки и нетехнологичны. В химической промышленности сплавы Fe–Cr–Al успешно заменяют нихром, являясь наиболее жаропрочными сплавами. Хромали и фехрали успешно выдерживают высокотемпературные механические нагрузки в окислительной атмосфере, менее стойки в восстановительных средах и неустойчивы по отношению к хлору.

Дополнительное введение в сплавы кремния в количестве 2–3% повышает сопротивляемость сплавов окислению при повышенных температурах. Стали 20X20H14C2 (19–22% Cr, 12–15% Ni, 2,3% Si, C < 0,2%, Mn < 1,5%) и 20X25H20C2 (23–27% Cr, 18–21% Ni, 2,3% Si, C < 0,2%, Mn < 1,5%) применяются для изготовления особо ответственных узлов химического оборудования: котлов, печей, нефтеочистительной аппаратуры.

Введение в сплавы марганца повышает устойчивость к высокотемпературному окислению в средах, содержащих оксиды серы.

Дополнительное введение в сплавы вольфрама (сталь 45X14H14B2M) повышает сопротивление ползучести.

6.2. КОРРОЗИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

Стандартный электродный потенциал меди $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34$ В или $\varphi_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,52$ В, поэтому медь может корродировать только с кислородной деполяризацией и переходит в раствор в виде Cu^{2+} .

При взаимодействии Cu^{2+} и OH^{-} образуется труднорастворимый гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В присутствии H_2S образуется CuS , углекислого газа — $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Медь корродирует с катодным контролем. В воде, нейтральных растворах и в атмосферных условиях она обладает высокой коррозионной стойкостью вследствие образования защитных пленок из продуктов коррозии. В присутствии сернистого газа образуется пленка $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, не обладающая защитными свойствами, поэтому коррозия меди усиливается. Медь устойчива в кислотах-неокислителях и легко растворяется в кислотах-окислителях.

Медь со многими металлами дает твердые растворы. Поэтому структура медных сплавов в основном однородна. Медь сообщает сплавам термодинамическую устойчивость. Медные сплавы, как и чистая медь, устойчивы в солевых растворах и в разбавленных кислотах.

Медь может применяться в промышленности в производстве формалина в колоннах дистилляции, если формалиновые смеси не содержат муравьиной кислоты и в аппараты не попадает воздух. В кипящей смеси формальдегида, воды и метилового спирта скорость коррозии меди не превышает 0,05 мм/год. Медь имеет температуру плавления 1083°C и не является жаростойким материалом.

Легирование меди другими компонентами может существенно изменить скорость газовой коррозии сплава.

Наиболее сильно повышается стойкость меди к газовой коррозии при легировании ее бериллием (до 2,5%), магнием (до 5%) и алюминием (до 5%). Для работы при температурах до 900°C применяют алюминиевые (до 10% Al) и бериллиевые бронзы.

Сплавы меди могут обладать как большей коррозионной стойкостью (оловянистые и алюминиевые бронзы), так и меньшей (латунь).

Латуни — сплавы меди с цинком (до 45% Zn) — подвержены избирательной коррозии при содержании цинка более 15% и коррозионному растрескиванию в аммиаке, оксиде серы (IV), аммонийных солях. Избирательную коррозию уменьшают добавками олова и мышьяка. Специальные латуни дополнительно легируются Al, Ni, Cr, повышающими стойкость латуней к атмосферной коррозии, и Si, Mn, Sn, увеличивающими коррозионную стойкость сплавов в морской воде. Латунь Л070-1 обладает высокой стойкостью к морской воде, поэтому ее называют «морской латунью» или «адмиралтейским металлом». Специальные латуни по коррозионной стойкости не уступают меди.

Латуни применяются в трубопрокатной промышленности, при монтаже паросиловых установок, особенно на морских судах военного назначения.

Латуни подвергаются селективной коррозии — обесцинкованию (п. 4.5) и коррозионному растрескиванию (п. 4.11). Для защиты от обесцинкования латуни легируют As (до 0,001%) или Sn, Ni, Al. Для предотвращения коррозионного растрескивания в латуни дополнительно вводят кремний (до 0,5%) и контролируют содержание Zn.

Бронзами называются сплавы меди с оловом, а также алюминием, кремнием, марганцем.

Оловянистые бронзы содержат не более 13% Sn и представляют собой твердые растворы. Оловянистые бронзы имеют хорошую коррозионную стойкость в разбавленных кислотах-неокислителях, морской воде, слабощелочных растворах.

Алюминиевые бронзы стойки в разбавленных растворах неорганических и органических кислот. Дополни-

тельное введение в состав алюминиевой бронзы 4% железа значительно повышает ее коррозионную стойкость.

Кремнистые бронзы (до 15% Si), легированные Mn и Ni, используются при изготовлении аппаратуры химической промышленности, работающей под давлением или во взрывоопасных условиях.

6.3. КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Стандартный электродный потенциал алюминия $-1,66$ В, что свидетельствует о его низкой термодинамической стабильности.

На воздухе алюминий покрывается пленкой Al_2O_3 толщиной 5–20 нм. Это повышает электродный потенциал (в 3% растворе NaCl он составляет $-0,55$ В). В соответствии с величиной электродного потенциала алюминий может корродировать и с кислородной, и с водородной деполаризацией. Продукты коррозии взаимодействуют с OH^- , образуя при

$\text{pH} > 4$ труднорастворимый $\text{Al}(\text{OH})_3$, превращающийся затем в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Оксидно-гидроксидная пленка на Al обладают хорошей защитной способностью при большой адгезии к металлу и малой пористости, удовлетворяет критерию сплошности, поэтому коррозионная стойкость алюминия во многом определяется величиной pH (рис. 61).

Алюминий устойчив в нейтральных растворах электролитов, не содержащих активаторов (Cl^-), в атмосфере

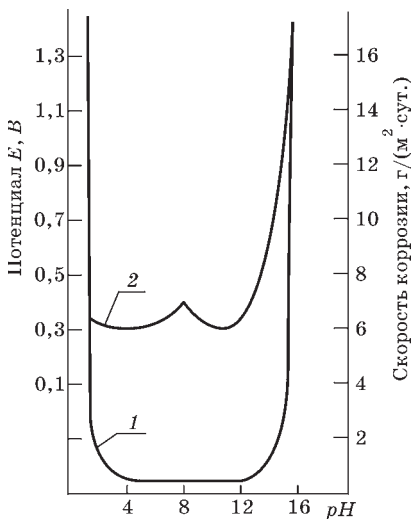


Рис. 61

Зависимость скорости коррозии (1) и электродного потенциала (2) алюминия от pH.

Время экспозиции — 24 ч

ных условиях (даже в присутствии SO_2). Скорость коррозии алюминия возрастает как при уменьшении, так и при увеличении pH, что связано с амфотерными свойствами оксида и гидроксида алюминия.

Скорость коррозии алюминия в нейтральных и кислых средах увеличивается в присутствии железа, меди, серы.

Сплавы алюминия приобретают высокие механические свойства только после старения. При естественном старении коррозионная стойкость алюминиевых сплавов не снижается. При искусственном старении интерметаллиды CuAl_2 в *дюралюмине* (2–7% Cu, 0,5–1,8% Mg, < 1% Mn), выпадающие по границам зерен, снижают коррозионную стойкость алюминия. Дюралюмины применяют в химической промышленности, авиастроении.

Коррозионная стойкость сплава B95 (Al–Zn) ниже, чем дюралюмина, а Al–Mn — выше.

Силумины (1–13% Si, 0,2–4,5% Cu, 0,5–13% Mg) обладают хорошими литейными свойствами и коррозионной стойкостью к окислителям. Поверхностный слой на силумине состоит из Al_2O_3 и SiO_2 . Эти соединения надежно защищают металл в условиях атмосферной коррозии, но растворяются в щелочах и плавиковой кислоте.

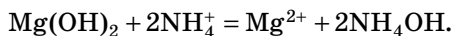
Добавление марганца или магния в сплавы Al–Cu увеличивает их коррозионную стойкость и механическую прочность. Эти сплавы под названием *магналины* (4–12% Mg, < 1% Mn, < 0,1% Ti) обладают высокими механическими и противокоррозионными характеристиками.

Опасностью для алюминиевых сплавов является контакт с другими металлами или сплавами и создание коррозионных элементов.

6.4. КОРРОЗИЯ ДРУГИХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Магний имеет сильно отрицательный стандартный электродный потенциал, поэтому легко корродирует с водородной и кислородной деполяризацией. Он подвергается коррозии практически в любых кислотах, кроме

плавиковой HF (образуется защитная пленка MgF_2), а в нейтральных растворах корродирует с водородной деполаризацией. Наиболее легко коррозия магния протекает в NH_4Cl , растворяющем пленку гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Примеси никеля, железа, меди увеличивают скорость коррозии магния в нейтральной среде. Вредное влияние железа может быть снижено введением марганца. Коррозию во влажной среде усиливают хлориды.

Коррозионная стойкость сплавов магния находится на уровне стойкости чистого магния или превышает его (сплавы Mg–Al). Для защиты от коррозии сплавов магния используют хромирование, фосфатирование, анодное оксидирование с последующей окраской.

Никель имеет стандартный электродный потенциал $-0,25$ В. По сравнению с железом он больше склонен к пассивации. В нейтральных растворах никель корродирует с кислородной деполаризацией, в растворах кислот-неокислителей слабо корродирует с водородной деполаризацией. Он малоустойчив в азотной кислоте. Атмосферная коррозия зависит от наличия механических напряжений. Никель устойчив в сельской и морской атмосфере. В индустриальной атмосфере, содержащей SO_2 , никель быстро тускнеет и заметно корродирует. Коррозионную стойкость в кислотах-неокислителях повышает легирование хромом, однако такие сплавы неустойчивы к HCl .

Титан — термодинамически неустойчивый металл, имеющий электродный потенциал $-1,63$ В. Он легко пассивируется и хорошо сохраняет пассивное состояние даже в растворах, содержащих активаторы (анионы Cl^-). Этим объясняется его высокая коррозионная стойкость в морской воде, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 . Однако приложение растягивающих усилий может значительно увеличить скорость коррозии титана в этих средах. Уменьшить скорость коррозии можно легированием титана палладием, платиной, рутением, рением и другими благородными металлами.

Сплавы Ti–Al склонны к коррозионному растрескиванию.

Цинк и кадмий могут корродировать как с водородной, так и с кислородной деполяризацией. Железо, медь и другие примеси с низким перенапряжением водорода ускоряют коррозию цинка в кислотах. Чистый цинк в кислотах-неокислителях корродирует слабо. В нейтральных растворах цинк и кадмий корродируют с кислородной деполяризацией. При этом на поверхности данных металлов образуются защитные пленки гидроксидов. Гидроксид цинка амфотерен и растворяется в кислотах и щелочах, поэтому при повышении pH скорость коррозии цинка сначала понижается, а потом снова повышается. Для гидроксида кадмия характерны только основные свойства, поэтому при повышении pH скорость его коррозии уменьшается. В нейтральной среде скорость коррозии цинка зависит от температуры. При температуре менее 50°C и более 95°C на поверхности цинка образуется плотная защитная пленка. В интервале температур 50–95°C образуется зернистая пленка с низкими защитными качествами. В атмосфере коррозия цинка усиливается в присутствии SO₂, хлоридов, при высокой влажности и температуре. В этих условиях кадмий более стоек, зато цинк более устойчив в промышленной атмосфере.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы основные свойства железа?
2. Что такое сталь? Какую структуру имеют стали?
3. Чем отличаются чугуны от сталей? Какие виды чугунов вам известны?
4. Начертите диаграмму состояния сплава Fe–C. Назовите ее критические точки.
5. Какие факторы влияют на коррозию железа и его сплавов?
6. Какие свойства приобретает сталь при добавлении в нее 12% хрома? 17% хрома? 42% хрома?
7. Охарактеризуйте диаграмму Fe–Cr.
8. В чем заключается правило Таммана?

9. Какие свойства приобретают сплавы Fe–Cr при добавлении в них молибдена, никеля, алюминия, кремния, марганца?
10. Назовите основные свойства меди.
11. Что такое латуни? Какие сплавы называют бронзами? Где они используются?
12. Каким видам коррозии подвергаются медь и ее сплавы?

РАЗРУШЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ

7.1. КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ

Бетонные и железобетонные конструкции долговечны и служат при правильной эксплуатации достаточно долго. Но при коррозионных разрушениях изделия из бетона преждевременно портятся и выходят из строя. Эти разрушения связаны с действием агрессивных веществ, содержащихся в окружающей среде.

При строительстве зданий и сооружений необходимо учитывать характер воздействия рабочей среды на коррозионное поведение бетона и принимать защитные меры.

Следует знать, что коррозионные процессы усиливаются при возникновении трещин, связанных с усадочными, температурными, механическими нагрузками. Эти явления не возникают, если бетон изготовлен с соблюдением технологии и правильно эксплуатируется.

Бетон — твердое камневидное тело, полученное из бетонной смеси (цемента, воды и наполнителей — гравия, щебня, песка). Твердая фаза бетона состоит из веществ, образующихся при взаимодействии цемента с водой, и из зерен непрореагировавшего цемента.

Цементы содержат в своем составе тонкоизмельченный кислото- и щелочестойкий наполнитель (оксиды CaO , MgO для щелочных сред и SiO_2 для кислых сред). Преобладающим продуктом гидратации силикатов кальция, составляющих основу *цементного клинкера* — продукта равномерного обжига до спекания однородной сырьевой смеси известняка и природной глины, являются гидросиликаты кальция переменного состава.

Важной составной частью бетона является вода. По форме ее связи с твердым остовом различают химическую, физико-химическую и физико-механическую связанную воду. Наиболее прочной формой связанной воды является химическая вода. Ее удаление из бетона возможно только при температурах выше 100°C . Физико-химическими адсорбционными силами связан с твердым телом бетона второй вид воды, распределяющийся в капиллярах и порах. Адсорбционный вид воды отличается по химическим и термодинамическим свойствам от свободной воды. Диэлектрическая постоянная и температура замерзания адсорбционной влаги намного ниже, чем для свободной воды. Физико-механическая вода наименее прочно связана с твердым телом бетона. Она может быть полностью удалена из бетона при его высыхании.

Коррозия бетона начинается с повреждения *цементного камня* (затвердевшего цемента), стойкость которого обычно меньше, чем каменных наполнителей.

Цементный камень состоит из соединений, образовавшихся в процессе его твердения. В нем содержатся также негидратированные зерна цемента, поскольку гидратация наиболее крупных частиц, развивающаяся от поверхности вглубь этих частиц, идет медленно.

Кроме того, в цементном камне имеются поры и капиллярные ходы, заполненные воздухом или водой. Камень портландцемента отличается еще тем, что в нем всегда содержится в большем или меньшем количестве свободная известь, образующаяся при частичном гидролизе силиката кальция. Таким образом, затвердевший цемент представляет собой микроскопически неоднородную систему.

Агрессивными по отношению к портландцементному камню могут быть речные, морские, грунтовые, дренажные, сточные воды, а также находящиеся в воздухе кислые газы. Грунтовые воды, особенно в районах промышленных предприятий, отличаются исключительным разнообразием по содержанию примесей, вредных для цементного камня. Так, на территории химических заводов грунтовые воды загрязнены минеральными и органическими кислотами, хлоридами, нитратами, сульфатами,

солями аммония, железа, меди, цинка, никеля, щелочами. Грунтовые воды вблизи металлообрабатывающих предприятий нередко содержат сульфат железа и иные продукты травильных процессов. Концентрация веществ, вредных для цементного камня, может значительно повышаться в грунтовых водах при аварийных пролитиях жидкостей и неисправностях устройств, предназначенных для отвода жидкостей при промывке цистерн и заводской аппаратуры.

Сточные воды заводов и фабрик еще в большей степени, чем грунтовые, обогащены веществами, вызывающими разрушение портландцементного камня. При спуске неочищенных сточных вод в реки и другие водоемы вода в них может стать агрессивной по отношению к бетону гидротехнических сооружений.

В воздухе вблизи некоторых промышленных предприятий часто могут содержаться оксиды серы и азота, хлористый водород, хлор. Их концентрация часто бывает достаточной, чтобы со временем привести к разрушению бетона.

Коррозию бетона надо учитывать в сельском хозяйстве и производстве минеральных удобрений. В связи с увеличением производства минеральных удобрений расширяется строительство помещений из железобетона. Почти все удобрения вызывают коррозию бетона, так как входящие в их состав соли и свободные кислоты агрессивны по отношению к цементному камню. При эксплуатации животноводческих помещений и силосных траншей образуется вредно действующая на цементный камень молочная кислота.

Известно много веществ, которые при соприкосновении отрицательно влияют на цементный камень. Иногда для усиления коррозионной устойчивости бетонных изделий их подвергают воздействию заведомо агрессивных веществ. Например, зимой при очистке от снега и льда дорожные покрытия посыпают поваренной солью.

Бетон используется не только в строительстве, но и в химической промышленности, где из бетона изготавливают сборники, нейтрализаторы, отстойники, хранили-

ща, а также вентиляционные короба и трубы, в том числе для эвакуации кислых газов. Аппаратура из бетона применяется в травильных цехах, электролизных цехах металлургических заводов, варочных цехах целлюлозно-бумажных комбинатов, предприятиях пищевой промышленности. При монтаже крупногабаритных сооружений в настоящее время повсеместно используется железобетон, успешно выдерживающий воздействие агрессивных и механических внешних факторов.

Бетоны, получаемые из обычного сырья с добавками полимерных материалов, носят название полимербетонов. В качестве связующего могут быть использованы фурановые, эпоксидные, полиэфирные и другие смолы. Такие бетоны обладают высокой плотностью, кислотостойкостью, отличными физико-механическими свойствами. Их применяют для армирования конструкций, строительства дорог, при внутренних работах.

Для высокотемпературных условий разработан жаростойкий бетон, обладающий высокой термо- и жаростойкостью. Он отличается составом наполнителя, включающим хромистый железняк или шамот. Для жаростойкого бетона температура начала деформации под нагрузкой составляет 1000–1100°C. Такой бетон можно применять в виде отдельных блоков и изготавливать печи без металлического кожуха.

7.2. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ БЕТОНА

В настоящее время основной классификацией коррозии бетона является классификация В. М. Москвина. Согласно данной классификации различают:

1) разложение составляющих цементного камня водой, а также растворение и вымывание (выщелачивание) образовавшегося при этом или ранее имевшегося гидроксида кальция;

2) образование легкорастворимых солей в результате взаимодействия составляющих цементного камня с веществами, находящимися в окружающей среде с последующим вымыванием этих солей;

3) образование в цементном камне (под влиянием проникающих в него веществ) соединений, имеющих больший объем, чем исходные продукты реакции, что приводит к внутренним напряжениям и образованию трещин.

Деление это условно, так как иногда трудно провести четкую границу, например, между коррозией первого и второго вида. На практике бетон часто подвергается коррозионным воздействиям не одного, а нескольких видов.

Коррозионные процессы первого вида могут протекать с разной скоростью. Так, в плотном массивном бетоне гидросооружений эти процессы идут медленно и могут сказаться не ранее, чем через несколько десятилетий. Но в тонкостенных бетонных оболочках градирен (специальных сооружений на тепловых электростанциях) вымывание гидроксида кальция и разложение составляющих цементного камня происходит очень быстро и уже через несколько лет может потребовать проведения ремонтных работ. Наиболее существенным фактором, влияющим на коррозионные процессы первого вида, является наличие воды. Если через бетон начинает фильтроваться вода, то разложение гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, содержащихся в цементном камне, ускоряется. Бетон становится высокопористым (иногда даже ноздреватым) и теряет прочность.

Растворимость гидроксида кальция может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от содержания в воде примесей в соответствии с произведением растворимости. Когда произведение концентрации ионов Ca^{2+} и квадрата концентрации ионов OH^- в рассматриваемом растворе меньше, чем произведение растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при данной температуре, то гидроксид кальция, соприкасающийся с таким раствором, будет растворяться в нем. В соответствии с изменением растворимости гидроксида кальция меняется и скорость коррозионных процессов первого вида.

Введение в раствор веществ, образующих ионы Ca^{2+} или OH^- , снижает растворимость гидроксида кальция, если эти вещества не вступают с ним в химическое взаи-

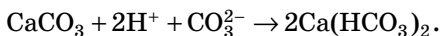
действие. В общем случае все вещества, повышающие растворимость извести в воде, ускоряют коррозию цементного камня, и наоборот, коррозия замедляется в присутствии веществ, уменьшающих растворимость гидроксида кальция. Так, поваренная соль вызывает коррозионное повреждение бетона, главным образом, потому, что в водных растворах NaCl растворимость Ca(OH)_2 значительно выше, чем в чистой воде, поэтому ускоряется коррозия первого вида. По этой же причине хлоркалийевые минеральные удобрения являются агрессивными по отношению к бетону. С другой стороны, пресная вода с большой карбонатной или значительной некарбонатной жесткостью понижает растворимость извести и выщелачивает ее в меньшей степени, чем мягкая вода.

Следует отметить, что процессы разложения составляющих цементного камня в толще бетона и вымывания гидроксида кальция несколько задерживаются, когда на поверхности бетона под воздействием углекислого газа, содержащегося в воздухе, из гидроксида кальция образуется карбонат кальция. Поэтому бетонные блоки, предназначенные для подводных гидротехнических сооружений, до опускания в воду выдерживают несколько месяцев на воздухе для карбонизации извести в поверхностном слое.

К *коррозионным процессам второго вида* относятся процессы, которые развиваются в бетоне при обменных реакциях цементного камня с веществами, находящимися в окружающей среде, и сопровождаются образованием легкорастворимых продуктов. Наряду с продуктами, вымываемыми водой, в теле бетона могут осаждаться аморфные массы, не обладающие вяжущей способностью. В результате бетон со временем может превратиться в малопрочную ноздреватую массу. Из коррозионных процессов второго вида особое практическое значение имеют углекислотная и магниезильная коррозия.

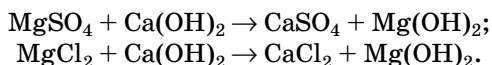
Углекислотная коррозия. В большинстве природных вод содержится CO_2 . Вода, в которой растворены H_2CO_3 и ионы H^+ , HCO_3^- находятся в равновесии, не способна растворять карбонатную пленку бетона. Увеличение же

количества CO_2 в воде сверх равновесного приводит к растворению карбонатной пленки по реакции



Избыточный (агрессивная углекислота) вызывает углекислотную коррозию цементного камня.

Магнезиальная коррозия вызывается содержащимися в морской воде, а также в грунтовых водах солями магния MgSO_4 и MgCl_2 . Они взаимодействуют с гидроксидом кальция, содержащимся в цементном камне по уравнениям



Гидроксид магния малорастворим и выпадает в осадок в виде рыхлой, проницаемой для воды пленки. Он может оставаться в осадке до тех пор, пока в растворе имеется достаточное количество гидроксида кальция. С понижением pH среды гидроксид магния может частично перейти в раствор и при карбонизации образовать на поверхности бетона карбонатную пленку.

При действии магнезиальных солей наряду с гидроксидом магния образуются также хлорид и сульфат кальция.

Хлорид кальция повышает растворимость извести и, следовательно, ускоряет коррозионные процессы первого вида. Магнезиальные соли в результате прогрессирующего взаимодействия с составными частями цементного камня могут превратить его в рыхлую массу.

Агрессивное влияние сульфата кальция на цементный камень приводит к развитию коррозионных процессов третьего вида.

Основным признаком *коррозии третьего вида* служит накопление в порах и капиллярах бетона соединений, которые образуются в нем с увеличением объема по сравнению с объемом исходных продуктов реакций. Из этих коррозионных процессов наибольшее значение имеет *сульфатная коррозия*.

Сульфаты встречаются в большинстве природных вод, а также в сточных водах. В результате обменных реакций

с цементным камнем соприкасающаяся с ним вода постепенно насыщается сульфатом кальция, который может взаимодействовать с гидроалюминатом кальция. При этом получается высокосульфатная форма гидросульфата алюмината кальция

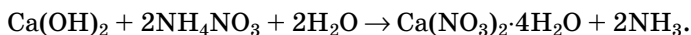


образующаяся с большим увеличением объема, так как она содержит 31–32 молекулы кристаллизационной воды.

Рост кристаллов вызывает разрушение цементного камня и бетона.

При строительстве зданий и сооружений необходимо учитывать возможность коррозии бетона и предусматривать меры защиты. Для этого в каждом отдельном случае надо прежде всего выяснить характер возможного воздействия среды на бетон. Рассмотрим данное положение на примере строительства складов для минеральных удобрений.

Многие соли, входящие в состав минеральных удобрений, гигроскопичны и водорастворимы. Если такие удобрения хранятся на складе не в специальной таре, то, поглощая пары воды из атмосферы, они насыщаются водой и образуют водные растворы, способные разрушать бетон, изготовленный на портландцементе. Особенно вредны для бетона аммиачные удобрения. Аммиачная селитра (нитрат аммония NH_4NO_3) в воде имеет кислую реакцию вследствие гидролиза. Действию нитрата аммония подвергается гидроксид кальция цементного камня:



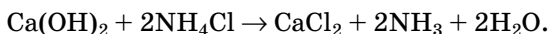
Нитрат кальция хорошо растворим в воде, поэтому при доступе влаги свободная известь может быстро удалиться из бетона в результате взаимодействия с селитрой.

Если влажность бетона невелика, то увеличение объема при образовании $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ может вызвать в нем деформации расширения. Азотная кислота, обычно имеющаяся в аммиачной селитре, может действовать не только на гидроксид кальция, но при определенных условиях

и на другие составляющие цементного камня, разлагая их.

Другое аммиачное удобрение — сульфат аммония — в воде тоже имеет кислую реакцию. Сульфат аммония, как и серная кислота, содержащаяся в данном удобрении, взаимодействует с гидроксидом кальция цементного камня с образованием гипса. Наличие серной кислоты приводит также к разложению силикатов и алюминатов кальция. Гидросульфоалюминат кальция, который может образоваться из гипса, находящегося в проникающей в бетон воде, и гидроалюминатов кальция, содержащихся в цементном камне, вызывает увеличение объема и разрушение бетона.

Иногда в качестве аммиачного удобрения применяют хлористый аммоний. Соль агрессивна, так как образует с гидроксидом кальция хорошо растворимый хлористый кальций:

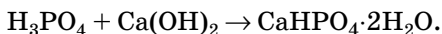


Нитратные удобрения, содержащие соли NaNO_3 , KNO_3 , воздействуя на свободную известь цементного камня, образуют четырехводный нитрат кальция, вредно действующий на бетон.

Из калийных удобрений важнейшим и производимым промышленностью в максимальных объемах является хлорид калия. Эта соль гигроскопична. Растворимость извести в водных растворах хлорида калия выше, чем в чистой воде. Это ускоряет выщелачивание извести.

К фосфорным удобрениям относятся суперфосфат и двойной суперфосфат. Простой суперфосфат состоит, в основном, из монокальциевого фосфата $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ и гипса, но содержит также небольшое количество свободной фосфорной кислоты H_3PO_4 .

Гипс вызывает сульфатную коррозию цементного камня. Содержащиеся в суперфосфате монокальциевый фосфат и фосфорная кислота (эти соединения хорошо растворимы в воде) реагируют с гидроксидом кальция цементного камня следующим образом:



Монокальциевый фосфат, взаимодействуя с известью, тоже переходит в двузамещенный фосфат кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обладающий малой растворимостью (0,02 г в 100 г воды при температуре 24,5°C). Это соединение в среде, богатой ионами кальция, может переходить в более основные фосфаты кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, которые в воде практически нерастворимы.

Следовательно, при воздействии указанных соединений фосфора на бетон в его поверхностном слое появляются новые соединения. Они не обладают вяжущими свойствами и разрыхляют бетон, но, несмотря на это, дальнейшее развитие процесса тормозится вследствие их нерастворимости в воде. Поэтому монокальциевый фосфат и фосфорная кислота оказывают на бетон более слабое агрессивное воздействие, чем содержащийся в суперфосфате гипс.

Двойной суперфосфат — это высококонцентрированное фосфорное удобрение. От простого суперфосфата он отличается тем, что почти не содержит гипса. Фосфор находится в нем в виде тех же соединений, что и в простом суперфосфате. Двойной суперфосфат не вызывает сульфатной коррозии бетона и поэтому менее агрессивен, чем простой суперфосфат.

Вредное влияние на бетон обычно усиливается при воздействии сложных минеральных удобрений. Так, аммонизированный суперфосфат, содержащий сульфат аммония и гипс, вызывает сильную сульфатную коррозию бетона. Нитрофоска разрушает бетон, потому что в ней наряду с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ содержится KNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (или NH_4Cl).

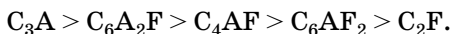
7.3. ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ И СНИЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА

Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии обеспечивается учетом коррозионных факторов на разных технологических этапах производства бетона. Важнейшими способами увеличения коррозионной стойкости бетона являются:

- изменение минералогического состава клинкера;
- регулирование тонкости помола цемента;
- введение в состав клинкера гидравлически активных материалов;
- автоклавная обработка изделий из бетона;
- гидроизоляция бетонных сооружений.

Рассмотрим данные факторы, влияющие на стойкость бетона к коррозии.

Минералогический состав клинкера. В условиях пресных вод стойкость портландцемента можно повысить, уменьшив в нем содержание трехкальциевого силиката — минерала, твердеющего с выделением большого количества свободной извести. Для повышения стойкости в сульфатных водах надо уменьшить содержание трехкальциевого алюмината и повысить количество алюмоферритов кальция. Поэтому клинкерный минерал C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) более устойчив к сульфатной коррозии, хотя он в состоянии образовывать гидросульфоалюминат и аналогичный ему гидросульфоферрит кальция, вызывающие деформацию цементного камня. По скорости связывания гипса клинкерные минералы могут быть расположены в следующий ряд:



По мере повышения содержания алюмоферритов кальция за счет снижения содержания C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) при постоянном содержании C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) и C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$) сульфатостойкость цементов значительно повышается. Стандарт на сульфатостойкий цемент предусматривает следующие требования: C_3A — не более 5% (масс.), $C_3A + C_4AF$ — не более 22% (масс.), C_3S — не более 50% (масс.).

Однако в ряде случаев наблюдаются отклонения от этого общего положения. Цемент, содержащий C_3A и C_3S менее 5% (масс.) и 50% (масс.) соответственно, оказывается менее сульфатостойким. Причиной этого могут быть низкая плотность цементного камня, присутствие в сульфатных водах ионов хлора, повышенная концентрация ионов SO_4^{2-} в агрессивной среде. Так, в морской

воде присутствие хлоридов замедляет или прекращает расширение бетона под воздействием сульфатных растворов. Это связано с повышением растворимости гипса и гидросульфоалюмината кальция в растворах хлоридов.

Скорость действия сульфатных растворов на цементный камень зависит от концентрации растворов. Согласно СНиП П-28-73 «Защита строительных конструкций от коррозии» агрессивная среда в зависимости от концентрации SO_4^{2-} в воде может быть отнесена к малой, средней и высокой агрессивности. С учетом этого для сред малой и средней агрессивности разработан низкоалюминатный сульфатостойкий портландцемент, в котором допускается содержание C_3S до 60% (масс.) и C_3A до 8% (масс.) при обязательном содержании в цементе до 10% (масс.) активных минеральных добавок.

Скорость действия сульфатных растворов зависит от вида катиона в растворе. Так, в 0,5%-ном растворе MgSO_4 цементный камень разрушается быстрее, чем в 1%-ном растворе Na_2SO_4 . Различие в действии MgSO_4 и Na_2SO_4 зависит также от состава цемента. Сульфат магния оказывает более сильное воздействие на низкоалюминатные цементы, а сульфат натрия — на высокоалюминатные. Это объясняется различным химизмом их действия. C_3S разрушается быстрее в растворе MgSO_4 , чем в растворе Na_2SO_4 ; C_2S разрушается под действием MgSO_4 , а в растворах других сульфатов устойчив; C_3A и C_4AF неустойчивы в сульфатных средах.

Тонкость помола. Увеличение тонкости помола цементного камня способствует повышению его сульфатостойкости. При этом для белитовых цементов увеличение сульфатостойкости весьма заметно, а для цементов, содержащих повышенное количество алита, эта закономерность неоднозначна и зависит от соотношения $\text{C}_3\text{A} : \text{C}_4\text{AF}$. В целом же увеличение тонкости помола сопровождается формированием плотного цементного камня с высокой водонепроницаемостью, исключающей возможность миграции агрессивной среды, что обуславливает высокую коррозионную стойкость цемента и бетона.

Тепловлажностная обработка цементного камня. Обычное пропаривание цементного камня при температуре менее 100°C мало влияет на его стойкость к агрессивным средам. Однако увеличение времени обработки сопровождается снижением количества макропор в камне, что является причиной увеличения его стойкости.

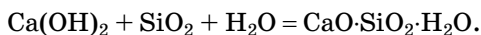
Обработка цементного камня при температуре выше 100°C обеспечивает хорошие результаты. При автоклавной обработке под высоким давлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагирует с SiO_2 с образованием низкоосновных гидросиликатов, что повышает сульфатостойкость цемента, поскольку реакция



прекращается.

Гидросиликаты кальция, образующиеся при автоклавной обработке, устойчивы к воздействию агрессивных сред. В процессе обработки образуются C_3AH_6 и гидрогранаты кальция $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{SiO}_2$, обладающие высокой устойчивостью к действию сульфатов натрия.

Введение добавок. Введение добавок оксида кремния в цемент способствует повышению его коррозионной стойкости. В этом случае протекает реакция



Образующиеся гидросиликаты кальция менее растворимы в воде и практически не вступают в обменные реакции с сульфатами. В таблице 9 приведены результаты исследований стойкости цементов в различных средах.

Как видно из представленных в таблице данных, введение в состав цемента золы ТЭЦ и гравия снижает стойкость цементов, а ввод гранулированного шлака и горелой породы оказывает положительное действие. В первом случае реакция связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает медленно, формируется структура с большой пористостью, что обуславливает меньшую стойкость цементного камня.

Гидроизоляция. Гидроизоляция бетонного сооружения является эффективным способом, предотвращающим попадание воды в бетон. С этой целью сооружение покры-

Таблица 9

Стойкость цементов при нагрузках в различных средах

Вид добавки	Вода		Пластовая среда		1% -ный раствор $MgSO_4$		5% -ный раствор Na_2SO_4	
	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
Без добавки	8,5	57,8	6,7	34,2	5,1	46,5	5,7	34,6
Гранулированный шлак	8,7	58,4	8,0	34,9	4,8	41,5	8,1	38,2
Горелая порода	8,9	60,4	8,2	35,5	5,7	56,1	8,0	51,5
Зола ТЭЦ	8,7	59,8	7,7	33,9	1,5	29,9	5,7	31,8
Гравий	8,5	52,5	7,2	30,9	6,7	48,1	5,2	37,6

вают различными непроницаемыми покрытиями. Однако данный способ очень трудоемкий и дорогой. В последние годы для повышения водонепроницаемости бетонов используют расширяющиеся цементы и полимерные композиции на их основе.

В качестве полимерных добавок применяют дивинилстирольный латекс СКС-65ГП, водно-спиртовые растворы кремнийорганических жидкостей ГКЖ-10 или ГКЖ-П (жидкие силикаты или алюмосиликаты натрия), фуриловый спирт, водорастворимые алифатические смолы.

Цементный камень на расширяющемся цементе имеет более плотную структуру, чем цементный камень на портландцементе. Введение в цементный камень водорастворимых полимерных добавок значительно снижает микропористость, что вызывает уменьшение пор (появляются поры радиусом 10^{-8} м). Применение расширяющегося цемента с малой энергией расширения позволяет обеспечить значительное снижение газо-, водопроницаемости цементного камня и раствора по сравнению с соответствующими составами на портландцементе.

Испытания коррозионной стойкости образцов с полимерными добавками в агрессивных средах подтвердили, что модификация цементов полимерными компонентами увеличивает стойкость цементного камня. Заметное отрицательное влияние на коррозионную стойкость образцов оказывают среды с высоким содержанием ионов Mg^{2+} , где на ранних стадиях взаимодействия со средой наблюдается

упрочнение цементного камня, в дальнейшем сменяющееся его разупрочнением вплоть до полного разрушения. Цементный камень на основе расширяющегося вяжущего обладает достаточно высокой стойкостью в хлоридной и хлоридно-магнезиальной среде. Испытание образцов из расширяющихся полимерцементных растворов в промышленных средах показывало отсутствие сбросов прочности в течение 5 лет. В то же время предел прочности при сжатии образцов из цементно-песчаного раствора на портландцементе без добавок после 5 лет хранения в агрессивных средах уменьшился на 17% по сравнению с образцами в возрасте одного года.

Таким образом, применение бетонов в крупномасштабных сооружениях целесообразно, несмотря на подверженность различным видам коррозионных разрушений в активных водных средах, содержащих соли, кислоты, щелочи. Положительным качеством данных материалов является возможность ремонта с восстановлением эксплуатационных свойств. Усиление противокоррозионной защиты бетонов возможно с помощью варьирования состава клинкера, физико-химических и технологических факторов, модифицирования цементной основы полимерными материалами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое бетон?
2. Дайте определение цементного клинкера.
3. Каков состав и строение цементного камня?
4. Какие факторы внешней среды являются агрессивными по отношению к цементному камню?
5. Как классифицируют виды коррозии бетона?
6. Какие способы предотвращения коррозии бетона вам известны?
7. В каком сульфатном растворе (содержащим Na^+ или Mg^{2+}) более коррозионностойким окажется цемент, содержащий клинкерный материал C_3S ?
8. Какие добавки в цемент увеличивают его коррозионную стойкость?

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

8.1. ПОНЯТИЕ ПОЛИМЕРА И ЕГО АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬ

Полимерные материалы изготавливают из высокомолекулярных органических соединений. Исходным сырьем служат низкомолекулярные соединения, которые называют *мономерами*. Процесс образования макромолекул из мономеров называется *полимеризацией*. Ступенчатая полимеризация называется также *поликонденсацией* и осуществляется путем реакции функциональных групп мономеров с отщеплением низкомолекулярного побочного продукта. Количество повторяющихся фрагментов в молекуле полимера называется *степенью полимеризации*.

Макромолекулы могут иметь линейную (например, натуральный каучук), разветвленную (крахмал, акриловый эфир, полиэтилен) или пространственную структуру.

Особенностями строения полимеров являются наличие химических связей между атомами и межмолекулярных сил, связывающих межмолекулярные цепи; гибкость цепей, связанная со свободой вращения их звеньев.

Любое вещество может находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом (кристаллическом или аморфном), жидком или газообразном. Для полимеров понятие агрегатного состояния неприменимо, так как они не могут находиться ни в истинно твердом состоянии, ни в состоянии газа. Их относят к структурам конденсационного типа.

Для полимеров используют понятие «*фазовое состояние вещества*». Типичным для полимеров является

аморфное состояние, которому соответствует три физических состояния: стеклообразование, высокоэластичное и вязкотекучее. Переходы одного в другое не являются фазовыми и протекают постепенно в определенном интервале температур.

Изучив параметры, определяющие структурно-механические свойства полимерных материалов, можно создавать новые востребованные промышленностью полимерные материалы с заданными свойствами, позволяющие эффективно защищать различные материалы от коррозии как при индивидуальном использовании, так и в качестве покрытия.

Полимерные материалы способны разрушаться под воздействием факторов внешней среды. Все изменения, происходящие с полимером в контакте с окружающей средой, описываются понятием «коррозия». Коррозионное разрушение полимеров сопровождается *деструкцией* — нарушением структуры высокомолекулярного вещества в результате агрессивного воздействия агрессивной среды.

Различают следующие виды деструкции:

- окислительная — наиболее распространенное изменение структуры под действием окислителя (O_2 , O_3). Кислород, присоединяясь к различным звеньям полимера, создает кислородсодержащие группировки (карбонил, карбоксил, перекисные группировки), приводящие к образованию полярных радикалов, инициирующих процессы изменения структуры и свойств высокомолекулярных цепей;
- радиационная — нарушение структуры под действием потока высокоионизированных частиц, увеличивающих реакционную способность полимера и уменьшающих ее химическое сопротивление. Отличительной особенностью данного вида деструкции является возможность отщепления от полимерной цепи низкомолекулярных осколков;
- механическая — деструкция под действием различных силовых полей. При этом наблюдается как уменьшение длины цепей макромолекул, так и образование радикалов, нарушение связей между макромолекулами;

- термическая — изменение структуры и межмолекулярных связей в полимерных цепях при тепловом воздействии;
- биологическая — нарушение структуры под действием ферментов, микроорганизмов.

Устойчивость полимерных материалов к воздействию факторов внешней среды принято характеризовать атмосферостойкостью.

Атмосферостойкость — это способность полимерных материалов выдерживать воздействие различных атмосферных факторов (солнечная радиация, тепло, кислород воздуха, влага, промышленные газы) в течение продолжительного времени без значительного изменения внешнего вида, а также эксплуатационных свойств. В большинстве случаев эти изменения носят необратимый характер, приводя к старению полимеров. Количественный критерий атмосферостойкости — соотношение значений некоторой выбранной характеристики материала (прочность, относительное удлинение, жесткость, диэлектрические свойства, время до появления трещин или до разрыва) до и после воздействия. Оценка ряда свойств проводится по эталонам (например, по изменению цвета) или по условным шкалам (например, по степени растрескивания). Результаты испытаний, полученные разными методами на различных приборах, не всегда сопоставимы. Особенно сложна система оценки атмосферостойкости полимерных покрытий. Ее проводят по внешнему виду (пятибалльная система) и защитным свойствам (пяти-, восьми- и десятибалльная системы).

Различают следующие виды разрушений полимерных покрытий: потеря блеска, изменение цвета, меление, растрескивание, отслаивание, пузыри и сыпь, а также разрушение покрытия вследствие коррозии металла.

Все виды разрушений определяются визуально (коррозию оценивают также «весовым» методом), а степень разрушения выражается отношением площади разрушенной поверхности к общей площади образца (в процентах).

Ввиду существенного влияния механических напряжений на процессы старения атмосферостойкость напряженных и ненапряженных полимерных материалов

различна. Это особенно характерно для резин, которые в растянутом состоянии под действием атмосферного озона покрываются трещинами, ориентированными перпендикулярно к направлению действующей силы.

Атмосферостойкость полимерных материалов, используемых в виде волокон и пленок, определяется их устойчивостью к фотохимическому воздействию солнечной радиации, которая ускоряет окислительные процессы. Атмосферостойкость массивных ненапряженных и непрозрачных для света полимерных материалов определяется их сопротивляемостью тепловому старению, а атмосферостойкость напряженных резин, в основном, их стойкостью к воздействию атмосферного озона.

У поверхности Земли на атмосферостойкость полимерных материалов наиболее активно влияет ультрафиолетовая часть солнечного спектра с длиной волны 290–350 нм, энергии которой достаточно для разрушения макромолекулы по связи C–C. При большей длине волны разрушение может произойти только при одновременном действии химических агентов (например, кислорода), что практически и происходит. Относительная интенсивность излучения для отдельных областей солнечного спектра изменяется в довольно широких пределах в зависимости от высоты стояния Солнца и условий поглощения света в атмосфере. Распределение энергии солнечного излучения в течение года также не остается постоянным.

Рассмотрим влияние различных факторов на атмосферостойкость. При повышении температуры окружающей среды ускоряются как окислительные процессы, так и улетучивание пластификаторов, противостарителей, что приводит к изменению исходных свойств, в частности, к росту жесткости и хрупкости полимерных материалов. Сильное охлаждение полимерных материалов, находящихся в соприкосновении с другими материалами (например, полимерные покрытия на металлах, резинометаллические изделия), вызывает их растрескивание или отслаивание из-за разности температурных коэффициен-

тов линейного расширения металла и полимера. Наличие в воздухе влаги отрицательно сказывается на атмосферостойкости гидролизующихся полимеров (целлюлозы, полиамидов); в то же время влага несколько улучшает сопротивляемость озонному растрескиванию резин, сорбирующих воду (натуральный и хлоропреновый каучуки). В реальных атмосферных условиях рассмотренные факторы действуют, как правило, одновременно или в различных сочетаниях.

Для получения достаточно надежных результатов испытания на атмосферостойкость из-за непостоянства атмосферных условий должны проводиться не менее 4–5 лет. Атмосферостойкость определяется, с одной стороны, климатом данной местности и условиями экспозиции (время года, дня, наличие прямой и рассеянной солнечной радиации, концентрация озона), а с другой — составом полимерного материала. В связи с этим при оценке атмосферостойкости обычно указывают, в какой климатической зоне проводились испытания (влажные или сухие субтропики и тропики, средняя полоса, районы Крайнего Севера).

Наряду с природой самого полимера на атмосферостойкость существенно влияют различные примеси и ингредиенты. Некоторые из таких веществ (например, катализаторы полимеризации, отбеливающие вещества, соли железа, диоксид титана, применяемый для матирования волокон) могут существенно ухудшать атмосферостойкость, сенсibilизируя фотоокислительные процессы. Для увеличения атмосферостойкости используют *стабилизаторы* (например, производные бензофенона, бензотриазола, углеродные сажи) или отражатели света (например, алюминиевый порошок).

8.2. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ АТМОСФЕРОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Атмосферостойкость полимерных материалов определяют в естественных атмосферных условиях и ускоренными лабораторными методами.

При испытаниях *в естественных атмосферных условиях* образцы закрепляют на стендах, располагаемых на открытой площадке и обращенных на юг под углом 45° к горизонту (для резин этот угол равен географической широте места). Периодически отмечают изменения внешнего вида, цвета, образование трещин и иные дефекты поверхности образцов, а также определяют физико-механические и другие свойства материала. Помимо испытаний на открытых площадках проводят экспозицию и в открытом помещении (под навесом), исключающем воздействие прямого солнечного света и атмосферных осадков. Лакокрасочные покрытия наносят на различные подложки. Каучуковые образцы испытывают в ненапряженном и нагруженном состояниях.

Лабораторные методы испытаний дают лишь качественную сравнительную оценку атмосферостойкости. Их можно разделить на следующие группы:

- методы, воспроизводящие действие только одного из факторов, определяющих атмосферостойкость (например, облучение ртутной лампой или другим источником света);
- методы, воспроизводящие одновременное воздействие нескольких атмосферных факторов (солнечное излучение, тепло, увлажнение) при их непрерывном или периодическом воздействии.

При этом используют установки, которые состоят из искусственных источников излучения, устройств для поддержания постоянных относительной влажности воздуха и температуры, фильтров для задержания коротковолновых ультрафиолетовых лучей, а также программного устройства для периодического дождевания и подогрева, смены «дня» и «ночи». В отечественной практике используются приборы ИП-1-2, ИП-1-3, везерометры АВК-2, федометры, ксенотесты.

Из выпускаемой за рубежом аппаратуры для определения свето- и погодостойкости в искусственных условиях наибольший интерес представляют ксенотест-450, ксенотест-150 и универсальный экваторомер. В ксенотесте-450 (Германия) в качестве источника све-

товой радиации применяется ксеноновая лампа (излучатель) мощностью 4,5 кВт (в ксенотесте-150 — мощностью 1,5 кВт).

Аппарат снабжен системой стеклянных фильтров, что обеспечивает облучение образцов световым потоком, близким по спектральному составу к солнечному излучению. Испытуемые образцы размещают на вращающемся барабане в специальных кассетах. Размеры облучаемой поверхности — 180×60 мм.

Испытания можно проводить при следующих режимах:

- автоматически контролируемые постоянные относительная влажность и температура;
- переменная влажность;
- одновременное действие световой радиации и влажности при установленной температуре;
- дождевание образцов в соответствии с выбранной программой испытаний.

Универсальный экваторомер (Япония) снабжен сменными источниками излучения, в качестве которых применяют ксеноновую трубчатую лампу мощностью 1,5 кВт или угольную электродуговую лампу закрытого типа. В первом случае аппарат используют для определения цветостойкости окрашенных полимерных материалов, во втором — для определения светостойкости. Аппарат позволяет проводить испытания при постоянных температуре, относительной влажности и периодическом дождевании. Образцы помещают на барабан, вращающийся с частотой 1 об/мин.

Для испытания деформированных резин используют светоозонные установки, которые ввиду особенностей принципа испытаний, проводимых при различных концентрациях озона, позволяют в ряде случаев оценивать атмосферостойкость.

Для лакокрасочных покрытий, эксплуатируемых во влажном тропическом и субтропическом климате, обычно проводятся циклические испытания, которые имитируют атмосферные условия промышленных или непромышленных районов с влажным тропическим климатом.

Циклические испытания в непромышленных районах проводятся в следующем порядке: 7 ч в камере влажности при температуре $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 95–100%; 11 ч в камере влажности при 23°C и относительной влажности воздуха 95–100%; 2 ч в камере солевого тумана (3% -ный раствор NaCl) при 40°C ; 3 ч в камере солнечной радиации с электродуговыми и ртутно-кварцевыми лампами; 1 ч — на воздухе. Один цикл соответствует 24 ч испытаний.

Испытания в атмосферных условиях промышленных районов с влажным тропическим климатом проводят по методу, аналогичному рассмотренному выше, с тем отличием, что вместо камеры солевого тумана образцы выдерживают 2 ч в атмосфере сернистого газа (концентрация SO_2 0,15%) при 50°C и относительной влажности воздуха 100%.

8.3. СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ВОЗДЕЙСТВИЮ АТМОСФЕРНЫХ ФАКТОРОВ

Полиэтилен (ПЭ) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ — наиболее распространенный полиолефин, традиционно считающийся нестойким к воздействию атмосферных факторов. Однако следует отметить, что стойкость ПЭ в значительной мере зависит от солнечного излучения, длительности хранения, интервала рабочих температур. Известно, например, что образцы из блочного ПЭ в виде пластин толщиной 2 мм после 10 лет хранения на неотапливаемых складах в разных климатических зонах сохраняют достаточную стабильность физико-механических свойств. У них не замечено потери массы и какого-либо изменения внешнего вида.

Стойкость ПЭ в условиях воздействия солнечного света резко варьируется. Результаты изучения закономерностей изменений прочностных свойств полиэтилена низкого давления (ПЭНД) в искусственных условиях, проводившегося на образцах, отлитых при температуре 140°C и испытывавшихся в течение 1000 ч, свидетельствуют о том, что прочность при растяжении уменьшилась на

20% , при изгибе — на 50% , относительное удлинение при разрыве — на 81% .

В таблице 10 указаны физико-механические свойства образцов из ПЭНД при атмосферном старении. При визуальном осмотре их поверхности видна густая сеть трещин. Материал становится хрупким, изменяется его цвет.

Таблица 10

Кинетика изменения прочностных свойств полиэтилена

Продолжительность испытания, ч	ПЭНД				ПЭНД, стабилизированный са- жей			
	Твердость, МПа	Предел прочности, МПа		Относительное удлинение, %	Твердость, МПа	Предел прочности, МПа		Относительное удлинение, %
		при растяжении	при изгибе			при растяжении	при изгибе	
0	19,9	13,2	9,7	150	42,0	29,4	35,5	25
100	19,9	13,4	9,9	130	43,0	29,6	35,5	20
150	20,0	13,8	10,2	98	33,0	30,3	41,5	22
200	20,0	13,8	12,0	42	46,0	32,0	42,0	20
250	19,2	13,1	11,5	42	42,0	32,0	35,2	19
300	20,3	11,9	10,6	40	48,0	32,4	32,0	20
350	20,5	10,1	8,6	32	45,4	30,0	26,4	18
400	20,8	10,1	5,7	30	46,0	28,2	25,8	22
450	21,0	10,0	5,0	30	49,6	27,0	25,0	20
500	21,3	9,8	4,6	28	49,8	27,3	24,8	21

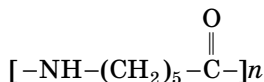
Образцы, испытывавшиеся в атмосферных условиях в течение 15 мес., снижают способность к деформации на 38% . Значительно варьируются их ударная вязкость и твердость. На поверхности полимера видны микротрещины, изменяется и надмолекулярная структура (НМС). Полиэтиленовые покрытия на металлической подложке представляют собой более сложную систему, чем блочный полимер или пленочный материал. Анизотропия НМС и напряжений, обусловленная наличием адгезионной связи полимера с металлом, вносит существенные коррективы в процессы старения полимера.

Данные по атмосферостойкости полиэтиленовых покрытий в естественных и лабораторных условиях свидетельствуют о том, что основным фактором, разрушающим полимерные покрытия в условиях действия внешней среды, яв-

ляется солнечный свет. Стойкость покрытий к воздействию излучения различных монохроматических областей солнечного спектра неоднозначна. На образцах, находящихся под фильтром УФС-2 (пропускающим лучи с длиной волны 300–360 нм), через 50 ч возникают поверхностные трещины. Дальнейшее пребывание в камере сопровождается прорастанием трещин до подложки. Влага, имеющаяся в покрытии, способствует образованию коррозии на металле. Появляются очаги отслоения покрытия. Через 150 ч покрытие перестает выполнять защитные функции. В атмосферных условиях на частях образцов, не защищенных фильтрами, наблюдаются трещины после 6 мес. испытаний.

Свойства *полиамидов* (ПА) существенно зависят от влагопоглощения, обусловленного содержащейся в атмосфере водой. Механизм влияния влаги на полиамиды точно не выяснен, однако установленным считается ее пластифицирующее действие при комнатной температуре. Изменяющиеся при этом физико-механические и электрические свойства могут быть частично возвращены при высушивании. Большую роль в процессах набухания ПА играет надмолекулярная структура.

Для *поликапроамида* (ПКА)



изменение механических свойств существенно зависит от условий облучения.

При действии УФ-излучения в вакууме, а также в присутствии O_2 образцы ПКА желтеют, причем интенсивность окраски возрастает с увеличением продолжительности облучения. Появление желто-коричневой окраски связано с образованием полисопряженных участков по длине макромолекулы.

ПКА-покрытия более устойчивы к воздействию климатических факторов по сравнению с ПЭ. Первые трещины, наблюдаемые невооруженным глазом, в ПКА отмечены после экспозиции образцов в течение года. Однако этому предшествует постепенная потеря блеска, что является

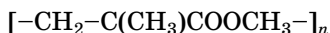
первым признаком начинающегося разрушения поверхностного слоя. Изменяются физико-механические и диэлектрические свойства. Исследования ПКА-покрытий показали, что их НМС также существенно трансформируется, наблюдается растрескивание материала. По мере увеличения времени экспозиции исчезают характерные структурные элементы. Среднечисленная молекулярная масса полимерной основы покрытия уменьшается на 40–50% по сравнению с исходной. Указанные изменения ПКА-покрытий наблюдаются исключительно на поверхностях, подвергнутых облучению прямым солнечным светом. На поверхностях, подвергавшихся воздействию всех погодных факторов и рассеянной солнечной радиации, описанные изменения после полевых испытаний в течение трех лет не замечены.

Фактором, разрушающим покрытие в атмосферных условиях, является УФ-излучение ($\lambda = 300\text{--}340$ нм). На образцах, находящихся под светофильтром, поглощающим УФ-излучение, после 1000 ч не замечено трещин, не обнаружено изменений химической структуры материала. Трещины наблюдались через 700 ч испытаний только на покрытиях, находившихся под светофильтром УФС-2. При фотолизе ПКА-покрытий происходит изменение кристаллической фазы материала.

Кристаллические модификации в ПА находятся в динамическом равновесии при определенной температуре. Так, стеклообразные полиамиды, полученные посредством быстрого охлаждения, переходят в кристаллическое состояние. Кристаллизация значительно ускоряется в присутствии влаги, действующей как пластификатор. Со временем повышается плотность материала, происходит вторичная кристаллизация, сопровождающаяся резким скачком плотности, которая зависит от совершенства кристаллической структуры, образовавшейся в процессе первичной кристаллизации. Процессом вторичной кристаллизации можно объяснить резкий рост микротвердости в первые 400 ч испытаний. Одновременно с кристаллизацией протекает процесс диффузии влаги в полимерный материал. На первом этапе (до 400 ч) испытаний преобла-

дает процесс кристаллизации. Затем идет «разрыхление» структуры в связи с уменьшением относительной молекулярной массы и наблюдается снижение микротвердости.

Полиметилметакрилат (оргстекло)



считается устойчивым к воздействию атмосферных факторов, в связи с чем применение его чрезвычайно разнообразно: в авиа-, автомобиле- и судостроении, в промышленном и гражданском строительстве. Максимальное снижение прочности органического стекла марок СОЛ и СТ-1 после 10 лет атмосферного старения составляет менее 20%. При этом приблизительно на 6,5% уменьшается светопрозрачность материала, который приобретает желтый оттенок. В условиях хранения на отопляемых складах в течение 10 лет несколько изменяется прочность при растяжении. Остальные показатели за указанный период почти не изменяются.

На основании опыта эксплуатации стекол в условиях повышенной солнечной радиации можно сделать вывод, что после 600 ч появляются «трещины серебра» (1–2 на 1 см²), относительная поверхность поражения составляет 18–19%. Наблюдаются трещины разного характера (рис. 62), преобладают трещины длиной менее 1 мм.

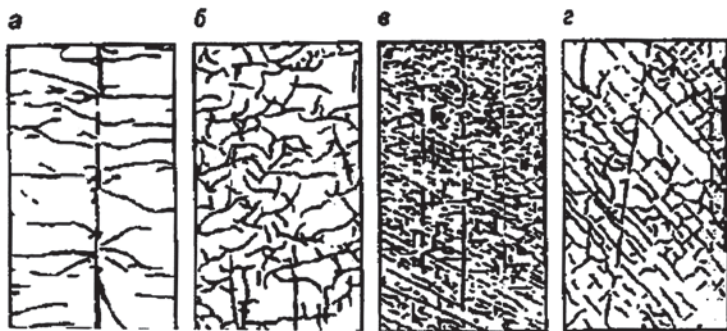


Рис. 62

Микротрещины, возникающие в образцах органического стекла при воздействии атмосферных факторов и деформации изгиба после предварительного циклического нагрева:

а — без нагрева; *б–г* — с нагревом (10, 50 и 100 циклов соответственно).

Фторопласты — конструкционные материалы, стойкие к минеральным кислотам, углеводородам, галогенсодержащим растворителям, излучению, истиранию (по абразивостойкости они приближаются к ПА). Они физиологически безвредны, допущены к использованию в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, имеют пониженную горючесть.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) является полимером тетрафторэтилена $[-CF_2-CF_2-]_n$. Он обладает высокой химической стойкостью, разрушается только расплавами щелочных металлов, фтором и фторированным керосином.

Важными свойствами фторопласта-4 является его теплостойкость, прочность и низкий коэффициент трения. Фторопласт-4 — диэлектрик, устойчив к деформации, но характеризуется низкой адгезией. Фторопласты (блоки) обладают высокой стабильностью механических свойств при старении. В атмосферных и лабораторных условиях характер изменения их свойств аналогичен.

Эти материалы могут быть рекомендованы для эксплуатации на открытом воздухе в районах с теплым влажным климатом. В условиях действия УФ-излучения в диапазоне 290–400 нм фторопласт в виде волокон теряет упругость и способность к деформации, легко рвется. Пленки окрашиваются и становятся хрупкими, на поверхности появляются трещины. Предел прочности постепенно уменьшается. Фторопластовые покрытия для защиты металлов вызывают большой практический интерес, так как отличаются чрезвычайно высокой химической стойкостью к различным реагентам при повышенных температурах. Однако нельзя отождествлять стойкость к химическим реагентам с атмосферостойкостью покрытий и их стабильностью. Покрытия на основе фторопластов обладают разной долговечностью в зависимости от физической структуры материала покрытия, которая в свою очередь обусловлена режимами нормирования. Повышение атмосферостойкости фторопластовых покрытий достигается при нанесении их на специальные грунтовочные слои. Фторопласты используются для изготовления химически

стойких труб, насосов, теплообменников, а также прокладок, сальниковой набивки, клапанов и фильтров для кислот.

По сравнению с покрытием из фторопласта-3 и фторопласта-3М покрытия из фторлона-2 обладают большей долговечностью в атмосферных условиях. Покрытия, полученные при разных температурах, имеют сравнительно высокую микротвердость (100–120 МН/м²).

Поливинилхлориды (ПВХ) — высокомолекулярные продукты полимеризации винилхлорида — $[-CH_2-CHCl-]_n$.

Полимер за счет связанного хлора обладает пониженной горючестью. ПВХ хорошо пластифицируются. На их основе получают различные по свойствам полимеры. ПВХ разделяют на пластифицированный (*пластикат*) и непластифицированный (*винипласт*).

Пластикат получают смешиванием ПВХ с пластификаторами, которые снижают температуру затвердевания и вязкого течения, облегчая переработку материала. С увеличением содержания пластификатора растет морозостойкость материала, относительное удлинение при растяжении. Понижаются диэлектрические и механические характеристики.

Винипласты — жесткие пластмассы. Получают смешиванием ПВХ со стабилизаторами и наполнителями. Материал стоек к воде, микробиологическим повреждениям, химическим реактивам. Но обладает низкой ударной прочностью и теплостойкостью.

ПВХ применяется при изготовлении трубок, изолирующих прокладок, буферов, подлокотников, ковриков, пластизолей защиты кузовов, герметизации швов.

Поликарбонаты (ПКР) $[-O-R-O-CO-]_n$ являются термопластичными материалами, применяемыми в литевых изделиях, листах и изделиях, получаемых экструзией. К основным свойствам ПКР относят высокую ударную прочность, нетоксичность, прозрачность, химическую стойкость, хорошие электрические свойства, склонность к самогашению, сопротивление ползучести и высокую теплостойкость, а также небольшую усадку при переработке, что облегчает конструирование. ПКР широко ис-

пользуют в оптике, светотехнике. В связи с этим важны знания о его стойкости к воздействию атмосферных факторов, так как изделия из ПКР должны отличаться стабильностью свойств и размеров в разных условиях эксплуатации.

По сравнению с описанными ранее термопластами ПКР подвержен влиянию влаги в большей степени, чем УФ-излучения. Представляют интерес исследования по определению стойкости ПКР к динамическому воздействию капель дождя, в результате чего происходит снижение прозрачности материала, пожелтение. Степень прозрачности ПКР в данном случае зависит от угла и скорости падения капель; наибольшие изменения происходят при угле падения 90° и скорости 10 м/с.

Покрытия на основе ПКР обладают повышенной стойкостью по отношению к УФ-излучению, они без разрушения выдерживают испытания по стандартному режиму в течение 800 ч. Для сравнения: покрытия из ПЭНД в таких же условиях разрушаются через 100 ч. Покрытия, испытывавшиеся по режиму с орошением, имели меньшую стойкость (первые трещины, наблюдаемые визуально, появились через 600 ч).

При испытаниях в воде для всех выбранных температурно-временных режимов на покрытиях возникают трещины уже через 50 ч. В естественных условиях покрытия теряют защитные свойства через 14 мес. При этом сеть трещин появляется как на облучаемой стороне, так и на необлучаемой. Последнее объясняют тем, что вода, попадая на обе стороны образца, инициирует разрушение покрытий.

В процессе испытаний происходит незначительное изменение микротвердости, блеск после 600 ч уменьшается на 15–20% по сравнению с первоначальным.

Полиэфирные стеклопластики — композиционные материалы, содержащие стекловолоконистые наполнители и связующие на основе ненасыщенных полиэфирных смол. Связующее содержит также инициатор отверждения, ускоритель и другие добавки для обеспечения эксплуатационных и технологических свойств стеклопластов.

Различают стеклопластики *контактного формования* и *препреги*. В стеклопластике контактного формования наполнителем является стеклоткань. Материал получается в момент изготовления детали путем послойной пропитки и укладки наполнителя в форму. Таким методом можно создавать крупногабаритные панели при обычных давлениях и температурах на простых конструкциях. К недостаткам технологии относят трудоемкость и длительность процесса. Используют для изготовления кузовов или кузовных деталей в автомобилестроении.

Препреги (SMC) — полностью готовые к переработке, предварительно пропитанные, защищенные с двух сторон пленкой, материалы. Содержат наполнитель, инициатор отверждения, смазки. Перерабатываются в изделия методом горячего прессования в закрытых пресс-формах. Материал обладает высокими механическими свойствами. Используется в автомобилестроении.

Эпоксидные смолы — продукты поликонденсации многоатомных фенолов с эпоксигидрогруппой. Эпоксидные смолы имеют хорошую адгезию к металлу, стеклу и другим материалам. После отверждения становятся инертными к действию щелочей, кислот, солей, бензина, ацетона и других органических растворителей.

Стеклопластики на основе эпоксидных диановых (ЭД) смол испытывали в атмосферных условиях средней полосы стран СНГ и по ускоренным режимам. Образцы подвергали совместному воздействию облучения в диапазоне 300–1000 нм, температурного удара (+55°C, –45°C), переменной влажности и систематическим орошением водой. Максимальный срок эксплуатации составил 2000 ч.

В результате изучения состояния поверхности образцов стеклопластика после атмосферного старения установлено, что на облучаемой стороне образцов наблюдаются потеря блеска, а также эрозия поверхностного слоя связующего, при длительных испытаниях приводящая к обнажению структуры стеклоткани и увеличению шероховатости поверхности. Однако дополнительные исследования показали, что эти процессы происходят только

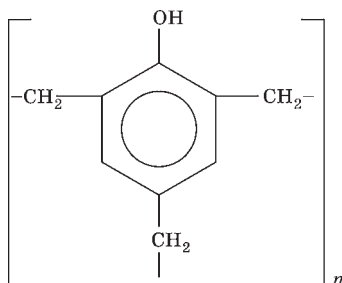
в поверхностном слое связующего, поэтому после удаления верхнего слоя толщиной не более 0,05 мм на поверхности трещин не обнаруживается.

Исследования НМС и анализ спектров образцов эпоксидных связующих до и после атмосферного старения позволяют объяснить эрозию поверхностного слоя. Основываясь на имеющихся данных, можно предположить, что под действием солнечной радиации в поверхностном слое связующего происходит вторичное структурообразование. Образование вторичной НМС из укрупненных элементов способствует появлению микротрещин на границе раздела элементов. При воздействии ветра, дождя и снега свободные частицы отделяются от поверхности и происходит поверхностная эрозия связующих. Характерным видом разрушения стеклопластиков является освобождение волокон от связующего и их отслаивание. Трещины не распространяются вглубь изделия в случае применения стеклоткани в качестве армирующего элемента.

В машиностроении широко применяют *древесно-полимерные* композиты на основе фенолоформальдегидных смол. Установлено, что в древопластиках при воздействии атмосферных факторов происходят процессы структурирования полимера, выполняющего роль связующего, которые обуславливают возникновение микро- и макротрещин в композитном материале. Излучение солнечного спектра ускоряет дополнительную структурную перестройку, вследствие чего сокращается интервал времени, необходимый для снижения механических свойств материала.

По стойкости к воздействию атмосферных условий в средней части Европы смолы можно расположить в следующем порядке: фенольные, дициандиамидные, меламиноформальдегидные. Однако при сравнении атмосферостойкости термопластов и конструкционных материалов на основе термореактивных полимеров видно, что последние отличаются большей стабильностью свойств и предпочтительнее для использования в изделиях, эксплуатируемых в атмосферных условиях.

Фенопласты



— пластмассы на основе фенолформальдегидных смол. Их получают поликонденсацией фенола и формальдегида в присутствии кислотно-основных катализаторов.

Фенопласты подразделяют на *порошкообразные*, *волокнистые* и *слоистые*.

Фенопласты, изготовленные из пресс-порошков, содержат порошкообразные наполнители (древесную муку, минералы). Используются для изготовления держателей, изолирующих втулок, шайб, ручек, деталей электрооборудования.

В волокнистых фенопластах наполнители могут быть хлопчатобумажными (*волокниты*) или из стекловолокон (*стекловолокниты*). Являются материалами для изготовления деталей повышенной прочности на ударный и статический изгиб: кожух радиатора, крышки аккумуляторов, детали электроизоляционного назначения.

В слоистых фенопластах наполнитель (ткань, бумага) укладывается слоями. В случае тканевого наполнителя материал называется *текстолитом* и применяется для изготовления шестерен распределительного вала, крыльчаток водяного насоса, уплотнительных и изолирующих шайб, деталей антифрикционного назначения. Если наполнителем является бумага, получают *гетинаксы*. Из гетинаксов изготавливают уплотнители, печатные платы и др.

В отличие от индивидуальных неорганических и органических веществ полимерные материалы представляют собой сложную смесь химических соединений. Помимо

собственно полимера в него входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители, смазки, красители, пигменты, пенообразователи и другие добавки (табл. 11).

Таблица 11

Составные компоненты полимерных материалов

Компоненты	Назначение	Пример
Наполнитель	Повышение механических свойств и устойчивости в агрессивных средах, удешевление	Органические: технический углерод, древесная мука, бумага. Неорганические: слюда, мел, каолин, тальк
Пластификатор	Увеличение пластичности, морозостойкости, огнестойкости, расширение рабочего интервала температур	Сложные эфиры различных кислот, полиэфиры, минеральные и растительные масла
Стабилизатор	Повышение термостойкости, устойчивости к действию света, окислению и т. д.	Диоксолан
Отвердитель	Создание трехмерной структуры в полимере	Полиамины, гликоли, ангидриды органических кислот
Смазка	Предотвращение прилипания материала к оборудованию в процессе переработки и изготовления деталей	Стеарин, олеиновая кислота
Краситель	Придание окраски	Природные или синтетические вещества (ализариновый голубой, малахитовый зеленый и др.)

В зависимости от поведения при нагревании полимерные материалы делят на термопластичные (термопласты) и термореактивные (реактопласты). Первые характеризуются линейной структурой макромолекул, вторые — сетчатой плоскостной или трехмерной структурой.

Термопласты обладают способностью плавиться при нагревании и затвердевать при охлаждении, растворяться в определенных растворителях. К ним относятся полистирол, полиэтилен и др.

Термореактивные смолы (реактопласты) необратимо превращаются при нагревании и длительном хранении в твердые неплавкие и нерастворимые продукты. Их называют *резольными* смолами (фенолформальдегидные, эпоксидные и др.).

Термореактивные полимерные материалы имеют ряд особенностей, благодаря которым их применяют, в основном, как матрицы композитных материалов. В качестве армирующих элементов используют стекло- и углеткани, древесные опилки, различные волокна.

Термопластичные и термореактивные полимерные материалы имеют принципиальные различия в закономерностях их взаимодействия с агрессивными средами. Эти материалы наносят на защищаемый металл по различной технологии.

В связи с тем, что эти полимеры широко применяют в качестве конструкционных материалов, вопросы влияния на них окружающей среды являются существенными. Анализ атмосферостойкости свидетельствует о том, что процессы разрушения композитных материалов зависят от типа связующего, вида наполнителя, технологических режимов их получения (температуры и времени формирования), а также от действия факторов окружающей среды. Например, известно, что в условиях тропического климата прочность стеклопластиков уменьшается на 30% после экспозиции в течение трех лет. Исследования показали, что в условиях влажного приморского климата Юго-Восточной Азии прочностные свойства стеклопластиков на основе эпоксифенольного (ЭФ) и фенолофурфурольного (ФН) связующих после двух лет пребывания на открытой площадке, а также под навесом, изменились незначительно. Несколько снизилась прочность при статическом изгибе ЭФ-стеклопластиков (на открытой площадке — до 75% от исходного значения, под навесом — до 90%). Водопоглощение образцов, экспонировавшихся на открытой площадке, составило 2%, в складских помещениях — 1%. Наблюдалось изменение внешнего вида образцов в результате эрозии поверхности.

8.4. ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Анализ процессов, происходящих в полимерах под действием атмосферных условий, позволил определить основные факторы, инициирующие снижение долговеч-

ности композитных материалов: УФ-излучение, низкие и высокие температуры, жидкие среды, механические нагрузки. При старении в матрице полимерных композитов происходит переориентация структурных элементов на молекулярном и надмолекулярном уровнях, обуславливающая возникновение напряжений и дефектов в полимерном материале. Выявлены главные параметры связующего, от которых зависит долговечность композитного материала. Основные пути повышения атмосферостойкости данных материалов на основе полимеров — получение термодинамически устойчивых молекулярных и надмолекулярных структур и снижение внутренних напряжений, возникающих в процессе переработки и эксплуатации. Это может быть достигнуто:

- оптимизацией температурно-временных режимов формирования;
- созданием эластичных прослоек между компонентами системы, способных компенсировать разность коэффициентов термического расширения;
- добавкой наполнителей, в присутствии которых реализуется возможность многократного сжатия и растяжения;
- введением структурирующих добавок, свето- и термостабилизаторов;
- формированием защитных слоев на поверхности изделий;
- конструктивным решением деталей и узлов машин, обеспечивающим оптимальное сочетание полимера, металла, силикатов.

Применение того или иного метода обусловлено спецификой эксплуатационных условий, типом соединения полимера с другими материалами (покрытия, облицовки).

Анализ проведенных испытаний показал, что долговечность блочных изделий значительно выше при наличии в поверхностном слое напряжений сжатия. Это достигается с помощью разных способов модифицирования поверхности, термообработкой изделий.

Долговечность полимерных покрытий в значительной степени зависит от стабильности надмолекулярных

образований, которую обуславливают оптимальные температурно-временные условия формирования (табл. 12).

Устойчивость термореактивных полимеров к факторам внешней среды можно повысить, варьируя режим отверждения. Как показали исследования, с возрастанием температуры отверждения увеличиваются рыхлость структуры, внутренние напряжения и хрупкость полимера, снижается его стойкость к внешним воздействиям.

Предпочтительную с точки зрения долговечности плотность упаковки макромолекул можно получить путем введения в полимер специальных структурообразующих добавок. В качестве таких добавок используют оксиды ванадия, хрома и титана, нитрит натрия, сажу, фторсодержащие полимеры, гидролизный лигнин и другие органические модификаторы. Повышение долговечности полимерных материалов может быть достигнуто и введением наполнителей, не обладающих структурообразующим действием. В этом случае устойчивость полимеров повышается за счет химического модифицирования или улучшения физико-механических характеристик материала.

Таблица 12

Оптимальные режимы формирования полимерных покрытий

Материал покрытая	Количество слоев	Температура нагрева подложки, °C	Температура оплавления образцов, °C	Продолжительность оплавления образцов, мин
Полиэтилен низкого давления	2	250	250	15
Поливинилбутираль	1	250	250	5
Фторопласт-32Л	2	270	220	10–12
Фторопласт-3М	2	300	280	30 (I слой), 360 (II слой)
Фторопласт-2	1	340	340	60
Пентапласт	1	240	240	30
Поликарбонат	1	290	330	8–10
Эпоксидная порошковая краска П-ЭП-971	1	180	180	30
Полиэфирная порошковая краска П-ПЭ-1130у	1	180	150	15

Одним из широко используемых методов защиты полимеров от воздействия УФ-излучения является химическая стабилизация — введение специальных добавок (так называемых стабилизаторов), которые снижают скорость химических процессов, обуславливающих старение полимеров. Для защиты от излучения применяют светостабилизаторы, действие которых основано на поглощении фотохимически активного компонента солнечной радиации или на дезактивации возбужденных молекул, уже поглотивших квант света («тушение» возбужденных состояний).

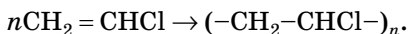
Долговечность стабилизированных полимерных материалов при этом значительно выше, чем дестабилизированных. Эффективными стабилизаторами являются те соединения, которые оказывают стабилизирующее воздействие, не изменяя энергетических условий формирования равновесных конформаций макромолекул полимера в гетерогенных системах.

Часто проблему повышения долговечности полимеров решают путем упрочнения поверхностных слоев, т. е. создания слоя с минимальными дефектностью и напряжениями сжатия. В зависимости от воздействующих факторов упрочнение поверхностного слоя достигается с помощью различных методов. Наиболее эффективные из них связаны с защитой зоны непосредственного контакта изделия со средой: создание подслоев и грунтов, использование барьерного слоя, способного улавливать агрессивные агенты и нейтрализовать их.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Рассчитайте расход (м^3 , н. у.) винилхлорида для получения 15 т полимера суспензионным методом, если выход поливинилхлорида, содержащего 3% примесей (по массе), составил 95%.

Решение. Поливинилхлорид получают по реакции полимеризации из винилхлорида:



Определим массу поливинилхлорида без примесей:

$$m_{\text{ПВХ}} = 15 \cdot 0,97 = 14,55 \text{ т.}$$

Рассчитаем массу полимерного продукта с учетом выхода:

$$m_{\text{полимера}} = \frac{m_{\text{ПВХ}}}{\eta} = \frac{14,55}{0,95} = 15,31 \text{ т.}$$

Найдем массу и объем мономера:

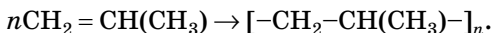
$$m_{\text{мономера}} = \frac{m_{\text{полимера}} \cdot M_{\text{М}}}{M_{\text{П.з}}} = \frac{15,31 \cdot 62,5}{62,5} = 15,31 \text{ т;}$$

$$V_{\text{мономера}} = \frac{15,31 \cdot 10^6 \cdot 22,4}{62,5} = 5489 \text{ м}^3.$$

Ответ: 5489 м³.

Пример 2. Образец полипропилена, полученный полимеризацией пропена массой 10,5 г, содержит $3,01 \cdot 10^{20}$ макромолекул. Определите значение средней молярной массы полипропилена и степень полимеризации.

Решение. Полипропилен получают из пропена по реакции



Найдем количество вещества полипропилена:

$$n = \frac{N}{N_{\text{А}}} = \frac{3,01 \cdot 10^{20}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Молярная масса макромолекулы равна

$$M = \frac{m}{n} = \frac{10,5}{5 \cdot 10^{-4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Средняя молярная масса полимера равна

$$\bar{M} = \frac{M_{\text{полимера}}}{M_{\text{мономера}}} = \frac{21\,000}{42} = 500.$$

Ответ: 500.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое полимеры? Что служит сырьем для получения полимеров?
2. С помощью каких реакций можно получить полимеры?
3. Что такое атмосферостойкость? Как определяется атмосферостойкость и какие факторы на нее влияют? Какие вещества увеличивают атмосферостойкость?
4. Дайте характеристику полимерам: полиолефинам, полиамидам, полиметилметакрилатам, фторопластам.
5. Какие виды стеклопластиков фенопластов вам известны?
6. Как делят полимеры по поведению при нагревании?
7. В качестве регулятора молекулярной массы поликапроамида используют уксусную кислоту. Рассчитайте расход технической (99%-ной) кислоты на 1 кг поликапроамида, если в реакцию вступает 65% ее массовых долей, а на 1 моль полимера расходуется 1 моль кислоты. Молекулярная масса поликапроамида 22 000.
8. При перекисной вулканизации этиленпропиленовых и кремнийорганических каучуков на 100 масс. долей каучука берут 3 масс. доли перекиси бензоила. Сколько массовых долей гидроперекиси изопропилбензола надо взять для вулканизации 106 масс. долей каучука вместо перекиси бензоила, чтобы вызвать такой же эффект сшивания?
9. Рассчитайте массу суспензионного поливинилхлорида и стабилизатора стеарата калия для получения 1500 м пленочного винипласта, используемого в качестве электроизоляционного материала. Ширина пленки 0,8 м, толщина $8 \cdot 10^{-4}$ м, плотность 1400 кг/м^3 . Потери при вальцевании 3%. Массовая доля стабилизатора в пленке 4%.
10. Какая получается смола: резольная или новолочная, если для поликонденсации израсходовано 15 кг фенола и 7,5 л формалина (содержание CH_2O в формалине 40 г/100 мл)?

11. Образец поливинилхлорида, используемый в качестве защитного покрытия, получен полимеризацией хлорэтена массой 18,75 г и содержит $9,406 \cdot 10^{20}$ макромолекул. Хлорэтен, не вступивший в реакцию полимеризации, может обесцветить 200 г 4% -ного раствора брома в тетрахлорэтаноле. Определите значение средней молярной массы поливинилхлорида.

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозия — это самопроизвольный физико-химический процесс взаимодействия металла с окружающей средой, протекающий с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металла выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве. Эти процессы обусловлены объективными законами, изменить которые мы не в состоянии. Однако, познав эти законы, можно уменьшить скорость коррозии и эффективно препятствовать ее протеканию.

Методы защиты от коррозии следуют из ее определения. Поскольку она вызвана взаимодействием металла и окружающей среды, возможны такие направления защиты:

- 1) изоляция металла от воздействия агрессивной среды;
- 2) изменение свойств коррозионной среды.

Реализуя первое направление, металл изолируют от окружающей среды путем нанесения на его поверхность различных покрытий, более устойчивых к агрессивной среде, чем сам металл. Такими покрытиями могут быть пленки из труднорастворимых оксидов и солей данного металла, других металлов, силикатов, цементов, смол, пластмасс, лаков и красок, эмалей и смазок. Покрытие увеличивает коррозионную стойкость металла, а функциональные свойства изготовленных из него изделий при этом не изменяются.

Второе направление защиты основано на изменении свойств агрессивной среды путем обработки различного рода реагентами или введения добавок, снижающих ее агрессивность. Так, если причина коррозии — кислород, то его удаляют в специальных деаэраторах или вводят поглотители кислорода (гидразингидрат, сульфит натрия). Для снижения агрессивности среды в нее вводят ингибиторы коррозии. Для защиты от атмосферной коррозии используют летучие ингибиторы.

Изучение особенностей протекания электрохимической коррозии позволило разработать еще одну, наиболее мощную и эффективную группу методов защиты — электрохимическую защиту. К ее разновидностям относят анодную, катодную и протекторную защиту, электродренаж.

При анодной защите защищаемый объект подвергают воздействию анодного тока такой силы, чтобы сдвинуть потенциал объекта в пассивную сторону. При катодной защите к защищаемому объекту подсоединяют отрицательный полюс источника тока, а к положительному полюсу — дополнительный электрод (чугунный или стальной лом). Разновидностью катодной защиты является протекторная защита. К защищаемой конструкции подсоединяют (замыкают) накоротко более электроотрицательный металл — протектор. В создавшемся коррозионном элементе протектор становится анодом и защищает основную конструкцию, ставшую катодом, от разрушения. Электродренаж предполагает устойчивое поддержание направления электрического тока и значения электрического потенциала с помощью элементов электрической схемы установки.

Перспективны различные комбинированные методы защиты: катодная защита с одновременным созданием на металле защитных пленок или введением ингибиторов в агрессивную среду, использование ингибированных пленочных и лакокрасочных покрытий и т. п.

Эффективный метод защиты от коррозии — рациональное конструирование и правильная эксплуатация металлических сооружений. Известно, что неудачные

конструкции химической аппаратуры, мостов, морских судов являются причиной возникновения застойных зон, зазоров, неплотностей, концентраций механических и тепловых напряжений, что приводит к интенсивной коррозии и разрушению. В то же время в процессе конструирования узла или детали можно предусмотреть решения, которые сводят к минимуму возможность коррозии. Поэтому важно учитывать такие факторы, как контакт разнородных металлов, наличие щелей, зазоров, застойных зон, появление напряжений, характер обработки поверхности.

9.1. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Нанесение металлических покрытий — один из наиболее распространенных методов защиты от коррозии. Такие покрытия не только защищают от коррозии, но и придают поверхности твердость, износоустойчивость, электропроводность, отражательную способность, обеспечивают декоративность изделия.

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

К *анодным* относят покрытия, обладающие более электроотрицательным потенциалом, чем защищаемый металл. Срок их службы определяется толщиной и скоростью коррозии покрытия в данных условиях. Они защищают металл не только механически, но и электрохимически. Покрытие становится анодом при коррозии, основной металл — катодом и не подвергается разрушению, пока сохраняется электрический контакт покрытия с металлом и через систему проходит достаточный ток. Поэтому пористость таких покрытий не влияет на скорость коррозионного процесса. Анодные покрытия на железе обладают, как правило, высокой коррозионной стойкостью и применяются обычно для защиты от атмосферной коррозии или коррозии в нейтральных либо слабощелочных средах. Анодными по отношению к железу являются цинк и кадмий.

Катодными называют покрытия, имеющие более положительный потенциал, чем защищаемый металл. Такие покрытия надежно защищают металл только при условии их сплошности. В противном случае возникает гальванический элемент, в котором основной металл, являясь анодом, разрушается. Катодные покрытия защищают металл чисто механически, изолируя его от агрессивной среды. В местах нарушения таких покрытий развивается язвенная или подповерхностная коррозия. К катодным покрытиям по отношению к железу относятся медь, никель, олово, свинец, хром.

Металлические покрытия до сравнению с неметаллическими обладают большей механической прочностью, хотя технология их нанесения сложнее.

9.1.1. Способы нанесения металлических покрытий

По способу нанесения их делят на гальванические, химические, диффузионные, металлизационные и механотермические.

Гальванические покрытия получают методом электролитического осаждения металла из раствора соответствующих солей (метод гальваностегии). Металл, на который наносят покрытие, является катодом, а анодом служат пластины осаждаемого металла. Толщину слоя выделившегося металла можно определить по формуле

$$\delta = \frac{i_k k \eta \tau}{\rho}, \quad (61)$$

где δ — толщина покрытия, мкм; i_k — плотность катодного тока, А/м²; k — электрохимический эквивалент осаждаемого металла; η — выход по току, %; τ — время осаждения, с; ρ — плотность осажденного металла, г/см³.

Гальванические покрытия в основном применяют для защиты от коррозии железа и углеродистых сталей. Наибольшее распространение получили покрытия цинком и кадмием (примерно 40% всего производимого в мире цинка используется для нанесения покрытий).

Гальванические покрытия имеют следующее назначение:

- защита от коррозии (цинкование, кадмирование, лужение);
- придание защитно-декоративных свойств (никелирование, хромирование, серебрение, золочение);
- увеличение электропроводности (меднение, серебрение, золочение);
- повышение твердости и износостойкости (хромирование, родирование, палладирование);
- получение магнитных пленок (осаждение сплавов Ni-Co и Fe-Ni);
- улучшение отражательной способности поверхности (серебрение, родирование, палладирование, хромирование);
- улучшение способности к пайке (лужение, осаждение сплава Sn-Pb);
- уменьшение коэффициента трения (осаждение сплавов Sn-Pb, In-Pb).

Качество наносимых покрытий во многом определяется их структурой. Мелкокристаллические покрытия более плотные, лучше сцепляются с поверхностью защищаемого изделия.

Получение качественных покрытий с хорошим внешним видом и высокой прочностью сцепления с основным металлом невозможно без тщательной подготовки. Перед нанесением покрытия поверхность металла очищают, удаляют неровности, царапины, заусенцы. Для этого используют песко- и дробеструйную обработку, галтовку, шлифование и полирование. Затем металл обезжиривают, обрабатывая горячим раствором Na_2SO_4 и протирая мелом в смеси со щелочью.

Минеральные масла в щелочах не омыляются, поэтому для их удаления в щелочные растворы вводят дополнительные эмульгаторы и смачивающие добавки (синтанол, жидкое стекло). Хорошие результаты дает использование для обезжиривания органических растворителей (керосина, бензина, четыреххлористого углерода).

Для удаления оксидов поверхность металла протравливают 15–20% раствором H_2SO_4 в течение 10 мин. Для окончательного удаления оксидов деталь очищают *дека-*

пированием, подключая перед гальванизацией на короткое время к аноду. Толщина гальванических покрытий может достигать 100 мкм.

Для получения нужной структуры покрытий, улучшения их качества и адгезии необходимо соблюдать следующие технологические требования:

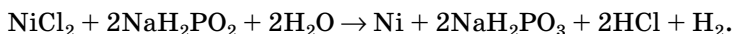
- процесс должен протекать при максимально возможном перенапряжении;
- концентрация раствора должна быть высокой — это обеспечивает возникновение большого количества центров кристаллизации и более мелкокристаллическую структуру;
- pH среды необходимо поддерживать на оптимальном уровне ($\text{pH} \sim 5$), так как при увеличении pH будут образовываться гидроксиды, ухудшающие качество покрытия; в слишком кислой среде ($\text{pH} < 4$) может начаться наводороживание покрытия;
- требуется соблюдение температурного и конвекционного режима;
- с целью улучшения структуры покрытий можно вводить в электролит специальные добавки.

Химические покрытия. Химические способы нанесения покрытий широко применяются в промышленности. Они позволяют получать металлические покрытия большой толщины без наложения электрического тока. Химический способ позволяет получать равномерные покрытия на деталях сложной конфигурации, причем не только на внешней поверхности, но и на внутренней. Химическим способом получают никелевые и медные покрытия, а также покрытия из их сплавов. Процесс осуществляется путем восстановления металла из слабокислых или слабощелочных растворов солей. Основными компонентами являются соль металла покрытия, восстановитель (гипофосфит, борогидрид) и добавки, стабилизирующие раствор и препятствующие протеканию восстановительного процесса в объеме электролита.

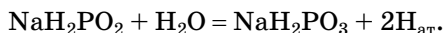
По сравнению с электрохимическими химические никелевые покрытия обладают повышенной твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, поэтому мо-

гут быть рекомендованы для деталей, работающих в условиях трения, особенно при отсутствии смазки. Покрытия имеют небольшую пористость и достаточно высокие декоративные свойства, поэтому применяются в качестве защитно-декоративных.

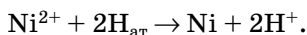
Реакция осаждения никеля может быть представлена уравнением



В основе процесса лежит реакция взаимодействия гипофосфита натрия с ионами никеля. В водном растворе гипофосфит натрия подвергается гидролизу с образованием фосфита натрия и атомарного водорода:

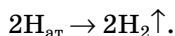


Атомарный водород, адсорбированный на поверхности покрываемого металла, восстанавливает ионы никеля:



Одновременно атомарный водород взаимодействует с анионами $\text{H}_2\text{PO}_2^{-1}$ и $\text{H}_2\text{PO}_3^{-1}$, восстанавливая фосфор до элементарного состояния, поэтому образуется никелевое покрытие, содержащее фосфор.

При химическом никелировании всегда выделяется водород:



На эту реакцию расходуется более 60% выделяющегося по реакции водорода.

При обычных условиях восстановление никеля не происходит. Для того чтобы происходило восстановление ионов никеля, необходимо наличие катализатора. Каталитическими свойствами может обладать основной металл или компоненты сплава, из которого изготовлена деталь, например, железо, титан, алюминий и осаждающийся никель.

На скорость химического никелирования оказывают влияние и такие факторы, как температура, концентрация и соотношение гипофосфита натрия и соли никеля, природа и количество органических добавок.

Температуру никелирования поддерживают равной 80–90°C. При повышении температуры с 80 до 90°C скорость осаждения увеличивается в 1,5 раза, а при снижении ее до 70°C процесс осаждения прекращается.

Химическое никелирование протекает при pH 4–4,5 и 8–10, поэтому растворы, в которых происходит осаждение покрытия, делятся на кислые и щелочные. При $\text{pH} < 4$ процесс осаждения прекращается, при $\text{pH} > 5,5$ начинается гидролиз солей никеля с образованием гидроксида никеля, частицы которого становятся центрами разложения рабочего раствора, и может произойти «саморазряд» ванны — выделение металлического никеля во всем объеме раствора.

Покрытия, полученные при химическом никелировании, имеют слоистую аморфную структуру. Недостатком покрытия является его хрупкость, которая начинает проявляться при толщине слоя около 10 мкм и выше. После термической обработки покрытие становится кристаллическим.

Главное достоинство метода химического никелирования состоит в том, что он позволяет получать твердые покрытия равномерной толщины даже на деталях сложного профиля, имеющих узкие и глубокие отверстия, полости.

Качественные никелевые покрытия получают на железе, сталях, меди. На свинец, кадмий, олово осадить никель не удастся. Химический никель наносят и на неметаллические материалы — стекло, керамику, пластмассу. Перед нанесением покрытия поверхность подвергают активированию.

Термодиффузионные покрытия получают, насыщая поверхностные слои металла атомами других элементов, которые диффундируют вглубь. Диффузия осуществляется при высоких температурах. В качестве элементов, образующих диффузионные защитные покрытия, используют алюминий (алитирование), хром (термохромирование), кремний (термосилицирование). Атомы этих элементов образуют в поверхностных слоях покрываемого металла новые фазы химических соединений или твердые растворы.

Алитирование обычно проводят с целью увеличения жаростойкости. Кроме того, алитированная сталь стойка в парах серы, сернистого газа, в кислороде воздуха при повышенных температурах. Жаростойкость алитированной стали обусловлена наличием на ее поверхности оксидов Al_2O_3 , FeAl_2O_4 , препятствующих дальнейшему окислению металла.

Процесс алитирования технологически несложен и заключается в выдержке изделий в герметично закрытой жароупорной форме, заполненной парообразной смесью железоалюминиевого сплава, оксида алюминия и хлорида аммония при температуре 800–1000°C. Толщина покрытия определяется продолжительностью выдержки.

Термохроммирование стальных изделий проводят для повышения их жаростойкости и защиты от коррозии в агрессивных жидкостях (азотной, серной, уксусной и других кислотах). Для термохроммирования применяют феррохром или порошкообразный хром в смеси с оксидом алюминия и хлоридом алюминия, которые предохраняют шихту от спекания и окисления. Температура процесса — 1000°C, продолжительность — 20 ч.

Металлические покрытия, наносимые из расплава. Нанесение металлических покрытий из расплава на стальные листы и проволоку — наиболее простой способ. Такие покрытия образуются путем погружения защищаемого металла в расплавленный металл покрытия с добавлением кремния, уменьшающего хрупкость образующегося слоя. Метод горячего окунаания в расплав называется *металлизацией*. Этим способом чаще всего получают алюминиевые покрытия на железе и сталях, использующиеся при защите отопительных устройств и выхлопных труб автомобилей. Использование для защиты от атмосферной коррозии ограничено их более высокой стоимостью по сравнению с цинковыми. Покрытие устойчиво в пресной воде с небольшой жесткостью. В морской воде может произойти смена полярности пары Al-Fe , и покрытие может стать протекторным. Очень устойчиво покрытие из сплава Al-Zn в промышленной атмосфере.

Для растворения поверхностных оксидов и обеспечения лучшего сцепления покрываемый металл предварительно обрабатывают флюсом (при лужении — раствором хлорида цинка). При этом образуются толстые и практически беспористые покрытия. Однако они отличаются значительной неравномерностью по толщине. Метод имеет и другие недостатки: большой расход цветных металлов, потеря части металла вследствие угара (окисление кислородом воздуха).

Металлизационные покрытия обычно защищают органическими лаками и красками.

Экономичным способом проведения металлизации является *металлизация напылением*, при которой расплавленный металл наносится на поверхность защищаемой конструкции с помощью струи сжатого газа или воздуха.

Металл поступает в распылитель в виде проволоки специальным механизмом и расплавляется либо в газовом пламени, либо в электрической дуге. На рисунке 63 приведена схема металлизатора проволоочного типа.

Концы проволок, по которым проходит электрический ток, выходя из наконечника 4, встречаются и возникает электрическая дуга, в которой концы проволок расплавляются. Струя сжатого воздуха, проходя через

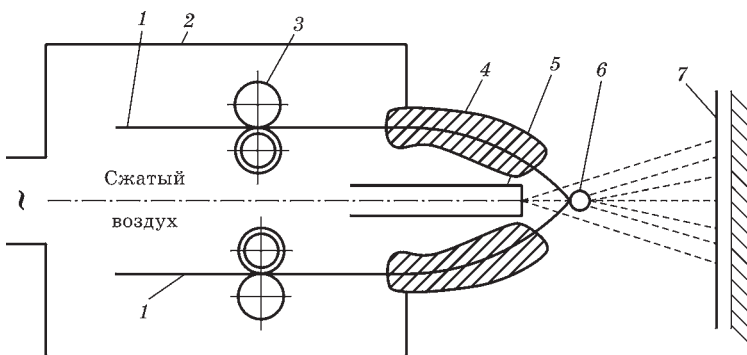


Рис. 63

Схема металлизатора проволоочного типа:

1 — проволока; 2 — корпус аппарата; 3 — механизм для протягивания проволоки; 4 — наконечник; 5 — воздушное сопло; 6 — электрическая дуга; 7 — деталь, на которую наносится покрытие.

сопло 5, расплавляет металл. Частицы расплава, двигаясь с большой скоростью, ударяются о поверхность основного металла, сцепляются с ней, образуя металлическое покрытие.

Распылять можно многие металлы и даже высококачественные стали, что позволяет экономить их, не изготавливая из них изделие целиком. Чаще всего на сталь напыляют анодные покрытия — цинк, алюминий. Полученные таким образом материалы обладают высокими антифрикционными свойствами и хорошей усталостной прочностью.

Недостатки напыленных покрытий — пористость вследствие чешуйчатой структуры застывших брызг металла и не очень прочное сцепление с защищаемым металлом.

Механотермический метод нанесения покрытия, или *плакирование*, заключается в совместной прокатке, горячей прессовке, нагреве под давлением двух металлов, один из которых выполняет функцию защитного покрытия. Толщина покрытия составляет 10–20% от толщины основного металла. Сцепление слоев обычно очень хорошее за счет диффузии металлов при одновременном воздействии температуры и давления. Защитные свойства покрытия при неповрежденной поверхности практически не отличаются от свойств плакирующего металла.

Плакирование металла способствует экономии высоколегированной стали. Плакирование применяют при изготовлении биметаллических листов, лент, проволоки, для облицовки стальных сосудов, автоклавов.

9.1.2. Виды металлических покрытий

Никелевые покрытия получают, в основном, электроосаждением или химическим способом. Их наносят непосредственно на защищаемый металл или на промежуточное медное покрытие. Медь нужна для облегчения полирования, уменьшения толщины никелевого покрытия и предотвращения пористости. Для осаждения никеля на медь и медные сплавы их поверхность должна контактировать с алюминиевой проволокой или палладием,

являющимися катализаторами реакции восстановления. Процесс протекает при температуре, близкой к температуре кипения. Типичный раствор имеет следующий состав: хлорид никеля гексагидрат — 30 г/л; гипофосфит натрия — 10 г/л; гидроксиацетат натрия — 50 г/л ($\text{pH} \sim 4\text{--}6$). Из этого раствора идет осаждение сплава никель — фосфит со скоростью примерно 0,015 мм/ч. Наличие фосфора в таких покрытиях (около 8%) позволяет провести дополнительное упрочнение покрытия с помощью низкотемпературной обработки при 400°C. Минимальная толщина покрытий в помещении — 0,008–0,013 мм, вне помещения — 0,02–0,04, в химической промышленности — 0,025–0,25 мм. Покрытие легко тускнеет, для предотвращения этого на никель наносят тонкий слой хрома.

Существует несколько разновидностей никелевых покрытий, полученных электролитическим путем.

Никелевое матовое покрытие получается в результате нанесения на поверхность металла матового слоя никеля. Основными компонентами электролитов для получения матового слоя никеля является сульфат никеля, сульфат магния или натрия для улучшения полируемости и пластичности, борная кислота для стабилизации pH раствора.

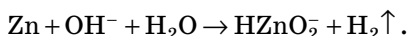
Блестящее никелирование применяется для создания на поверхности металла защитно-декоративного покрытия. При этом отпадает необходимость полирования покрытия. Блестящий никель можно наносить на детали со сложным профилем. Для получения блестящих покрытий в раствор электролита добавляют специальные добавки — блескообразователи. Блестящие никелевые покрытия обладают пониженной коррозионной стойкостью по сравнению с матовыми покрытиями.

Никелирование черное — это электролитическое нанесение на поверхность металлических изделий слоя никеля черного цвета. Такое покрытие используют для уменьшения отражательной способности металлических покрытий в оптической промышленности и машиностроении. Данный вид никелевого покрытия обладает низкими

значениями коррозионной стойкости, адгезии, прочности покрытия и пластичности. Поэтому для его закрепления на поверхности и улучшения физико-механических показателей применяют предварительное оловянирование, цинкование или осаждение матового никеля.

Свинцовые покрытия получают погружением в расплав и электроосаждением. Для улучшения сцепления в расплав добавляют олово. Если олова в сплаве много (например, 25%), то основу с этим покрытием называют луженой жстью. Такие покрытия устойчивы к атмосферным воздействиям (ржавчина, образующаяся в порах, подавляет дальнейшую коррозию). В почве их устойчивость невелика. Они используются при кровельных работах, для защиты внутренней поверхности бензобаков. Не допускается контакт с питьевой водой и пищевыми продуктами.

Цинковые покрытия получают погружением в расплав и электроосаждением (электроосажденные покрытия более пластичны, т. е. менее хрупки). Они устойчивы к атмосферной коррозии. Слой толщиной 0,03 мм имеет срок службы в сельских и пригородных районах 11 лет, в морских — 8, в промышленной атмосфере — 4 года. Наименьшая скорость коррозии при pH 7–12. При pH > 12,5 цинк реагирует следующим образом:



Цинковые покрытия хорошо защищают сталь в морской воде: за 1 год расходуется слой толщиной 0,03 мм. Таким образом, покрытие толщиной 0,13 мм защищает сталь в течение 4–5 лет. В аэрированной горячей воде защита неэффективна, поскольку появляется питтинг. Этого не наблюдается в холодной ($t < 50^\circ\text{C}$) и в деаэрированной горячей воде. Цинкованию подвергают трубы, отдельные детали машин, стальные листы, в частности листы кровельного покрытия. Такие покрытия стойки не только во влажном воздухе, но и в воздухе, загрязненном CO_2 . Они хорошо защищают металл в бензине, масле и других органических растворителях. Неустойчивы в кислых и щелочных растворах.

Кадмиевые покрытия получают исключительно электроосаждением. Разность потенциалов кадмия и железа невелика, поэтому степень катодной защиты стали кадмием быстро уменьшается с увеличением размера дефектов покрытия. Небольшая разность потенциалов способствует тому, что кадмиевое покрытие надежнее, чем цинковое, защищает сталь от растрескивания во влажной атмосфере. Кадмий дороже цинка, но дольше сохраняет сильный металлический блеск, обеспечивает лучший электрический контакт, легче поддается пайке, поэтому широко используется в электронной промышленности. Однако устойчивость кадмиевых покрытий к атмосферным воздействиям ниже. Кадмий не подвержен коррозии в щелочах, но корродирует в разбавленных кислотах и растворах аммиака. Соли кадмия токсичны, поэтому недопустим контакт кадмиевых покрытий с пищевыми продуктами. Цинк менее токсичен, может контактировать с питьевой водой, но контакт его с пищей не рекомендуется.

Оловянные покрытия используются преимущественно при изготовлении консервных банок. Большую часть луженой жести получают электроосаждением (белая электролитическая жесь). Нетоксичность солей олова делает луженую жесь наиболее приемлемой при изготовлении тары для пищевых продуктов. Толщина слоя олова, наносимого из расплава, — 0,0015–0,0038 мм, электроосаждением — 0,00045 мм. Покрытие, наносимое электроосаждением, пористое вследствие малой толщины, поэтому может использоваться только для внутренних поверхностей, где полярность олова меняется за счет контакта с пищевыми продуктами, вследствие чего олово становится анодным по отношению к железу, что обеспечивает надежную защиту. Коррозия оловянного покрытия не сопровождается выделением водорода, но если это покрытие полностью прокорродирует, то дальнейшая коррозия протекает с выделением водорода; происходит так называемое водородное вспучивание консервной тары. Олово устойчиво в мягкой воде, в нейтральных средах, взаимодействует с кислотами и щелочами. Применению олова для трубопроводов препятствует только

его высокая стоимость. Коррозия олова в разбавленных кислотах обусловлена содержащимся в них растворенным кислородом. В деаэрированных кислотах скорость коррозии незначительна. В аэрированных фруктовых соках при комнатной температуре скорость коррозии олова 0,1–2,5 г/(м²·сут).

Алюминиевые покрытия относятся к жаропрочным и жаростойким защитным покрытиям. Их получают, в основном, плакированием или термоалитированием. Покрытия получают сплошными и непроницаемыми для агрессивных сред, обладают высокой адгезией. Реакционная смесь, засыпаемая на защищаемую деталь в жароупорной емкости, содержит порошкообразный алюминий, оксид алюминия и хлорид аммония. Оксид алюминия необходим для поддержания алюминия в диспергированном состоянии и поддержания пористости реакционной смеси. Хлорид аммония вводится для поглощения воздуха и предотвращения окисления поверхности. Продукты высокотемпературного разложения хлорида аммония участвуют в процессе переноса алюминия через газовую фазу на закрепляемую поверхность.

Алюминиевое покрытие хорошо защищает стальные изделия от газовой коррозии и используется в нефтеперегонных установках, газогенераторах, муфельных печах. Алюминиевое покрытие в промышленной атмосфере может служить до 12 лет, тогда как цинковое в тех же условиях — только 7.

9.2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

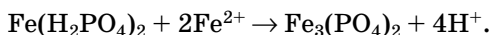
9.2.1. Неорганические покрытия

В противокоррозионной практике широко применяются неорганические покрытия. К ним относятся оксидные, фосфатные, хроматные покрытия, образующие группу конверсионных покрытий, стеклоэмали и цементные покрытия. Покрытия, полученные химическими и электрохимическими методами, обладают повышенной прочностью, сплошностью, адгезией, твердостью и улуч-

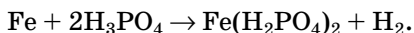
шенными физико-механическими характеристиками по сравнению с воздушно-окисленными и природными солевыми пленками, образующимися на поверхности многих металлов в атмосферных условиях.

Защитные покрытия, получаемые в результате химической реакции непосредственно на поверхности металла (фосфатные, оксидные, хроматные покрытия), называют *конверсионными*. По защитным свойствам конверсионные покрытия уступают металлическим, однако легкость нанесения, хорошая адгезия к металлу обуславливают их широкое распространение. Чаще всего такие покрытия наносят в сочетании с покрытиями других типов, например, лакокрасочными.

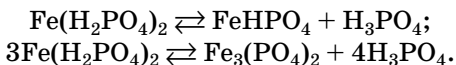
Фосфатные покрытия получают путем осаждения на металлическую поверхность нерастворимых фосфатов металла. Например, фосфатирование стали осуществляется при температуре 98°C с помощью суммарной реакции



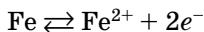
Начинается процесс со взаимодействия металла с фосфорной кислотой:



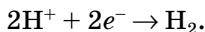
Результатом данной реакции является снижение концентрации кислоты, приводящее к образованию вторичных и третичных фосфатов:



В реакционном пространстве происходит ионизация железа



и восстановление водорода



Железо, переходящее в раствор, связывает фосфорную кислоту, в результате чего равновесия смещаются вправо. Выпадающие в осадок вторичные и третичные

фосфаты кристаллизуются на поверхности стали, образуя защитную пленку.

После того, как вся поверхность покрывается пленкой и выделение водорода прекращается, фосфатирование заканчивается.

Иногда проводится *холодное фосфатирование* сталей. При этом в рабочих электролитах увеличивают содержание фосфорной кислоты, добавляют соли бария или цинка и фтористоводородную кислоту. Температура процесса поддерживается на уровне 30°C. Для увеличения прочности покрытия проводят его гидрофобизацию в кремнийорганических средах в течение 5–10 мин и хроматирование в концентрированном растворе дихромата калия в течение 10 мин.

Фосфатные покрытия имеют двухслойное строение: внутренний барьерный слой — гладкий, эластичный, малопористый — образуется непосредственно у поверхности металла при взаимодействии его с электролитом и имеет очень малую толщину. Наружный слой характеризуется большой толщиной, хрупкостью, пористостью и определяет свойства пленки в целом.

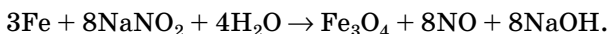
Фосфатные покрытия не обеспечивают надежной коррозионной защиты, имеют низкую прочность и эластичность. Их используют преимущественно как основу (грунт) под краску, которая гарантирует хорошее сцепление краски со сталью и уменьшает коррозионное поражение стали в местах царапин и других дефектов. Получение таких покрытий проводят методом *ускоренного фосфатирования*. Для повышения коррозионной стойкости такие фосфатные покрытия пропитывают маслами или воском с ингибиторными добавками, подвергают хроматированию. Обработанные таким образом покрытия успешно эксплуатируются в морской воде и влажной атмосфере.

Оксидные покрытия получают путем химической или электрохимической обработки деталей щелочными растворами окислителей (персульфатов, нитратов или хлоратов). Такие покрытия имеют синий, коричневый или черный цвет. Они состоят, в основном, из Fe_3O_4 и так же,

как фосфатные, не защищают от коррозии и используются, в основном, в декоративных целях. Определенный защитный эффект достигается, если нанести на них слой ингибированного воска, как это часто делают с окисленными оружейными стволами.

Воронение обеспечивает сохранение исходных размеров деталей, так как толщина оксидной пленки, полученной данным методом, не превышает 1 микрона.

Химическое оксидирование (воронение) стали можно, например, провести по следующей реакции ($t = 135\text{--}145^\circ\text{C}$, $\tau = 30\text{--}90$ мин):



При *термическом оксидировании* стальные детали, нагретые до температуры $450\text{--}470^\circ\text{C}$, помещают в льняное масло, а при 300°C — в расплав солей, содержащих 55% NaNO_2 и 45% NaNO_3 . В первом случае образуется пленка черного цвета, во втором — синего.

Электрохимическое оксидирование сталей ведут в 4%-ном растворе NaOH при $60\text{--}120^\circ\text{C}$ и плотности тока $2\text{--}10$ А/дм³. Продолжительность обработки составляет 1 ч.

Процесс образования оксидных пленок на поверхности алюминия называется *анодированием*. В обычных условиях на поверхности алюминия присутствует тонкая оксидно-гидроксидная пленка ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$), которая не может защитить его от коррозии. Под воздействием окружающей среды алюминий покрывается слоем рыхлых белых продуктов коррозии. Процесс искусственного образования толстых оксидных пленок может быть проведен химическим и электрохимическим способами.

Пленки, образующиеся при анодной обработке алюминия, обладают достаточной толщиной и рядом ценных свойств. Они защищают металл от коррозии и являются хорошим подслоем под лакокрасочные покрытия. Анодные пленки на алюминии обладают большим сопротивлением к истиранию, имеют высокое омическое сопротивление и хорошо окрашиваются, что позволяет придать изделиям из анодированного алюминия декоративный вид.

Для анодного окисления используют два типа электролитов. В растворах слабых кислот (борной, винной, лимонной) и их солей оксидная пленка не растворяется. В этом случае получают беспористые, плотные, не проводящие электрический ток покрытия толщиной до 1 мкм. Такие пленки используют в качестве электроизоляционных покрытий в производстве конденсаторов.

Электролиты второго типа содержат растворы серной, хромовой и щавелевой кислот, в которых происходит частичное растворение оксидной пленки алюминия. В этих электролитах получают пористые пленки толщиной от 1 до 50 мкм. На практике анодирование алюминия и его сплавов проводят в растворах серной кислоты концентрацией (180–200 г/л), 3%-ного хромового ангидрида и щавелевой кислоты (3–10%) при напряжении до 24 В в течение 30–60 мин. Катоды выполняются из свинца или нержавеющей стали.

Для повышения защитных свойств изделие после оксидирования обрабатывают паром или горячей водой, а затем в горячем растворе бихромата калия.

Оксид образуется на поверхности алюминия в результате анодного окисления:



Он состоит из двух слоев: плотного барьерного слоя толщиной 0,01–0,1 мкм, расположенного непосредственно на поверхности металла, и внешнего пористого слоя толщиной до 200–400 мкм.

Химическое оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют в растворах состава: Na_2CrO_4 — 15 г/л, NaOH — 2,5 г/л и Na_2CO_3 — 50 г/л при температуре 90–95°C в течение 5–10 мин. Процесс не требует специального оборудования.

Хроматные покрытия на цинке получают, погружая очищенную металлическую деталь на несколько секунд в раствор бихромата натрия (200 г/л), подкисленный H_2SO_4 (8 мл/л), при комнатной температуре, а затем подвергая ее промывке и сушке (хроматирование). Хромат цинка придает поверхности желтоватый цвет и защища-

ет ее от воздействия конденсированной влаги, пассивируя основной металл. Срок службы цинка в атмосферных условиях при этом значительно увеличивается. Также проводят хромирование алюминия, меди. Для пассивирования стальных деталей используют высококонцентрированные растворы нитратов.

Силикатные эмали получают из силикатной шихты (размолотое стекло), наносимой на протравленную поверхность металла в нагретом до размягчения состоянии. Среди неорганических покрытий они получили наибольшее распространение. Их изготавливают из полевого шпата, кварца, буры, тугоплавких оксидов (TiO_2 , BeO , ZrO_2 , MgO). Эмалевые покрытия наносят на сталь, некоторые пригодны для чугуна, меди, латуни и алюминия. Стеклоэмали эффективно защищают металл от коррозии во многих средах. Высокие защитные качества эмалей обусловлены тем, что они практически непроницаемы для воды и воздуха и устойчивы при обычных и повышенных температурах.

Основными недостатками стеклоэмалей являются чувствительность к механическим воздействиям и растрескивание при термоударах. В атмосферных условиях эмалированные стали служат много лет (корпуса бензонасосов, декоративные строительные панели).

Покрытия на основе вяжущих материалов представляют собой цементные толстослойные облицовочные покрытия. Их достоинства — низкая стоимость, близость коэффициента расширения к коэффициенту расширения стали, простота получения и ремонта. В отличие от многих других неметаллических покрытий цементные покрытия повышают коррозионную стойкость защищаемой поверхности, переводя ее в пассивное состояние за счет высокого pH капиллярной влаги цемента ($\text{pH} \sim 12$). Толщина покрытия — 5–25 мм, толстые слои армируют сеткой. Такие покрытия используют для защиты чугунных и стальных водяных труб. Они могут находиться в эксплуатации более 50 лет. Покрытия этого типа наносят также на внутреннюю поверхность резервуаров для воды и нефти, емкостей для хранения химических продуктов.

Недостаток — неустойчивость к химическим воздействиям и термическому удару. Однако покрытие легко отремонтировать, небольшие повреждения способны «самозалечиваться» продуктами коррозии.

9.2.2. Лакокрасочные покрытия

Лакокрасочные материалы — это жидкие или пастообразные составы, которые при нанесении тонким слоем на твердую подложку высыхают с образованием покрытия, удерживаемого на поверхности силами адгезии. Лакокрасочные покрытия (ЛКП) предназначены для защиты металлов от коррозии, неметаллов от увлажнения и загнивания, придания поверхностям специальных свойств (электроизоляционных, теплоизоляционных) и декоративности.

Основные достоинства лакокрасочных покрытий — сравнительная дешевизна, относительная простота нанесения, легкость восстановления разрушенного покрытия, сочетаемость с другими способами защиты, возможность получения защитно-декоративных покрытий. К недостаткам ЛКП следует отнести малую термостойкость (до 150–200°C), невысокую механическую прочность, недостаточную стойкость в водных и особенно в органических средах, токсичность применяемых в некоторых композициях растворителей.

Различают три основных вида лакокрасочных покрытий: масляные краски, лаки и эмали.

Масляные краски — суспензии, полученные растиранием пигментов в высыхающих маслах, которые служат пленкообразующими веществами. Пигменты придают краске соответствующий цвет и влияют на защитные свойства готового покрытия. К ним относятся оксид цинка, свинцовые белила, охра. В растительные масла для ускорения процесса сушки добавляют сиккативы (оксиды кобальта, марганца); полученное масло называют олифой. Для повышения прочности и стойкости покрытий в краски вводят наполнители — тальк, каолин. Масляная краска хорошо защищает металл от коррозии в условиях повышенной влажности.

Лаки — растворы природных или синтетических смол в различных растворителях. После нанесения лака растворитель улетучивается и образуется прочная пленка.

Различают спиртовые и масляные лаки. Первые — растворы смолы в спирте, вторые — в олифе (масле). Преимущества лаков — образование блестящей поверхности, ускорение процесса сушки, недостатки — слабая адгезия к металлам, хрупкость покрытия.

Эмали — растворы лаков в органических растворителях с добавкой пигментов. Они, как и лаки, дают блестящие покрытия. Эмали дешевле лаков. Различают масляные эмали (на масляных лаках), глифталевые (на глифталевых лаках) и нитроэмали (на нитроцеллюлозных лаках). Нитроэмали — быстросохнущие материалы, твердеющие через несколько минут после нанесения. В последнее время широко применяют синтетические эмали на основе синтетических смол, отличающиеся высокими декоративными качествами, эластичностью, твердостью, атмосферостойкостью.

Процесс нанесения лакокрасочных покрытий в значительной степени определяет срок службы покрытия и включает следующие операции:

- подготовка к окрашиванию;
- нанесение покрытия;
- сушка.

Среди разнообразных способов подготовки поверхности к нанесению ЛКП выделяют механическую обработку с применением абразивных материалов и механизмов; химическую обработку (обезжиривание, травление, грунтование); для цветных металлов применяют дополнительную обработку пассиваторами (хроматирование); термическую обработку для снятия старого покрытия и окалины; современные технологии подготовки поверхности все чаще включают нанесение преобразователей ржавчины и обеспечение временной защиты.

Подготовка к окрашиванию начинается с очистки от грязи и ржавчины. Поверхности очищают механически, затем водными растворами синтетических моющих средств или растворителями. Для увеличения сцепления

с лакокрасочным слоем на поверхность наносят грунтовочный слой (грунтовку) — железный сурик, цинковый крон, протекторные составы, содержащие цинковую пыль. Для выравнивания грунтованной поверхности, заделки раковин, неровностей поверхность шпатлюют.

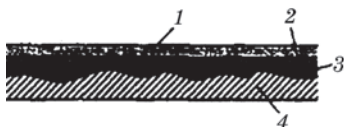


Рис. 64
Строение лакокрасочного покрытия:

1 — покрытие; 2 — шпатлевка; 3 — грунт; 4 — металл.

Наиболее часто применяют шпатлевку, в состав которой входят мел, олифа и малярный клей. После высыхания шпатлевки ее поверхность выравнивают пемзой и зачищают шкуркой. Схема строения лакокрасочного покрытия приведена на рисунке 64.

Краску наносят на поверхность следующими основными способами:

- 1) кистевая окраска (нанесение кистью);
- 2) окраска распылением (нанесение краски пневматическим, электростатическим, безвоздушным способами). Процесс идет с высокой производительностью и полностью автоматизирован. При распылении в электростатическом поле достигается высокая равномерность покрытия, по сравнению с кистевой окраской уменьшается расход материала на 30–50%;
- 3) окраску погружением и обливанием (производительная и простая в исполнении) применяют при использовании маслосодержащих эмалей. Для мелких изделий окраску производят в специальных барабанах;
- 4) накатка вальцами (используется для окраски плоских изделий, досок, листовых материалов);
- 5) электроосаждение (для водорастворимых материалов).

После нанесения покрытий изделия сушат. Сушка осуществляется в естественных условиях (при температуре 20°C) или в специальных сушильных камерах при повышенных температурах (100°C). Естественная сушка продолжается до двух суток, в сушильных камерах — 1–3 ч.

Обычно лакокрасочные покрытия наносят на окрашиваемую поверхность в несколько тонких слоев, причем каждый последующий слой наносят после того, как предыдущий полностью высохнет. В этом случае обеспечивается надежное перекрытие пор, образующихся при высыхании за счет удаления растворителя.

Выбор лакокрасочного покрытия определяется условиями и технологическими особенностями его эксплуатации, а также экономическими факторами. Для правильного подбора лакокрасочного покрытия следует учитывать механизм коррозии, лимитирующую стадию коррозионного разрушения защищаемого материала в данной коррозионной среде и способность ЛКП взаимодействовать с защищаемой основой. На принятие решения о типе и количестве используемого лакокрасочного материала должны влиять представления:

- о виде, местоположении и состоянии защищаемого объекта;
- о характере и площади окрашиваемой поверхности;
- о количестве и толщине слоев ЛКП;
- о требованиях, предъявляемых к декоративности покрытия;
- о коррозионной среде (влажность, температура, вид и концентрация агрессивных веществ), времени года, в которое будет производиться окраска и сушка;
- о наличии особых требований к ЛКП (предотвращение обрастания, огнестойкость, отражательная способность и т. д.);
- о экологических ограничениях использования того или иного лакокрасочного материала в данных условиях.

Для защиты аппаратов от воздействия кислот, щелочей, растворителей и агрессивных газов готовят лакокрасочные покрытия на основе фенолоформальдегидных, полихлорвиниловых, эпоксидных и фторорганических полимеров.

Лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных соединений устойчивы в щелочных и кислых растворах при нагревании до 100°C. Они эластичны, влаго- и атмосфероро-

стойки в средах, агрессивных газах и органических растворителях, обладают высокими электроизоляционными и механическими свойствами.

Лаки и краски на основе полихлорвинила устойчивы к азотной, соляной, серной, уксусной и другим кислотам, щелочам и маслам. Они эффективно защищают стали в атмосферах, содержащих оксиды углерода и азота, хлороводород, аммиак. Их используют для защиты гальванических ванн, аппаратов химической водоочистки.

Полиуретановые лаки и краски применяют для защиты изделий из магниевых и алюминиевых сплавов. Они стойки в атмосфере нефтепродуктов.

Термостойкие покрытия получают на основе кремний-органических соединений. Они могут длительно работать при температуре до 300°C, кратковременно выдерживают нагревание до 800°C. Такие краски и эмали используют для окрашивания вентиляционных и сушильных установок, теплообменников.

Экологические требования во многом определяют направления разработки новых лакокрасочных материалов. Газовые выбросы, включающие растворители, в 1990 г. составляли 100–200 г/м² окрашиваемой поверхности. Принятие новых экологических стандартов в ЕЭС способствовало снижению данного показателя до 50 г/м². Были созданы новые лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком (ВСО), водоразбавляемые и порошковые. Материалы с ВСО позволяют сократить на 30% потребление органических растворителей в производстве ЛКП, снизить в среднем на 20–30% расход лакокрасочных материалов, а также увеличить в 1,5–2 раза срок службы покрытия. Среди материалов с ВСО наиболее востребованы промышленными потребителями полиэфирмеламиновые, эпоксиперхлорвиниловые эмали и эпоксидные грунт-эмали.

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы занимают одно из ведущих мест в ассортименте продукции, отвечающей современным экологическим требованиям. Водные материалы применяются в основном при окрашивании изделий методом электроосаждения. Для этой цели

используются водоразбавляемые лакокрасочные материалы на основе пленкообразователей-электролитов.

Порошковые краски — новый вид современных лакокрасочных материалов. Их применение позволяет практически исключить опасность загрязнения окружающей среды, снизить пожаро- и взрывоопасность при нанесении и эксплуатации покрытия. В настоящее время основным недостатком данного типа ЛКП является их высокая стоимость.

Одним из направлений повышения защитных свойств покрытий является *направленная модификация* серийных лакокрасочных материалов. В качестве модификаторов могут быть использованы различные поверхностно-активные вещества, выпускаемые промышленностью. Защитные свойства таких покрытий обусловлены образованием на поверхности комплексов, пассивирующих металл.

Замедлить протекание анодного коррозионного процесса можно и введением в лакокрасочную композицию ингибиторов коррозии. К ним относятся хроматы, фосфаты металлов, азотсодержащие и силансодержащие соединения. Эффект действия таких соединений связан с растворением ингибитора в воде, поступающей из внешней среды, и его адсорбцией из раствора на активных центрах поверхности защищаемого металла.

9.3. ГУММИРОВАНИЕ И ГУММИРОВОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Под *гуммированием* понимают нанесение на поверхность защищаемых изделий покрытий из натуральных или синтетических каучуков. Это один из широко используемых способов защиты оборудования от коррозии и коррозионно-механических видов разрушения материалов. Наиболее широко гуммирование применяют в химической промышленности. Это обусловлено требованиями, предъявляемыми к материалам, из которых изготавливается оборудование (стойкость к воздействию агрессивных сред, эластичность, виброустойчивость, водо- и газонепроницаемость).

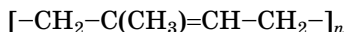
Промышленные гуммировочные материалы изготавливают на основе натурального и синтетических (изопренового, хлоропренового, бутадиенового, бутадиенстирольного) каучуков. Гуммировочные резиновые смеси перерабатывают на каландрах в резиновое полотно толщиной до 1,5 мм и применяют для гуммирования изделий методом листовой обкладки. Резиновые смеси на основе жидких каучуковых составов используют для гуммирования небольших узлов и изделий сложной конфигурации в виде жидких гуммировочных растворов. Иногда гуммировочные растворы наносят на изделие с листовой гуммировочной обкладкой.

Сырая резиновая смесь (сырая резина) представляет собой смесь каучука с серой или другими вулканизирующими веществами. Резиновая смесь на основе натурального каучука характеризуется хорошими технологическими свойствами, а ее вулканизаты — высокой эластичностью, низким теплообразованием при многократных деформациях, хорошими когезионными и адгезионными свойствами, кислото- и щелочестойкостью. Однако такие вулканизаты неустойчивы к окислителям, минеральным маслам и органическим растворителям, к тому же натуральный каучук — материал импортируемый и сравнительно дорогой.

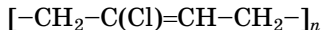
Наибольшее применение в качестве обкладочного гуммировочного материала находит синтетический *бутадиеновый каучук* — продукт полимеризации бутадиена $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$.

Вулканизирующий агент для этого каучука — сера. Гуммировочные материалы на основе бутадиенового каучука по химической стойкости мало отличаются от материалов на основе натурального каучука.

Бутадиен-стирольные каучуки $[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$ характеризуются высокой прочностью при растяжении, хорошей адгезией к металлам и эластичностью. Они стойки к действию кислот и щелочей, спиртов, кетонов, эфиров, набухают в углеводородах, жирах, маслах. По стойкости к набуханию в минеральных маслах, бензине и бензоле они превосходят натуральные каучуки.

Синтетический изопреновый каучук

по своим свойствам аналогичен натуральному. Его получают полимеризацией изопрена.

Хлоропреновый каучук (наирит)

получают полимеризацией хлоропрена. Атом хлора, содержащийся в молекуле, экранирует двойную связь и определяет высокую химическую стойкость наирита. Полярность наирита, связанная с наличием атома хлора, обуславливает его высокую адгезию к металлам. Наирит вулканизируется оксидами металлов, в основном, смесью оксидов цинка и магния. Вулканизаты на его основе обладают высокой стойкостью к агрессивным средам и маслам, эластичны, хорошо сопротивляются старению, имеют высокую прочность при растяжении, устойчивы к абразивному износу. Недостатки наирита — низкая морозостойкость, большая усадка и склонность к подвулканизации, затрудняющей его переработку.

Гуммирование оборудования листовыми материалами осуществляется путем обкладки защищаемой поверхности листами невулканизированной резиновой смеси с последующей вулканизацией либо приклеиванием к защищаемой поверхности заранее изготовленного резинового вкладыша либо оболочки.

Технологический процесс гуммирования состоит из следующих основных операций:

- подготовка защищаемой поверхности под гуммирование;
- подготовка гуммировочных материалов;
- нанесение клея на защищаемую поверхность и на заготовки;
- покрытие защищаемой поверхности гуммировочными материалами;
- термообработка защитного гуммировочного покрытия.

Подготовка защищаемой поверхности заключается в ее обезжиривании, удалении ржавчины и окалины химиче-

скими, электрохимическими и механическими методами. Правильно подготовленная поверхность должна быть матовой, ровного серого цвета, шероховатой на ощупь. Такая поверхность хорошо смачивается клеем, что обеспечивает высокую адгезию покрытия. Активность поверхности со временем снижается, поэтому клей надо наносить в три слоя не позднее, чем через 8 ч после подготовки поверхности.

Подготовка гуммировочных материалов состоит в склеивании листов (дублировании) и раскрое их на заготовки.

Подготовленные поверхности и гуммировочные материалы промазывают клеем и просушивают. Затем по-

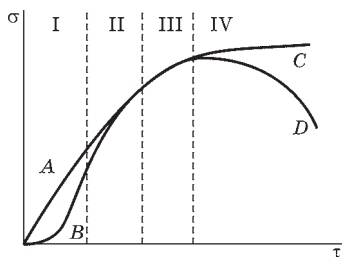


Рис. 65
Кинетика вулканизации
резиновых смесей:

σ — предел прочности; τ — продолжительность испытаний.

следовательно накладывают друг на друга заготовки первого и последующих слоев, прикатывая каждый из них роликом. После наложения всех слоев гуммируемое изделие нагревают и выдерживают определенное время при заданной температуре. При этом выделяют четыре кинетические стадии (рис. 65).

На стадии I (подвулканизация) резиновые смеси теряют текучесть. Это может происходить в режиме быстрого «схватывания» (A) или замедленного «схватывания» (B). На стадии II (недовулканизация) напряжение возрастает, но еще велики остаточные деформации. Для стадии III характерно достижение оптимального сочетания физико-механических свойств резин (прочность при растяжении, сопротивление старению). На стадии IV (перевулканизация) для многих резин наблюдается дополнительное увеличение модуля (режим C). Однако для вулканизатов натуральных и синтетических изопреновых каучуков перевулканизация сопровождается уменьшением степени сшивания и некоторым снижением прочности (режим D — реверсия вулканизации). Поэтому для каждой резиновой смеси характерны свои продолжительность вулканизации, темпера-

тура и давление. Кроме того, нужно учитывать толщину и массу покрытия и металла. Для толстостенных изделий следует на стадии I хорошо прогреть металл.

Вулканизацию небольших изделий проводят в котлах. Крупногабаритные изделия вулканизуют паром или горячей водой. Перспективно использование горячего воздуха, так как при этом улучшаются физико-механические свойства покрытий и повышаются их защитные свойства. В качестве клеев применяют клеи горячего отверждения марок 2572 и 51-К-22. Клей высыхает за 40–60 мин и сохраняет клейкость 3–4 ч. Из клеев холодного отверждения применяют клей марки 88-Н.

Конструкцию гуммировочного покрытия выбирают в зависимости от назначения и условий эксплуатации оборудования. При этом определяют вид гуммировочных материалов, последовательность их нанесения на защищаемую поверхность, оптимальную толщину гуммировочного слоя и количество слоев.

Гуммировочным слоем называют покрытие, образуемое при наложении материала на защищаемую поверхность за один прием. В практике противокоррозионной защиты за один прием обычно накладывают и прикатывают слой толщиной 3 мм. Его получают дублированием двух слоев гуммировочных материалов толщиной 1,5 мм каждый, что обеспечивает взаимное перекрытие сквозных пор однослойного материала. Большую часть химического оборудования защищают гуммировочными покрытиями толщиной 6 мм, поэтому их гуммирование осуществляют в два приема. Толщину покрытия, эксплуатируемого в условиях абразивного износа, увеличивают до 9 мм за счет наложения дополнительного слоя. При противокоррозионной защите химического оборудования могут использоваться композиции покрытий из резины, полуэбонита и эбонита по металлу. Применение резины ограничивается ее меньшей по сравнению с полуэбонитами и эбонитами химической стойкостью, особенно при повышенных температурах. Для получения очень прочных покрытий с особо высокой химической стойкостью применяют композит полуэбонит — эбонит. В условиях рез-

ких колебаний температуры и знакопеременных нагрузок используют покрытие резина — полуэбонит. Резина в этом случае выполняет функцию эластичного подслоя, компенсирующего разницу в значениях температурного коэффициента расширения металла и эбонита.

При коррозионно-эрозионном действии среды используют покрытия полуэбонит — резина и эбонит — резина. Если при этом наблюдаются перепады температур, применяют трехслойное покрытие резина — эбонит — резина.

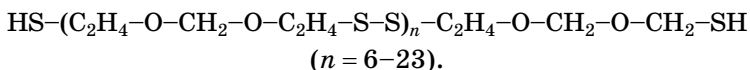
В покрытии, состоящем из подслоя полуэбонита, мягкой резины (промежуточный слой) и эбонита (наружный слой), мягкая резина служит для выравнивания термических расширений металла и эбонита. Такое покрытие применяют для гуммирования железнодорожных цистерн, предназначенных для перевозки агрессивных жидкостей.

Покрyтия на основе жидких каучуков. Прогрессивным способом защиты химического оборудования от коррозии является его гуммирование каучуковыми растворами или пастами с последующей термической либо холодной вулканизацией. Этот способ позволяет обрабатывать объекты сложной конфигурации (например, запорная арматура, роторы вентиляторов, колеса центробежных насосов, фильтры), которые затруднительно или невозможно защищать листовыми гуммировочными материалами. Гуммирование растворами или пастами позволяет механизировать процесс нанесения покрытий, повысить производительность труда. Такие покрытия монолитны, не имеют стыков и швов и являются однородными по физико-механическим свойствам и химической стойкости. Однако до последнего времени этот способ гуммирования не находил широкого применения, что было связано с отсутствием специальных каучуков, на основе которых можно получать качественные покрытия.

Покрyтия на основе жидких наиритов. Они формируются из низкомолекулярного полихлоропрена, получаемого деструкцией высокомолекулярного полихлоропрена. Деструктированный наирит хорошо растворяется в органических растворителях, образуя концентрированные растворы с малой вязкостью. Для нанесения покры-

тий используют 65–70% растворы, для шпатлевки — еще более разбавленные растворы. Покрытия обладают низкой адгезией, поэтому их наносят на слой грунта. Такие покрытия используют для защиты вентиляторов, сернокислотных ванн, арматуры, вакуум-фильтров.

Покрытия на основе жидких тиоколов и силиконовых каучуков. Тиокол — представитель группы полисульфидных каучуков:



Благодаря наличию конечных SH-групп тиоколы вулканизируются уже при комнатной температуре пероксидами, оксидами, полиаминами и некоторыми другими реагентами. По прочности тиоколы уступают наиритам, однако превосходят их по водо-, бензо- и маслостойкости.

Жидкие силиконовые каучуки $[-\text{Si}(\text{R}_2)-\text{O}-]_n$ относятся к классу кремнийорганических полимеров. Они могут структурироваться при комнатной температуре оловоорганическими вулканизующими агентами, отличаются хорошей теплостойкостью, однако неустойчивы к кислотам и щелочам. Особенностью этих полимеров является высокая тепло- и морозостойкость, эластичность. Резины на основе этих каучуков могут эксплуатироваться при температурах от -90 до $+300^\circ\text{C}$, обладают атмосферостойкостью и высокими электроизоляционными свойствами.

Некоторое применение находят также жидкие уретановые каучуки, обладающие высокими физико-механическими и защитными свойствами.

9.4. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ И РЕАКТОПЛАСТОВ

Для противокоррозионной защиты применяются наиболее химически стойкие материалы: термопластичные — поливинилхлорид, полиолефины, фторопласты, пентапласт, термореактивные полимерные смолы.

Покрытия на основе ПВХ в противокоррозионной технике находят применение благодаря относительно

низкой стоимости сырья, легкости получения и нанесения покрытий, хорошим физико-механическим свойствам. Винипласт (непластифицированный ПВХ) используется для покрытий реже, хотя он химически более стоек. Его недостаток — низкие тепло- и морозостойкость. Пластикат (пластифицированный ПВХ) чаще используют для покрытий, он легко формуется, хорошо сваривается. Пластификаторы (обычно фталаты) повышают эластичность и морозостойкость пластика. Он стоек к воде, разбавленным кислотам и щелочам. При нанесении покрытий обязательно грунтование поверхности клеями на основе фенольных и эпоксидных смол, так как пластификатор снижает адгезию. Пластикат применяют для защиты металлического, железобетонного и бетонного химического оборудования, строительных конструкций и сооружений как в качестве самостоятельного покрытия, так и в виде подслоя под футеровку.

Покрытия на основе полиолефинов включают покрытия из полиэтилена ПЭ, полипропилена ПП, полиизобутилена и композиций на их основе. Покрытия из полиолефинов обладают стойкостью к воде и агрессивным средам. При комнатной температуре они нерастворимы в растворителях и минеральных кислотах, однако при температурах выше 70°C растворяются в некоторых углеводородах и кислотах-окислителях. Недостатками данного типа покрытий являются старение под действием УФ-лучей, ползучесть, образование трещин в нагруженных изделиях, горючесть, низкие прочность и температура эксплуатации. Покрытия из полиолефинов используют для изоляции строительных конструкций, защиты от коррозии трубопроводов, насосов, вентиляторов, арматуры. Листами из ПЭ футеруют емкости для агрессивных жидкостей. Пленка и липкие ленты из ПЭ широко используются как изоляционный и подслоечный элемент в строительстве и при защите трубопроводов.

Покрытия на основе фторопластов по химической стойкости превосходят все остальные полимерные материалы. Основным полимером, используемым в покрытиях данного типа, является политетрафторэтилен (ПТФЭ)

Ф-4. На него действуют только расплавленные щелочные металлы и элементарный фтор. При комнатной температуре он не растворяется ни в каких растворителях. До температуры разложения (415°C) не переходит в вязкотекучее состояние, поэтому при его переработке используются особые технологии. Фторопласты наносят на защищаемые поверхности из водных дисперсий и порошков. Покрытия из Ф-4 применяются для защиты химического оборудования, эксплуатируемого в наиболее агрессивных средах при высоких (до 200°C) температурах. Недостаток покрытий — низкая механическая прочность и высокая стоимость.

Покрытия на основе пентапласта по химической стойкости приближаются к фторопластовым. Они стойки к большинству растворителей, щелочей и кислот; подвержены действию только азотной и дымящейся серной кислоты. Механические свойства при воздействии агрессивных сред сохраняются лучше, чем у Ф-4. Пентапласт перерабатывается литьем под давлением, экструзией и другими методами. Покрытия на основе пентапласта — одни из наиболее перспективных материалов для противокоррозионной защиты. Емкость и аппаратуру защищают футеровкой листами пентапласта. Листы приклеивают, а между собой сваривают прутком. Такие покрытия надежно защищают оборудование от коррозии.

Покрытия на основе реактопластов. Композиции из реактопластов с введенными в них катализаторами, ингибиторами и отвердителями наносятся на защищаемую поверхность в виде суспензий, паст и мастик, листовых обкладок (высоконаполненные композиции, например, фаолит-А), сухих порошков. После этого производится отверждение материала покрытия. Наносимая композиция включает смолу, отвердители, пластификаторы (для снижения хрупкости или повышения эластичности), растворители (для уменьшения начальной вязкости) и наполнители (для повышения прочности, износостойкости, теплостойкости, снижения усадки). Реже применяют покрытия листовыми материалами.

Покрытия на основе эпоксидных смол отверждаются полиаминами. Такие покрытия обладают отличной

адгезией, хорошими физико-механическими свойствами и стойкостью к кислотам и щелочам, практически не дают усадки. Они используются для защиты крупногабаритного химического оборудования, транспортных средств. Недостатком покрытия является токсичность из-за применения полиаминов.

Покрытия на основе фенолформальдегидных смол могут наноситься из смол резольного (разветвленные молекулы) или новолачного (неразветвленные молекулы) типа. Резольные смолы отверждаются при нагревании самопроизвольно, а новолачные требуют отвердителя (формальдегид или гексаметилендиамин). Отвержденные смолы неплавки, нерастворимы, обладают высокой теплостойкостью, сохраняют прочность при температуре 250°C, а при температуре выше 280°C начинают разрушаться. В воде слегка набухают, стойки к кислотам (кроме $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, HNO_3 и хромовой). В щелочах и фенолах (кипящих) растворяются.

Полиэфирные смолы, применяемые для антикоррозионной защиты, представляют собой растворы в стироле ненасыщенных полиэфиров, дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов. Отверждение происходит при нагревании или под действием отвердителя (фталевый или малеиновый ангидрид). Стойки к минеральным и органическим кислотам, нефтепродуктам, растворителям. Подвержены гидролизу, особенно в щелочной среде. На их основе изготавливают лаки и антикоррозионные мастики.

Фурановые смолы образуются из реакционноспособных соединений фурана и его производных. Характеризуются высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам, теплостойкостью (до 300–500°C), хорошей адгезией к металлам, бетону, керамике и другим материалам. Этим обусловлена перспективность применения фурановых смол в качестве материалов для защитных покрытий.

Наиболее современным способом нанесения покрытий является нанесение полимеров из порошков. При этом порошкообразный полимер, оплавляясь на поверхности,

образует монолитную защитную пленку. В зависимости от метода нанесения и количества наносимых слоев толщина защитного покрытия составляет 0,2–1,5 мм, т. е. из порошков можно наносить как тонкослойные, так и толстослойные покрытия.

При нагревании неизбежна термоокислительная деградация и возможно термоструктурирование полимера. Поэтому при порошковом нанесении покрытий полимер должен быть термостабилизирован. Для этих целей используется диафен или бисалкофен (0,15–0,5%), а также сера (0,15–1%). Защитные свойства покрытий из нестабилизированного ПЭНД можно повысить, обработав расплав в течение 30 с машинным маслом с последующей термообработкой при температуре 200°C в течение 5 мин.

Защитные свойства и долговечность покрытий, особенно тонкослойных, в значительной степени зависят от их адгезии к защищаемой поверхности. Для повышения адгезионной способности покрытия используют различные приемы. Прежде всего, тщательно подготавливают стальные поверхности (травление или дробеструйная обработка, затем желательна фосфатирование). Так, адгезионная прочность покрытий из полипропилена и пентапласта, нанесенных на очищенную поверхность, составляет соответственно 10 и 15,7 МПа, а при нанесении их на фосфатированную поверхность — 19,7 и 21,5 МПа. Алюминиевые и магниевые поверхности рекомендуется подвергать травлению с последующим оксидированием. При нанесении порошков фторполимеров на алюминий рекомендуется сульфохромирование. Адгезионная прочность покрытий из расплавов полимеров повышается при их окислении в граничном слое до некоторого предела. Этот процесс зависит от температуры и толщины наносимого слоя, поскольку связан с диффузией кислорода. Однако адгезия тонких пленок невысока. Максимальная адгезия обеспечивается при толщинах 1200–2000 мкм. Важным фактором получения прочного покрытия является соблюдение температурного режима.

Большинство металлов играет роль катализаторов при термоокислении инертных полимеров в граничном

слое, что приводит к повышению адгезионной прочности. На этом основании предложено подвергать стальные поверхности электролитической обработке для повышения содержания железа в граничном слое до значения, при котором возрастает адгезионная прочность.

Ряд покрытий наносят на специальные грунтовки. Например, порошковые покрытия из композиций ПВХ наносят либо на фосфатированную поверхность, либо по грунтовке (жидкая каучукофенольная КЧ-01-89 или порошковая П-ВЛ-0111).

Важным условием получения качественных покрытий из порошков является соблюдение режимов охлаждения, особенно для полипропилена, пентапласта и некоторых фторполимеров. В таблице 13 приведены рекомендуемые режимы получения покрытий из полимерных порошков.

Адгезионная прочность и защитные свойства покрытий возрастают при введении различных наполнителей,

Таблица 13

Оптимальные режимы получения покрытий из полимерных порошков

Полимер	Температура предварительного нагрева деталей, °С	Оплавление одного слоя		Число слоев	Общая толщина покрытия, мм	Режим охлаждения
		температура, °С	время, мин			
Полиэтилен:						
высокого давления	230–280	70–200	5–15	1–4	0,2–1,2	I(II)
высокого давления структурированный	170–250	170	15–20	—	—	I
низкого и среднего давления	250–300	190–220	5–15	1–4	0,2–1,2	I
низкого давления стабилизированный	270–320	200–230	5–20	1–4	0,2–1,2	I
Сополимер:						
этилена с пропиленом (10%)	260–310	210–230	5–20	1–4	0,2–1,0	I, II
этилена с бутеном-1 (18,9%)	220–230	200–220	4–6	1–3	0,15–0,5	II

Продолжение табл. 13

Полимер	Температура предваритель- ного нагрева деталей, °С	Оплавление одного слоя		Число слоев	Общая толщина покры- тия, мм	Режим охлаж- дения
		темпе- ратура, °С	время, мин			
Полипропилен:						
нестабилизиро- ванный	210–250	180–200	1–5	1–2	0,2–1,0	II
стабилизирован- ный	280–300	230–250	3–10	1–3	0,2–1,0	II
Поливинилхлорид пластифицирован- ный и стабилизиро- ванный	260–300	220–240	10–30	1–4	0,2–1,5	II
Пентапласт стаби- лизированный	260–300	220–240	10–30	1–4	0,2–1,5	II
Фторполимеры:						
Ф-1 стабилизиро- ванный	360–400	15–220	20–30	1	0,2–0,6	II
Ф-2, Ф-2М	290–340	250–200	10–30	1–5	0,2–0,8	II
Ф-2МБ, Ф-2БА, Ф-2МЭ	290–320	230–270	15–30	1–5	0,2–0,8	II
Ф-3	245–300	260–270	30– 180	1–2	0,2–0,4	II
Ф-3М	250–290	260–270	30– 180	1–2	0,2–0,4	I(II)
Ф-30П	250–260	230–270	10–20	4–8	0,4–0,6	I
Ф-32ЛН	180–200	180–200	15–20	6–7	0,35– 0,4	II (I)
Ф-32ЛОН	190–210	150–200	10–20	1–2	0,3–0,4	II(I)
Ф-4МБП, Ф-4МВ	340–400	340–360	25–35	4–5	0,2–0,3	I
Ф-40ДП, Ф-40ЛД, Ф-40Б, Ф-40ВЭ	300–380	300–320	20–30	2–5	0,2–0,4	I, II
Ф-42НМ, Ф-42Э	300–380	300–320	25–35	3–4	0,3–0,6	I
Ф-50	350–400	350–370	30–40	4–5	0,15– 0,25	I
Ф-10, Ф-100	280–360	270–310	30–40	4–5	0,15– 0,25	I

Примечание. I — естественное охлаждение на воздухе, II — закалка в холодной воде.

которые способствуют также снижению внутренних напряжений, что улучшает эксплуатационные характеристики покрытий. Так, при защите труб, по которым транспортируется сырая нефть, в покрытия из ПЭНД вводят 65% порошкообразного цинка, обеспечивающего протекторную защиту. При этом адгезионная прочность возрастает, а внутренние напряжения снижаются в 5 раз. Хорошие результаты получены при введении в ПЭНД TiO_2 , CrO_3 , сажи газовой. Адгезионная прочность покрытия из порошков фторопластов повышается при наполнении их оксидом хрома или нанесении их на грунты из поливинилового спирта.

Для нанесения покрытий из полимерных порошков используют методы газопламенного напыления, вихревого напыления, вибровихревого напыления, струйного напыления, теплотречевого напыления, самообсыпания.

Метод газопламенного напыления не требует сложного аппаратурно-технологического сопровождения и позволяет защищать конструкции с площадью поверхности менее 20 м^2 . За доли секунды частицы порошка нагреваются до температуры 130°C , плавятся и, долетев в расплавленном состоянии до предварительно нагретой поверхности, образуют пленку. Большого внимания при газопламенном напылении требуют соблюдение экологических норм и химическая безопасность оператора.

При нанесении покрытия методом вихревого напыления нагретая деталь погружается в полимерный порошок, находящийся во взвешенном состоянии под действием воздушного или газового потока. Размягченный порошок налипает на поверхность и сплавляется в сплошное покрытие. Аппаратурное оформление процесса чрезвычайно просто и может быть осуществлено на любом предприятии. Установка состоит из аппарата для вихревого напыления, источника сжатого воздуха или азота, печи для нагрева детали и устройства для перемещения детали из печи в аппарат. Метод рекомендуется для защиты небольших деталей сложной формы. Он во много раз производительнее газопламенного напыления.

Метод вибровихревого напыления отличается тем, что на псевдосжиженный порошок полимера одновремен-

но воздействует вибрация, что способствует более равномерному распределению материала в аппарате и максимальному увеличению объема взвеси. При этом отпадает необходимость фракционирования порошка по размерам частиц, что особенно важно при введении порошков различных добавок (пигментов, наполнителей, стабилизаторов). Получаемые покрытия имеют равномерную толщину. Метод поддается значительной автоматизации.

При струйном напылении мелкодисперсный порошок с различными добавками напыляется на предварительно разогретую поверхность, где частицы порошка сплавляются в сплошную пленку. Метод отличается отсутствием подогрева порошка в распыляющем устройстве. Это уменьшает термодеструкционные нагрузки на деталь. Из питательного бачка порошок под действием сжатого воздуха подается в распылительное устройство и затем в печь для подогрева изделия. Покрытие наносят слоями. После нанесения каждого слоя его оплавливают до появления сплошного глянца. Чрезмерно длительная термообработка не допускается, так как это приводит к окислению поверхностного слоя.

Метод струйно-электрофоретического напыления основан на использовании электрического поля высокой напряженности, создающего разряд между заземленной деталью и специальной электродной сеткой. Частицы полимера, находясь во взвешенном состоянии под действием воздушной (или газовой) струи, заряжаются на электродной сетке и преодолевают сопротивление мелкокачистой фильтра при возникновении электрического поля между электродной сеткой и деталью. Заряженные частицы порошка осаждаются на холодной поверхности детали и удерживаются на ней продолжительное время, что позволяет их оплавливать любыми средствами. Процесс нанесения порошка регулируется автоматически. Потери порошка устраняются практически полностью.

Метод тепловлучевого напыления использует для оплавления полимерного порошка мощный поток тепловых лучей. Ударяясь о поверхность, полимер сцепляется с ней, образуя покрытие. Метод прост, универсален и высокопроизводителен. В качестве источника тепла исполь-

зуются кварцевые лампы, установленные в фокусах параболических отражателей (полированный тонкослойный алюминий). Недостаток данного метода — необходимость охлаждения рефлекторов.

Метод самообсыпания применяется для защиты химических аппаратов емкостью до 5 м³. В изделие, нагретое в печи до необходимой температуры, загружают порошок полимера. С помощью манипулятора кантуют изделие. При этом частицы полимера сплавляются на поверхности в сплошную пленку. Оставшийся порошок высыпают при опрокидывании аппарата. Метод получил хорошую апробацию при нанесении покрытий из порошков полиэтилена и эпоксидных смол. При высыпании порошок покрывает фланцы аппарата. Оплавление полимера происходит в печи.

Современным способом нанесения полимерного порошка является плазменное напыление. Покрытие наносят в струе плазмы ионизированного инертного газа (аргона, гелия) при температуре 3500–8000°С. Струя плазмы вращается, поэтому частицы концентрируются в зоне более низких температур. Получают сплошные покрытия толщиной не менее 2,5 мкм. Метод позволяет наносить одновременно покрытия любой природы (металл, полимер, керамика) на поверхности крупногабаритных изделий из различных материалов.

Большинство покрытий можно получить любым из известных методов. Для материалов, подверженных термоокислительной деструкции, предпочтение следует отдавать беспламенным методам. Для нанесения покрытий из порошков пентапласта не допускается применение газопламенного метода. Сополимеры тетрафторэтилена с этиленом Ф-40ДП наносят вихревыми и электростатическими методами. Для фторопласта Ф-50 рекомендуется электростатическое напыление. Фторопласт-4 наносят плазменным напылением.

В тех случаях, когда нанесение защитных покрытий на изделие невозможно или не обеспечивает необходимой защиты, снижение скорости коррозии или прекращение коррозионных процессов может быть достигнуто с помощью ингибиторов коррозии металлов.

9.5. АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ГРУНТОВКИ И ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ РЖАВЧИНЫ

9.5.1. Антикоррозионные грунтовки

Антикоррозионные грунтовки — специальные композиции, которые, соприкасаясь непосредственно с металлической поверхностью, обеспечивают высокую адгезию к металлу и хорошие защитные свойства. Это достигается применением соответствующих пленкообразующих составов, введением специальных пигментов, тормозящих коррозионный процесс, использованием ПАВ и других добавок. Свойства грунтовочного покрытия определяются видом пигмента и объемным соотношением пигмента и пленкообразующего.

По электрохимическому механизму действия пигментов можно разделить на три группы:

- 1) пассивирующие металл (хроматы и пигменты, подщелачивающие электролит);
- 2) образующие с металлом труднорастворимые соединения (фосфатные пигменты);
- 3) обеспечивающие катодную защиту металла подложки (цинковая пыль).

Существует несколько типов грунтовок для металла.

Пассивирующие грунтовки наряду с другими пигментами содержат хроматы и фосфаты. При проникновении в слой грунтовки влага частично растворяет эти пигменты и, обогащаясь ионами CrO_4^{2-} и H_2PO_4^- , пассивирует металл. К числу таких грунтовок относятся алкидные (ГФ-017, ГФ-0119, ГФ-031, ГФ-032), фенольно-масляные (ФЛ-ОЗК, ФЛ-ОЗЖ, ФЛ-086), эпоксидные (ЭП-076, ЭП-09Т, ЭП-00-10, ЭФ-083, ЭФ-0121), полиуретановая грунтовка УРФ-0110.

Протекторные грунтовки обеспечивают катодную защиту металлов благодаря высокому содержанию металлических пигментов, которые, растворяясь, электрохимически защищают покрываемый металл. К числу протекторных относятся эпоксидные грунтовки ЭП-057 и ЭП-060.

Фосфатирующие грунтовки облегчают пассивацию металла, а также обеспечивают значительное улучшение

адгезии к черным и цветным металлам последующих покрытий. Применяя их, можно во многих случаях исключить предварительное фосфатирование поверхности. К числу фосфатирующих относятся грунтовки ВЛ-02, ВЛ-05 и ВЛ-023.

К *изолирующим грунтовкам* можно отнести грунтовочные покрытия, содержащие в качестве пигментов железный сурик, красный железистоокисный пигмент, цинковые белила. Они защищают металл от проникновения влаги, затрудняя ее диффузию через пленку. Однако сопротивление таких пленок диффузии со временем уменьшается, поэтому срок их защитного действия невелик. К числу изолирующих грунтовок относятся алкидные ГФ-020, ГФ-021, ПФ-020, МС-067.

9.5.2. Преобразователи ржавчины и грунтовки-преобразователи

Лакокрасочные покрытия надежно защищают поверхность при условии ее тщательной подготовки. В случаях, когда невозможно или нецелесообразно использовать эффективные способы очистки поверхности, применяют грунтовки-преобразователи и преобразователи ржавчины.

Преобразователи ржавчины химически взаимодействуют с продуктами коррозии, поверхность после их применения необходимо грунтовать обычными грунтовками.

Преобразователи ржавчины превращают продукты коррозии в нерастворимые соединения, образующие защитный слой, на который затем наносят лакокрасочные материалы. Большинство этих препаратов содержит ортофосфорную кислоту. Их действие основано на превращении ржавчины в нерастворимые фосфаты железа, преимущественно первичные фосфаты, содержащие $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Первичные фосфаты водорастворимы, поэтому для повышения водостойкости в состав преобразователей ржавчины часто вводят комплексообразователи — желтую или красную кровяную соль, превращающие железо в берлинскую лазурь и турнбулеву синь. Преобразование ржавчины может быть осуществлено и с помощью других реагентов. Например, тимин

и некоторые другие производные ароматических оксикарбоновых кислот, взаимодействуя с оксидами железа, образуют хелатные комплексы, прочно связывающие частицы ржавчины друг с другом и с металлом подложки. Ацетилацетилен (2,4-пентадион $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) образует с катионами металлов сложные соли, заполняющие поры ржавчины и «цементирующие» ее.

Преобразователи ржавчины действуют не на все продукты коррозии. Например, гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$, желтого цвета) и магнетит (Fe_3O_4 , черного цвета), образующиеся при коррозии во влажном воздухе, плохо взаимодействуют с фосфорной кислотой и другими кислотами. Поэтому на изделии никогда не образуется сплошная фосфатная пленка, всегда имеются участки, покрытые непреобразованными продуктами коррозии, что обуславливает необходимость дополнительной защиты лакокрасочными покрытиями.

Грунтовки-преобразователи одновременно с преобразованием продуктов коррозии создают на поверхности металла полимерную пленку.

В настоящее время выпускаются различные преобразователи ржавчины и грунтовки-преобразователи: ВА-01 ГИСИ (поливинилацетатная дисперсия, H_3PO_4 , желтая и красная кровяные соли, ОП-7, этилсиликат 32); ВА-0112 (поливинилацетатная дисперсия, пигменты, H_3PO_4); преобразователь ржавчины № 3 (H_3PO_4 и цинковая пыль); преобразователь ржавчины № 444 (H_3PO_4 , ZnO , танин, ингибиторы, бура); преобразователь ржавчины ИРЛ-2 (серноокислый аминоклигнин); преобразователь ржавчины П-1Т — буванол (H_3PO_4 , танин, ацетон).

Необходимым условием применения преобразователей ржавчины является отсутствие окислы, пластовой и рыхлой ржавчины, жировых загрязнений. Все грунтовки и преобразователи, кроме буванола, предназначены для обработки слоя продуктов коррозии толщиной до 100 мкм, буванол — для обработки слоя толщиной до 50 мм.

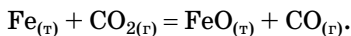
Использование преобразователей ржавчины не обеспечивает такого срока службы, как защитное покрытие, нанесенное на поверхность, очищенную дробеструйной,

пескоструйкой или другими способами обработки. Однако, учитывая универсальность этого способа подготовки поверхности к окраске, его следует признать наиболее приемлемым для подготовки под окраску поверхностей крупногабаритных изделий, которые эксплуатируются в естественных условиях (мосты, опорные линии электропередачи, трубопроводы).

9.6. ОБРАБОТКА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

Состав коррозионной среды — один из основных факторов, определяющих характер и скорость коррозии металла. Поэтому уменьшение агрессивности коррозионной среды путем соответствующей ее обработки является одним из эффективных методов защиты металла от коррозии.

Обработка газовой среды при химической коррозии сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключающей возможность химического взаимодействия металла и компонентов газовой среды. Такую атмосферу называют *защитной*. Для стальных деталей защитной является атмосфера, которая не вызывает окисления, обезуглероживания, наводороживания. Состав защитной атмосферы рассчитывают с использованием констант равновесия соответствующего химического взаимодействия в системе металл — газ. Так, при взаимодействии железа и диоксида углерода устанавливается равновесие

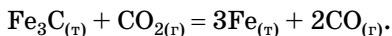


При 900°C константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 2,2.$$

Следовательно, при $K > 2,2$ равновесие в системе смещается влево, и происходит восстановление оксида железа.

При взаимодействии стали и оксида углерода (IV) может происходить взаимодействие карбида железа и CO_2 :

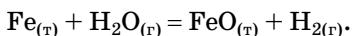


При температуре 900°C константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 9,2.$$

Если $K > 9,2$, то равновесие смещается вправо и происходит обезуглероживание стали.

При взаимодействии железа и воды устанавливается равновесие



При температуре 850°C константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 2.$$

Поэтому при $K > 2$ происходит интенсивное окисление железа.

В настоящее время в промышленности используют четыре вида защитных атмосфер:

- 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 некоторых сплавов (титановых, никелевых) нагрев производят в вакууме или в атмосфере инертных газов. Иногда используют атмосферы, способствующие образованию защитных пленок. Так, нержавеющие хромоникелевые стали обрабатывают в атмосфере продуктов сгорания топлива с избытком воздуха. При этом на них образуются прочные защитные пленки.

Обработка растворов электролитов сводится к уменьшению содержания деполяризатора и введению в растворы ингибиторов коррозии.

Уменьшение содержания деполяризаторов достигается нейтрализацией кислых растворов, вызывающих коррозию с водородной деполяризацией, или удалением

кислорода при коррозии с кислородной деполяризацией. Нейтрализацию кислых сред производят известью или едким натром. Содержание кислорода понижают химическим, термическим или десорбционным способами. При химическом обескислороживании в воду добавляют восстановители, взаимодействующие с кислородом. При термической обработке кислород удаляют путем пропускания воды через свежие железные стружки при температуре 85°C.

Введение ингибиторов в электролит позволяет уменьшить скорость коррозии. Для охлаждающих и отопительных систем используют ингибитор Анतिकор2 на основе борной кислоты и глюконатов кальция и натрия. В сильноминерализованных средах применяют ингибиторы ИКБ-4 и ИКБ-8, представляющие собой производные жирных кислот.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Какова плотность катодного тока, обеспечивающего толщину хромового покрытия 100 мкм, при электролизе стального образца в растворе хлорида хрома (II) в течение 4 ч, если выход по току составил 74,8%, плотность хрома равна 10,18 г/см³?

Р е ш е н и е. Толщина покрытия δ , образовавшегося на металлическом образце, связана с количеством прошедшего через ячейку электричества Q соотношением

$$\delta = \frac{k_{\text{э/х}} \cdot Q \cdot \eta}{S \cdot \rho}, \quad (1)$$

где η — выход по току; S — площадь образца; ρ — плотность металла; $k_{\text{э/х}}$ — электрохимический эквивалент металла покрытия.

Так как

$$i_{\text{к}} = \frac{I}{S} \quad (2)$$

и

$$Q = I \cdot t, \quad (3)$$

то формулу (1) можно записать в виде

$$\delta = \frac{k_{\text{э/х}} \cdot I \cdot t \cdot \eta}{S \cdot \rho} = \frac{k_{\text{э/х}} \cdot i_{\text{к}} \cdot t \cdot \eta}{\rho}. \quad (4)$$

Отсюда плотность катодного тока равна

$$i_{\text{к}} = \frac{\delta \cdot \rho}{k_{\text{э/х}} \cdot t \cdot \eta}. \quad (5)$$

Определив электрохимический эквивалент хрома по формуле

$$k_{\text{э/х}} = \frac{\text{Э}}{F} = \frac{A}{B \cdot F} = \frac{52}{2 \cdot 96\,500} = 0,000179,$$

где A — атомная масса металла покрытия ($A_{\text{Cr}} = 52$ г·экв·моль⁻¹; B — его валентность; F — постоянная Фарадея), подставим полученные величины в формулу (5):

$$i_{\text{к}} = \frac{10^{-4} \cdot 10,18}{0,000179 \cdot 14\,400 \cdot 0,748} = 528 \text{ мкА} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Ответ: 528 мкА·м⁻².

Пример 2. Рассчитайте стабильность раствора химического никелирования объемом 500 мл, содержащего 15 г/л ацетата никеля, если результаты взвешивания стального образца до и после никелирования составили 1,2348 и 1,5458 г соответственно.

Решение. Стабильность раствора определяется по формуле

$$C_{\text{т}} = \frac{B \cdot 100\%}{B + B}, \quad (1)$$

где B — масса металла, выделившегося на электроде; B — масса металла в растворе.

Найдем массу металла, выделившегося на электроде:

$$B = 1,5458 - 1,2348 = 0,311 \text{ г}.$$

Определим массу металла в растворе:

$$m_{\text{Ni}^{+2}} = B = C \cdot V = 15 \cdot 0,5 = 7,5 \text{ г}.$$

Подставим полученные значения Б и В в формулу (1):

$$C_{\text{т}} = \frac{0,311 \cdot 100\%}{7,5 + 0,311} = 3,58\%.$$

Ответ: 3,58%.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие направления защиты от коррозии вам известны?
2. Какие бывают металлические покрытия по способу защитного действия?
3. Как получают и где применяют гальванические покрытия?
4. Что такое декапирование? Для чего его используют в гальванотехнике?
5. Какие металлы наносят химическим способом? Чем отличаются химические покрытия от электрохимических металлических покрытий?
6. Какие химические реакции лежат в основе химического никелирования? При каком технологическом режиме его следует проводить?
7. Какими способами можно осуществить металлизацию?
8. В чем суть метода плакирования?
9. Как классифицируют неорганические покрытия?
10. Какие покрытия называют конверсионными?
11. Какие химические реакции лежат в основе получения фосфатных покрытий на стали? Охарактеризуйте методы ускоренного и холодного фосфатирования.
12. Какие возможности используются в антикоррозионной практике для получения оксидных покрытий?
13. Что представляют собой покрытия на основе вяжущих материалов?
14. Как классифицируют лакокрасочные покрытия? Каковы принципы подбора ЛКП? Какие операции входят в процесс нанесения ЛКП?
15. Что такое гуммирование? Опишите кинетику гуммирования.

16. Какие полимерные материалы применяют в качестве антикоррозионных покрытий на металлах, неметаллах, керамике, цементе?
17. Что такое антикоррозионные грунтовки и преобразователи ржавчины? С какой целью их применяют?
18. В каких случаях применяют защитные атмосферы?
19. Определите толщину медного покрытия на стальном образце, если плотность катодного тока составила $0,5 \text{ А/см}^2$, а продолжительность электролиза 3 ч.
20. Рассчитайте толщину никелевого покрытия электрода площадью 10 см^2 , если разница в результатах взвешивания до и после никелирования составила 0,05 г, а плотность никеля равна $8,9 \text{ г/см}^3$.
21. Рассчитайте стабильность раствора химического оксидирования (воронения) стали объемом 100 мл, содержащего 12 г/л нитрита натрия, если результаты взвешивания стального образца до и после воронения составили 1,2500 и 1,3475 г соответственно.
22. АО «Облгазстрой» закупило трубы стальные НТ8ХЗ. Легирующие компоненты данного вида стали обеспечивают защиту от коррозии 78% (ГОСТ 1278-74). Возможно ли использование этих труб в газовых коммуникациях? Объясните, с какими процессами связано снижение степени защиты стали на контакте с медными переходниками, если известно, что в состав НТ8ХЗ входят Ni, Cr, Ti. Предложите дополнительный способ защиты от коррозии.
23. Определите величину заряда, пошедшего на восстановление пленки оксида железа (III) толщиной 100 мкм, если величина тока саморастворения по данным потенциометрических измерений составляет $1,03 \text{ А/см}^2$. Плотность Fe_2O_3 равна $5,0 \text{ г/см}^3$.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Ингибиторами коррозии называют *химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Ингибиторами коррозии могут быть и композиции химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим.*

Ингибиторы были обнаружены и применялись в практических целях еще в XIX в. Оружейные мастера, добавляя к травильным кислотным растворам небольшие количества муки, отрубей или других белоксодержащих веществ, добивались замедления коррозии металлов в этих «травильных супах» и растворения окалины. В 1845 г. в качестве ингибиторов черных металлов в кислотах были предложены соли мышьяка и ртути, в 1872 г. — клей и экспантин, а в 1904 г. — древесный и каменноугольный дегти. С 1900 г. начали патентовать разные ингибиторы коррозии, которые специально синтезировались или подбирались из известных чистых веществ. Затем начался период синтеза новых ингибиторов различного назначения и получения ингибиторов из отходов различных производств. К настоящему времени известно не менее 4000 составов ингибирующих добавок. Ингибиторы вводят в упаковочную бумагу, смазки, тару, защитные покрытия.

Большой вклад в развитие теории ингибиторов коррозии внесли Н. А. Изгарышев, В. О. Крениг, М. А. Ти-

монова, С. А. Балезин, В. П. Баранник, В. П. Персианцева, И. Н. Путилова, И. Л. Розенфельд, Л. И. Антропов, С. М. Решетников, В. П. Григорьев, В. В. Экилик, Ю. И. Кузнецов.

Количественно защитное действие ингибиторов оценивается величиной коэффициента торможения γ

$$\gamma = \frac{i_0}{i_{\text{инг}}} \quad (62)$$

или степени защиты Z

$$Z = \frac{i_0 - i_{\text{инг}}}{i_0} \cdot 100\%, \quad (63)$$

где i_0 , $i_{\text{инг}}$ — скорости коррозии без ингибитора и в присутствии ингибитора соответственно.

Z и γ связаны между собой соотношением

$$\gamma = \frac{1}{1 - Z}. \quad (64)$$

Эти характеристики не могут дать полного представления об ингибирующем действии вещества в случае локальной коррозии металла, когда потери металла незаметны, но механические характеристики меняются существенно. Тогда защитное действие ингибитора оценивают по скорости снижения физико-механических параметров металла.

Существует несколько *классификаций* ингибиторов.

По составу различают органические и неорганические ингибиторы.

Известны также металл- и кремнийорганические ингибиторы.

По областям применения: ингибиторы кислотной коррозии, коррозии в нейтральных средах и в щелочах.

По условиям применения: низко- и высокотемпературные, растворимые в воде и органических средах.

По торможению контролирующей стадии процесса коррозии: анодные, катодные, смешанного типа (анодно-катодные).

По особенностям механизма их действия: адсорбционные и пассивирующие ингибиторы.

Действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла трудно-растворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами, всегда тоньше наносимых покрытий.

Ингибиторы могут действовать двумя путями: уменьшать площадь активной поверхности или изменять энергию активации коррозионного процесса.

В результате адсорбции ингибитора происходит изменение структуры двойного электрического слоя, в том числе и величины адсорбционного скачка потенциала. Экранирование части поверхности сплошной пленкой ингибитора исключает ее из коррозионного процесса, который протекает на оставшейся части поверхности.

Катодные и анодные ингибиторы замедляют соответствующие электродные реакции, смешанные ингибиторы изменяют скорость обеих реакций. Адсорбция и формирование на металле защитных слоев обусловлены зарядом частиц ингибитора и способностью образовывать с поверхностью химические связи.

Катодные ингибиторы замедляют катодные реакции или активное растворение металла. Для предотвращения локальной коррозии более эффективны анионные ингибиторы. Часто для лучшей защиты металлов используют композиции ингибиторов с различными добавками. При этом может наблюдаться:

- аддитивное действие, когда ингибирующий эффект отдельных составляющих смеси суммируется;
- антагонизм, когда присутствие одного из компонентов ослабляет ингибирующее действие другого компонента;
- синергизм, когда компоненты композиции усиливают ингибирующее действие друг друга.

Влияние ингибиторов на коррозию можно оценить сравнением скоростей коррозионного процесса в отсутствии и в присутствии ингибитора.

10.1. МЕХАНИЗМ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ АДСОРБЦИОННЫХ И ПАССИВИРУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ

Адсорбция ингибитора на поверхности металла существенно меняет свойства поверхности. Введенный в раствор ингибитор адсорбируется неравномерно — либо в виде скоплений («кластеров»), либо в отдельных точках. Соотношение между этими видами адсорбции зависит от природы ингибитора, концентрации, температуры, природы и состояния поверхности.

На бездефектной поверхности ингибитор образует равномерно распределенную сетку частиц. Образование кластеров на таких поверхностях невозможно из-за сильного отталкивания одноименно заряженных частиц.

При наличии на поверхности посторонних включений и дефектов, обладающих повышенной энергией адсорбции, функциональных групп противоположного знака, высокой поляризационной способности ингибитора вероятность образования кластеров возрастает.

В зонах адсорбции отдельных частиц создается энергетический барьер, высота которого может быть достаточно высокой для защиты металла от коррозии, но все-таки ниже, чем в зонах, занятых кластерами.

Обозначив поверхность, занятую ингибитором θ , примем, что скорость коррозии на части поверхности, свободной от ингибитора $(1 - \theta)$, равна i_1 , на занятой ингибитором поверхности скорость коррозии равна i_2 .

Тогда скорость коррозии металла в присутствии ингибитора описывается уравнением

$$i_{\text{кор}} = i_1(1 - \theta) + i_2\theta. \quad (65)$$

В условиях малых и средних заполнений поверхности данное уравнение примет вид

$$i_{\text{кор}} = i_1(1 - \theta). \quad (66)$$

Замедление коррозии в этих условиях обусловлено исключением из коррозионного процесса части поверхности, экранированной ингибитором. На кластерах коррозионный процесс не протекает вообще или протекает

крайне медленно. Экранирующее действие ингибитора по-разному влияет на процессы коррозии в зависимости от контроля процесса.

В условиях *диффузионного контроля* при малых заполнениях поверхности или малых размерах кластеров по сравнению с промежутками между ними влияние экранирования не будет сказываться на скорости коррозии по всей поверхности. Недостаточная объемная концентрация ингибитора может привести к интенсивным локальным коррозионным разрушениям металла, препятствовать которым можно введением дополнительного количества ингибитора.

Если металл корродирует с *кинетическим контролем*, то скорость коррозии понижается пропорционально сокращению активной зоны металла и величине θ . Металл корродирует в тех зонах, где нет адсорбированного ингибитора, что способствует локализации коррозионного процесса. Как и в предыдущем случае, повышение концентрации ингибитора можно рассматривать как средство, тормозящее развитие локальной коррозии.

Если процесс идет с водородной деполяризацией, контролирующей стадией является, как правило, *электрохимическая реакция*. В этом случае адсорбированный ингибитор понижает скорость коррозии пропорционально степени заполнения поверхности, и локальные виды коррозии не проявляются.

При больших заполнениях поверхности первым слагаемым можно пренебречь и скорость коррозии рассчитывать по уравнению

$$i_{\text{кор}} = i_2 \theta. \quad (67)$$

В условиях кислородной или смешанной деполяризации индивидуальные адсорбционные ингибиторы не могут обеспечить надежную защиту металла из-за сильного отталкивания между адсорбированными частицами. Степень заполнения при этом будет низкой. Преодолевают этот недостаток двумя путями. Во-первых, используя индивидуальные ингибиторы, в молекулах которых присутствуют две или более функциональные группы различной

полярности. Во-вторых, используя несколько индивидуальных ингибиторов с функциональными группами различной полярности. Оба метода приводят к замене сил отталкивания силами притяжения, и степень заполнения заметно возрастает.

Таким образом, в суммарное торможение катодного процесса вносят величины θ (блокировочный эффект) и изменение ψ -потенциала в диффузной части двойного слоя вследствие адсорбции ингибитора на поверхности металла (энергетический эффект).

Если тонкий адсорбционный слой имеет ячеистую структуру ажурной сетки и не является препятствием для агрессивных ионов из окружающей среды, то в двойном слое у поверхности металла проявляется только ψ -эффект и коэффициент торможения зависит от степени заполнения следующим образом:

$$\ln \gamma = K_1 \theta. \quad (68)$$

Если молекулы ингибитора образуют на поверхности защищаемого металла плотные фазовые слои, то проявляется блокировочный эффект:

$$\gamma = \frac{1}{1 - \theta}. \quad (69)$$

Согласно представлениям С. М. Решетникова, ингибиторы блокировочного типа не изменяют механизм катодного выделения водорода, но уменьшают долю поверхности, на которой протекает катодный процесс.

Ингибиторы, действующие по энергетическому механизму, замедляют стадию разряда, делая ее лимитирующей.

Влияние ингибитора на кинетику анодных процессов Я. М. Колотыркин связывал, прежде всего, с адсорбцией ингибитора на поверхности, участием его в одной из стадий многостадийно анодного процесса и вытеснением с поверхности ионов гидроксила и образованных ими промежуточных комплексов.

Важную роль в процессе анодного растворения металлов в присутствии ингибиторов играет степень гетероген-

ности поверхности. Основной вклад в растворение вносит небольшое количество активных центров, которыми являются разнообразные дефекты поверхности. С блокированием активных центров молекулами ингибитора связано значительное снижение скорости анодного процесса, даже при малых степенях заполнения поверхности ингибитором.

Связь механизма действия с кинетикой адсорбции ингибитора блокировочного типа описывается уравнением (66).

Для энергетического эффекта зависимость принимает вид

$$i = i_0 \exp(-K_1 \psi_1). \quad (70)$$

Кинетическая зависимость степени неоднородности поверхности для случаев различной однородности поверхности выражается уравнениями:

для однородной поверхности:

$$\theta = 1 - \exp(-K_1 \tau); \quad (71)$$

для равномерно-однородной:

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{\alpha f} \ln \tau; \quad (72)$$

для экспоненциально-неоднородной:

$$\theta = K_2 \tau^n, \quad (73)$$

где θ — степень заполнения поверхности молекулами ингибитора; f — фактор неоднородности; K_1 , K_2 , α , n — константы.

Для равномерно-неоднородной поверхности зависимость скорости коррозии $v_{\text{адс}}$ от степени заполнения поверхности θ и концентрации C ингибитора описывается уравнением Рогинского — Зельдовича:

$$v_{\text{адс}} = \frac{d\theta}{d\tau} = K \cdot C \cdot \exp(-\alpha f \theta). \quad (74)$$

Решая уравнения (66) и (70) совместно с уравнениями (71)–(73), получаем зависимости, связывающие блокиро-

вочный эффект торможения с характером неоднородности поверхности (С. М. Решетников):

для однородной поверхности:

$$\ln \frac{i_0}{i} = K_2 \tau; \quad (75)$$

для равномерно-однородной:

$$i_0 - i = ai_0 + bi_0 \ln \tau; \quad (76)$$

для экспоненциально-неоднородной:

$$\ln(i_0 - i) = b_1 \ln i_0 + n \cdot \ln \tau. \quad (77)$$

Для энергетического эффекта в случае: однородной поверхности:

$$\ln \ln i_\infty = \ln K_1 - K_2 \tau; \quad (78)$$

равномерно-однородной поверхности:

$$\ln \frac{i_0}{i} = a_1 + a_2 \ln \tau; \quad (79)$$

экспоненциально-неоднородной:

$$\ln \ln \frac{i_0}{i} = \ln b_2 + n \ln \tau. \quad (80)$$

Критерием правильности установленного при коррозионных исследованиях механизма и характера неоднородности поверхности является линейность одного из уравнений (75)–(80).

Защитное действие *пассивирующих ингибиторов* основано на смещении потенциала металла в положительную сторону и переводе металла в пассивное состояние. Ингибиторы могут непосредственно участвовать в формировании защитного слоя.

По теории Л. И. Антропова все пассивирующие вещества можно разделить на четыре группы:

1. Вещества, образующие с ионами корродирующего металла труднорастворимые соединения. Механизм защитного действия этих ингибиторов сводится к образованию на поверхности металла плотного и беспористого

осадка, который отделяет металл от среды. Происходит эффект блокировки не самим ингибитором, а его соединением с защищаемым металлом.

2. Вещества, образующие труднорастворимые оксиды или гидроксиды. При коррозии обычно происходит подщелачивание среды у поверхности металла, что создает благоприятные условия для связывания катионов металла в малорастворимые оксиды или гидроксиды.

3. Вещества, способные образовывать на поверхности корродирующих металлов защитные оксидные пленки с участием катионов металла. При адсорбции на поверхности атомов кислорода образуется хемосорбированный слой, замедляющий процесс коррозии как по каталитическому механизму (блокировка наиболее активных мест), так и по электрохимическому (создание соответствующего скачка потенциала). Количество кислорода на поверхности возрастает и создает сплошной моноатомный слой, который практически не отличается от поверхностного оксида. Оксид может образовываться и в результате окисления добавкой ионов металла, уже перешедших в раствор, до более высокой степени окисления (от Fe^{+2} до Fe^{+3}), способных образовывать с гидроксильными ионами малорастворимую защитную пленку. К таким веществам относится большинство неорганических окислителей, потенциал которых выше равновесного потенциала $E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}$.

4. Вещества, способные образовывать с ионами растворяющегося металла коллоидные системы. Пленка коллоида, покрывая поверхность металла, защищает его от коррозии.

Многие металлы при контакте с кислотами, при нанесении гальванических покрытий на катоде подвергаются наводороживанию. Проникший в металл водород ухудшает его механические свойства.

Как правило, водород не распределяется равномерно по всей поверхности металла, а скапливается в приповерхностном слое небольшой толщины. В результате возможно образование концентратов напряжений, создаются условия для межкристаллитной коррозии, коррозии

онного растрескивания. Механические свойства металла резко и значительно ухудшаются.

Подбор ингибиторов для предотвращения этих явлений зависит от природы металла, характера коррозионного поражения и состава коррозионной среды. Следует учитывать, что некоторые ингибиторы не только не предотвращают наводороживание металла, но и способствуют ему. Такой особенностью обладают серосодержащие ингибиторы. Если наводороживание протекает в объемах, значительно ухудшающих физико-механические свойства конструкции, для защиты от него применяют специальные добавки, снижающие содержание водорода в рабочем пространстве.

10.2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ

10.2.1. Неорганические ингибиторы

Способностью замедлять коррозию металлов в агрессивных средах обладают многие неорганические вещества. Ингибирующее действие этих соединений обусловливается присутствием в них катионов (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) или анионов (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

Неорганические ингибиторы могут тормозить как катодную, так и анодную реакцию.

Неорганические *катодные* ингибиторы ограничивают скорость коррозии металлов путем повышения перенапряжения катодного процесса или снижения площади катодных участков. Они применяются для защиты от коррозии, протекающей с водородной деполяризацией. Эти соединения образуют на микроатомах твердую фазу защитного слоя.

Для железа в водной среде катодными ингибиторами являются ZnSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Для защиты стали в системах водоснабжения применяют дешевый гидрокарбонат кальция, который в слабощелочной среде образует нерастворимый CaCO_3 , осаждающийся на поверхности, изолируя ее от электролита.

В качестве ингибиторов кислотной коррозии стали применяют соли тяжелых металлов AsCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. В данном случае происходит контактное осаждение этих металлов на стали, что повышает перенапряжение водорода.

Анодные неорганические ингибиторы образуют на поверхности металла тонкие фазовые или адсорбционные пленки, которые тормозят переход металла в раствор. К этой группе относятся пленкообразователи и окислители, называемые пассиваторами.

Наиболее распространенными пленкообразующими ингибиторами являются фосфаты, используемые для защиты железа и стали в системах коммунальных и хозяйственных стоков. Пленка на поверхности металла, образующаяся при использовании этих ингибиторов, состоит из гидроксида железа, уплотненного фосфатом железа. Для усиления защитного эффекта в систему добавляют полифосфаты.

Окислителями, тормозящими анодную реакцию, являются хроматы, дихроматы, нитриты натрия и калия. Они используются как ингибиторы коррозии железа, оцинкованной стали, меди и ее сплавов, алюминия в промышленных водных системах.

Пассиваторы являются хорошими, но опасными ингибиторами. В присутствии Cl^- -ионов при неверно выбранных концентрации ингибитора и кислотности среды они могут ускорить коррозию металла и вызвать точечную коррозию.

Существуют неорганические ингибиторы (KI , KBr в растворах кислот), которые в равной степени тормозят анодный и катодный процессы за счет образования на поверхности металла хемосорбционного слоя.

10.2.2. Органические ингибиторы

Органические соединения — это ингибиторы смешанного действия, они воздействуют на скорость как катодной, так и анодной реакций. Органическими ингибиторами коррозии чаще всего бывают алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы

азота, серы и кислорода. Органические ингибиторы адсорбируются только на поверхности металла, продукты коррозии их не адсорбируют. Поэтому эти ингибиторы применяют при кислотном травлении металлов для очистки последних от ржавчины, окалины, накипи.

В кислых средах ингибиторами коррозии железа являются амины, спирты и тиолы, органические кислоты и их соли, среди которых наиболее известен бензоат натрия. Наличие в органических кислотах амино- и гидроксильных групп улучшает их защитные свойства.

В системах охлаждения и водоснабжения применяют ингибиторы для нейтральных сред: поликарбоксильные аминокислоты, комплексоны (ЭДТА, НТА) и их фосфорсодержащие аналоги (ОЭДФ, НТФ, ФБТК). Комплексоны защищают металлы только в жестких водах, где они образуют соединения с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . В мягких водах хорошие результаты получены с солями высших карбоксилатов, на основе которых созданы ингибиторы ИФХАН-31 и ИФХАН-34. Они надежно защищают охлаждающие системы, состоящие из различных конструкционных материалов (Fe, Cu, Al, Zn и их сплавы).

В щелочных средах ингибиторы (лигносульфонаты, танины, аминспирты) образуют с катионами железа труднорастворимые комплексы. Данные ингибиторы применяются для защиты стальной арматуры в железобетоне.

Новый класс ингибиторов — это мигрирующие ингибиторы. Они обладают способностью диффундировать через слой бетона и адсорбироваться на поверхности стальной арматуры, замедляя ее коррозию. Впервые мигрирующие ингибиторы — MCI2000 и MCI2200 — были применены американской фирмой Cortec Corporation. В настоящее время появились отечественные разработки — ингибитор ИФХАН-16.

Современными средствами защиты металлических полуфабрикатов и готовых изделий от атмосферной коррозии являются *летучие ингибиторы*. Принцип действия данного типа ингибиторов заключается в образовании паров, которые диффундируют через слой воздуха к поверхности

металла, и адсорбируются на ней, создавая защитный слой. Хорошо зарекомендовали себя отечественные летучие ингибиторы ИФХАН-8А, ИФХАН-112, ИФХАН-118 и др.

Еще более снизить вероятность коррозионного поражения металла позволяет использование полимерных материалов, содержащих смеси контактных и летучих ингибиторов.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Рассчитайте степень защиты от коррозии, которую ингибитор обеспечивает стали в 3% -ном растворе NaCl, если при коррозионных испытаниях в течение 10 ч образец площадью 5 см² показал убыль массы: 0,9200 г — без ингибитора; 0,3143 г — в присутствии ингибитора.

Решение. Для определения степени защиты найдем массовый показатель коррозии для образца без ингибитора K_{m0} и в присутствии ингибитора K_{m1}

$$K_{m0} = \frac{\Delta m_0}{S \cdot \tau} = \frac{0,9200}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 3600} = 0,0511;$$

$$K_{m1} = \frac{\Delta m_1}{S \cdot \tau} = \frac{0,3143}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 3600} = 0,0175.$$

Степень защиты от коррозии Z равна

$$Z = \frac{K_{m1}}{K_{m0}} \cdot 100\% = \frac{0,0175 \cdot 100\%}{0,0511} = 34,25\%.$$

Ответ: $Z = 34,25\%$.

Пример 2. Кинетические исследования показали, что некоторый ингибитор действует по блокировочному механизму, обеспечивая стали коэффициент торможения 1,85. Определите степень заполнения поверхности образца молекулами данного ингибитора.

Решение. Если молекулы ингибитора образуют на поверхности защищаемого металла плотные фазовые слои, то коэффициент торможения связан с θ соотношением

$$\gamma = \frac{1}{1 - \theta}.$$

Отсюда

$$\theta = 1 - \frac{1}{\gamma} = 1 - \frac{1}{1,85} = 0,46.$$

Ответ: $\theta = 0,46$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определение ингибитора коррозии. Как оценивается защитное действие ингибитора?
2. Какие существуют классификации ингибиторов? Охарактеризуйте каждую группу ингибиторов и приведите примеры.
3. Каковы механизмы действия адсорбционных и пассивирующих ингибиторов?
4. Приведите кинетические уравнения, связывающие блокировочный и ψ -эффект с характером неоднородности поверхности.
5. К какому типу добавок (стимуляторы или ингибиторы) относятся 0,01 М HCl и 0,1 М KH_2PO_4 , если при кислотной коррозии стали ток саморастворения равен 0,1 А/см², площадь образца — 2 см², время испытаний — 5 ч. Результаты измерения массы:

Добавка	m_1	m_2
0,01 М HCl	3,12	2,08
0,1 М KH_2PO_4	3,09	3,00

6. Рассчитайте степень защиты от коррозии и коэффициент торможения, которые обеспечивает дигуанидин в концентрации 0,02% при добавлении в систему перегонки нефти, если образец конструкционной стали массой 0,5780 г и площадью 1 см² весил после коррозионных испытаний в течение 10 ч: 0,3971 г — без ингибитора; 0,5120 г — с ингибитором.
7. В результате коррозионных испытаний электрода из висмута в 0,005 М растворе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавкой 0,004 М KF получены данные:

$\lg i + z_0 F \psi_0 / 2,3RT$	6,5	7,0	7,9	8,3	8,9
$E - \psi_0$	-0,8	-1,0	-1,2	-1,4	-1,6

Определите коэффициент переноса α реакции восстановления аниона.

8. В условиях энергетического эффекта механизма действия ингибитора степень заполнения поверхности образца равна 0,32, коэффициент K_1 равен 0,832. Определите коэффициент торможения γ .

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

11.1. КАТОДНАЯ ЗАЩИТА

Под электрохимической защитой понимают перевод металла в нереакционноспособное состояние путем электродной поляризации.

На рисунке 66 приведена поляризационная кривая металла, иллюстрирующая возможные пути применения электрохимических решений для защиты от коррозии.

В зависимости от направления смещения потенциала различают катодную и анодную защиту.

Катодная защита предотвращает коррозию путем сдвига потенциала в отрицательную сторону от $E_{\text{кор}}$. Она сводится к тому, чтобы обеспечить возможность протекания на поверхности металла только катодных процессов. Например, если потенциал свободной коррозии E_1 металла находится в активной области потенциалов и скорость растворения металла соответствует величине плотности тока i_1 , то сдвиг потенциала в отрицательную сторону до значения E_3 приводит к снижению скорости растворения металла до величины i_3 .

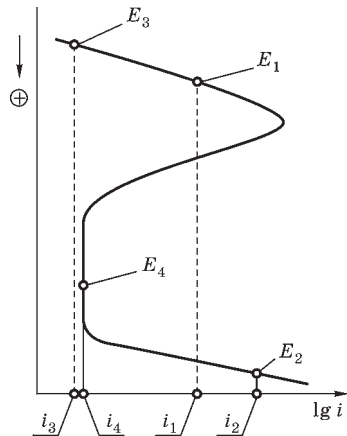


Рис. 66

Поляризационная кривая, иллюстрирующая способы снижения скорости растворения металлов при электрохимической защите

Катодная защита применяется в тех случаях, когда металл имеет протяженную область активного растворения, узкую пассивную область, высокие значения критического тока ($i_{кр}$) и потенциала ($E_{кр}$) пассивации.

Осуществление катодной защиты возможно и другими способами: снижением скорости катодной реакции, созданием контакта с другим материалом, имеющим в данных условиях более отрицательный потенциал свободной коррозии (протекторная защита).

В случае катодной защиты отрицательный полюс внешнего источника подсоединяют к защищаемой конструкции, а положительный полюс — к вспомогательному электроду, работающему как анод. В процессе защиты анод активно разрушается и подлежит периодической замене.

Источниками внешнего тока при катодной защите служат станции катодной защиты, обязательными элементами которых являются: преобразователь (выпрямитель), вырабатывающий ток, токоподвод к защищаемой конструкции, электрод сравнения, анодные заземлители, анодный кабель.

Станции катодной защиты бывают регулируемые и нерегулируемые. Нерегулируемые станции катодной защиты применяются в том случае, когда изменения сопротивления в цепи тока практически отсутствуют. Указанные станции работают в режиме поддержания постоянного потенциала или тока и применяются для защиты резервуаров и трубопроводов.

Регулируемые станции катодной защиты применяются при наличии в системе блуждающих токов, изменений сопротивления растеканию тока, технологических колебаний. Регулируемым параметром может служить ток или потенциал. Частота расположения станций катодной защиты увеличивается с ростом электропроводности агрессивной среды и протяженности защищаемого объекта.

Широко применяются схемы катодной защиты с анодным заземлением. Принципиальная схема катодной защиты с анодным заземлением приведена на рисунке 67.

Анодные заземлители, соединяющие положительный полюс катодной станции с землей, изготавливаются из

различных материалов — стали, графита, ферросилицида, алюминия, платинированного титана.

Схема расположения анодных заземлителей определяется конфигурацией защищаемой конструкции.

Мощность станции катодной защиты определяется максимальным сопротивлением растеканию тока с анодных заземлителей. С целью снижения указанного сопротивления анодные заземлители располагают либо на участках грунта, обладающих минимальным сопротивлением, либо в специальной «засыпке» — смеси кокса, гипса и поваренной соли, имеющей высокую электропроводность.

Величина необходимого защитного потенциала определяется природой металла, особенностями его коррозионного поведения в условиях эксплуатации. Потенциал защищаемой конструкции, измеренный по отношению к электролиту (для магистральных трубопроводов — потенциал на границе труба — грунт), при котором ток коррозии практически равен нулю, называют *защитным потенциалом*. Минимальный защитный потенциал для стальных сооружений в песчаном или глинистом грунте равен $-0,72$ В относительно медно-сульфатного электрода сравнения, максимальный — $-1,10$ В. Однако на практике защитный потенциал может быть повышен до $-2,5$ В при битумной изоляции и до $-3,5$ В при полимерной изоляции. Это позволяет снизить число станций и повысить их эффективность.

Эффективность катодной защиты характеризуется защитным эффектом Z :

$$Z = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \cdot 100\%, \quad (81)$$

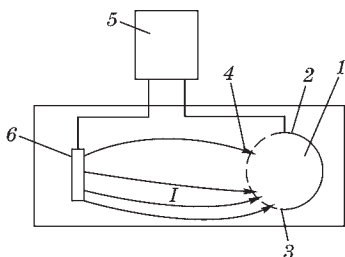


Рис. 67

Схема катодной защиты:

1 — трубопровод; 2 — изоляционное покрытие трубопровода; 3 — дефекты изоляции трубопровода; 4 — точка дренажа; 5 — источник постоянного (выпрямленного) тока; 6 — анодное заземление; I — ток катодной защиты.

где v_1, v_2 — скорости коррозии металла без катодной защиты и с катодной защитой соответственно.

Коэффициент защитного действия катодной защиты K_3 определяется соотношением:

$$K_3 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{i_k}, \quad (82)$$

где Δm_0 и Δm_1 — потери массы металла без катодной защиты и при ее применении соответственно; i_k — плотность катодного тока.

Использование катодной защиты сопряжено с опасностью перезащиты. В этом случае вследствие слишком сильного смещения потенциала защищаемой конструкции в отрицательную сторону может резко возрасти скорость выделения водорода. Результатом этого становится водородное охрупчивание или коррозионное растрескивание материалов.

Катодная защита внешним током нецелесообразна в условиях атмосферной коррозии, в парообразной атмосфере, в органических растворителях, так как в этих случаях коррозионная среда не обладает достаточной электропроводностью.

11.2. ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА

Вариантом катодной защиты является *протекторная защита*. Отличие этого способа защиты заключается в ином источнике катодной поляризации. Протектор, соединенный накоротко с защищаемой конструкцией, создает короткозамкнутый гальванический элемент, который и является источником постоянного тока. Защищаемый металл становится катодом, металл протектора — растворимым анодом. Принципиальная схема протекторной защиты трубопровода приведена на рисунке 68.

В качестве протектора чаще всего используется магний, цинк, алюминий и их сплавы.

Действие протектора ограничивается определенным расстоянием. Максимально возможное удаление протектора от защищаемой конструкции называется *радиусом*

действия протектора. Он зависит от электропроводности среды и разности потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией. Для повышения эффективности работы протектора его погружают в специальную смесь солей, называемую активатором. Активатор предназначен для стабилизации удельного электрического сопротивления грунта вокруг протектора и уменьшения сопротивления растеканию протектора.

Преимущества протекторной защиты: простота, эффективность, рентабельность. Недостатками протекторной защиты являются некоторая нестабильность защитного тока в процессе эксплуатации вследствие пассивации протектора, малый срок службы протекторов, меньшая эффективность по сравнению с катодной защитой. Площадь катодных протекторов должна во много раз превышать площадь защищаемой поверхности. Применение протекторов с развитой поверхностью позволяет устранить это неудобство.

Протекторную защиту применяют для борьбы с коррозией металлических конструкций в морской и речной воде, грунте и других нейтральных средах, а также в тех случаях, когда сооружение специальных электролиний экономически невыгодно. На магистральных трубопроводах протекторную защиту от почвенно-грунтовой коррозии применяют в грунтах с удельным сопротивлением до $300 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$. Использование протекторов в кислых растворах нецелесообразно вследствие высокой скорости саморастворения.

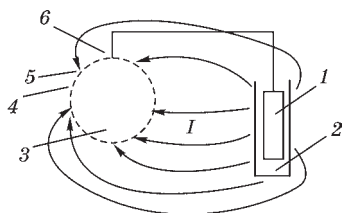


Рис. 68

Схема протекторной защиты трубопровода:

1 — протектор; 2 — активатор; 3 — трубопровод; 4 — изоляционное покрытие трубопровода; 5 — дефекты изоляции трубопровода; 6 — точка дренажа; I — ток протекторной защиты.

11.3. АНОДНАЯ ЗАЩИТА

Анодная защита — способ предотвращения коррозии путем анодной поляризации металла со сдвигом его потенциала в положительную сторону. При смещении по-

тенциала свободной коррозии E_1 (рис. 66) в область устойчивой пассивации до потенциала E_4 скорость растворения металла снизится от i_1 до i_4 . Ее целью является создание на поверхности защитной пассивирующей пленки. Анодная защита применима только для металлов и сплавов, которые легко пассивируются при анодной поляризации. Она неосуществима для цинка, магния, кадмия, меди и их сплавов.

Смещение потенциала в положительную сторону можно осуществлять от внешнего источника тока, протектора, являющегося катодом в схеме анодной защиты, введением окислителей в раствор или легированием металла элементами, способствующими повышению эффективности протекающего на поверхности металла катодного процесса.

Анодная защита от внешнего источника основана на пропускании тока через защищаемый объект и на смещении потенциала коррозии в сторону более положительных значений. Установка для анодной защиты состоит из объекта защиты, катода, электрода сравнения и источника электрического тока.

Основным условием применения анодной защиты является наличие протяженной области устойчивой пассивности металла при плотности тока растворения металла не более $0,15-0,6 \text{ А/м}^2$.

Критерием, характеризующим состояние поверхности металла, является электродный потенциал. В зависимости от конкретных условий эксплуатации область защитных потенциалов при анодной защите лежит на $0,3-1,5 \text{ В}$ положительнее потенциала свободной коррозии, а скорость растворения металлов при этом может уменьшиться в тысячи раз.

Эффективность анодной защиты Q определяют по формуле

$$Q = \frac{i_0 - i_{\text{пас}}}{i_0} \cdot 100\%. \quad (83)$$

При стационарном режиме работы установки величина тока поляризации, требуемого для поддержания

устойчивого пассивного состояния, постоянно меняется вследствие изменения эксплуатационных параметров коррозионной среды (температуры, химического состава, условий перемешивания, скорости движения раствора). Поддерживать потенциал металлоконструкции в заданных границах можно путем постоянной или периодической поляризации. В случае периодической поляризации включение и выключение тока производят либо при достижении определенного значения потенциала, либо при его отклонении на определенную величину. В обоих случаях параметры анодной защиты определяют опытным способом в лабораторных условиях.

В качестве катодов используют малорастворимые материалы, устойчивые в агрессивных средах, например, Pt, Ta, Ni и их сплавы, высоколегированные нержавеющие стали. В качестве протекторов в анодной защите используются также газодиффузионные электроды, оксидные материалы, углеграфитовые электроды. Ток катодной реакции тратится на поддержание устойчивого пассивного состояния анода — защищаемой конструкции. Схема расположения катодов проектируется индивидуально для каждого конкретного случая защиты.

Для успешного применения анодной защиты материал аппарата должен пассивироваться в технологической среде, а конструкция не должна иметь заклепок. Кроме этого, существенным требованием обеспечения устойчивой работы анодной защиты является необходимость постоянного нахождения в растворе катода и электрода сравнения.

Анодная защита пассивирующими окислителями основана на том, что в процессе их восстановления возникает ток, достаточный для перевода металла в пассивное состояние. В качестве окислителей-пассиваторов могут быть использованы соли Fe^{3+} , нитраты, бихроматы. Применение пассиваторов позволяет защищать металл в труднодоступных местах — щелях, зазорах. Недостатком этого способа защиты является загрязнение технологической среды. Действие окислителя на металл аналогично действию анодной поляризации.

При анодной защите методом катодного легирования в сплав вводят добавки, чаще благородный металл, на котором катодные реакции восстановления деполяризаторов осуществляются с меньшим перенапряжением, чем на основном металле. Например, в сплавах титана с небольшим количеством палладия происходит селективное растворение титана, а поверхность непрерывно обогащается палладием. Палладий выступает в роли протектора и пассивирует сплав. Аналогичный эффект наблюдается для хромистых сталей при введении в сплав благородных металлов.

К достоинствам анодной защиты относятся малая плотность тока и незначительное потребление энергии, возможность защиты на больших расстояниях от катода и в электрически экранированных участках.

Недостатками анодной защиты от внешнего источника следует считать опасность активирования металла и его интенсивного растворения в случае перерыва в подаче тока. Поэтому анодная защита требует очень тщательного контроля. Для непрерывного измерения и регулирования потенциала анодной защиты промышленность выпускает автоматические станции анодной защиты. Среди автоматических станций анодной защиты выделяют однополюсные и двухполюсные станции. Однополюсные станции представляют собой потенциостаты, ведущие контроль в одной области потенциалов — анодной. Двухполюсные станции ведут потенциостатирование одновременно в двух областях — анодной и катодной, что позволяет оперативно смещать потенциал в область более отрицательных значений при введении повышенных концентраций, например, окислителя.

Существенным ограничением применения анодной защиты является вероятность возникновения локальных видов коррозии в области пассивного состояния металла. Резкий рост критического тока пассивации металлов с увеличением температуры агрессивных сред ограничивает применение анодной защиты в условиях повышенных температур.

Для успешного нивелирования данных недостатков используют комбинированные способы анодной защи-

ты — анодную защиту от внешнего источника и анодную защиту от катодного протектора. В этом случае при отключении питания от внешнего источника защита автоматически переключается на протектор.

Анодную защиту успешно применяют в химической промышленности для снижения скорости коррозии разнородных пассивирующихся материалов, например, нержавеющей сталей различного состава, сварных соединений в серной кислоте, аммиаке, нитрате аммония.

В настоящее время анодная защита нержавеющей сталей применяется для защиты производственного оборудования и хранилищ в производстве серной кислоты, минеральных удобрений, аммиачных растворов, теплообменной аппаратуры и гальванических ванн.

11.4. ЭЛЕКТРОДРЕНАЖНАЯ ЗАЩИТА

Электродренажная защита заключается в отводе блуждающих токов (п. 4.13) с подземного сооружения к их источнику через специально установленную электрическую перемычку — электродренаж. На магистральных трубопроводах применяют, в основном, поляризованный дренаж. Он обеспечивает протекание тока в одном направлении: от сооружения к источнику. Схема поляризованной электродренажной защиты приведена на рисунке 69. На защищаемом участке омическое сопротивление цепи дренажа (дренажный кабель, аппаратура, контактные устройства) должно быть меньше переходного сопротивления границы «сооружение — земля». Тогда утечка токов с сооружения в грунт практически прекращается, поскольку токи возвращаются к своему источнику через дренажное устройство по пути наименьшего сопротивления.

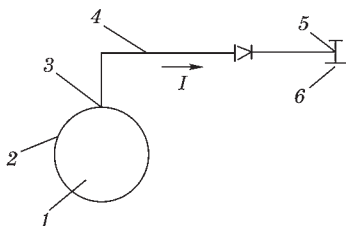


Рис. 69

Схема поляризованной электродренажной защиты магистрального трубопровода:

1 — трубопровод; 2 — изоляционное покрытие трубопровода; 3 — точка дренажа; 4 — поляризованная дренажная установка; 5 — точка подключения в рельсовую сеть; 6 — рельс; I — ток дренажа.

При защите промышленных сооружений применяют также схемы прямого и усиленного электродренажа. Прямой электрический дренаж, схема которого не включает никаких дополнительных элементов, кроме сопротивления и измерительных приборов, применяют в условиях положительной разности потенциалов на границе «сооружение — рельс».

В схеме усиленной электродренажной защиты используются независимый источник постоянного тока, трансформатор, выпрямительный мост, измерительные и контролирующие устройства.

Усиленный дренаж — это комбинация вентильной электродренажной установки и станции катодной защиты.

Применение усиленного электродренажа целесообразно в случае нескольких источников блуждающих токов, когда сооружение имеет положительный или знакопеременный потенциал по отношению к грунту, а уровень отрицательного потенциала источника блуждающих токов недостаточен для обеспечения необходимого потенциала на защищаемом сооружении. Усиленный дренаж создает защитный отрицательный потенциал на сооружении в момент, когда участок рельсового пути приобретает потенциал более положительный, чем потенциал сооружения.

Усиленные электродренажи имеют более широкие возможности регулирования защитного потенциала и позволяют снизить сечение дренажного кабеля. Однако усиленный дренаж за счет включения в электрическую цепь дополнительного источника постоянного тока вызывает непроизводительные затраты электроэнергии.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 1. Определите изменение массы стального образца, который подключен к катодной станции, обеспечивающей коэффициент защитного действия 0,3 при плотности катодного тока $15 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-3}$, если потери массы стального образца такой же площади за тот же промежу-

ток времени в исследуемом растворе без подключения катодного тока составляли 5,4 г.

Решение. Коэффициент защитного действия катодной защиты K_3 определяется соотношением

$$K_3 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{i_k}. \quad (1)$$

Отсюда изменение массы образца при применении катодной защиты равно

$$\Delta m_1 = \Delta m_0 - K_3 \cdot i_k = 5,4 - 0,3 \cdot 15 = 0,9 \text{ г.}$$

Ответ: 0,9 г.

Пример 2. Определите эффективность анодной защиты нихромовой конструкции при плотности тока пассивации $123 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, если плотность анодного тока в отсутствие защиты составляла на образце из того же сплава $254 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Решение. Эффективность анодной защиты Q определяют по формуле

$$Q = \frac{i_0 - i_{\text{нас}}}{i_0} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$Q = \frac{254 - 123}{254} \cdot 100\% = 51,57\%.$$

Ответ: 51,57%.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем суть методов электрохимической защиты?
2. Покажите на поляризационной кривой направление смещения потенциала для осуществления катодной защиты.
3. Какие виды катодных станций вам известны?
4. Что представляет собой протекторная защита?
5. Какие металлы используют в качестве протекторов?
6. Что называется радиусом действия протектора?
7. В чем назначение активатора при протекторной защите?

8. Охарактеризуйте анодную защиту с помощью поляризационной кривой. Каковы условия применения анодной защиты?
9. Какие разновидности анодной защиты применяются в промышленности?
10. Напишите формулу для расчета эффективности анодной защиты.
11. Какие катоды используют при анодной защите?
12. Какие ионы могут использоваться в качестве окислителей-пассиваторов в анодной защите пассивирующими окислителями?
13. Чем обеспечивается анодная защита методом катодного легирования?
14. В чем суть электродренажной защиты? Какой вид электродренажа применяют в случае нескольких источников блуждающего тока?
15. Приведите схемы прямого и поляризованного дренажа.
16. Определите коэффициент защитного действия катодной станции, если при плотности катодного тока $20 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-3}$ потери массы стального образца в исследуемом растворе без подключения катодного тока составляли 50,56 г, при подключении катодной станции — 10,12 г.
17. Определите плотность тока пассивации с анодной станции, работающей с эффективностью 75%, если плотность анодного тока в отсутствие защиты составляла на образце из того же сплава $28 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

КОНСЕРВАЦИЯ И ВРЕМЕННАЯ ЗАЩИТА

12.1. НАЗНАЧЕНИЕ КОНСЕРВАЦИИ И ВРЕМЕННОЙ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

В межэксплуатационный период и при транспортировке конструкционных материалов первостепенное значение имеет сохранение товарных характеристик и внешнего вида изделий. Защиту материала от коррозионного повреждения в этот период обеспечивает консервация и временная защита.

Временная защита — это защита металлических изделий от коррозии, рассчитанная на срок от момента изготовления изделия до начала эксплуатации, т. е. на время его хранения и транспортировки потребителю. Для временной защиты часто применяют средства, легко удаляемые с поверхности изделия.

По длительности действия выделяют краткосрочную (3–6 мес.), средней продолжительности (6–12 мес.), длительную (1–2 года) и особо длительную (более 2 лет) временную защиту.

Временная защита может осуществляться в процессе производства изделия (межоперационная защита) или по его окончании (защита готового изделия).

Консервацией называется нанесение средств временной защиты на поверхность предметов. Обычно для этого используются масла, смазки, лаки, пленки и летучие ингибиторы коррозии, а также различные их сочетания. Указанные средства защищают металл от агрессивных компонентов атмосферы, создавая на их поверхности изолирующий слой. Их применение требует последующей трудоемкой обязательной операции расконсервации.

Альтернативой консервационным средствам служат тонкие защитные пленки, позволяющие улучшить товарный вид изделий, отказаться от дополнительной упаковки, обязательной при использовании изолирующих средств, однако их нанесение требует более сложного оборудования.

При выборе способа консервации учитывают особенности хранения и транспортировки законсервированных изделий. Хранить такие изделия можно на открытом воздухе или в транспортной таре, в закрытом неотапливаемом помещении или в помещении с регулируемыми параметрами атмосферы. Сухопутную и морскую транспортировку можно осуществлять в открытых транспортных средствах (железнодорожная платформа, открытый автомобиль, палуба судна) и в закрытых (вагон, трюм судна). Значительное влияние на условия хранения и транспортировки оказывает вид атмосферы (сельская, промышленная, морская). В соответствии с наиболее распространенной классификацией различают четыре категории условий хранения и транспортировки законсервированных изделий в зависимости от вида атмосферы (табл. 14).

В стационарных складских помещениях с регулируемыми параметрами атмосферы относительная влажность воздуха не должна превышать 70%. Для определения ка-

Таблица 14

Параметры условий хранения и транспортировки изделий в зависимости от вида атмосферы

Обозначение	Наименование	Хранение	Транспортировка
Л	Легкие	В помещениях с регулируемыми параметрами атмосферы	Без ограничений
С	Средние	В сельской атмосфере, в закрытом не отапливаемом помещении	В вагоне или закрытом автомобиле
Ж	Жесткие	В сельской атмосфере, под навесом или в транспортной таре	На железнодорожной платформе, в открытом автомобиле, в трюме судна
ОЖ	Очень жесткие	В промышленной атмосфере, под навесом или в транспортной таре	На палубе судна в условиях, исключающих попадание морской воды

тегории хранения очень важна характеристика климата района хранения. При хранении металлоизделий наиболее опасен влажный тропический климат. Помимо условий хранения и транспортировки большое значение при выборе средств и методов консервации имеют конструктивные особенности, габариты и назначение металлоизделий.

Средства консервации принято подразделять на группы:

- масла и смазки;
- осушители;
- инертные атмосферы;
- ингибиторы коррозии.

Кроме того, выделяют так называемые барьерные материалы, предназначенные для предотвращения доступа к изделию агрессивных жидких и газообразных веществ, сохранения вокруг защищаемых изделий или на их поверхности защитных веществ.

Масла и смазки применяют для краткосрочного хранения изделий. Для легких условий хранения без барьерной упаковки эти средства консервации могут обеспечить защиту до 3–5 лет.

Масла — это средства временной противокоррозионной защиты на основе минерального или синтетического масла со значительным содержанием маслорастворимых ингибиторов коррозии. Консервационные масла предназначены для наружной и внутренней консервации металлоизделий во время хранения или транспортирования в различных условиях (не применяется при их эксплуатации).

Смазки состоят из жидкой основы (нефтяные масла), твердого загустителя (мыла, углеводороды, бентонит, силикагель) и различных добавок (графит, тальк, слюда). Для защиты от коррозии металлических изделий, машин и оборудования при их транспортировке и длительном хранении используют специальные консервационные смазки, которые перед началом эксплуатации заменяют антифрикционными смазками.

Существуют рабоче-консервационные смазки, которые не нуждаются в такой замене. Законсервированные

ими изделия могут непосредственно после транспортировки и хранения включаться в эксплуатацию.

Основные объекты применения смазок — открытые, негерметизированные и труднодоступные узлы трения; механизмы, расположенные под переменным углом к горизонту.

Обязательно применение смазок в случаях, если эксплуатация предполагает:

- переменный скоростной режим эксплуатации машин;
- вынужденный контакт узла трения или защищаемой поверхности с водой;
- резко меняющийся температурный режим;
- герметизация подвижных уплотнений и резьбовых соединений;
- длительный простой машин и оборудования.

По сравнению с маслами смазки имеют преимущества:

- способность удерживаться в негерметизированных узлах трения;
- высокая эффективность в работе при одновременном воздействии повышенных температур, давлений, ударных нагрузок и переменных режимов скоростей;
- более высокие защитные свойства по отношению к коррозии, повышенная водостойкость;
- способность обеспечить высокую герметизацию узлов трения;
- значительно меньшая зависимость вязкости от температуры, что позволяет применять их в более широком интервале температур;
- значительный ресурс работоспособности и меньший расход.

Только 14% смазок расходуется для консервации и 2% — для герметизации. Остальные смазки используются в качестве антифрикционных смазочных материалов для уменьшения трения и износа деталей.

К недостаткам смазок следует отнести более низкую охлаждающую способность, большую склонность к окислению и сложность при использовании в централизованных системах.

Рабоче-консервационные масла полностью вытеснили пластичные смазки и консервационные масла из сферы внутренней консервации двигателей машин и механизмов в связи со снижением коррозионно-механического износа машин и механизмов, продлением срока их службы и повышением надежности, снижением затрат и относительной стоимости консервации и расконсервации техники.

Их применяют непосредственно на металлообрабатывающих, машиностроительных предприятиях для межоперационной защиты деталей и консервации изделия в сборе на период его транспортировки, а также при хранении, периодической и постоянной эксплуатации техники.

Рабоче-консервационные масла в отличие от консервационных позволяют после завершения периода хранения эксплуатировать технику без их удаления. Эксплуатировать технику, даже кратковременно, на консервационных маслах запрещается.

Наносят масла и смазки на поверхность намазыванием, распылением и погружением. Перед консервацией масло разогревают. Нанесение масел при температуре ниже 15°C недопустимо. Пластичные смазки предварительно расплавляют при температуре около 100°C.

Наиболее широко применяют масла и смазки НГ-203, ПВК, К-17, ВО, КРМ. Для консервации используют иногда обычные рабочие масла с добавками ингибиторов АКОР-1 или КП (5–15% от массы консервационной смеси).

Осушители применяют для снижения влажности воздуха внутри барьерной упаковки. При длительном хранении влажность воздуха желательно понизить до 20–30%. Обычно в качестве осушителя используют силикагель, реже цеолиты. Чтобы обеспечить консервацию изделий на срок 2–3 года необходимо 0,1–1 кг/м² силикагеля. Контролировать влажность внутри упаковки можно с помощью силикагеля-индикатора, пропитанного хлористым кобальтом. В сухом виде он синий или сине-фиолетовый, при увлажнении становится розовым. Недостатком метода является ускоренное старение неметаллических материалов в сухой атмосфере.

Инертные атмосферы применяют в исключительных случаях для консервации особо ответственных изделий. Средство исключительно дорогое, но очень эффективное. Для создания инертной атмосферы используют азот или гелий, подвергнутый глубокой осушке. Во избежание проникновения влаги внутрь упаковки инертный газ должен находиться под избыточным давлением. Поэтому в качестве тары в этом случае используют металлические контейнеры.

Ингибиторы коррозии — универсальные, дешевые и широко применяемые средства консервации и защиты от коррозии. Для консервации используют один из следующих способов:

- нанесение ингибиторов на поверхность изделия из растворов (НДА, ИФХАН-1);
- конденсация ингибиторов на поверхности изделий из воздуха, насыщенного их парами. Горячий воздух направляют в консервируемое изделие, и ингибитор (КЦА, ИФХАН, НДА) осаждается тонким слоем на его холодных стенках;
- нанесение на поверхность металла полимерной пленки, содержащей ингибиторы коррозии (п. 9.4).

Ингибированные полимерные покрытия подразделяют на *неснимаемые* и *снимаемые*.

Неснимаемые покрытия предназначены для защиты металлов на период монтажа, транспортировки и хранения. При необходимости окрашивания такие покрытия можно не удалять. К неснимаемым относятся покрытия на основе красок: ГФ-570, ГФ-570РК, МС-1181.

Снимаемые покрытия предназначены для защиты металлов, не подлежащих окраске, на период монтажа, транспортировки и хранения. После выполнения защитных функций такое покрытие удаляется. В этом случае применяют легкоснимаемые и смываемые покрытия. Смываемые покрытия удаляют растворителями ИС-1, НГ-216. Легкоснимаемые покрытия делят на три группы:

- покрытия на основе пленкообразующих веществ, растворимых в органических растворителях;
- покрытия на основе водных латексов;

- покрытия на основе плавких пленкообразующих материалов, наносимых из расплавов.

К первой группе покрытий (полимеры винилхлорида, хлор- и фторпроизводные полиэтилена) относят составы ХВ-036, ХП-1, ФП-1, лаки ХС-5676, ХС-596, ЛСП. Ко второй группе — защитные покрытия, получаемые из водных дисперсий или эмульсий полимеров: АК-535, АК-535П, ИС-К4-51. К третьей — съёмное ингибированное покрытие ЗИП на основе этилцеллюлозы.

Очень распространенным и эффективным способом является *упаковка* металлоизделия в *ингибированную бумагу*. Используют бумаги МБГИ (содержит метанитробензоатом гексаметиленимина Г-2), НДА (с нитратом дициклогексиламина), УНИ (с нитритуротропиновой смесью), БН (с бензоатом натрия).

Возможно внесение в замкнутое пространство пористого носителя с ингибитором (пористый адсорбент «Линосил», пропитанный ингибитором).

Барьерные материалы также играют важную роль при консервации изделий. К ним относятся парафинированная бумага, бумага с нанесенной на нее пластмассовой пленкой или металлической фольгой, полиэтиленовая пленка, которая используется наиболее часто. Для жестких условий она должна иметь толщину не менее 150 мкм, в остальных случаях возможно использование пленки с толщиной 100 мкм. Паропроницаемость такой пленки составляет 5–8 г/м²·сут при температуре 40°C.

Классификация металлоизделий по конструктивно-технологическим признакам позволяет выбрать средства консервации, гарантирующие сохранность продукции в течение необходимого промежутка времени:

I — детали, инструмент, метизы и другие изделия без электрических контактов, полостей и точно обработанных движущихся частей. Изделия группы I консервируют смазками, легкоснимаемыми покрытиями и ингибированной бумагой;

II — машины, станки, двигатели, изделия электротехники, характеризующиеся наличием движущихся частей, полостей, механизмов, электрических контактов,

неметаллических материалов. Изделия группы II обычно консервируют комплексно, применяя несколько средств. Используют, например, следующую схему: слой смазки, затем чехол из полиэтиленовой пленки, внутрь которого помещают пакетики с осушителем — силикагелем, дополняя защиту пористыми носителями с ингибитором;

III — приборы, радиоэлектронная аппаратура, изделия электротехники, имеющие разнородные неметаллические материалы, электрические контакты, полупроводниковые элементы, оптические устройства. Изделия группы III также подвергают комплексной консервации. Применяют инертные атмосферы;

IV — изделия высокой точности (подшипники качения, прецизионные пары), имеющие точно обработанные сопряженные и движущиеся части. Изделия группы IV консервируют смазками, используют ингибированные упаковочные материалы и легко снимаемые покрытия. Барьерную упаковку обычно не применяют;

V — резервуары, емкости, цистерны, контейнеры. Изделия группы V наиболее эффективно консервируют с помощью ингибированного воздуха. Для этого внутри загерметизированного объема создается необходимая для защиты концентрация паров ингибитора;

VI — изделия металлургической промышленности (VIa — прокат листовой и фасонный; VIб — проволока в бунтах и на катушках; VIв — трубы). Изделия группы VI консервируют смазками или ингибиторами. Для консервации проката возможна комплексная схема консервации. Например, рулон металлической ленты окунают в раствор ингибитора, затем упаковывают в бумагу и герметизируют снаружи;

VII — металлоконструкции (формы, опоры линий электропередач, корпуса судов), отличаются большими габаритными размерами и сложной конструкцией. Изделия группы VII консервируют смазками или легко снимаемыми покрытиями.

Консервацию металлов производят в специальных цехах и на участках при температуре не ниже 15°C и относительной влажности воздуха не выше 70%. Перед консер-

вацией изделия должны быть очищены от загрязнений, обезжирены и просушены.

Допустимые сроки хранения изделий определяются применяемой системой консервации и категорией условий хранения. Для обеспечения необходимого срока хранения периодически проводят соответствующие профилактические мероприятия: заменяют отработанный осушитель, ремонтируют чехлы, возобновляют смазку.

12.2. РАСКОНСЕРВАЦИЯ И ПЕРЕКОНСЕРВАЦИЯ

Расконсервация изделий проводится перед пуском его в эксплуатацию или по истечении установленного срока хранения. При наличии упаковки первой стадией расконсервации является удаление упаковочных материалов. Средства и методы расконсервации выбирают в соответствии с технической документацией на данное изделие.

Консистентные смазки удаляют с поверхности скребками, лопатками, а затем протирают поверхность ветошью, смоченной растворителем. Смываемые полимерные покрытия снимают водой и протирают растворителем. С изделий небольшого размера консистентные смазки, консервационные масла и смываемые полимерные покрытия удаляют в камерах или ваннах с жидкими минеральными маслами, в парах негорючих растворителей, в моечных машинах струйного типа с применением горячих щелочных растворов, затем протирают ветошью, смоченной в органических растворителях.

Легкоснимаемые полимерные покрытия надрезают и снимают. Летучие и водорастворимые ингибиторы из внутренних полостей изделий вымывают 3 %-ным раствором нитрита натрия с добавкой 0,5 %-ной кальцинированной соды.

Переконсервацию осуществляют после истечения установленного срока временной защиты изделий от атмосферной коррозии, а также при повреждении консервационных покрытий или появлении коррозионных повреждений. При определении необходимости переконсервации особое внимание уделяют осмотру рабо-

чих поверхностей (узлов трения, выступающих частей валов). Выявляют дефекты консервационных покрытий и наличие коррозионных поражений. После этого снимают защитные покрытия и сортируют изделия, удаляют следы коррозии и повторно наносят защитное средство.

Наиболее характерные дефекты консервационных покрытий, обнаруживаемые при визуальном осмотре, — сползание и нарушение сплошности. Для консистентных смазок и консервационных масел к числу дефектов относится загрязнение пылью или посторонними включениями, усыхание, растрескивание. Для снимаемых покрытий — разрывы, трещины, усыхание.

При переконсервации необходимо полностью удалить старое защитное покрытие. Наибольшую трудность представляет удаление консистентных смазок и консервационных масел, отличающихся высокой вязкостью. Их соскребают с поверхности скребками, остатки удаляют растворителем.

После удаления старых защитных смазок и покрытий, рассортировки изделий необходимо в наиболее короткий срок удалить обнаруженные следы коррозии и снова подвергнуть изделие консервации.

На стальных изделиях коррозионные поражения проявляются в виде темных точек и пятен, оранжево-бурого налета. На алюминиевых деталях коррозия выглядит как порошкообразный налет светло-серого или белого цвета, возможны пятна. Коррозия на медных деталях проявляется в виде пятен или налета зеленого цвета, переходящего в черный. Для удаления коррозионных продуктов пользуются механическими и химическими методами. Химические методы можно применять только для изделий, не ограниченных жесткими рамками размерных допусков. При механическом удалении продуктов коррозии рекомендуется их сначала размягчить смачиванием в керосине. Со шлифованных поверхностей продукты коррозии удаляют наждачной бумагой или пастой ГОИ, разведенной в минеральном масле. Очищенные от коррозии поверхности протирают бензином.

Обработанные изделия помещают в специальную *упаковку*. По функциональному назначению упаковку подразделяют на барьерную и транспортную (тару). Барьерная упаковка предназначена для предотвращения доступа агрессивных компонентов окружающей среды к защищаемому изделию. Транспортная упаковка должна соответствовать целям и условиям транспортировки. Наиболее простым способом упаковки, не требующим дорогостоящего оборудования, служат герметичные чехлы из полимерной пленки.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называется консервацией и временной защитой материалов?
2. Как классифицируют временную защиту по длительности защиты?
3. Какими принципами руководствуются при выборе способа консервации изделий?
4. На какие группы делят средства консервации?
5. Что такое консервационные масла? Рабоче-консервационные масла?
6. Каков состав смазок? В каких случаях они применяются?
7. Что представляет собой инертная атмосфера?
8. Как используются ингибиторы коррозии в средствах консервации?
9. Как классифицируют металлоизделия для выбора средства консервации?
10. В каких условиях следует проводить консервацию изделий из металла?
11. Что такое расконсервация и переконсервация?
12. Как классифицируют упаковку по функциональному назначению?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Неверов, А. С.* Коррозия и защита материалов / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. — Минск : Вышэйшая школа, 2007. — 223 с.
2. *Шаталов, А. Я.* Электрохимические основы теории коррозии металлов. — Воронеж : Изд. ВГУ, 1971. — 180 с.
3. *Дамаскин, Б. Б.* Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — М. : Химия, 2001. — 624 с.
4. *Исаев, Н. И.* Теория коррозионных процессов. — М. : Металлургия, 1997. — 360 с.
5. *Жук, Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. — М. : Металлургия, 1976. — 472 с.
6. *Маттссон, Э.* Электрохимическая коррозия. — М. : Металлургия, 1991. — 158 с.
7. *Колотыркин, Я. М.* Металл и коррозия. — М. : Металлургия, 1985. — 88 с.
8. *Кеше, Г.* Коррозия металлов. — М. : Металлургия, 1984. — 400 с.
9. *Семенова, И. В.* Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, А. В. Хорошилов, Г. М. Флорианович. — М. : Физматлит, 2006. — 376 с.
10. *Жуков, А. П.* Основы металловедения и теории коррозии / А. П. Жуков, А. И. Малахов. — М. : Высш. шк., 1991. — 169 с.
11. *Антропов, Л. И.* Теоретическая электрохимия. — М. : Высш. шк., 1984. — 519 с.
12. *Попова, А. А.* Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах. — Ростов-на-Дону : СКНЦ ВШ, 2006. — 184 с.
13. *Вигдорovich, В. И.* Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых

- средах / В. И. Вигдорович, Л. Е. Цыганкова. — М. : Радиотехника, 2009. — 328 с.
14. *Kuznetsov, Yu. I.* Organic inhibitors of corrosion of metals. — N.Y. : Plenum Press, 1996. — 283 p.
 15. *Григорьев, В. П.* Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В. П. Григорьев, В. В. Экилик. — Ростов-на-Дону : Изд. РГУ, 1978. — 184 с.
 16. *Маршаков, И. К.* Термодинамика и коррозия сплавов. — Воронеж : Изд. ВГУ, 1983. — 168 с.
 17. *Решетников, С. М.* Ингибиторы коррозии металлов. — Л. : Химия, 1986. — 144 с.
 18. *Михайловский, Ю. Н.* Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. — М. : Металлургия, 1989. — 102 с.
 19. *Розенфельд, И. Л.* Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн. — М. : Химия, 1980. — 200 с.
 20. *Москвин, В. М.* Коррозия бетона, железобетона. Методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. И. Алексеев [и др.]. — М. : Стройиздат, 1980. — 536 с.
 21. *Батраков, В. В.* Коррозия конструкционных материалов : в 2 кн. / В. В. Батраков, В. П. Батраков, Л. Н. Пивоваров [и др.]. — М. : Металлургия, 1990.
 22. *Стрижевский, И. В.* Защита подземных теплопроводов от коррозии / И. В. Стрижевский, М. А. Сурис. — М. : Энергоатомиздат, 1983. — 344 с.
 23. *Юхневич, Р.* Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич, Р. Богданович, Е. Валашковский [и др.]. — Л. : Химия, 1980. — 224 с.
 24. *Гутман, Э. М.* Механохимия металлов и защита от коррозии. — М. : Металлургия, 1981. — 270 с.
 25. *Акользин, П. А.* Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. — М. : Энергоиздат, 1982. — 304 с.
 26. *Улиг, Г. Г.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин. — Л. : Химия, 1989. — 456 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
<i>Лекция 1. Коррозия и ее социальное значение.</i>	5
1.1. Определение коррозии. Потери от коррозии	5
1.2. Исторический аспект изучения коррозии	9
1.3. Практическое значение курса и его взаимосвязь с другими дисциплинами	12
Контрольные вопросы и задания	15
<i>Лекция 2. Основные электрохимические определения</i>	16
2.1. Электрохимические реакции	16
2.2. Законы Фарадея	19
2.3. Понятие об электродном потенциале	20
2.4. Гальванический элемент	23
2.5. Электроды сравнения	28
2.6. Ряд напряжений	29
2.7. Явление поляризации	31
2.8. Электропроводность растворов электролитов	36
2.9. Подвижность ионов в растворах электролитов	38
Примеры расчетов	43
Контрольные вопросы и задания	46
<i>Лекция 3. Основные коррозионные понятия</i>	51
3.1. Движущая сила коррозии	52
3.2. Термодинамика процессов коррозии	56
3.3. Электрохимическая и химическая коррозия	58
3.4. Скорость коррозии	62
3.5. Кинетика коррозионных процессов	64
Примеры расчетов	68
Контрольные вопросы и задания	70
<i>Лекция 4. Классификация процессов коррозии</i>	72
4.1. Равномерная коррозия	73

4.2. Питтингообразование	73
4.3. Щелевая коррозия	75
4.4. Подосадковая коррозия	77
4.5. Избирательная коррозия	77
4.6. Межкристаллитная коррозия	79
4.7. Слоевая коррозия	81
4.8. Эрозионная коррозия	81
4.9. Кавитационная коррозия	82
4.10. Фреттинг-коррозия	83
4.11. Коррозионное растрескивание	84
4.12. Биметаллическая коррозия	91
4.13. Коррозия блуждающим током	93
Контрольные вопросы и задания	96
<i>Лекция 5. Коррозионные среды</i>	<i>98</i>
5.1. Вода	98
5.1.1. Пресная вода	98
5.1.2. Морская вода	101
5.1.3. Вода паровых установок	102
5.2. Почва	103
5.2.1. Состав почв	104
5.2.2. Механизмы коррозии в почве	106
5.2.3. Микробиологическая коррозия в почве	109
5.3. Атмосфера	112
5.4. Сухие газы	116
Контрольные вопросы и задания	118
<i>Лекция 6. Коррозия основных конструкционных</i> <i>материалов</i>	<i>120</i>
6.1. Коррозия железа и его сплавов	120
6.2. Коррозия меди и ее сплавов	130
6.3. Коррозия алюминия и его сплавов	132
6.4. Коррозия других цветных металлов	133
Контрольные вопросы и задания	135
<i>Лекция 7. Разрушение неметаллических материалов</i> <i>под воздействием внешних агрессивных факторов</i>	<i>137</i>
7.1. Коррозия бетона и методы защиты от нее	137
7.2. Основные виды коррозии бетона	140
7.3. Предотвращение и снижение химической коррозии бетона	146
Контрольные вопросы и задания	151

Лекция 8. Разрушение полимеров под воздействием

факторов окружающей среды.	152
8.1. Понятие полимера и его атмосферостойкость	152
8.2. Методы оценки атмосферостойкости полимеров.	156
8.3. Стойкость полимерных материалов к воздействию атмосферных факторов	159
8.4. Повышение долговечности материалов на основе полимеров.	171
Примеры расчетов	174
Контрольные вопросы и задания.	176

Лекция 9. Основные методы защиты металлов

от коррозии.	178
9.1. Защита от коррозии с помощью металлических покрытий	180
9.1.1. Способы нанесения металлических покрытий	181
9.1.2. Виды металлических покрытий.	188
9.2. Неметаллические защитные покрытия	192
9.2.1. Неорганические покрытия	192
9.2.2. Лакокрасочные покрытия	198
9.3. Гуммирование и гуммировочные покрытия	203
9.4. Защитные покрытия на основе термопластов и реактопластов	209
9.5. Антикоррозионные грунтовки и преобразователи ржавчины.	219
9.5.1. Антикоррозионные грунтовки	219
9.5.2. Преобразователи ржавчины и грунтовки-преобразователи.	220
9.6. Обработка коррозионной среды	222
Примеры расчетов	224
Контрольные вопросы и задания.	226

Лекция 10. Ингибиторы коррозии металлов 228

10.1. Механизм защитного действия адсорбционных и пассивирующих ингибиторов	231
10.2. Неорганические и органические ингибиторы	237
10.2.1. Неорганические ингибиторы	237
10.2.2. Органические ингибиторы	238
Примеры расчетов	240
Контрольные вопросы и задания.	241

<i>Лекция 11. Электрохимическая защита</i>	243
11.1. Катодная защита	243
11.2. Протекторная защита	246
11.3. Анодная защита	247
11.4. Электродренажная защита	251
Примеры расчетов	252
Контрольные вопросы и задания	253
 <i>Лекция 12. Консервация и временная защита</i>	255
12.1. Назначение консервации и временной защиты материалов	255
12.2. Расконсервация и переконсервация	263
Контрольные вопросы и задания	265
 Литература	266

Ангелина Алексеевна Попова

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

КУРС ЛЕКЦИЙ

Учебное пособие

*Издание второе,
переработанное и дополненное*

Зав. редакцией
химической литературы *М. В. Гончаренко*
Ответственный редактор *Н. А. Сметанина*
Технический редактор *Е. Е. Егорова*
Подготовка иллюстраций *А. П. Маркова*
Корректор *Т. С. Симонова*
Верстка *Л. Е. Голод*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазины:
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
«Сова»: <http://www.symplex.ru>; «Ozon.ru»: <http://www.ozon.ru>
«Библион»: <http://www.biblion.ru>

Подписано в печать 10.04.14.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 14,28. Тираж 1000 экз.

Заказ № _____.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru