

Коррозия и защита материалов

Компетенции, которые должны быть сформированы в результате освоения дисциплины «Коррозия и защита материалов»

Для направления 15.03.02 Технологические машины и оборудование :

ОПК-1: способность к приобретению с большой степенью самостоятельности новых знаний с использованием современных образовательных и информационных технологий.

Для направления 16.03.03 – Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения:

ОПК-6: способность использовать в профессиональной деятельности принципы современных промышленных технологий, сведения о материалах и способах их получения и обработки.

Для направления 15.03.01 Машиностроение:

- умением применять современные методы для разработки малоотходных, энергосберегающих и экологически чистых машиностроительных технологий, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности людей и их защиту от возможных последствий аварий, катастроф и стихийных бедствий; умением применять способы рационального использования сырьевых, энергетических и других видов ресурсов в машиностроении (ОПК-4);**
- умением применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий (ПК-18).**

Для направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»:

- **способностью применять в практической деятельности принципы рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей среды (ОПК-5);**
- **способностью применять знания об основных типах современных неорганических и органических материалов, принципах выбора материалов для заданных условий эксплуатации с учетом требований технологичности, экономичности, надежности и долговечности, экологических последствий их применения при проектировании высокотехнологичных процессов (ПК-11)**

Для направления 28.03.02 «Наноинженерия»:

- **способностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и экспериментального исследования (ОПК-1);**
- **готовностью в составе коллектива исполнителей участвовать в работах по производству и контролю качества (технологический цикл) нанообъектов и изделий на их основе (ПК-12)**

**Для направления подготовки специалистов 15.05.01
«Проектирование технологических машин и комплексов»
(Специализации №13 «Проектирование технологических
комплексов в сварочном производстве»):**

- способностью выбирать основные и вспомогательные материалы и способы реализации основных технологических процессов и применять прогрессивные методы эксплуатации технологического оборудования при изготовлении изделий машиностроения (ПК-5)**

В результате освоения дисциплины студент должен

знать:

- 3.1. знать физико-химические основы химического и электрохимического коррозионных процессов;
- 3.2. виды коррозионных процессов по механизму протекания, типу агрессивных сред, условиям протекания коррозионных процессов, характеру разрушения;
- 3.3. качественные и количественные характеристики коррозионных процессов и основные методы определения этих характеристик;
- 3.4. общие сведения о состоянии и изменении свойств конструкционных материалов под влиянием техногенных и антропогенных факторов;
- 3.5. современные методы защиты материалов и промышленного оборудования от коррозии;
- 3.6. основные виды жаростойких и коррозионностойких материалов;

уметь:

- У.1. оценить характер влияния окружающей или производственной среды на закономерности течения коррозионных процессов;
- У.2. правильно выбрать рациональный материал для деталей, работающих в заданных условиях;

владеть:

- В.1. навыками выбора рационального материала и метода его обработки в зависимости от функционального назначения, технологических требований к изделию и возможностей производства;
- В.2. навыками работы с научно-технической литературой и нормативной документацией в области химического сопротивления материалов, а также способностями собирать, анализировать, обобщать научно-техническую информацию по тематике дисциплины.

Коррозия – это разрушение материалов, вызванное химическими или электрохимическими процессами при взаимодействии с окружающей средой.

Ущерб, причиняемый коррозией бывает прямой и косвенный.



Прямой включает в себя:

- стоимость замены подвергшихся коррозии частей машин, трубопроводов, устройств;
- увеличение массы металла для завышения прочности изделия с учетом возможной коррозии;
- потери сырья и продукции;
- ухудшением качества продукции;
- энергетические затраты для преодоления дополнительных сопротивлений, вызванных уменьшением проходных сечений.

косвенный ущерб связан с расходами :

- из-за простоя оборудования в результате аварий;
- из-за потери мощности металлического оборудования;
- на ликвидацию последствий аварий.

Распределение металлофонда Российской Федерации по отраслям (млн. т.)

Общий	1600
Промышленность	750
Транспорт	400
Сельское хозяйство	150
Прочие конструкции	300

При этом 40-50 % машин и сооружений работает в агрессивных средах, 30 % — в слабо агрессивных, и только около 10 % не требует активной антикоррозионной защиты.

Потери металла от коррозии составляют:

в топливно-энергетическом комплексе — 30%,

в химическом и нефтехимическом производстве — 20 %,

в сельском хозяйстве — 15 %,

в металлообработке — 5 %.

Старение и ремонт металлоконструкций

Конструкции	В эксплуатации	Требуют ремонта или замены
Городские мосты, путепроводы, туннели	22 тыс. ед.	40%
Водопроводные и канализационные сети	270 тыс. км	> 30 %
Оборудование котельных и ТЭЦ		35%
Магистральные: — нефтепроводы — газопроводы — резервуары Трубопроводные сети г. Москвы: — теплоснабжения — газоснабжения	49,6 тыс. км 150 тыс. км > 40 тыс. ед. 8 тыс. км 6 тыс. км	> объема вновь сооружаемых <input type="checkbox"/> 50 % <input type="checkbox"/> 3%

Статистика отказов оборудования нефтегазовых систем

Система	Вид отказа				
	Коррозия	Брак строительномонтажных работ	Брак материалов	Механические повреждения	Нарушение эксплуатации
Нефтеперерабатывающая промышленность и транспорт нефти	70%	15%	2%	10%	3%
Газопроводы	36,7%	10%	13,3%	13,9%	26,1%
Внутрипромысловые трубопроводы	95%	+ несовершенство конструктивно-технологических решений.			

Коррозия – процесс разрушения металла в результате его химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Старение полимеров – необратимое изменение свойств (физико-механических, диэлектрических, оптических и других) полимерных материалов в процессе хранения, переработки или эксплуатации, в результате протекания в этих материалах ряда процессов, индуцированных теплом, светом, кислородом и озоном воздуха и другими внешними факторами.

Коррозионная стойкость или химическое сопротивление конструкционного материала - способность материалов сопротивляться коррозии, определяющаяся скоростью коррозии в данных условиях. Характеристика, определяющая надёжность и срок службы технологического оборудования.

Коррозионно-стойкими называют металлы и сплавы, в которых процесс коррозии развивается с малой скоростью.

Под **повреждением** понимается образование различных коррозионных дефектов (каверн, язв, питтингов, трещин), утонение толщины стенок, деградация свойств и строения (изменение структуры связано в основном с субструктурой матрицы металла) материала несущих элементов конструкции в процессе эксплуатации и ведущее к потере или снижению её работоспособности и/или несущей способности.

Среда, в которой металл подвергается коррозии, называется *коррозионной* или *агрессивной*.

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

Одним из основных законов, на которых базируется возможность или невозможность протекания коррозионных процессов, является закон сохранения энергии, который можно записать в виде:

$$dQ = dU + pdV + dA.$$

Энтропией называется функция S состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества тепла, сообщенного системе, к абсолютной температуре последней:

$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

Энтальпией H (теплосодержанием, тепловой функцией) называется функция состояния термодинамической системы, равная сумме ее внутренней энергии и произведения давления на объем системы, выраженного в тех же единицах:

$$H = U + pV$$

Энергия Гиббса G :

$$G = U + pV - TS.$$

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии металлов наиболее удобно воспользоваться изобарно-изотермическим потенциалом или значением энергии Гиббса.

$$\Delta G = -RT \lg K_D$$

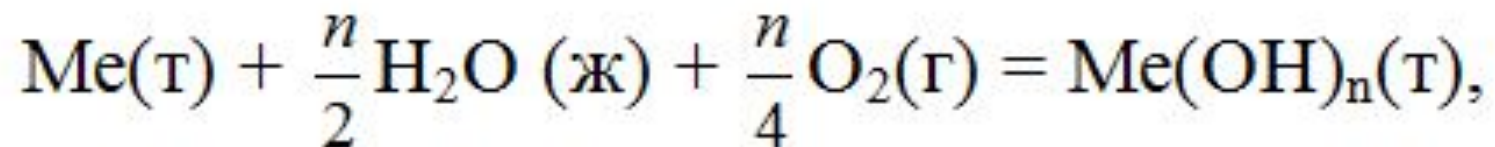
Максимум полезной работы dA достигается при отрицательном значении ΔG , т. е. самопроизвольно протекают лишь те процессы, в результате которых происходит уменьшение энергии Гиббса или

$$\Delta G < 0.$$

Самопроизвольно совершаются только такие химические превращения, в результате которых образуются вещества с меньшей химической энергией.

Коррозионный процесс невозможен, если $\Delta G > 0$, и система находится в равновесии, если $\Delta G = 0$.

Если рассмотреть типичную реакцию окисления для металлов:



то ΔG (для стандартных условий) для реакций превращения в гидроксиды Mg, Cu, Au составит:

$$\Delta G_{\text{Mg}} = -598 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{Cu}} = -120 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{Au}} = +66 \text{ кДж/моль}.$$

Сделайте выводы о возможности протекания коррозии у магния, меди и золота.

Термодинамический расчёт, как правило, позволяет лишь определить возможность или невозможность протекания коррозии. Однако он не даёт реальных представлений о скорости коррозии, которая характеризует коррозионную стойкость металла (способность сопротивляться разрушающему воздействию коррозионной среды) и которая определяется многими факторами:

- состоянием поверхности металла и особенностями его структуры;
- температурой;
- составом и скоростью движения коррозионной среды;
- напряжённым состоянием материала.

Для оценки опасности коррозии важнейшее значение имеет кинетика этого процесса, а именно скорость коррозии.

Скорость коррозионного процесса может быть представлена в общем виде с помощью уравнения:

$$\text{Скорость коррозии} = \frac{\text{Движущая сила процесса}}{\text{Торможение процесса}}$$

Движущая сила процесса – это величина термодинамического потенциала (величина энергии Гиббса).

Торможение процесса или ускорение процесса может быть достигнуто в результате:

- замедления (ускорения) доставки к поверхности металла коррозионно-активных частиц (ионов, молекул), которая осуществляется диффузией или конвекцией;

- замедления (ускорения) взаимодействия частицы с металлом (реакция), протекающей во многих случаях многостадийно – последовательно или параллельно;

- замедления (ускорения) отвода продуктов коррозии от поверхности корродирующего металла;

- создания условий, уменьшающих или полностью исключаящих возможность протекания коррозионного процесса (применение защитных газовых атмосфер, обескислороживание воды, катодная защита и т.п.).

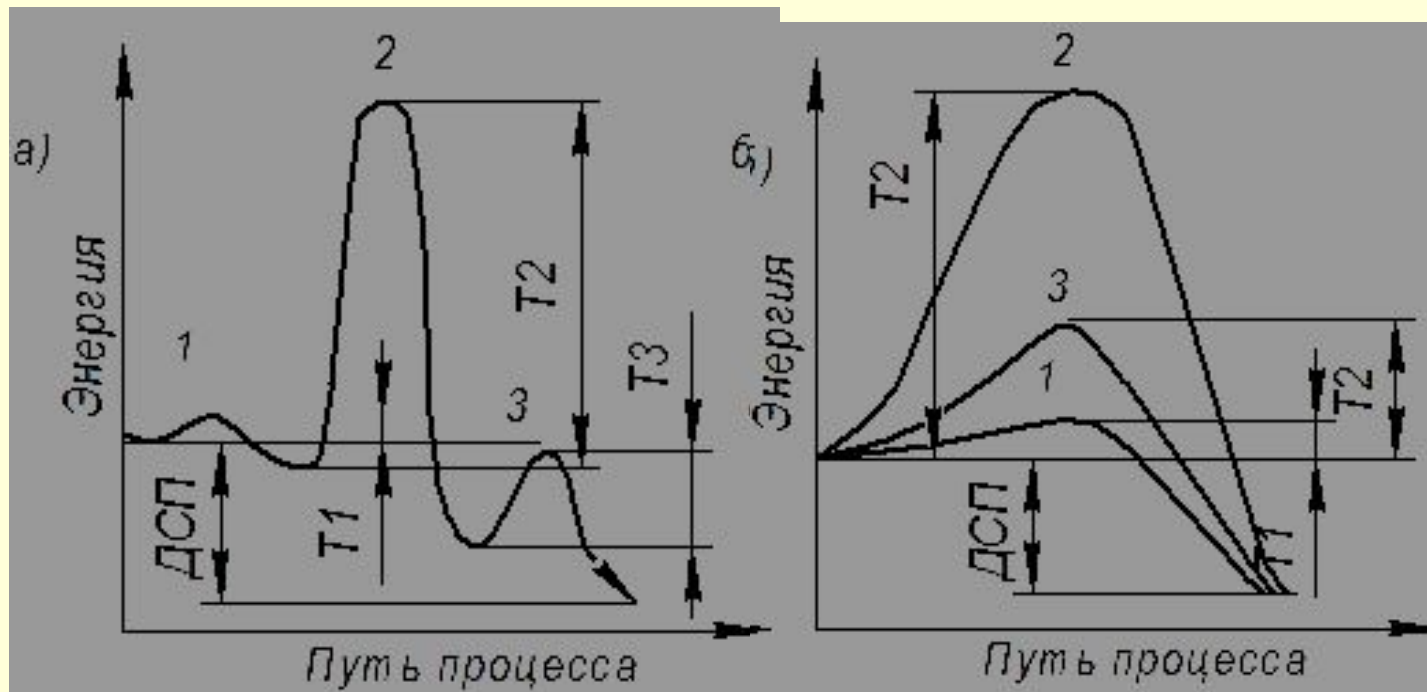


Схема протекания коррозионного процесса, состоящего из трех стадий: последовательных (а), параллельных (б)

Определение скорости коррозии

1. Массовый показатель скорости коррозии равен:

$$v_m = \frac{\Delta m}{S\tau}$$

где Δm – массовый показатель массы изменения металла;

S – площадь поверхности корродирующего металла;

τ – продолжительность процесса коррозии.

$$\Delta m = m_1 - m_2,$$

где m_1, m_2 – масса образца до и после коррозионного разрушения и удаления продуктов коррозии соответственно.

Массовый показатель изменения металла Δm при атмосферной и кислотной коррозии можно вычислить по формуле

$$\Delta m = \frac{aVA}{V_{\mu}n},$$

где a – постоянный коэффициент, равный 4 при атмосферной коррозии и 2 – при кислотной коррозии;

V – объем израсходованного кислорода или выделившегося водорода;

A – атомная масса металла;

V_{μ} – молярные объемы кислорода и водорода в условиях опыта;

n – валентность металла в продуктах коррозии.

2. Объемный показатель коррозии v_V – это объем поглощенного (выделенного) в ходе коррозионного процесса газа V , отнесенный к единице поверхности металла и единице времени:

$$v_V = \frac{V}{S\tau}$$

3. Скорость коррозии v_i , определенной по силе тока коррозии I :

$$v_i = \frac{IA}{zFS}$$

где $I/S = i$ – плотность тока;

F – постоянная Фарадея ($F = 96\,487$ Кл/моль);

z – число электронов, участвующих в реакции.

4. Глубинный показатель коррозии v_g оценивается максимальной глубиной язвы или питтинга h , отнесенных к единице времени τ :

$$v_g = \frac{h}{\tau}$$

Через изменение массы глубинный показатель коррозии в случае равномерной коррозии можно определить по формуле:

$$v_g = 8,76 \frac{\Delta m}{\rho S \tau}$$

где ρ – плотность металла.

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

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

5. Механический показатель скорости коррозии v_{σ} – изменение одного из основных показателей механических свойств металла (например, прочности) за время коррозионного процесса (Па/год) определяется по формуле:

$$v_{\sigma} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\tau},$$

где σ_0 , σ – пределы прочности металла до и после начала коррозионного процесса соответственно.

По механизму протекания коррозионного процесса различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*.

По ГОСТ 6272-68:

Химическая коррозия – это взаимодействие материала с коррозионной средой, при котором окисление материала и восстановление окислительной компоненты протекают в одном акте.

Химическая коррозия не сопровождается возникновением и протеканием электрического тока. Продукты коррозии образуются непосредственно на всем участке поверхности металла, находящемся в контакте с агрессивной средой.

С химическим механизмом протекают следующие виды процесса коррозии:

- *газовая коррозия* – окисление металла кислородом или другим газом при высокой температуре и полном отсутствии влаги на поверхности металлического изделия;
- *коррозия в неэлектролитах* – разрушение металла в жидких или газообразных агрессивных средах, обладающих малой электропроводностью.

По ГОСТ 6272-68:

Электрохимическая коррозия – это взаимодействие материала с коррозионной средой (растворы электролита), при котором ионизация атомов материала и восстановление окислительной компоненты протекают не в одном акте и их скорости зависят от электронного потенциала материала.

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлов в результате электрохимического взаимодействия их с окружающей электропроводящей средой.

По геометрическим характеристикам мест коррозионного разрушения различают *сплошную* (общую) и *местную* (локальную) коррозии.

При сплошной коррозии поражается вся поверхность материала, а при местной – материал разрушается в виде отдельных коррозионных очагов (пятен, язв, нитей, точек и др.).

По характеру дополнительно воздействующих факторов коррозию подразделяют на следующие виды:

- газовую коррозию – это коррозия материалов в газовых средах при высокой температуре;
- коррозию в неэлектролитах – это коррозия материалов в жидких средах, не проводящих электрический ток;
- коррозию в электролитах – это коррозия материалов при полном, частичном или периодическом погружении в движущейся или стоячей жидкой среде;
- коррозию в природных условиях (атмосферная, морская, подземная) – электрохимическая коррозия в соответствующих средах;
- коррозию внешним током (электрокоррозия);
- коррозию под напряжением - под действием статической механической нагрузки, меняющейся по величине и знаку совместно с воздействием коррозионной среды);

- радиохимическую коррозию, возникающую под воздействием радиоактивного излучения;
- биокоррозию - под воздействием продуктов, выделяемых микроорганизмами;
- фреттинг-коррозию - под одновременным воздействием коррозионной среды и сил трения при колебательном перемещении двух поверхностей;
- коррозию при кавитации - при ударном воздействии коррозионной среды;
- эрозионную коррозию – электрохимический процесс, при котором разрушение возникает в результате воздействия абразивных частиц или потоков вязких материалов на поверхности металла при контакте с коррозионной средой;
- усталостную коррозию – разрушение материала под действием повторно-переменных (часто циклических) напряжений при контакте с коррозионной средой;
- щелевую коррозию, возникающую в узких щелях и зазорах между отдельными деталями;
- контактную коррозию, возникающую при взаимодействии электрохимически разнородных материалов, имеющих разные потенциалы.

По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений

Сплошная равномерная коррозия – вид коррозии, при котором разрушение происходит одинаково интенсивно на всей поверхности металла, находящегося в контакте с данной средой.

Сплошная неравномерная коррозия протекает с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности, контактирующих с данной средой.

Избирательная (структурная) коррозия – коррозия, разрушающая одну структурную составляющую или один компонент сплава.

Локальной (местной) коррозией называется коррозия, при которой разрушение металлов и сплавов происходит на отдельных участках, в то время как остальная поверхность почти не разрушается.

Коррозия пятнами и *язвенная коррозия* – виды местной коррозии, отличающиеся размерами пораженной поверхности.

Точечная (питтинговая) коррозия – вид местной коррозии металла в виде отдельных точечных поражений, называемых питтингами.

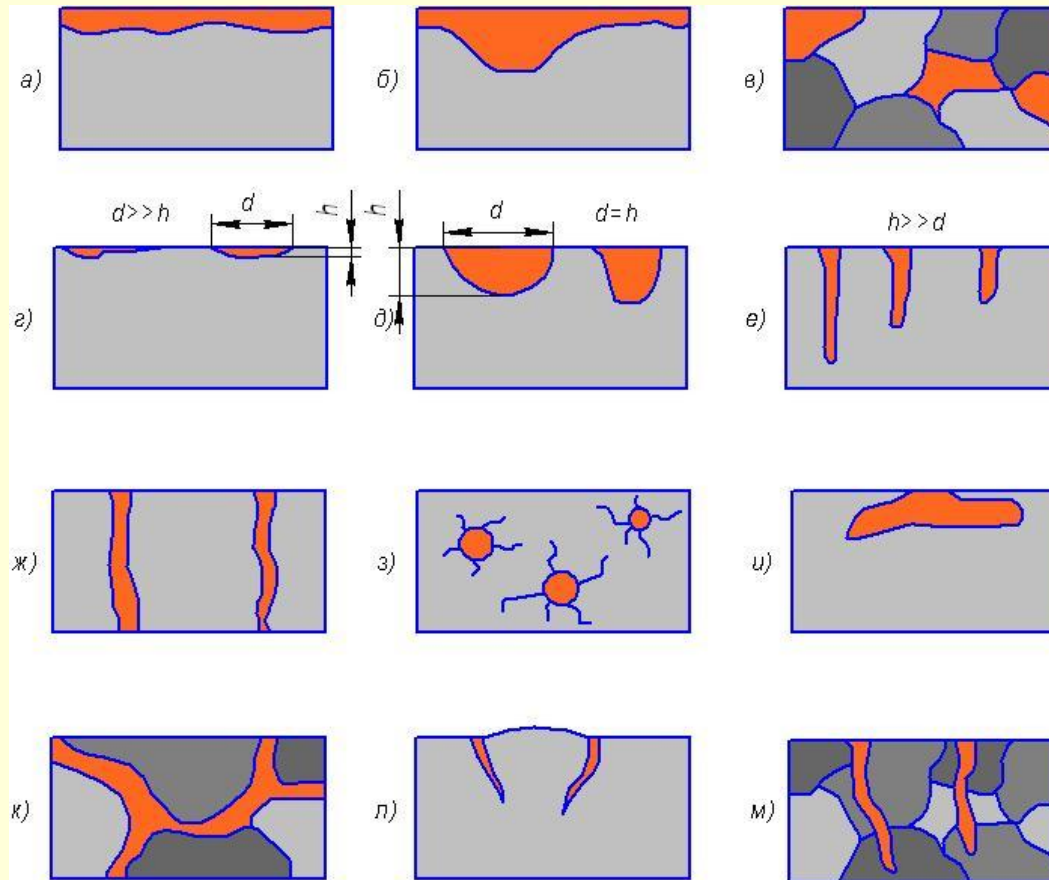
Коррозионное растрескивание – это один из видов коррозионных разрушений при котором в металле зарождается и развивается множество трещин.

Подповерхностная коррозия – местная коррозия, начинающаяся с поверхности металла в тех случаях, когда защитное покрытие (пленки, оксиды и т. п.) разрушено на отдельных участках.

Межкристаллитная коррозия характеризуется разрушением металла по границам зерен.


Ножевая коррозия – локальный вид коррозии, возникающий в сварных конструкциях в очень узкой зоне на границе «сварной шов – основной металл»

Виды коррозионных разрушений



Характер коррозионных разрушений:

а – равномерный; б – неравномерный; в – избирательный; г – пятна; д – язвы;
е – питтинги; ж – сквозной; з – нитевидный; и – поверхностный;
к – межкристаллитный; л – ножевой; м – растрескивание;
 d и h – диаметр и глубина коррозионных разрушений

периоды	группы элементов										
	а I б	а II б	а III б	а IV б	а V б	а VI б	а VII б	а VIII б			
1	H						H водород	He гелий	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> атомный номер  название </div>		
2	Li литий	Be бериллий	B бор	C углерод	N азот	O кислород	F фтор	Ne неон			
3	Na натрий	Mg магний	Al алюминий	Si кремний	P фосфор	S сера	Cl хлор	Ar аргон			
4	K калий	Ca кальций	Sc скандий	Ti титан	V ванадий	Cr хром	Mn марганец	Fe железо	Co кобаль	Ni никель	
	Cu медь	Zn цинк	Ga галлий	Ge германий	As мышьяк	Se селен	Br бром	Kr криптон			
5	Rb рубидий	Sr стронций	Y иттрий	Zr цирконий	Nb ниобий	Mo молибден	Tc технеций	Ru рутений	Rh родий	Pd паладий	
	Ag серебро	Cd кадмий	In индий	Sn олово	Sb сурьма	Te телур	I йод	Xe ксенон			
6	Cs цезий	Ba барий	La* лантан	Hf гафний	Ta тантал	W вольфрам	Re рений	Os осмий	Ir иридий	Pt платина	
	Au золото	Hg ртуть	Tl таллий	Pb свинец	Bi висмут	Po полоний	At астат	Rn радон			
7	Fr франций	Ra радий	Ac* актиний	Ku курчатовий	Ns нильсборий						

* ЛАНТАНОИДЫ

Ce церий	Pr празеодим	Nd неодим	Pm прометий	Sm самарий	Eu европий	Gd гадолиний	Tb тербий	Dy диспрозий	Ho гольмий	Er эрбий	Tm тулий	Yb иттербий	Lu лютеций
--------------------	------------------------	---------------------	-----------------------	----------------------	----------------------	------------------------	---------------------	------------------------	----------------------	--------------------	--------------------	-----------------------	----------------------

* АКТИНОИДЫ

Th торий	Pa протактиний	U уран	Np нептуний	Pu плутоний	Am америций	Cm курий	Bk берклий	Cf калifornий	Es эйнштейний	Fm фермий	Md менделевий	No нобелий	Lr лоуренсий
--------------------	--------------------------	------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	--------------------	----------------------	-------------------------	-------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	------------------------



- s - элементы



- p - элементы



- d - элементы



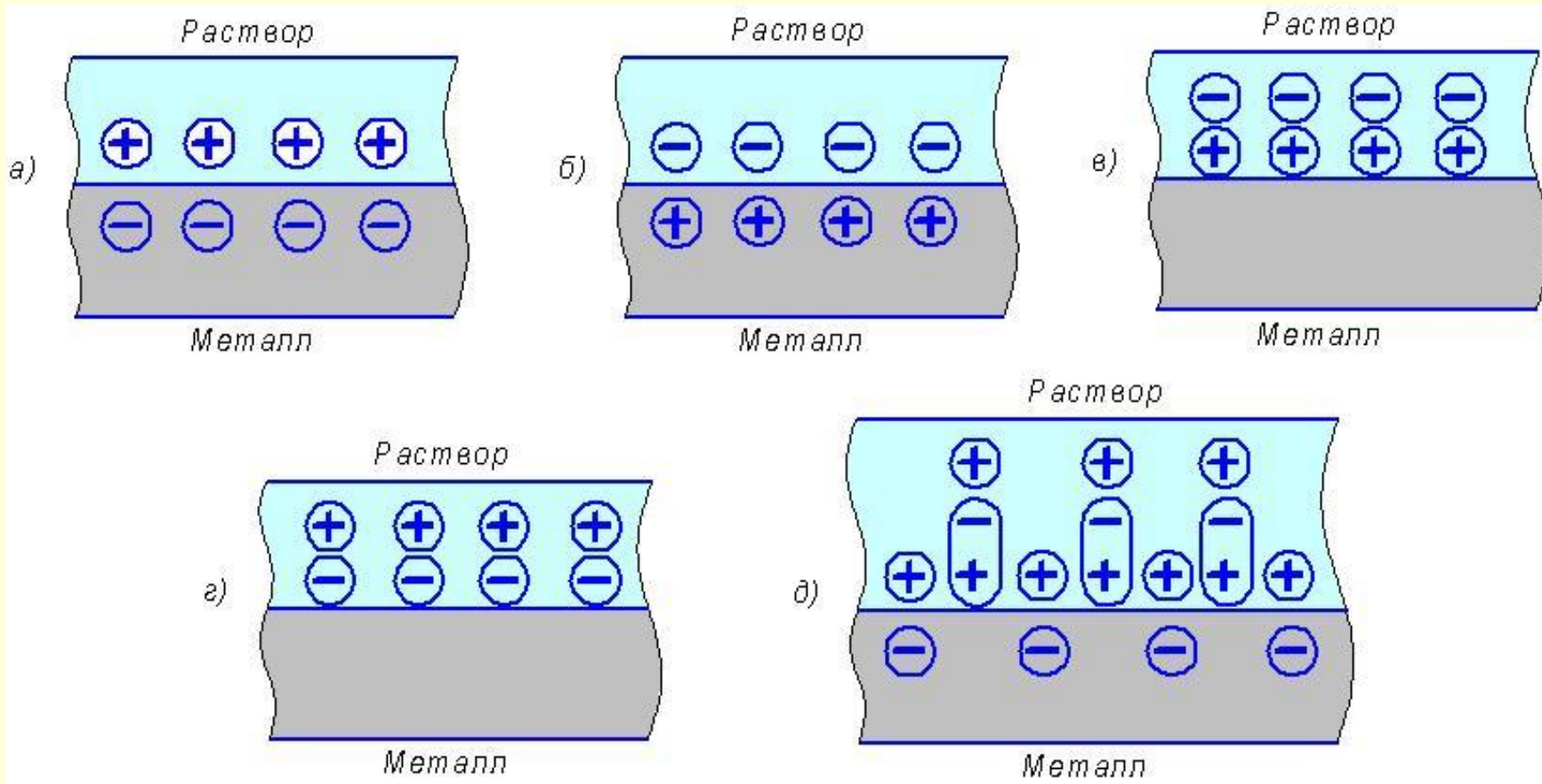
- f - элементы

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металла вследствие электрохимического взаимодействия его с электролитом.

На границе двух соприкасающихся фаз при определенных условиях может возникнуть разность потенциалов или, как принято говорить, скачок потенциала, например электродный потенциал – на границе металл – раствор; контактный потенциал – на границе двух различных металлов; контактный потенциал второго рода – на границе металл – газ; диффузионный потенциал – на границе двух растворов, имеющих различную концентрацию растворенного вещества, и др.

Скачок потенциала между двумя фазами определяется переходом заряженных частиц из одной фазы в другую или избирательной адсорбцией заряженных или полярных частиц одной фазы на поверхности другой с образованием двойного электрического слоя.



Двойной электрический слой на поверхности металла:

а – выход катионов из металла в электролит;

б – вход катионов из электролита в металл;

в – адсорбция катионов в электролите;

г – адсорбция анионов в электролите;

д – кислородно-катионная адсорбция на поверхности

Вследствие электростатического притяжения катионов и избыточных электронов на поверхности металла ионы металла не могут удалиться вглубь раствора, а находятся у поверхности. Образуется двойной электрический слой. Разность электрических потенциалов, возникающая на границе металл — раствор, вследствие избыточных зарядов, называется электродным потенциалом.

Если в установлении потенциала принимают участие только собственные ионы металла (заряды переносятся только ими), то такой потенциал называют равновесным, или обратимым.

Равновесные потенциалы металлов, определенные для активности ионов металла в растворе, равной единице, при температуре 25°C, называют стандартными электродными потенциалами.

Электрод	$K^+ K \leftrightarrow$	$Al^{3+} Al \leftrightarrow$	$Ti^{2+} Ti \leftrightarrow$	$Mn^{2+} Mn \leftrightarrow$	$Zn^{2+} Zn \leftrightarrow$	$\leftrightarrow Cr^{3+} Cr$
E^0, V	- 2,925	- 1,66	- 1,63	- 1,18	- 0,762	- 0,74
Электрод	$Fe^{2+} Fe$	$2H^+ H_2 \leftrightarrow$	$Cu^{2+} Cu$	$Hg^{2+} Hg$	$Pd^{2+} Pd$	$Pt^{2+} Pt \leftrightarrow$
E^0, V	- 0,447	0,000	+ 0,337	+ 0,799	+ 0,987	+ 1,19

Если в установлении электродного потенциала принимают участие не только собственные ионы металла, но и другие ионы и атомы, то возникают неравновесные, или необратимые, потенциалы.

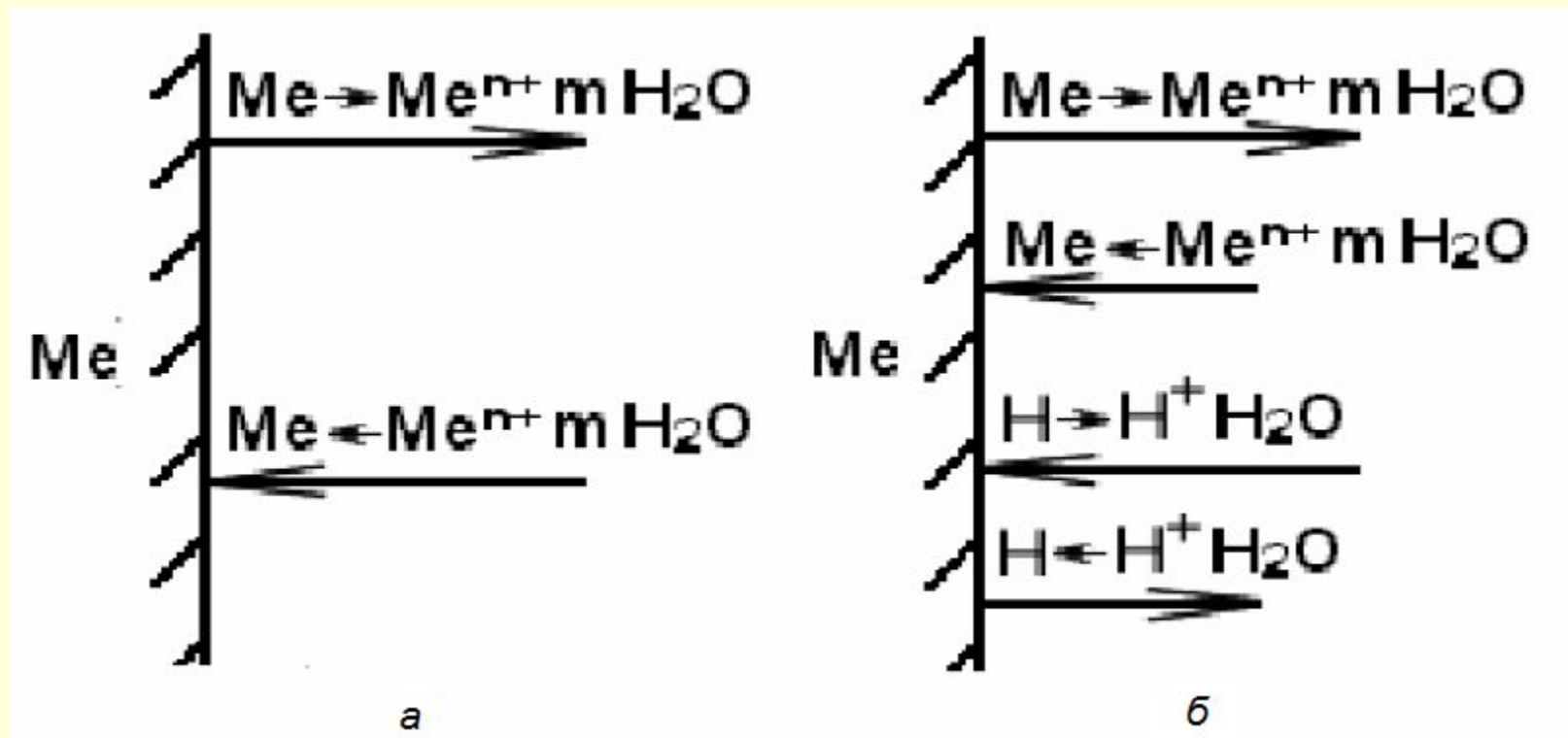
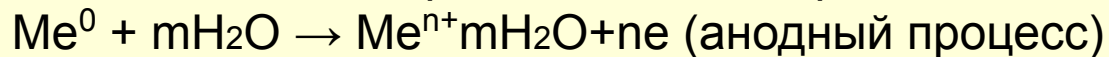
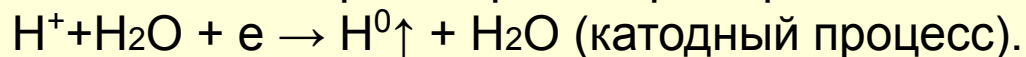


Схема образования равновесного (а) и неравновесного (б) потенциала

Таким образом, при установлении на металле необратимого электродного потенциала может происходить электрохимическое растворение металла



и восстановление какого-либо деполяризатора (иона или молекулы), находящегося в растворе, например, ионов водорода:



Потенциал	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Cu
$E^0, \text{В}$	- 1,66	- 0,762	- 0,74	- 0,44	- 0,23	+ 0,337
$E_{\text{стац.}}$ 3% NaCl	- 0,63	- 0,83	+ 0,23	- 0,50	- 0,02	+ 0,05
$E_{\text{стац.}}$ 1% Na ₂ SO ₄	- 0,47	- 0,81	-	- 0,5	+ 0,035	+ 0,24

Электрохимическая коррозия вызывается электрическим током, возникающим вследствие работы короткозамкнутых гальванических элементов на поверхности металла при ее электрохимической неоднородности.

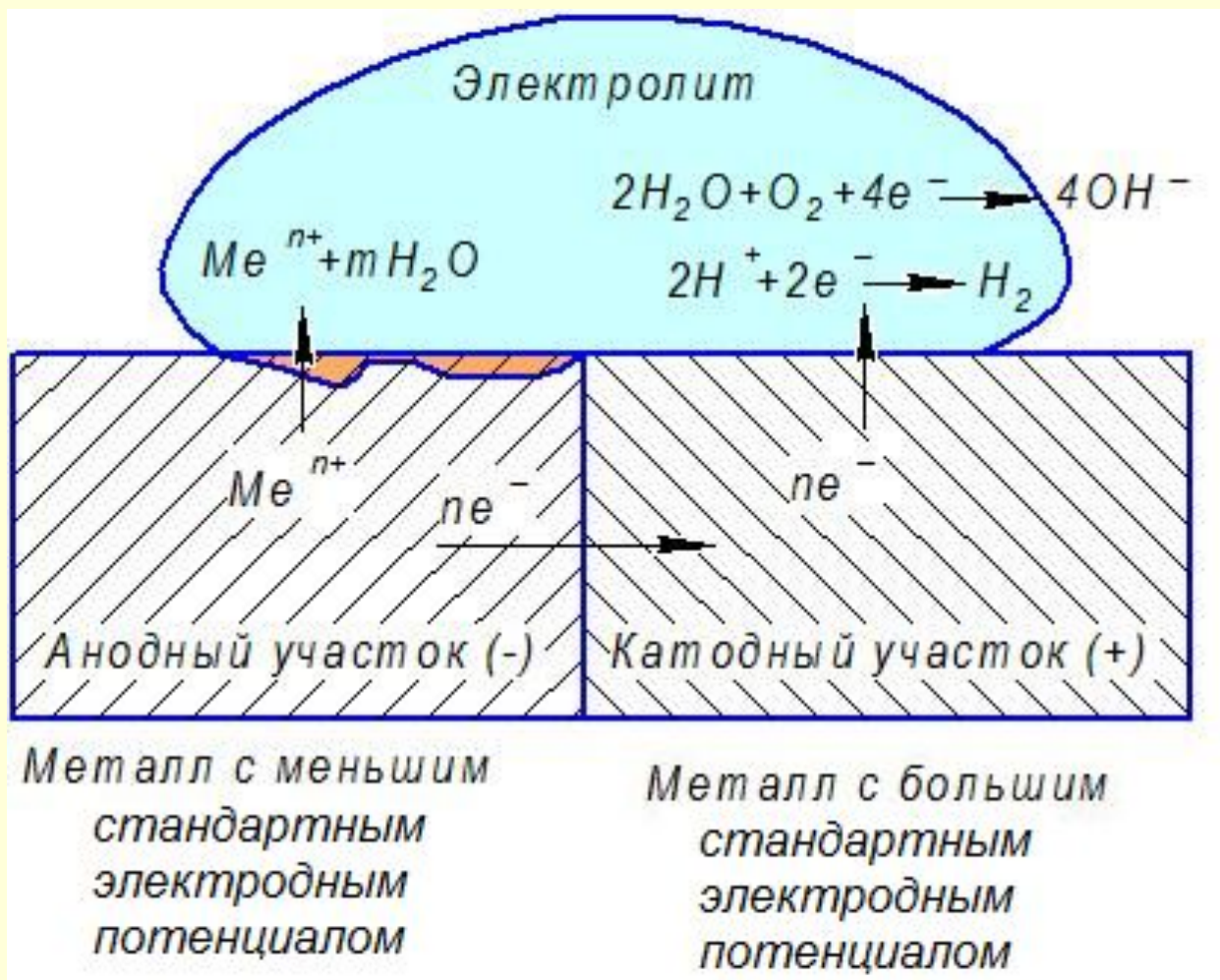
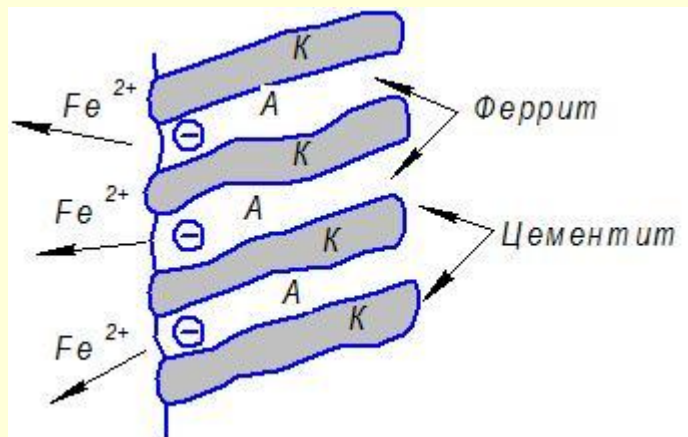


Схема электрохимического коррозионного процесса

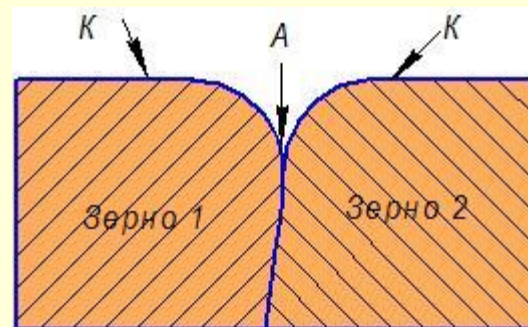
Причины возникновения электрохимической неоднородности могут быть различными:

- неоднородность металлической фазы – наличие макро- или микровключений, различная концентрация твердого раствора, неодинаковая степень обработки поверхности металла и т. д.;
- неоднородность защитных пленок на поверхности металла – наличие несплошных окисных пленок, пористость защитных пленок, неравномерное распределение на поверхности продуктов коррозии (соли и гидроксиды);
- неоднородность внутренних напряжений в металле;
- неоднородность жидкой фазы – различие в концентрациях собственных ионов металла в электролите, различных солей, ионов водорода, кислорода и других окислителей;
- неоднородность физических условий – различие температур на участках поверхности металла, неравномерное распределение внешнего электрического поля, неодинаковая освещенность поверхности металла и др.

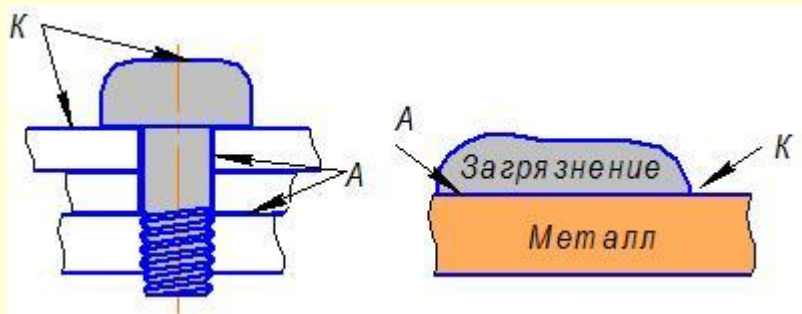
Некоторые типы коррозионных гальванических элементов



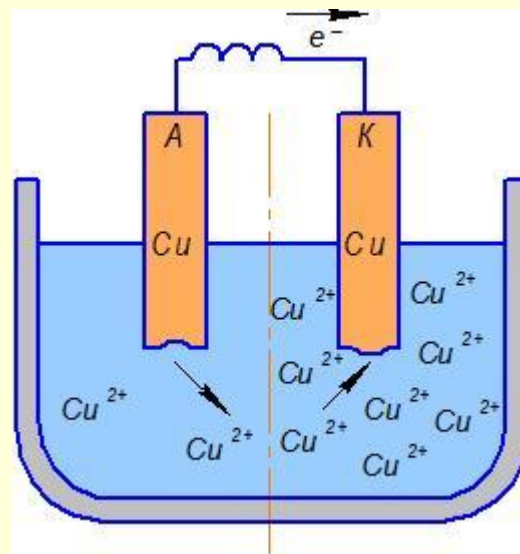
а) Неоднородность металлической фазы



б) Неоднородность поверхности металла



в) Аэрационные пары



г) Неоднородность жидкой фазы

Поляризация электродных процессов

В момент замыкания цепи обратимого гальванического элемента начальное значение коррозионного тока определяется по закону Ома:

$$I = \frac{E_{\kappa(\text{обр})} - E_{\alpha(\text{обр})}}{R}$$

где $E_{\kappa(\text{обр})}$ – потенциал катода в разомкнутом состоянии цепи; $E_{\alpha(\text{обр})}$ – потенциал анода в разомкнутом состоянии цепи; R – общее сопротивление гальванического элемента.

В процессе работы гальванического элемента начальное значение тока быстро падает, затем устанавливается какое-то постоянное значение, меньше начального. Снижение коррозионного тока связано с уменьшением начальной разности потенциалов катода и анода:

$$I = (E_{\kappa} - E_{\alpha}) / R,$$

где E_{κ} и E_{α} – установившиеся (стационарные) потенциалы катода и анода при данном значении тока.

Изменение значений потенциалов электродов при прохождении тока называется электродной поляризацией.

Сдвиг потенциала анода в положительную сторону называют поляризацией анода ΔE_a .

Сдвиг потенциала катода в отрицательную сторону называют поляризацией катода ΔE_k .

Уменьшение разности начальных электродных потенциалов коррозионного элемента вследствие смещения потенциалов при протекании тока приводит к снижению коррозионного тока, т. е. скорости коррозии.

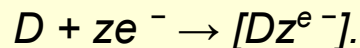
Выделяют три основные стадии электрохимического коррозионного процесса.

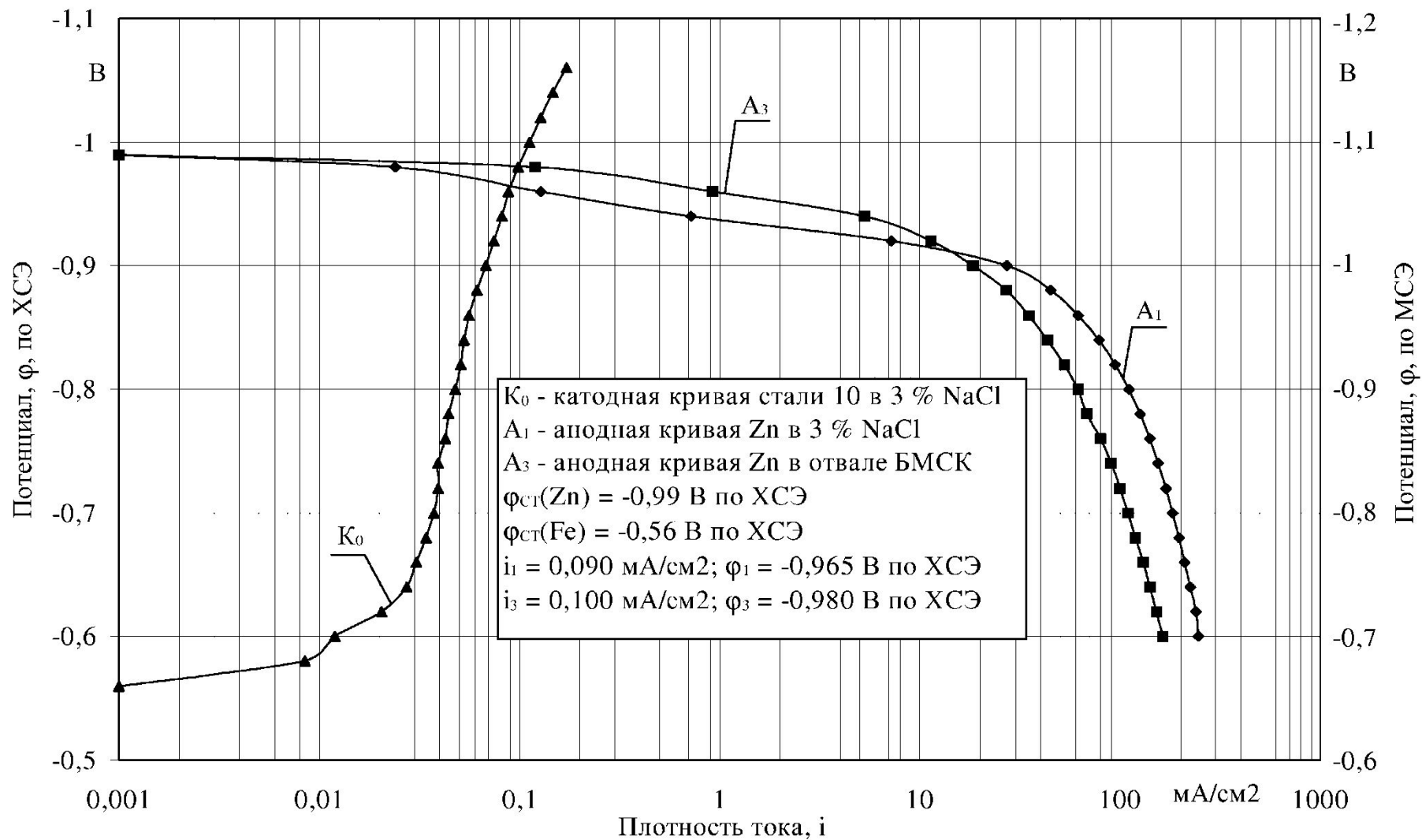
1) *Анодный процесс* – переход ионов металла в раствор и гидратация с образованием некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции



2) *Процесс электропереноса* – перетекание электронов по металлу от анодных участков к катодным и соответствующее перемещение катионов в растворе.

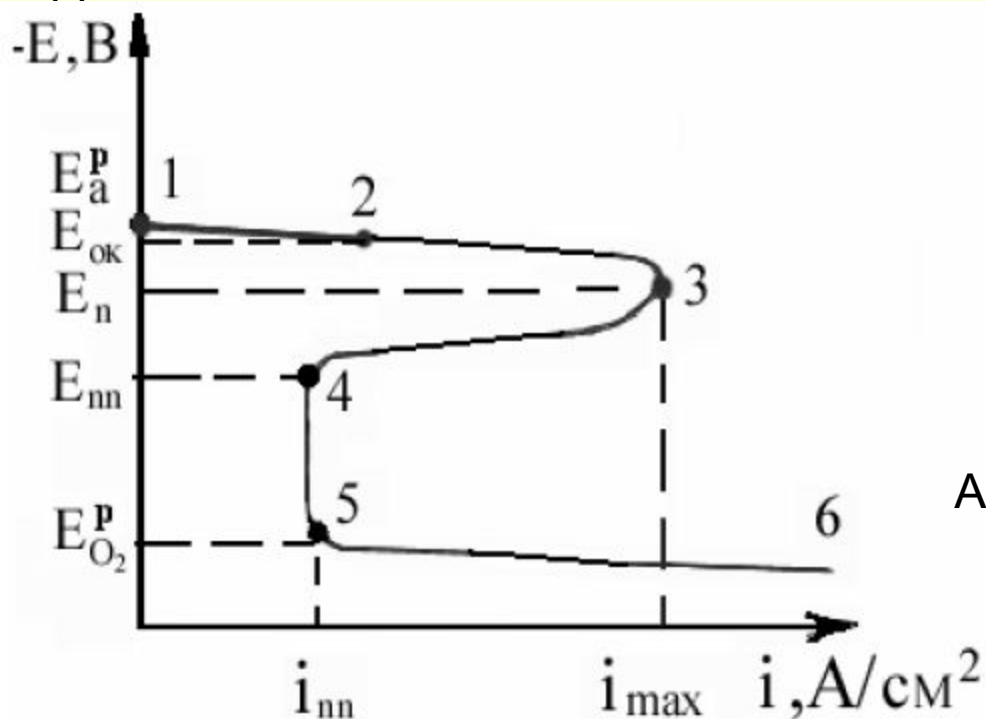
3) *Катодный процесс* – ассимиляция электронов ионами и молекулами, находящимися в растворе и способными восстанавливаться на катодных участках





Анодные поляризационные кривые для Zn в 3 %-ном растворе NaCl (A_1) и с активатором БМСК (A_3), катодная кривая для стали 10 в 3 %-ном растворе NaCl (K_0).

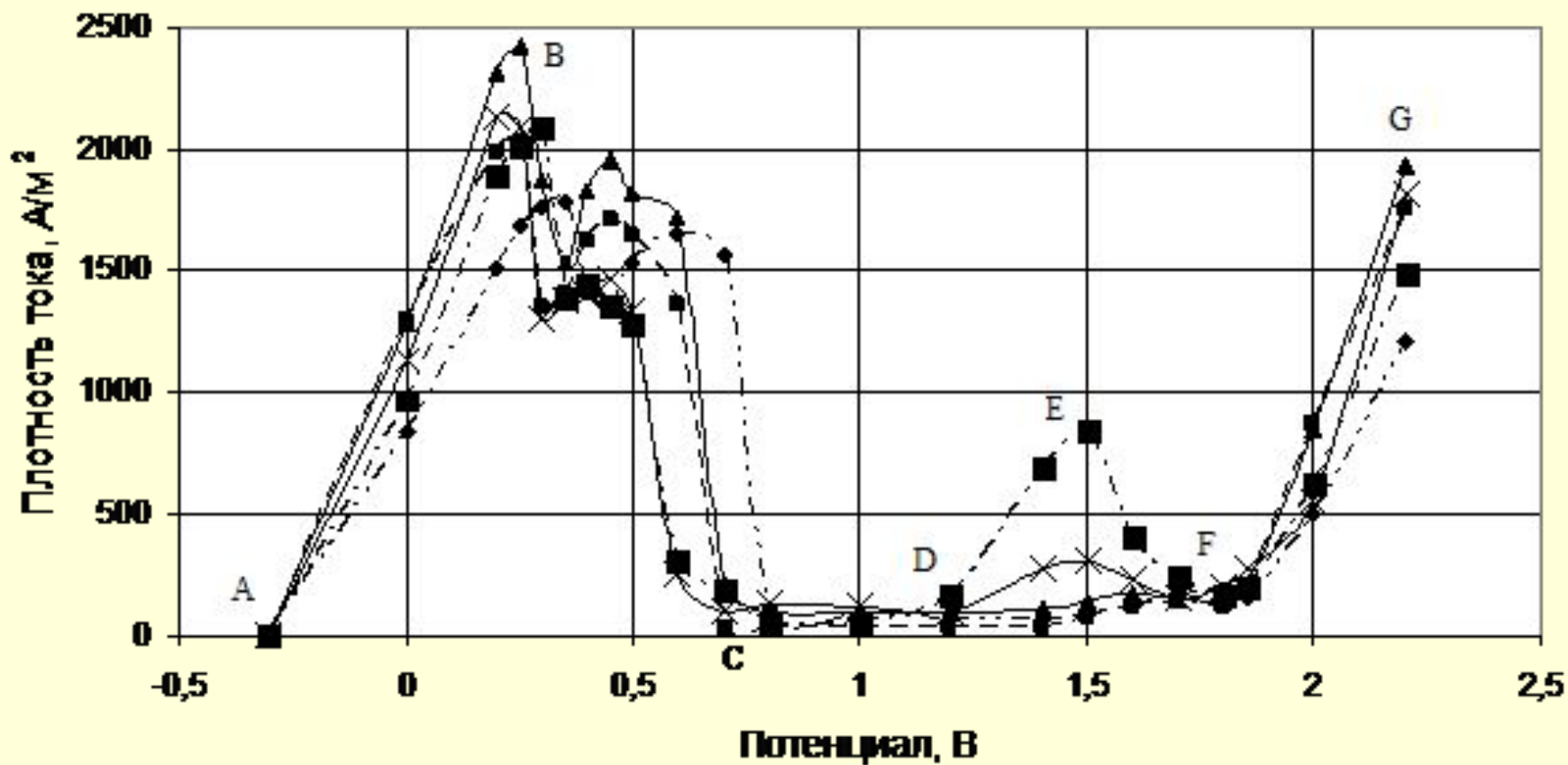
Пассивность металла. В ряде случаев при анодной поляризации происходит резкое снижение скорости растворения металла. Скорость коррозии многих металлов резко уменьшается при введении в состав раствора сильных окислителей. Металл переходит в пассивное состояние. Пассивность металла – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса электрохимической коррозии.



Анодная поляризационная кривая

По степени уменьшения способности пассивироваться в нейтральных средах металлы могут быть расположены в следующий ряд:

Ti Al Cr Mo Ni Co Fe Mn Zn Cd Sn Pb Cu



- - ◆ - - 0,46 %Cr - - ■ - - 0,84 %Cr - - ▲ - - 0,99 %Cr - - × - - 2,14 %Cr - - ■ - - 5,30 %Cr

По степени уменьшения способности пассивироваться в нейтральных средах металлы могут быть расположены в следующий ряд:

Ti Al Cr Mo Ni Co Fe Mn Zn Cd Sn Pb Cu

Химическая коррозия





Фрагменты поверхности абсорбера без покрытия

Стремление металлов перейти из металлического состояния перейти в ионное характеризуется величиной энергии Гиббса. Чем больше изменение ΔG , тем больше вероятность их перехода в окисленное состояние.

Изменение свободной энергии для реакций окисления металлов в атмосферных условиях (25 °С; 0,1 МПа)

Реакция	Изменение свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв.	Реакция	Изменение свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв.
$K \rightleftharpoons K^+$	-360,9	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+}$	-102,6
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+}$	-356,3	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+}$	-91,8
$Na \rightleftharpoons Na^+$	-340,3	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+}$	-90,9
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+}$	-307,3	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+}$	-46,14
$Al \rightleftharpoons Al^{3+}$	-239,5	$Hg \rightleftharpoons 1/2Hg_2^{2+}$	-9,42
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+}$	-192,2	$Ag \rightleftharpoons Ag^+$	-8,51
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}$	-153,6	$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+}$	+16,54
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+}$	-150,3	$Ir \rightleftharpoons Ir^{3+}$	+17,84
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+}$	-127,3	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+}$	+36,0
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+}$	-117,2	$Au \rightleftharpoons Au^{3+}$	+65,73
$Co \rightleftharpoons Co^{2+}$	-105,5		

На величину ΔG оказывает влияние температура и давление.

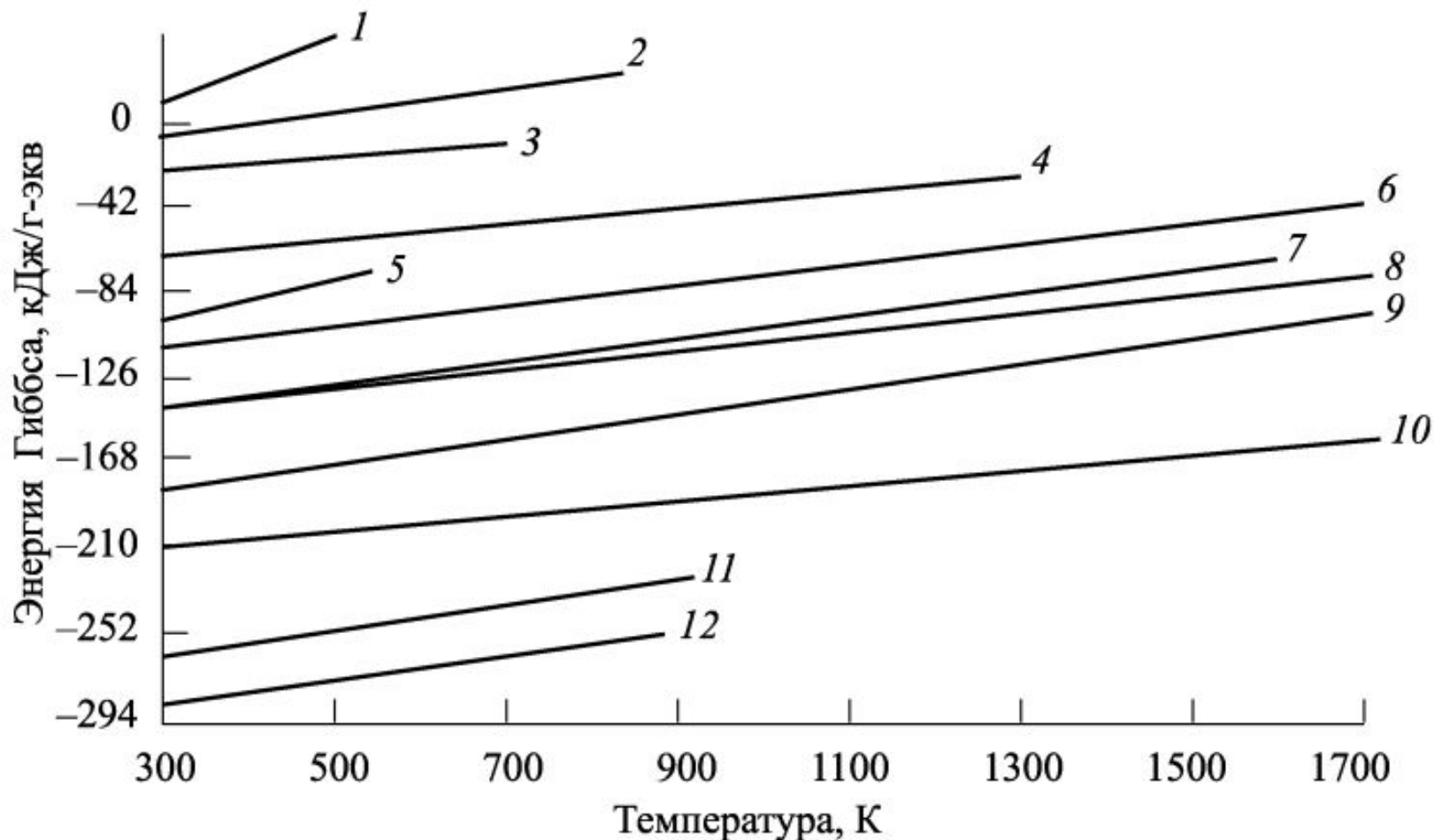
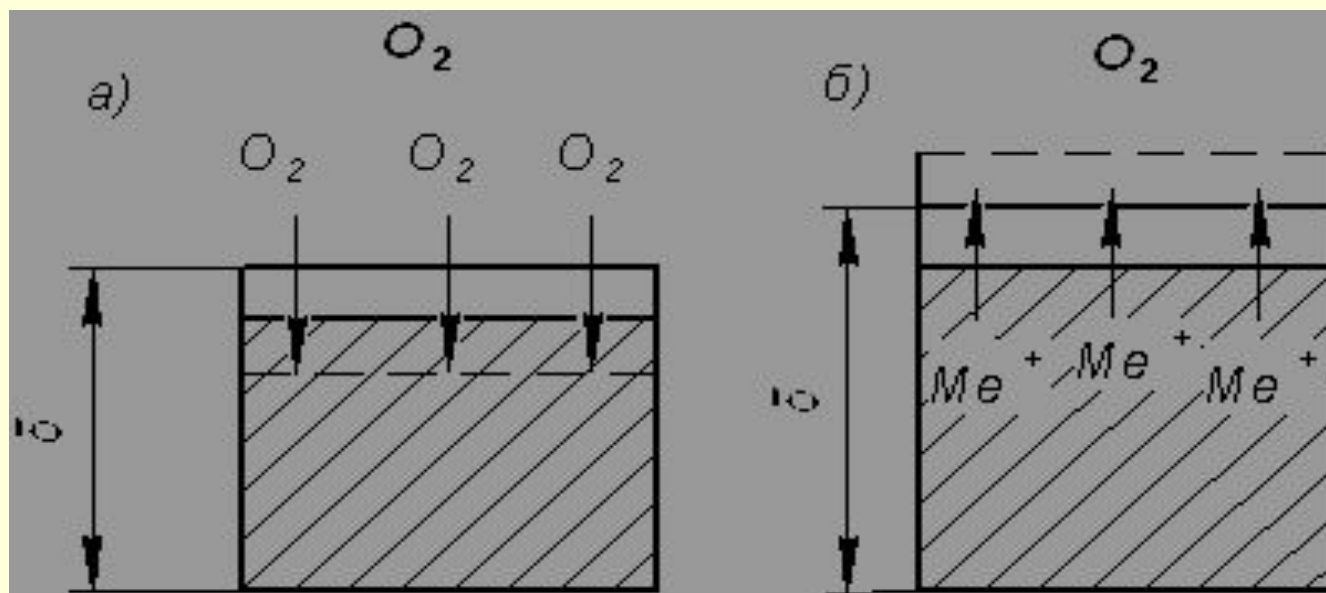


Рис. 3.1. Влияние температуры на ΔG^0 образования некоторых оксидов металла:

1 — Au₂O₃; 2 — Ag₂O; 3 — PtO; 4 — CuO; 5 — PbO; 6 — NiO; 7 — FeO; 8 — Fe₂O₃; 9 — Cr₂O₃; 10 — TiO₂; 11 — Al₂O₃; 12 — MgO

Процесс окисления металла протекает в несколько стадий:

1. ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;
2. перемещение ионов металла Me^{n+} и электронов в слое оксида;
3. перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;
4. адсорбция кислорода на поверхности;
5. превращение адсорбированного кислорода в ион O^{2-} ;
6. перемещение ионов кислорода O^{2-} в слое оксида;
7. реакция образования оксида.

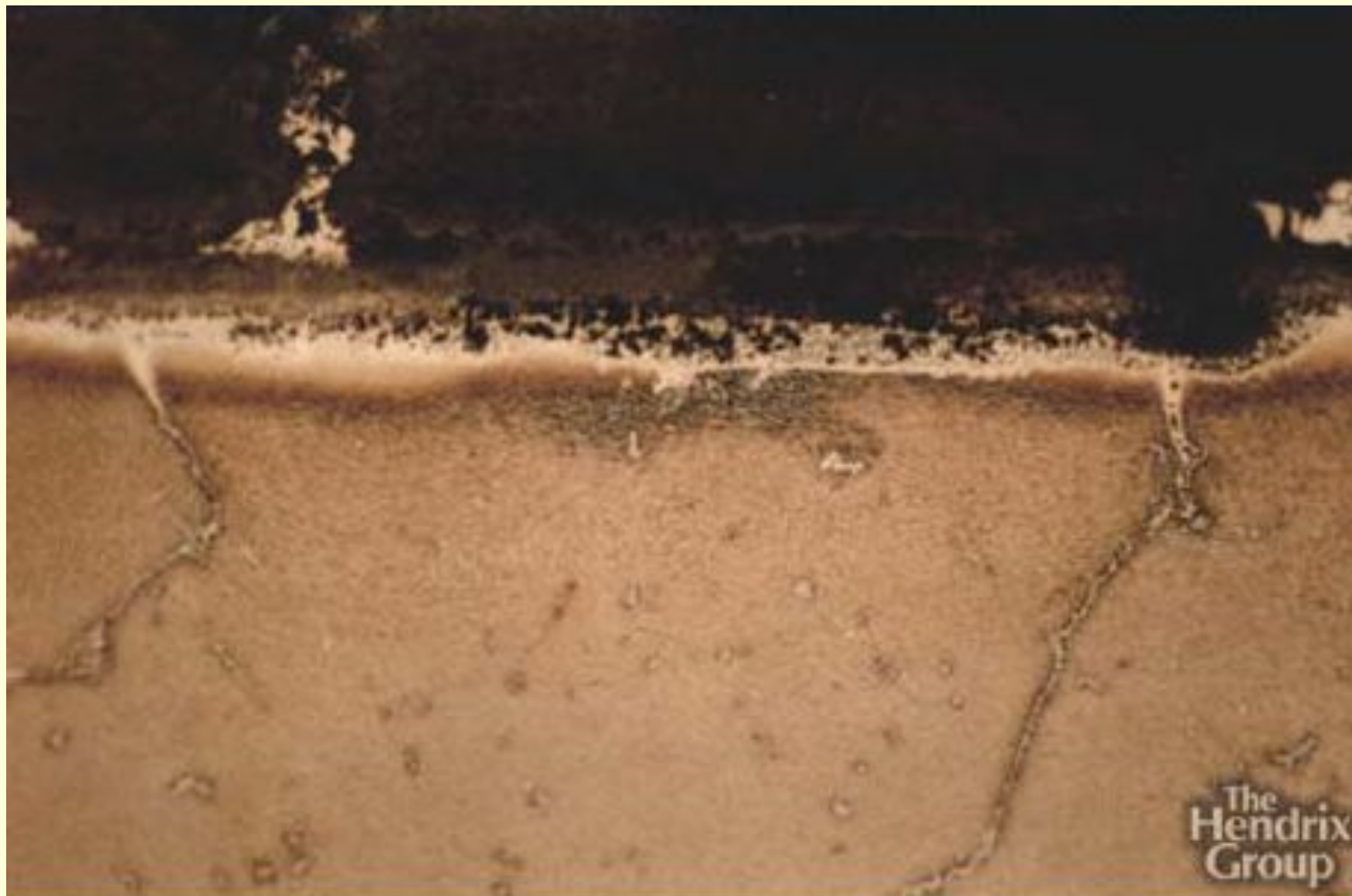


При газовой коррозии происходит непосредственное взаимодействие атомов металла и кислорода с образованием пленки оксида данного металла. Молекулы кислорода, достигшие поверхности металла, адсорбируются на ней.

Различают два типа адсорбции:

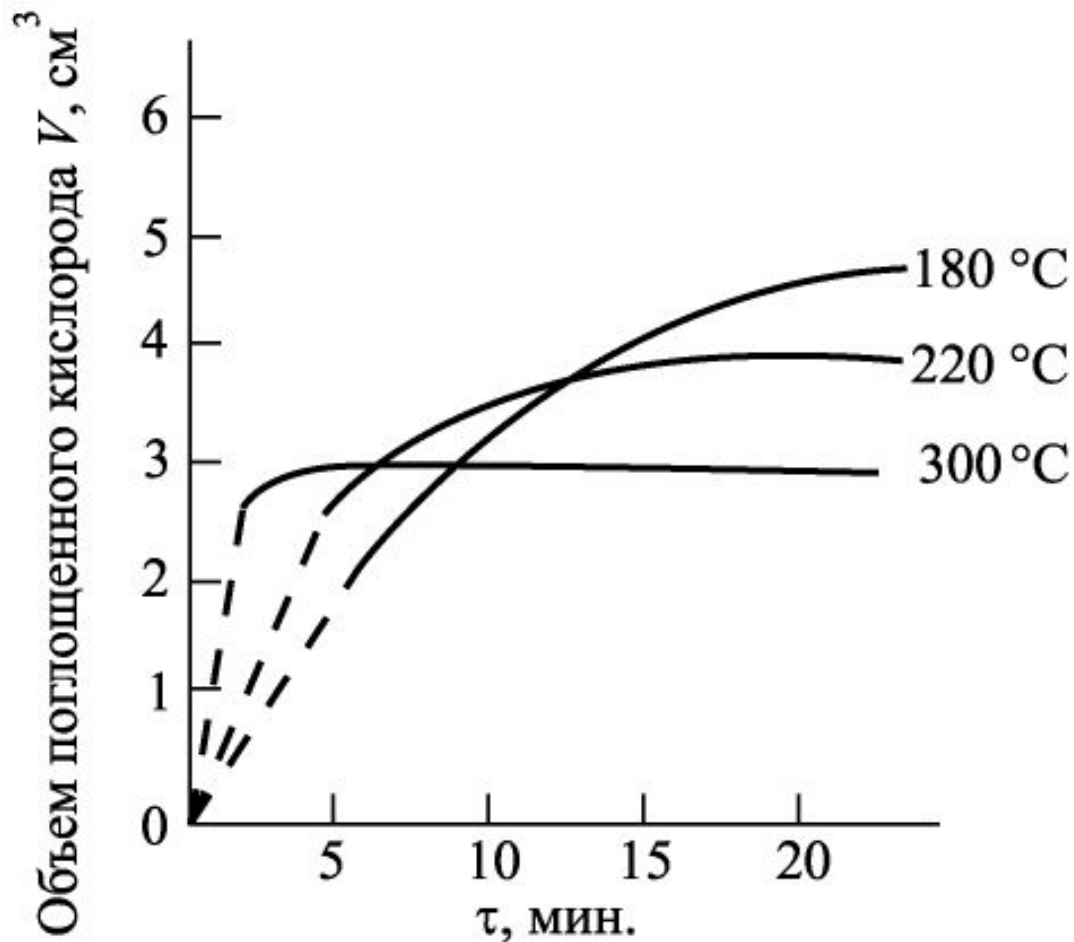
- физическую, осуществляемую за счет Ван-дер-Ваальсовых сил;
- химическую, или хемосорбцию, осуществляемую за счет сил химического взаимодействия.

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз.

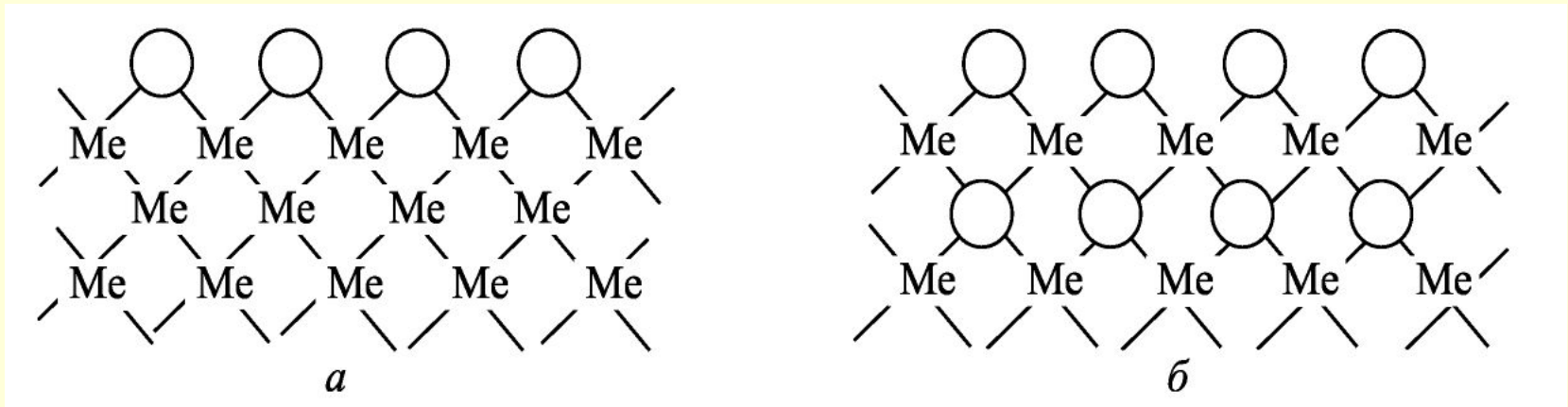


Микроструктура лопатки газовой турбины из никелевого сплава после высокотемпературной химической коррозии.
Белые участки – частицы сульфида никеля.

На скорость адсорбции влияет температура и время



Кинетика адсорбции кислорода на серебре при различных температурах ($P_{\text{O}_2} = 200$ мм рт. ст.)



Образование хемосорбированного слоя (а) и оксида (б)

Поверхностная пленка, которая образуется на металле, определяет его коррозионную устойчивость в агрессивной среде. Пленки классифицируют в зависимости от их толщины. Различают:

- тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- средние пленки (видимые благодаря интерференционному окрашиванию как цвета побежалости), имеющие толщину 40–500 нм;
- толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм.

Толщина пленок на железе

Металл	Условия получения		Толщина пленки, нм	Классификация
Железо (0,04 % С)	Выдержка несколько дней в сухом воздухе при комнатной температуре		1,5–2,0	Тонкие пленки
Железо	Нагревание на воздухе при 400 °С		46 52 58 68 72	Пленки средней толщины
	Время нагрева, мин	Цвет пленки		
	1	желтый		
	1,5	оранжевый		
	2,0	красный		
	2,5	фиолетовый		
3,0	синий			
	Нагревание на воздухе в течение 7 суток при 900 °С		≈ 600 мк	Толстые пленки



Соотношение между объемом оксида и объемом металла:

$$\frac{V_{\text{OK}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{OK}} \rho_{\text{Me}}}{n \cdot A_{\text{Me}} \cdot \rho_{\text{OK}}}$$

Очевидно, что при $V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} > 1$ образуется сплошная пленка, при $V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} < 1$ пленка не получается сплошной.

Соотношение объемов оксида и исходного металла

Металл	Оксид	$V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}}$	Металл	Оксид	$V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}}$
K	K ₂ O	0,45	Al	Al ₂ O ₃	1,28
Na	Na ₂ O	0,55	Zn	ZnO	1,55
Li	Li ₂ O	0,59	Ag	Ag ₂ O	1,58
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Cu	CuO	1,74
Mg	MgO	0,79	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
Ba	BaO	0,73	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Cd	CdO	1,21	W	WO ₃	3,35

Линейный закон роста пленки

$$h = K_1 \tau + A_h,$$

где $K_1 = k_c \cdot C_0$ — величина, постоянная для данной концентрации окислителя; A_h — постоянная интегрирования, численно равная толщине пленки перед опытом.

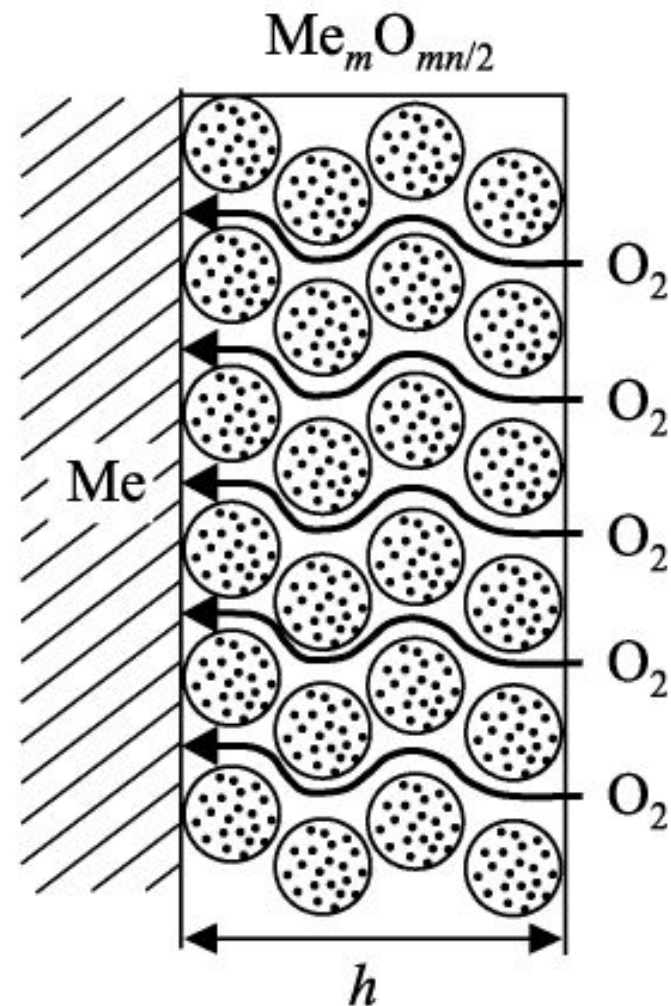


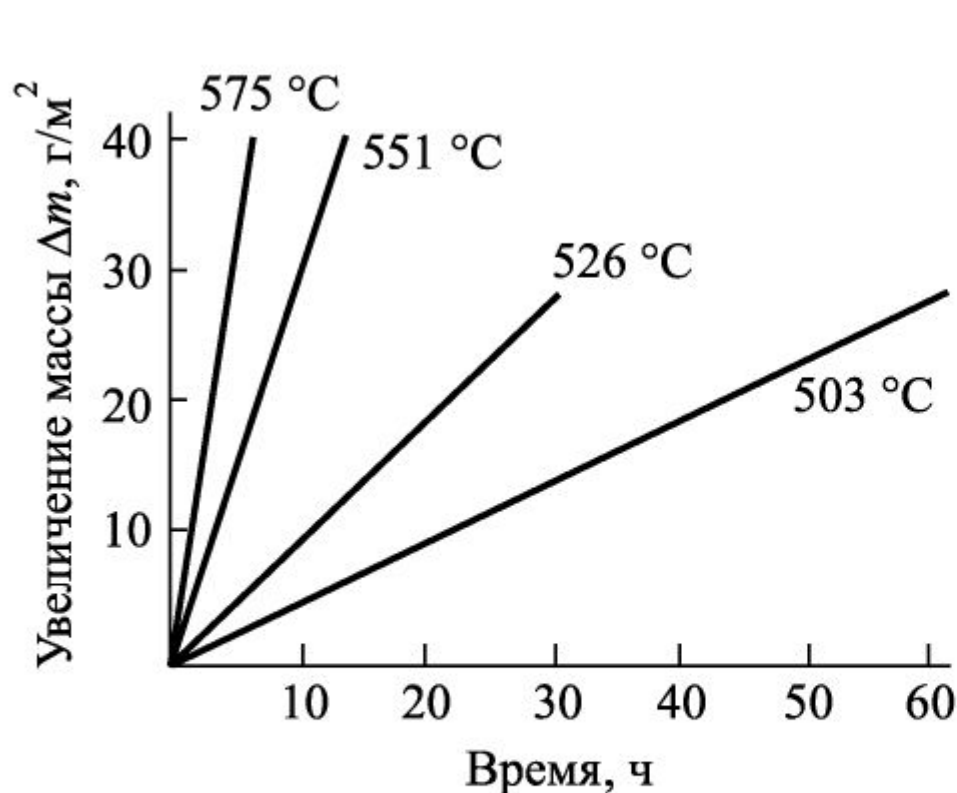
Схема процесса образования пористой оксидной пленки на

Параболический закон роста пленок

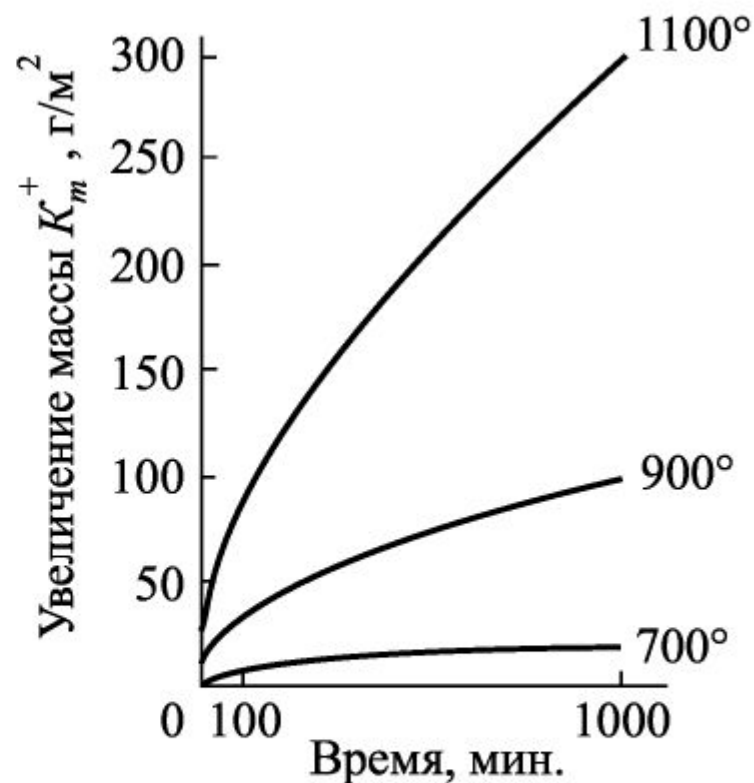
$$h^2 = K_2 \tau.$$

$$K_2 = 2K_d C_0.$$

где K_d — коэффициент диффузии.



Окисление магния в кислороде при различных температурах



Параболические кривые окисления железа на воздухе при повышенных температурах

Сложные законы роста пленок

Для ряда металлов установлена логарифмическая зависимость скорости окисления от времени, которая описывается уравнением:

$$h = \ln(k\tau),$$

где k — константа.

Характеристики оксидов

Металл	Жаростойкость	Характеристика оксида
Mg	Очень плохая	Рыхлые оксиды
Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	Плотные оксиды с большой дефектностью
Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be	Хорошая	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
Ag, Au, Pt	Отличная	Малое химическое сродство к кислороду

Fe₂O₃ 30% Oxygen

Fe₃O₄ 28% Oxygen

FeO 22% Oxygen

Oxygen + Metal Mixture

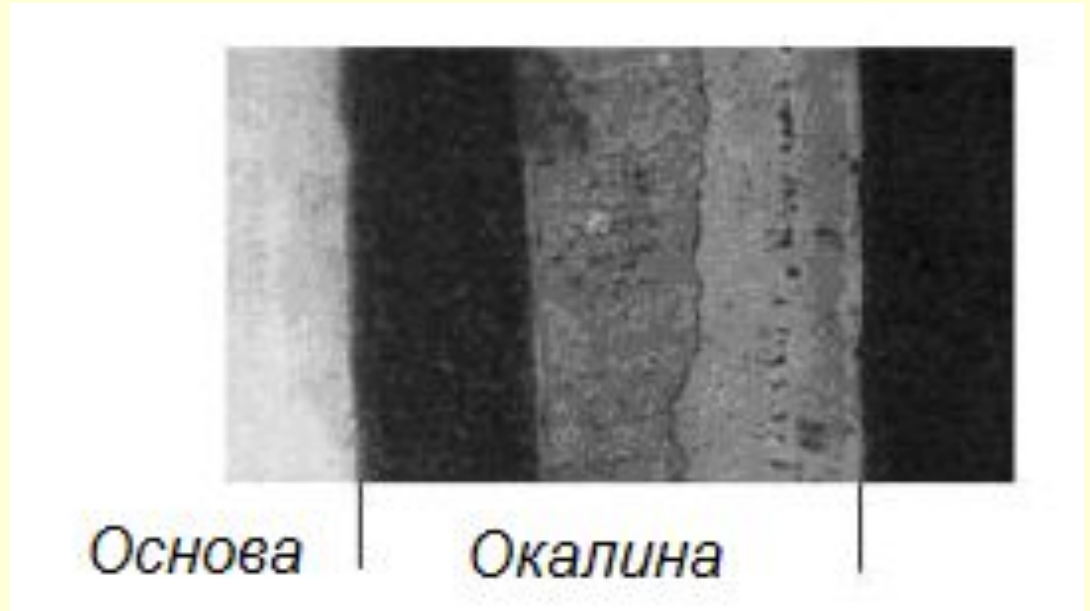
Steel

Виды химической коррозии

По характеру разрушений различают *общий* и *локальный* виды химической коррозии. При этом химическая коррозия может протекать как *компонентно-избирательная* или структурно-избирательная, а локальная коррозия может быть *межкристаллитной* или носить *язвенный* характер.

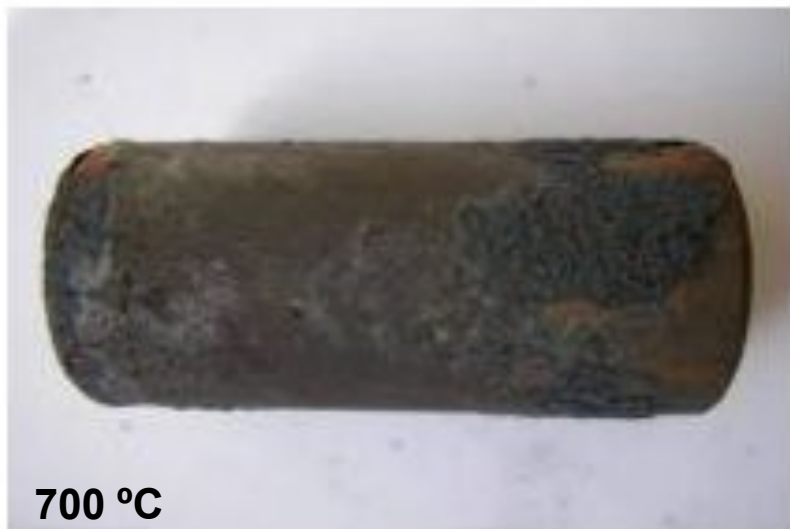
По природе коррозионной среды различают:

- коррозию в кислородсодержащих
- коррозию серосодержащих газах,
- водородную,
- ванадиевую,
- галогенидную коррозию,
- коррозию в расплавах серы
- и др.



Слоистое строение окалина, образующейся на железе при его окислении на воздухе при повышенной температуре

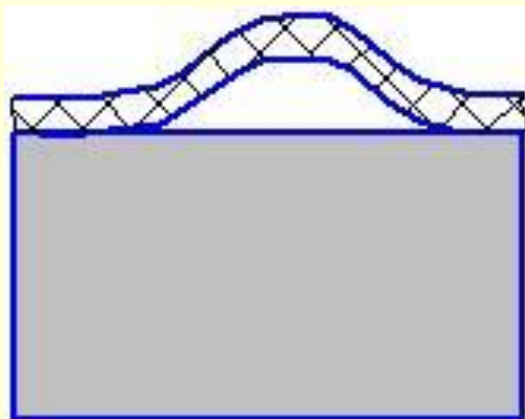
**Внешний вид образцов из стали 30Х13 после газовой коррозии
при температуре**



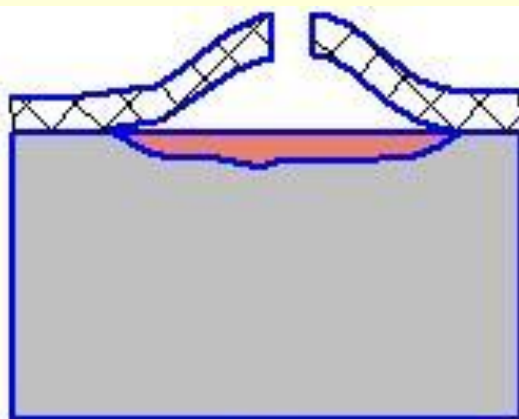
Факторы, влияющие на сохранность пленок

1. Величина и характер внутренних напряжений и внешних механических нагрузок.
2. Прочность и пластичность оксидной пленки.
3. Сцепление защитной пленки с металлом.
4. Разность коэффициентов линейного и объемного расширения металла и пленки.

Типы разрушения пленок: а) образование пузырей; б) пузыри с разрывом; в) микропузыри; г) растрескивание отслаиванием; д) растрескивание сдвигом; е) растрескивание на углах



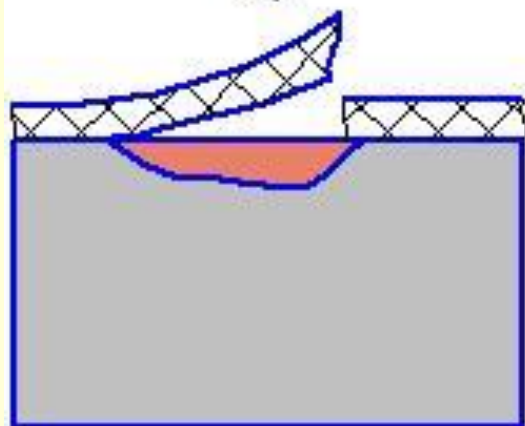
а)



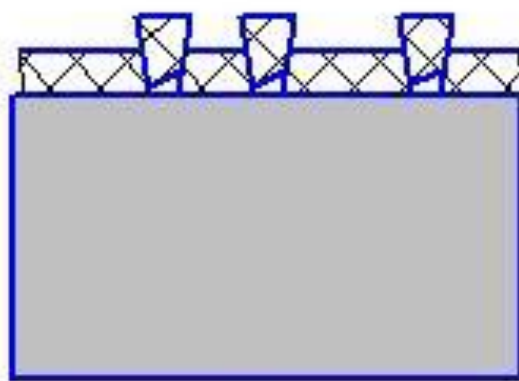
б)



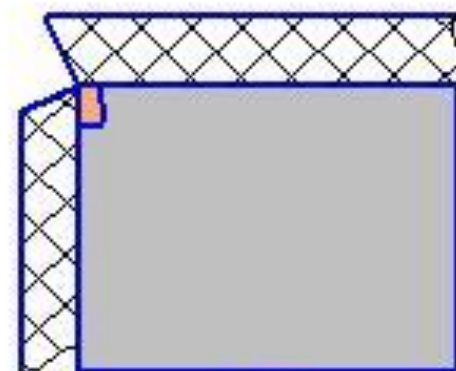
в)



г)



д)



е)

Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов

Внешние факторы:

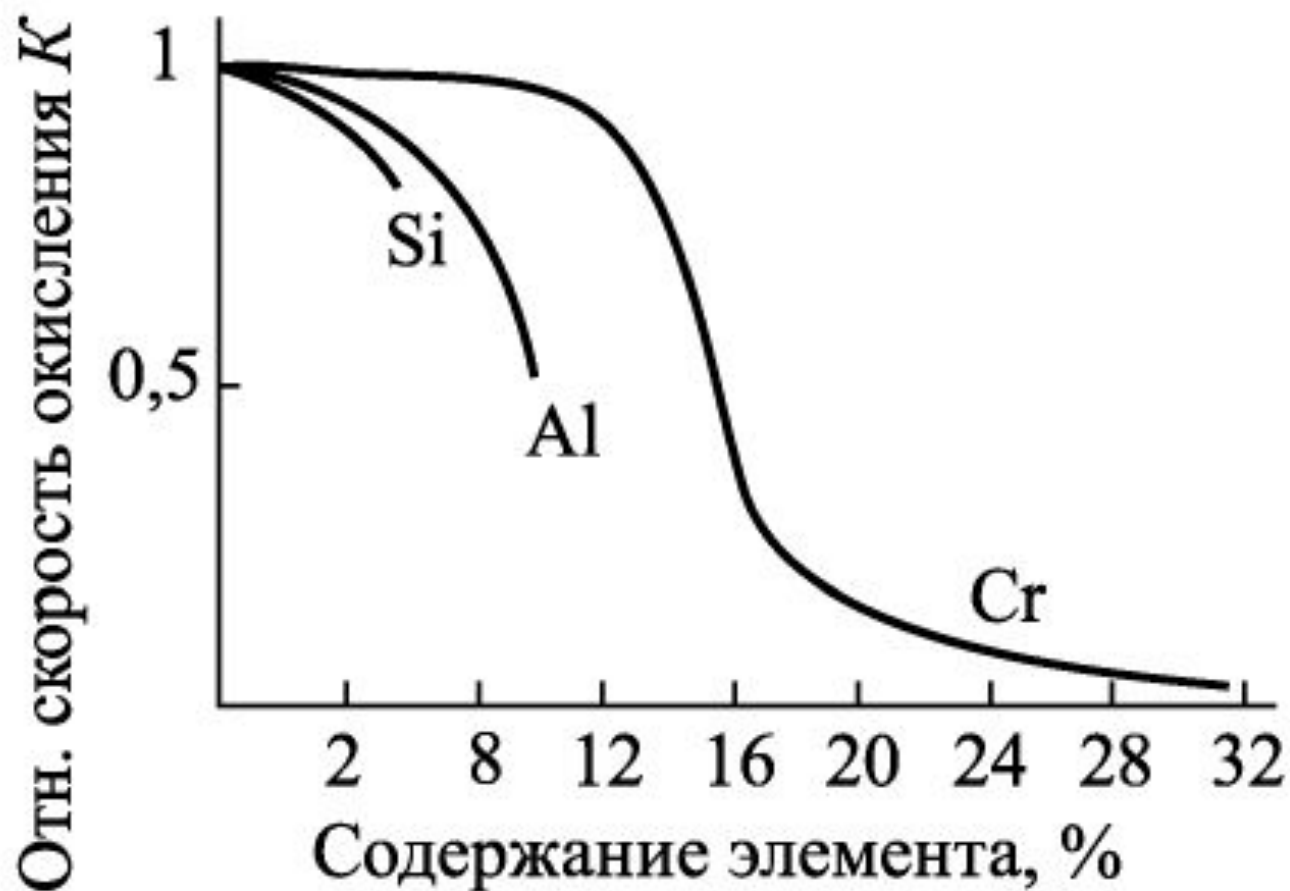
- 1. температура;*
- 2. состав газовой фазы;*
- 3. давление окислителя;*
- 4. скорость движения газовой фазы.*

Зависимость относительной скорости коррозии стали с 0,17 %С от состава газовой фазы при 900 °С:

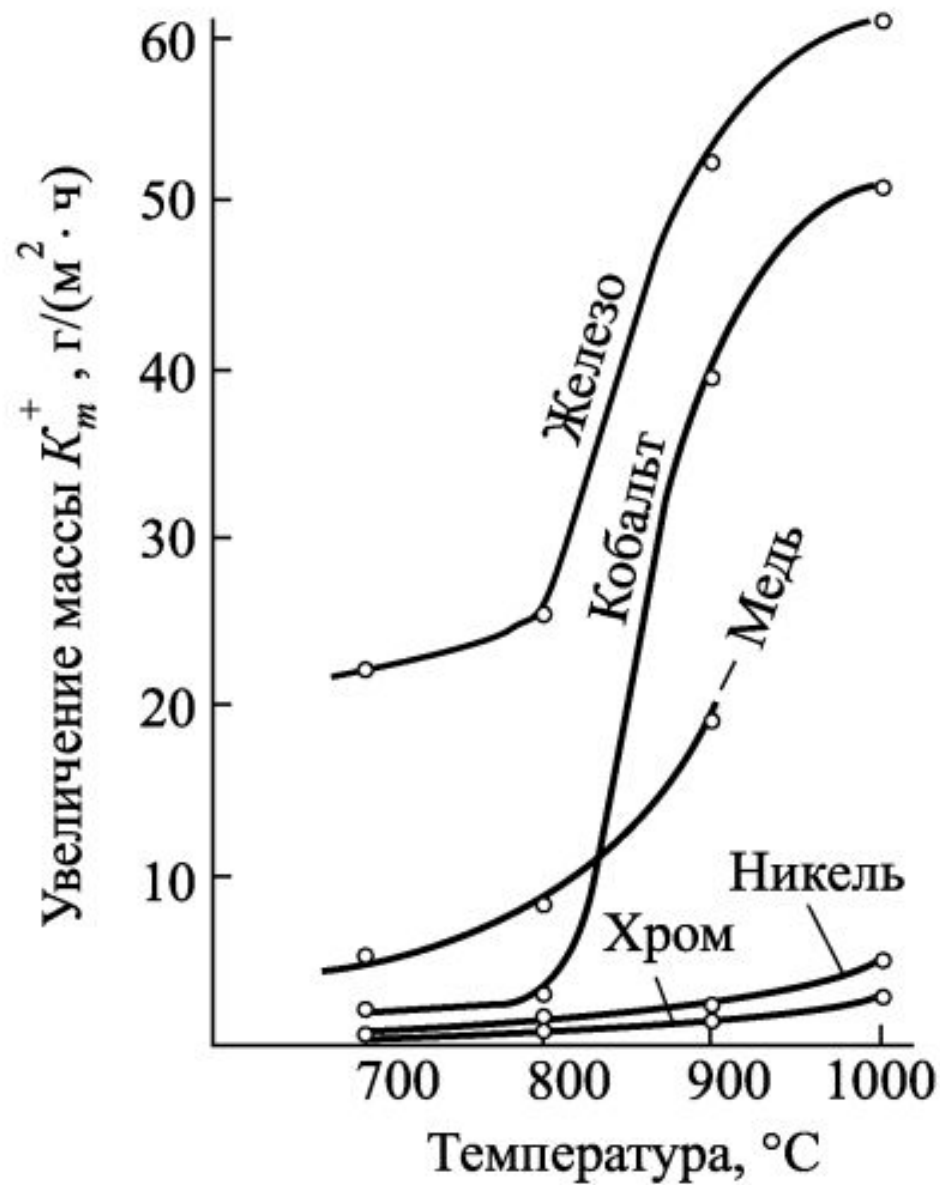
чистый воздух	100%
чистый воздух+2% SO_2	118%
чистый воздух+5% H_2O	134%
кислород	200%
чистый воздух+5% SO_2 + 5% H_2O	276%

Внутренние факторы:

- 1. Состав сплава.*
- 2. Структура сплава.*
- 3. Состояние поверхности металла и наличие в нем напряжений.*



Влияние легирующих элементов на относительную скорость газовой коррозии стали



Скорость окисления некоторых металлов в атмосфере кислорода

Состав оксидных пленок на железе в зависимости от температуры

Температура, °С	Состав пленки	Закон роста
< 400	Fe_2O_3	Логарифмический
400–575	Fe_3O_4 ; Fe_2O_3	Параболический
575–730	FeO ; Fe_3O_4 ; Fe_2O_3	Параболический

Минимальная температура образования вюстита при легировании железа

Состав	Температура в °С, при которой рентгенографически замечены первые следы FeO в оксиде
Чистое Fe (Армко)	575
Fe + 1,03 % Cr	600
Fe + 1,5 % Cr	650
Fe + 1,0 % Co	650
Fe + 10 % Co	700
Fe + 1,14 % Si	750
Fe + 0,4 % Si + 1,1 % Al	800
Fe + 0,5 % Si + 2,2 % Al	850

Сплошная коррозия - это коррозия, при которой разрушение охватывает всю поверхность (газовая коррозия) или разрушается поверхность, контактирующая с электролитом. Коррозия проявляется в виде уменьшения толщины стенок элементов с образованием продуктов коррозии, отлагающихся на корродирующей поверхности или растворяющихся в электролите.

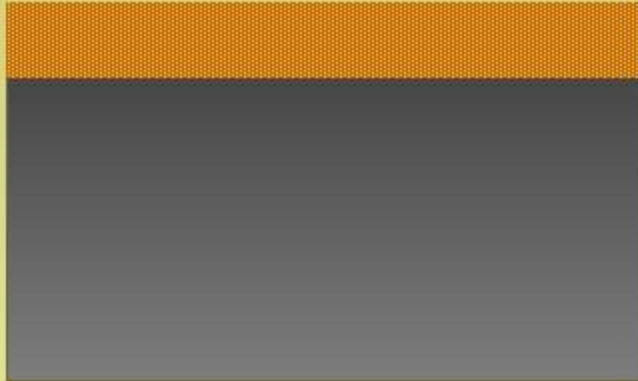
Сплошная коррозия может быть:

- равномерной, протекающей с одинаковой скоростью по всей поверхности металлической конструкции (коррозия углеродистой стали в электролитах, в растворах серной кислоты, атмосферная, газовая);
- неравномерной, протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла (коррозия углеродистой стали в морской воде, электролитах с неравномерной концентрацией и т. д.).

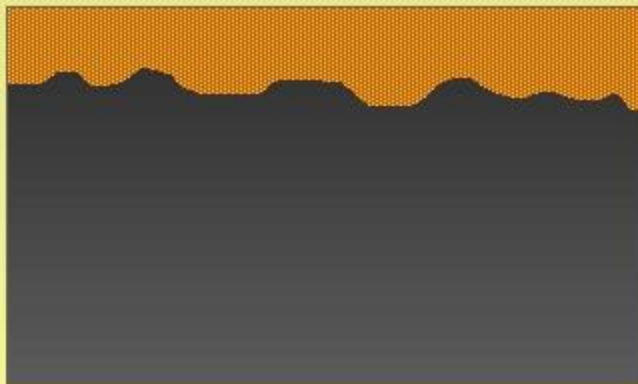
Скорость равномерной коррозии выражают в разных единицах, чаще всего в миллиметрах в год (мм/год) или в граммах на квадратный метр за сутки [г/(м².сут)].



Сплошная коррозия



Равномерная



Неравномерная



Сплошная коррозия характерна для стали, алюминия, цинковых и алюминиевых защитных покрытий в любых средах, в которых коррозионная стойкость данного материала или металла покрытия недостаточна. Этот вид коррозии характеризуется относительно равномерным по всей поверхности постепенным проникновением вглубь металла, то есть уменьшением толщины сечения элемента или толщины защитного слоя металлического покрытия. При коррозии в нейтральных, слабощелочных и слабокислых средах элементы конструкции покрываются видимым слоем продуктов коррозии, после механического удаления которого до чистого металла поверхность конструкций оказывается шероховатой, но без видимых язв, точек коррозии и трещин. При коррозии в кислых (а для цинка и алюминия и в щелочных) средах видимый слой продуктов коррозии может не образовываться

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

- Выбирать подходящие стойкие материалы.
- Изменять среду или обеспечивать ее ингибирование.
- Предусматривать нанесение стойких защитных покрытий.
- Применять анодную защиту.

По скоростям коррозии и областям применения металлы, подверженные равномерной коррозии, могут быть разделены на три группы:

- скорость коррозии не превышает 0,15 мм/год;
- скорость коррозии от 0,15 до 1,5 мм/год;
- скорость коррозии больше 1,5 мм/год.

Местной коррозией называют процесс, который разрушает только некоторые участки металла, а вся остальная часть поверхности остается незатронутой

Общей чертой этих видов коррозии является то, что все они протекают на сравнительно небольших по площади участках поверхности металла и развиваются с крайне высокой скоростью. В результате происходит быстрая потеря металлическими конструкциями эксплуатационных свойств из-за разрушения их сравнительно небольших участков.



Местная коррозия



Язвенная



Точечная

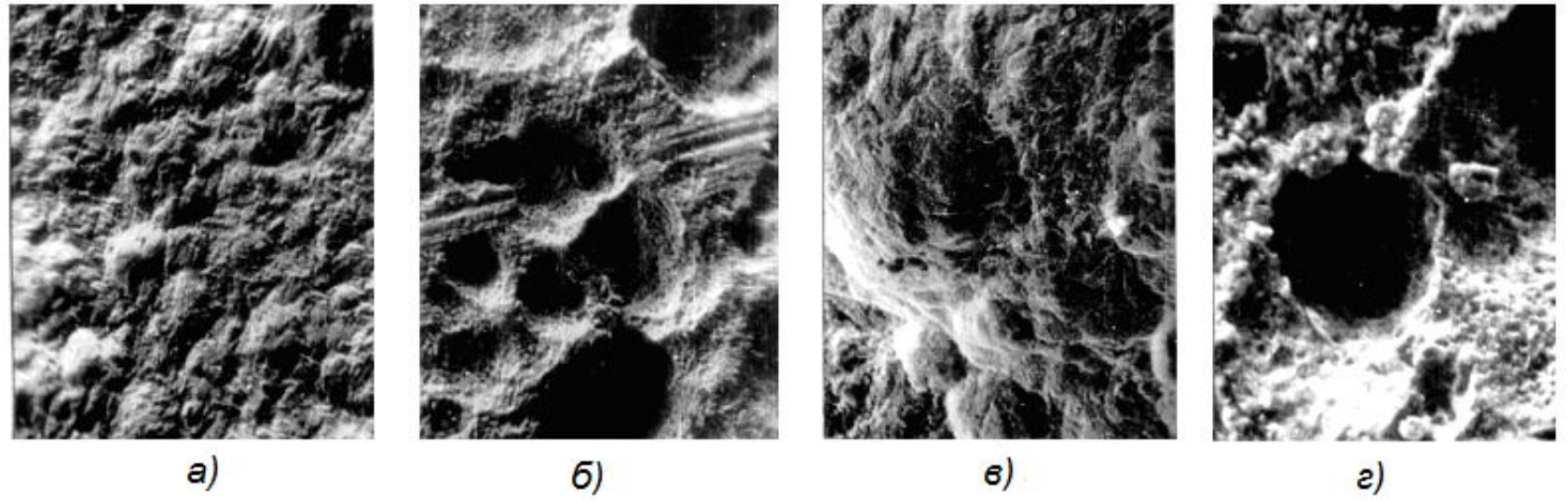


Пятнами



Питтинговая коррозия (питтингообразование)

Питтингообразование – это локальная коррозия, результатом которой является образование точек (питтингов) на поверхности металла (рис.) и характер разрушения заметно отличается от общей коррозии.



а) общая коррозия стали, x300; питтинговая коррозия корпуса котла (б),
линии сплавления (в) и сварного шва (г), x1200

К питтинговой коррозии склонно подавляющее большинство металлов и конструкционных материалов на их основе. Она возникает на поверхности пассивного металла под действием среды, содержащей активизирующие атомы (Cl^- , Br^- и др.)

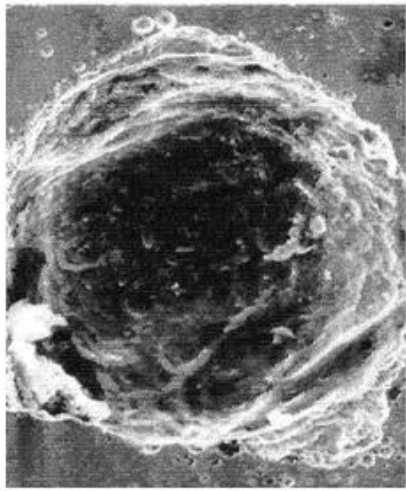


Этапы роста питтинга:

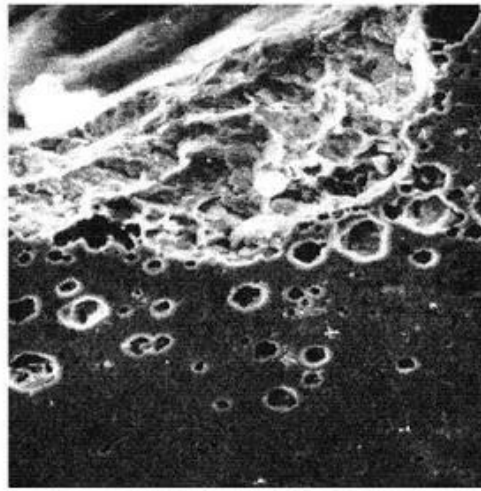
- 1) Зарождение питтинга происходит в местах дефектов пассивной пленки (царапины, разрывы) или ее слабых местах (если имеет место неоднородность сплава) при достижении определенного потенциала - потенциала питтингообразования ($\varphi_{по}$). Ионы-активаторы вытесняют адсорбированный на поверхности кислород или при взаимодействии разрушают оксидную защитную пленку.
- 2) Рост питтинга – происходит по электрохимическому механизму, вследствие интенсивного растворения пассивной оксидной пленки. Из-за активного растворения пленки происходит усиление анодного процесса в самом питтинге (активационный рост питтинга). Со временем, когда питтинг будет достаточно расширен, активационный рост замедляется, начинается диффузионный режим роста питтинга.
- 3) Иногда рост питтинга прекращается и наступает стадия репассивации. Основной причиной репассивации можно считать сдвиг потенциала поверхности в отрицательную сторону, т.е. сторону пассивации. Питтинг с диффузионным режимом роста (постепенно, стабильно растущий питтинг) не может перейти в стадию репассивации.

Склонность к питтинговой коррозии определяется некоторыми факторами:

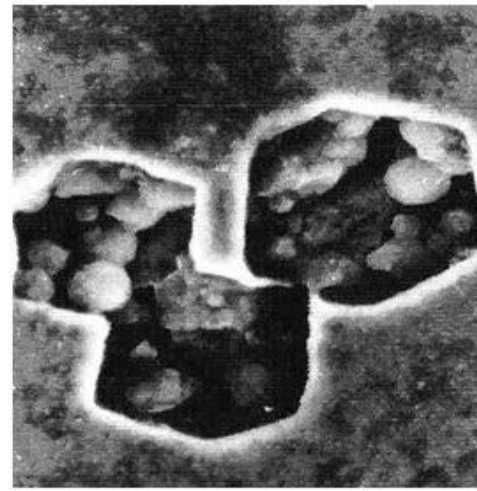
- природой металла или сплава (склоны к образованию питтингов алюминий, никель, цинк; тогда как молибден, хром, кремний и др. питтингообразованию не подвержены); Питтинг образуется на поверхности металлов, находящихся в пассивном состоянии;
- температурой (с повышением температуры растет количество питтингов);
- состоянием поверхности (хорошо отполированная поверхность более стойкая, чем шероховатая);
- рН среды (чаще возникают питтинги в кислых средах);
- примесями в среде (наличием ионов-активаторов);
- развитию питтинга способствуют дефекты пассивирующей пленки (структурные неоднородности, посторонние включения, поры). Особенно уязвимы для питтинга ребра, риски, границы лакокрасочных покрытий;



a



б



в

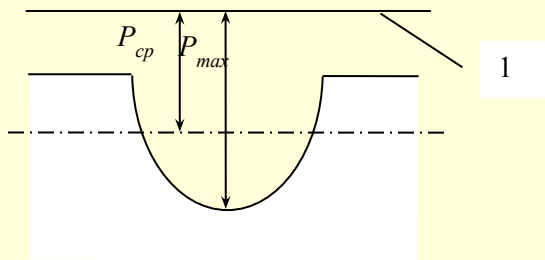
Крупный питтинг на поверхности нержавеющей стали
03X18H11: *a* – x300; *б* – x1000; *в* – x8000



Группа питтингов на боковой
поверхности нержавеющей стали

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

Отношение глубины P_{max} максимального питтинга к средней глубине P_{cp} проникновения называется *питтинг-фактором F*



Питтинг-фактор: 1 - исходная поверхность

Явление прекращения роста питтингов называется *репассивацией*. В настоящее время репассивацию питтингов связывают со следующими причинами:

- а) вытравливанием структурных составляющих с менее совершенной пассивной пленкой, в результате чего на поверхности вновь обнаженных участков образуется более совершенная пассивная пленка, и скорость коррозии замедляется или вовсе прекращается;
- б) смещением потенциала металла в питтинге в область пассивного состояния.

По размерам питтинги различают:

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

Защита металлов и сплавов от питтинговой (точечной) коррозии осуществляется следующими методами:

- 1) Электрохимическая катодная и анодная защита (вместе с ингибиторами);
- 2) Подбор специальных материалов, которые не подвергаются питтинговой (точечной) коррозии.
- 3) Рациональное легирование. Повышению стойкости способствуют введение в состав сплава хрома, молибдена, кремния и др. стойких металлов.
- 3) Ингибирование замкнутых систем (применение нитратов, щелочей, хроматов, сульфатов).



Питтинговая коррозия



Язвенная коррозия

Язвенная коррозия, как правило, протекает на поверхности активно растворяющихся металлов (в некоторых случаях коррозионные язвы могут образовываться и при слиянии питтингов, растущих на пассивном металле) и по характеру своего развития напоминает питтинговую коррозию, вследствие чего четкая квалификация локального коррозионного процесса часто бывает затруднена.



Локальная (язвенная) коррозия внутренней поверхности трубопровода (159х6 мм) системы сбора нефти. Срок эксплуатации до первой сквозной язвы 3,6 года, ингибиторная защита отсутствовала



Склонностью к язвенной коррозии обладают углеродистые и низколегированные стали, эксплуатирующиеся в водных хлоридсодержащих средах, например, водоводы, водопроводы, теплоэнергетическое оборудование.

Стойкость углеродистых и низколегированных сталей против язвенной коррозии в значительной степени зависит от их структурных и структурно-фазовых составляющих.

Резкое снижение стойкости происходит при выделении в их структуре сульфидных неметаллических включений на основе кальция. Механизм действия сульфидов на основе кальция подобен питтинговой коррозии нержавеющей сталей. Их более высокая, по сравнению с сульфидами марганца, коррозионная опасность объясняется более высокой скоростью растворения в электролитах.

Для сталей с феррито-перлитной структурой склонность к язвенной коррозии возрастает при образовании непрерывной сетки тонкодисперсных перлитных выделений. В нейтральных средах феррит растворяется на 1-2 порядка величины быстрее, чем цементит. С усилением кислотности раствора скорость растворения феррита возрастает еще на несколько порядков величины, а скорость растворения цементита если и изменяется, то не более, чем в 10 раз.

Щелевая коррозия

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



а)



б)

Особенностью протекания щелевой коррозии является наличие малого количества окислителя либо его полное отсутствие, т. к. в узких зазорах подход окисляющего элемента к стенкам затруднен.

Наиболее чувствительны к щелевой коррозии пассивирующиеся металлы и сплавы, такие, как алюминий и его сплавы, хромоникелевые, хромистые сплавы. В результате плохого доступа кислорода в щель, подкисления электролита, затруднения в протекании катодного процесса существует вероятность перехода металла из пассивного состояния в активное.

Щелевая коррозия: а – фланцевого соединения в системе подачи морской воды, б – запорного клина



Щелевой коррозии (Crevice Corrosion) подвержены многие металлы, а нержавеющая сталь, в особенности. «Щелью» принято именовать пространство под всевозможными отложениями (песка, ила), под пластиковыми шайбами, фетровыми прокладками и т.д., откуда попавшая влага не может найти выход. В «щели» влага практически лишена кислорода, и нержавеющая сталь теряет свои свойства

Защита от щелевой коррозии:

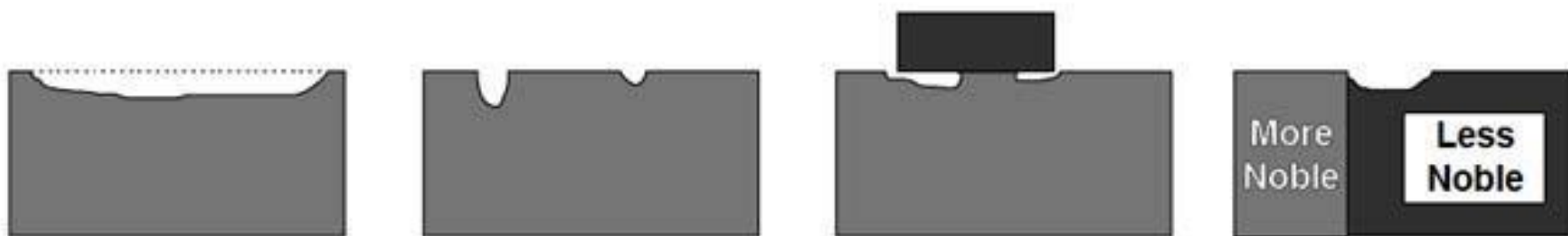
- уплотнение щелей и зазоров;
- использование материалов, не подвергающихся данному виду коррозии;
- ингибирование окружающей среды;
- рациональное конструирование;
- замена фланцевого соединения сварным;
- электрохимическая защита.



Методы защиты.

- Уплотнение зазоров полимерными пленками, резиной, смазкой, что должно обеспечивать герметичность, исключая попадание влаги в цель.
- Рациональное конструирование, предусматривающее невозможность попадания агрессивной среды в зазоры разных конструктивных соединений.
- Выбор КС-материалов. На основании данных о стойкости к ЦК можно видеть, что металлы и сплавы, КС которых обусловлена их пассивными свойствами, весьма чувствительны к ЦК, так как пассивное состояние может быть легко разрушено в щели.
- ЭХ-защита. Во избежание ЦК можно использовать катодную защиту, т. е. поляризацию конструкций от внешнего источника, или контактирование с жертвенными анодами (протекторами).
- Барьерная защита. Применение лакокрасочных материалов, стойких к условиям эксплуатации.

группа I: идентификация невооруженным взглядом



однородная

питтинг

щелевая

гальваническая

группа II: идентификация специальным инструментом



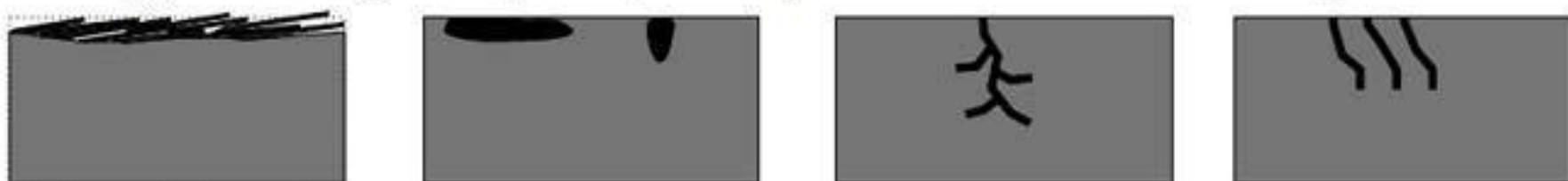
эрозия

кавитация

фреттинг

межкристаллическая

группа III: идентификация микроскопическими исследованиями



отслоение

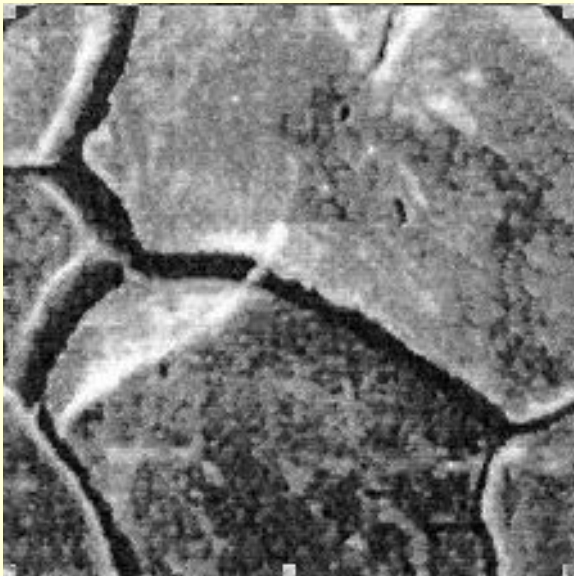
диффузия

кор. растрескивание

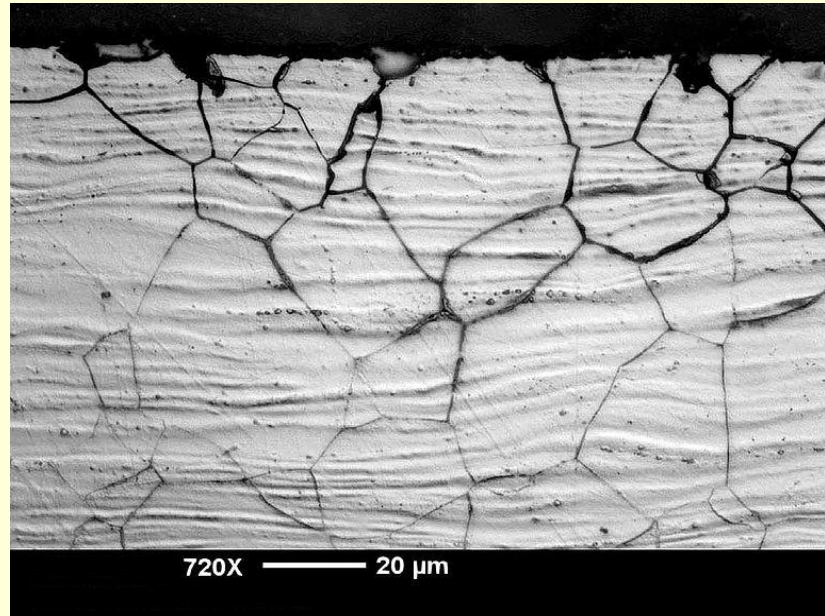
кор. усталость

Межкристаллитная коррозия (МКК)

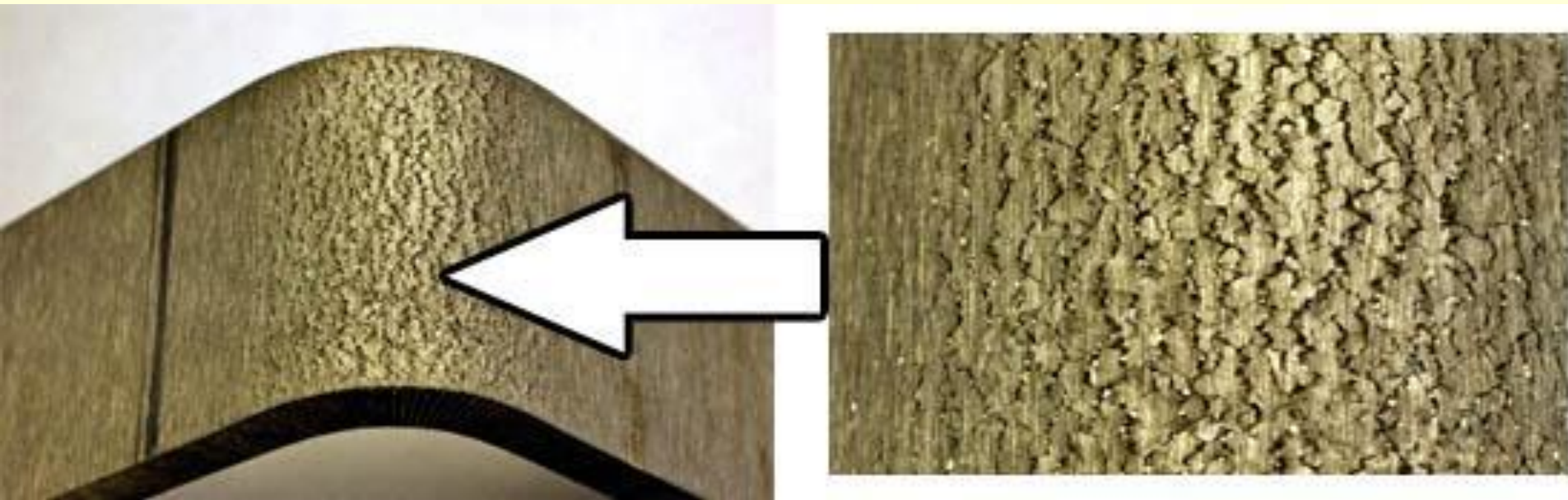
Межкристаллитная коррозия (МКК) – это локальное коррозионное разрушение по границам зерен металла, приводящее к потере прочности и пластичности. Межзеренное вещество, действующее как анод, контактирует с большой поверхностью самих зерен, являющейся катодом. Коррозия протекает быстро, глубоко проникая в металл и приводя иногда к катастрофическим разрушениям.



Сталь 09X18N14 с после отпуска
при 650 °С



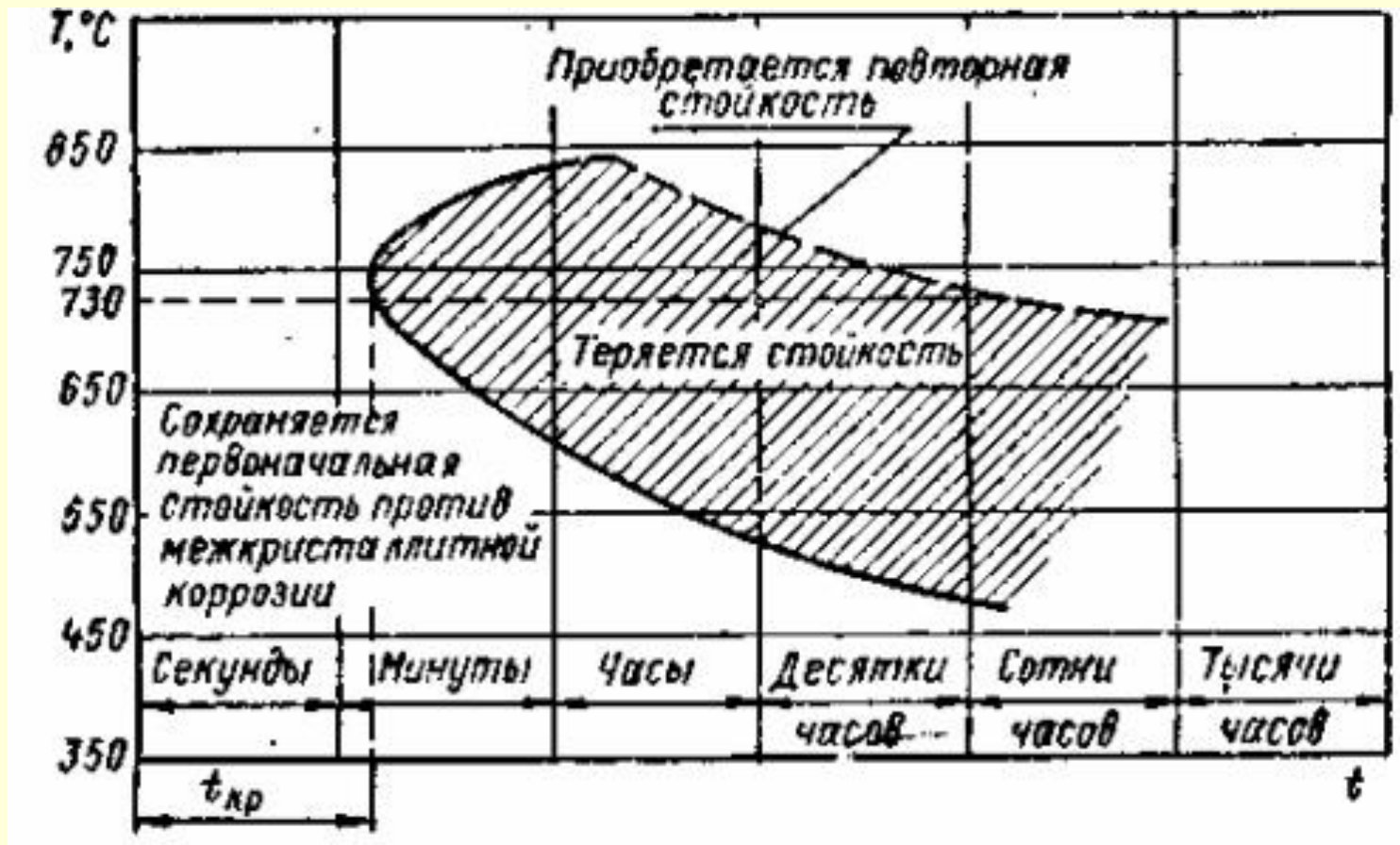
Межкристаллитная коррозия ферритной стали



Образец из аустенитной стали после коррозионных испытаний

МКК сплава имеет место при наличии, по крайней мере, следующих условий:

- структурная составляющая, расположенная по границам зерен, корродирует в активном состоянии с большей скоростью, а тело зерна находится в пассивном состоянии и мало разрушается;
- структурная составляющая по границам зерен расположена в виде непрерывной цепочки.



Зависимость склонности аустенитной стали к межкристаллитной коррозии от температуры и продолжительности нахождения этой стали при данной температуре ($t_{кр}$ — время минимальной устойчивости аустенита)

Защита от МКК

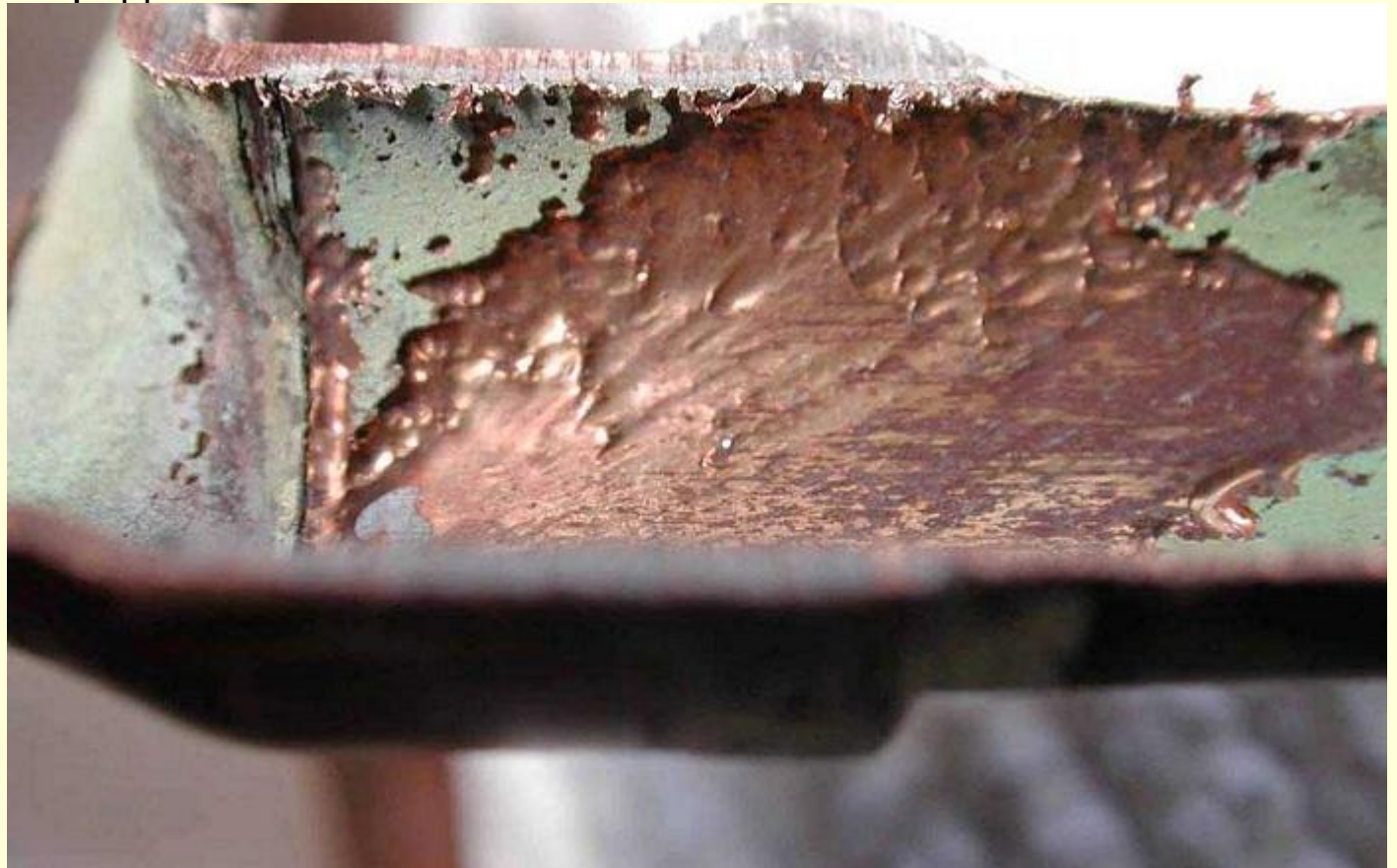
- Изменение состава и структуры сталей: снижение содержания С до 0,03% в твердом растворе стали при выплавке, легирование стали стабилизирующими элементами (такими, как Ti и Nb),
- Термическая обработка стали (аустенитизация, стабилизирующий отжиг). МКК стали подвергаются в зоне термического влияния сварного шва, поэтому для предотвращения МКК следует подвергнуть стабилизирующему отжигу или аустенитизации все сварное изделие.
- Барьерная защита. Применение лакокрасочных материалов, стойких к условиям эксплуатации.

Избирательная коррозия (селективное вытравливание)

Селективное вытравливание (структурно-избирательная коррозия) свойственно многофазным конструкционным материалам с сильно различающимися по электрохимическому поведению компонентами структуры.

Скорость растворения (при одном и том же потенциале) различных фазовых составляющих конструкционного материала может различаться от нескольких раз до нескольких порядков величины.

Признаки коррозии латуни выражаются в обесцинковании сплава.



Способы защиты

1. Выбирать стойкие материалы.
2. Снижать агрессивность среды.
3. Использовать катодную защиту.

Контактная коррозия

Контактная коррозия развивается в растворах электролитов при контакте металлов, обладающих различными электрохимическими свойствами, например, системы углеродистая сталь/нержавеющая сталь, углеродистая сталь/алюминий (или его сплавы) и др. Контактная коррозия может возникать также в случаях, если различие электрохимических свойств обусловлено применением пайки или сварки при изготовлении конструкции из одного и того же металла; или при контакте деталей, изготовленных из металла одной и той же марки, но существенно различающегося по своим свойствам в ее пределах.





а



б



в

Примеры контактной коррозии. Находящаяся под серебром медь или бронза частично корродирована. Продукты коррозии местами приподняли пленку серебра (б) или полностью ее разрушили (в). Разрушение серебра в этом случае происходит механически и вызвано увеличенным объемом продуктов коррозии меди по сравнению с первоначальным металлом. Часто эти продукты покрывают всю поверхность серебрения и находятся как под ним, так и над ним

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

- Избегать гальванопар (если они не необходимы по конструктивным соображениям). Если же такое сочетание разнородных металлов необходимо, то из таблицы, содержащей ряд напряжении металлов для конкретной среды, следует подбирать совместимые металлы либо обеспечивать *полную электрическую изоляцию* одного металла от другого. Для такой изоляции подбирать подходящие и эффективные материалы.
- Избегать неблагоприятного эффекта, вызываемого сочетанием малого анода с большим катодом.
- Увеличивать расстояние между неодинаковыми металлами в токопроводящей среде.
- Предусматривать возможность замены анодных деталей или изготавливать последние более толстыми.
- Изменять относительное положение разнородных металлов для устранения загрязнения поверхности анодных деталей частицами катодного металла.
- Избегать резьбовых соединений деталей из материалов, расположенных в ряду напряжений далеко один от другого; более предпочтительны паянные твердым припоем, сварные и полученные сплавлением соединения.
-

- Предусматривать нанесение эффективных непористых покрытий, в *особенности на катодные поверхности* контактных пар.
- Использовать катодную защиту.
- Снижать агрессивность среды путем ингибирования.
- Регулировать степень аэрации жидких сред в направлении уменьшения контактной коррозии сопряженных металлов или создавать соответствующие изменения температуры, характеристик движения или химического характера среды.
- Препятствовать доступу воздуха и (или) воды к биметаллическому соединению.
- Использовать контактную коррозию в ее полезной форме для катодной защиты материалов и деталей, которым угрожает коррозионное разрушение.

КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Металлические конструкции, работающие в условиях одновременного воздействия агрессивных сред и механических напряжений, подвергаются более сильному разрушению.

Различают следующие виды коррозионного разрушения металла под воздействием механических нагрузок:

- коррозионное растрескивание;
- коррозионная усталость;
- коррозионная кавитация;
- коррозионная эрозия;
- фреттинг-коррозия.

Различают два вида механических напряжений — внутренние и внешние.

Внутренние напряжения возникают при термической и механической обработке деталей, при сварке. Внешние, приложенные извне напряжения, могут быть статическими и переменными.

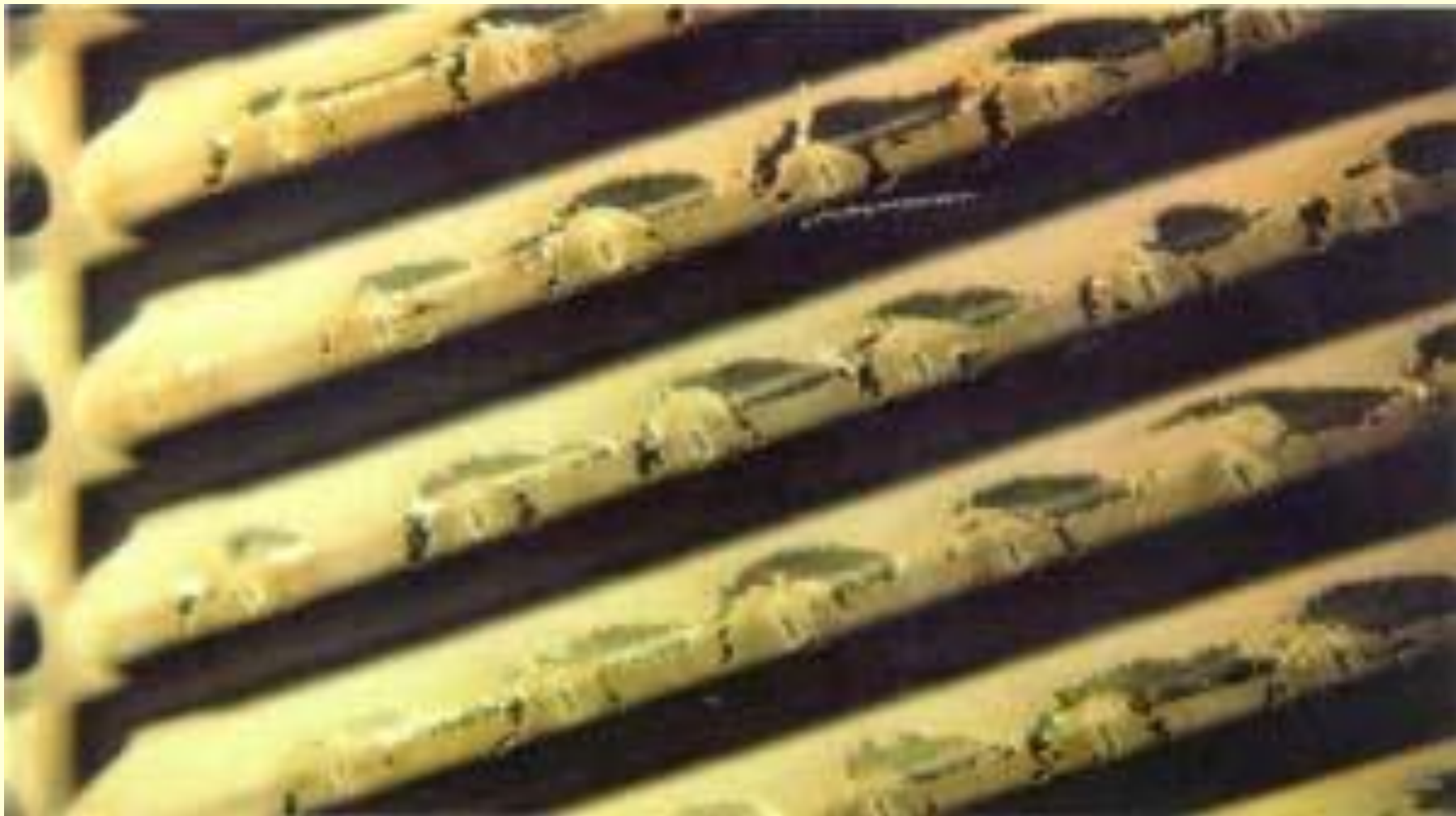
Под влиянием механических напряжений меняется структура поверхностного слоя металла, что может вызвать изменение потенциала на его отдельных участках, разрушение защитных пленок, и как следствие этого — изменение скорости коррозии.

Эрозионная коррозия

Эрозионная коррозия - это процесс, сочетающий эрозию и коррозию. Под эрозионной коррозией подразумевается совместное действие коррозионного воздействия и механических эрозионных процессов, в которых в зависимости от частных условий может преобладать либо коррозия, либо эрозия.

Коррозионно-эрозионный процесс - это быстро текущий химический (электрохимический) процесс, при котором в результате воздействия абразивных частиц или потоков вязких материалов на поверхности металла в месте контакта с коррозионной средой постоянно обнажается свежая незащищенная поверхность.

Эрозионная коррозия возможна для большинства металлов, но особенно чувствительны к ней медные материалы.



Эрозионная коррозия в пластинах теплообменника



Насосы на станции перекачки сточных вод (после 2 лет работы) имеют серьезные эрозионно-коррозионные повреждения и дыры в крышках выпуска. Причиной повреждения поднимаемый песок и твердая фракция в сочетании с невыгодным режимом работы

Причиной ЭК является механическое повреждение защитного покрытия.

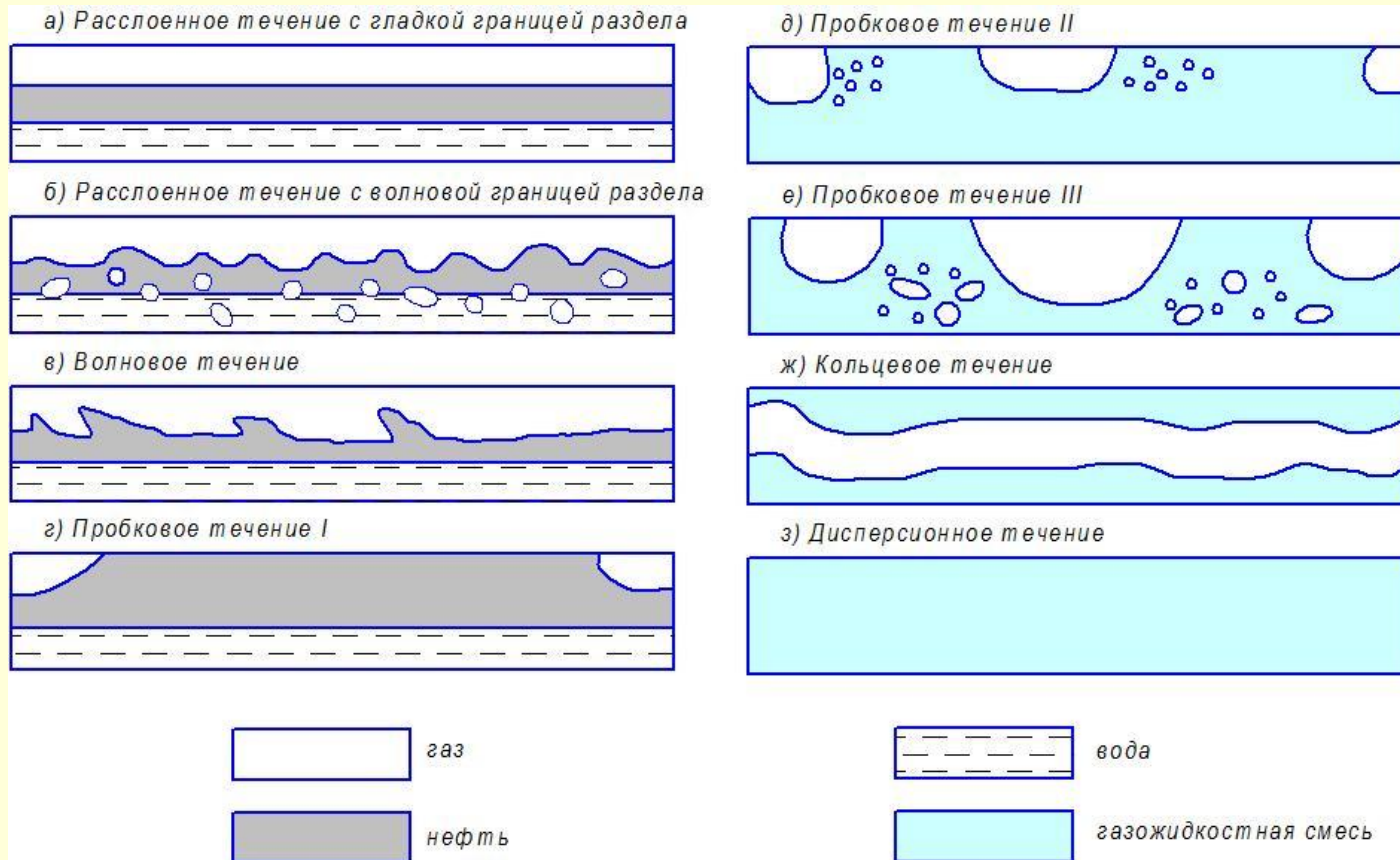
Сопротивление материала коррозионно-эрозионному разрушению определяется многими факторами:

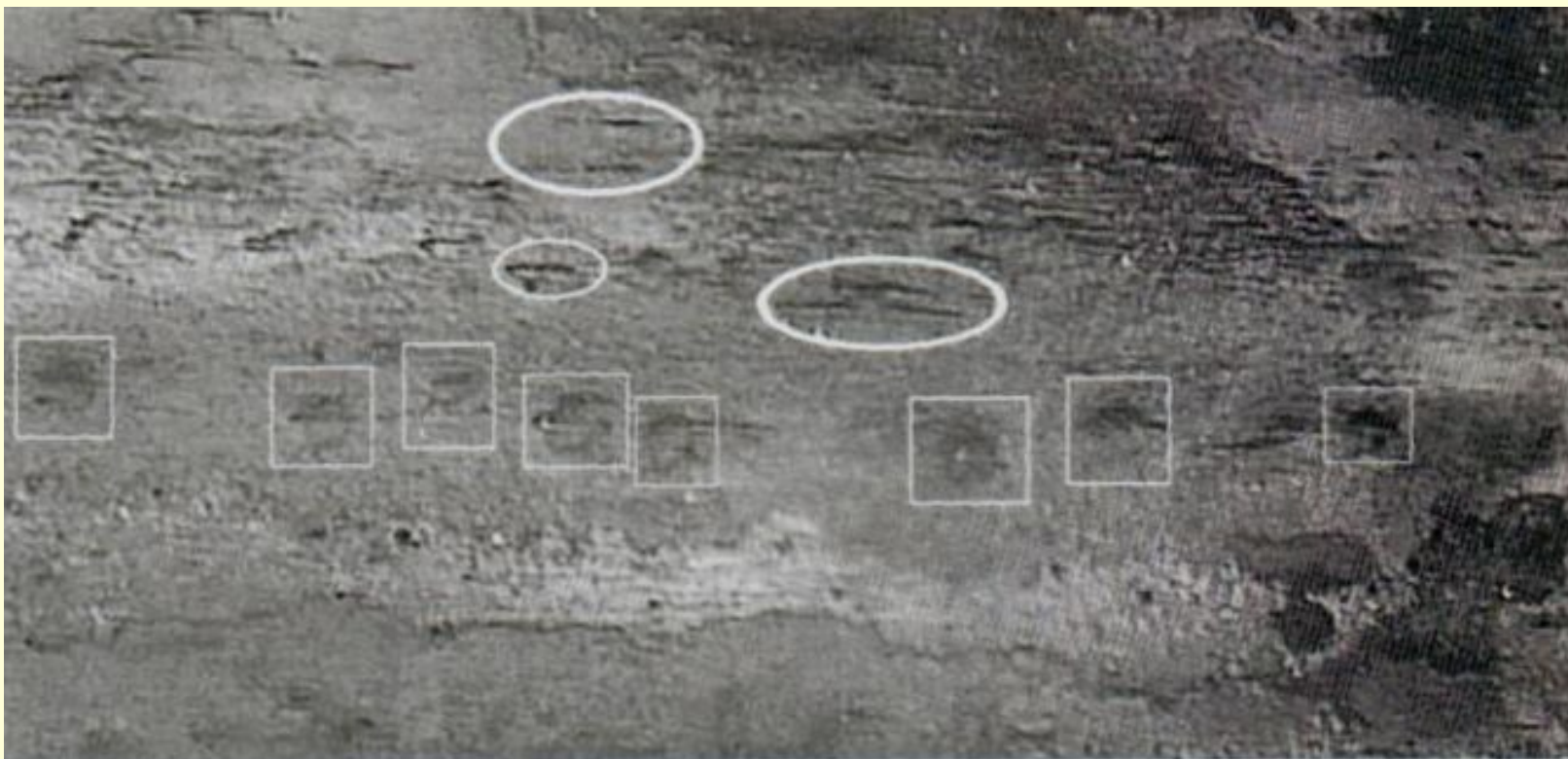
- прочностью и вязкостью самого металла;
- микростроением, в частности, наличием в структуре неметаллических включений (Fe, Mn)S и их ориентацией относительно поверхности;
- склонностью к питтингообразованию;
- параметрами течения потока - его скоростью, степенью турбулентности, наличием в потоке абразивных частиц и пузырьков воздуха.



Гидродинамические параметры течения сами зависят от многих факторов:

- от состава жидкости (газожидкостного потока);
- от количества фаз (одно или многофазная система);
- от скорости потока;
- от ориентации труб (вертикальная или горизонтальная);
- от наличия в рабочей среде абразивных частиц;
- от наличия в жидкости пузырей и воздушных каверн;
- от структуры потока течения;
- от кольцеобразности потока и нагрузки.

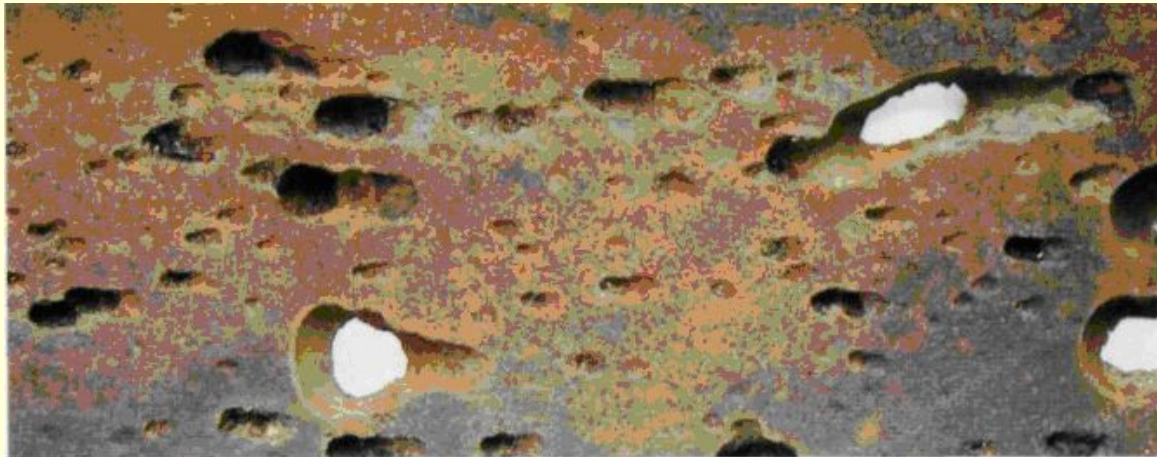




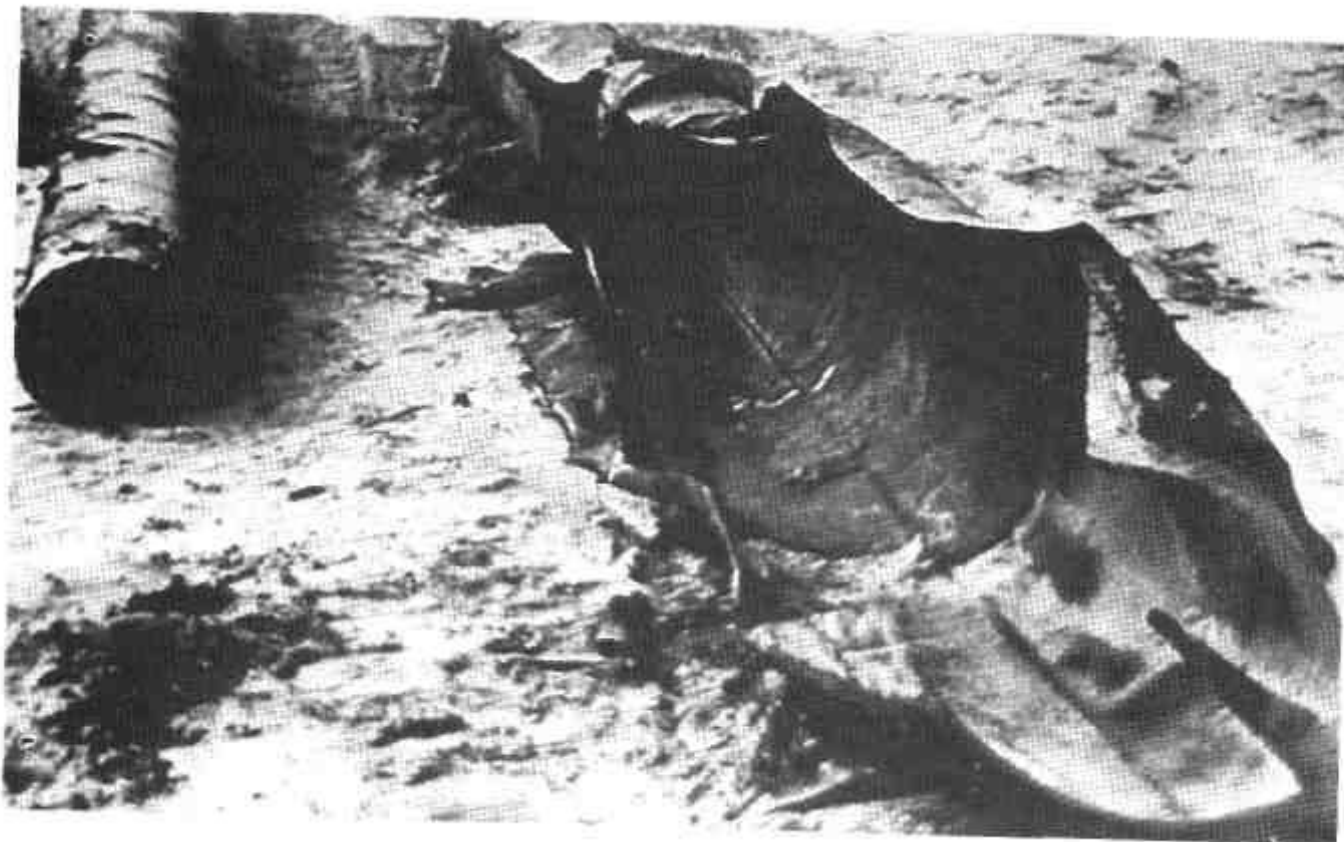
При пробковом режиме течения из-за неравномерного смачивания поверхности металла коррозия носит локальный характер по всей длине трубопровода и проявляется в виде отдельных канавок, «ручейков», язв и питтингов. Характерный внешний вид внутренней поверхности трубопровода, поврежденной локальной углекислотной коррозией (в начальной стадии развития) при пробковом режиме течения газожидкостной смеси, показан на рис. (месторождение Пограничное, г. Ноябрьск). Образец вырезан из нижней части трубы диаметром 219x7 мм, транспортировавшей 3000 м³/сут. жидкости с обводненностью 56 %. течения газожидкостной смеси, показан на рис. 8.4 (месторождение Пограничное, г. Ноябрьск). Режим течения – пробковый, срок эксплуатации – 2 года, ингибиторная защита отсутствовала. На фотографии видны язвы довольно правильной формы диаметром 5–7 мм и глубиной 1–2 мм (отмечены прямоугольниками) и многочисленные локальные коррозионные повреждения, имеющие форму глубоких «царапин», вытянутых по направлению потока (часть из них отмечены эллипсами). Глубина царапин 1–4 мм.



«Канавочная» коррозия
нижней образующей
трубопровода(325 x 8 мм)
СН. Самотлорское
месторождение, г.
Нижневартовск, 1999 г.



Язвенная коррозия нижней
образующей трубопровода
(426 x 8 мм) СН. Язвы
вытянуты вправо – по
направлению потока жидкости.
«Канавка» не успела
образоваться, так как развитие
язв вглубь металла
происходило быстрее, чем на
поверхности трубопровода (г.
Радужный, Нижневартовский
район, 1995 г.)



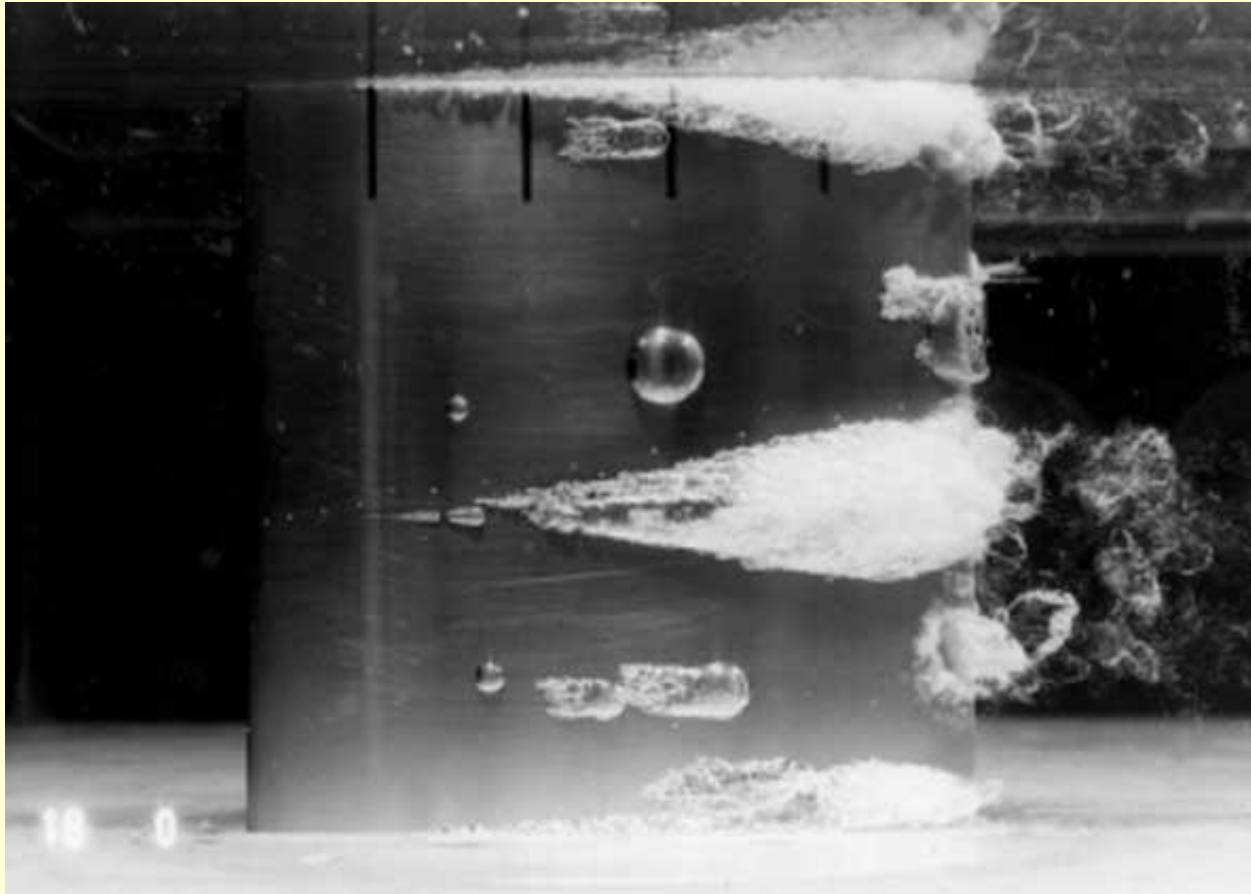
Разрушение трубопровода (Самотлорское месторождение, НГДУ «Белоозернефть»), введенного в эксплуатацию в августе 1991 г. и разрушившегося в мае 1992 г. из-за коррозии по нижней образующей трубы

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

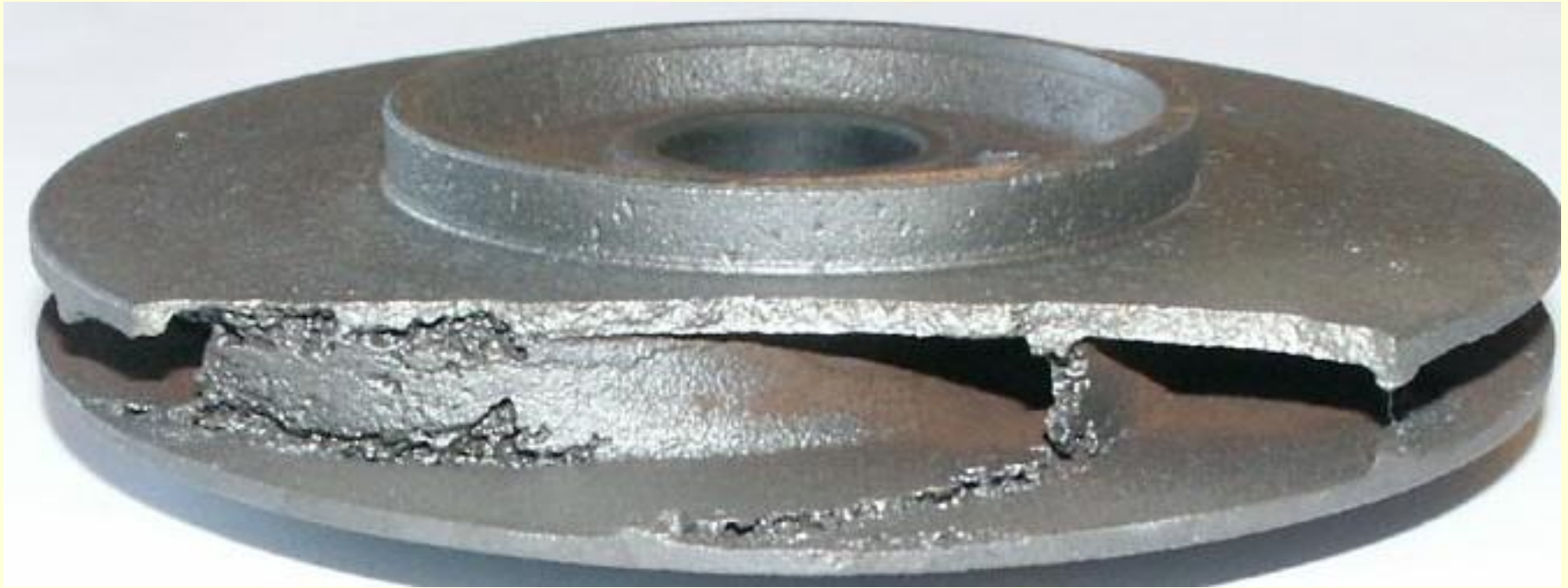
- Снижать скорость потока жидкости.
- Создавать условия безвихревого течения; избегать конструктивных форм, вызывающих турбулентность или сужение потока.
- Сводить к минимуму резкие изменения в направлении потока.
- Выравнивать трубные секции.
- Скруглять входные и выходные кромки.
- Устранять преграды для потока — существующие и потенциально возможные.
- Увеличивать толщину стенок материала в уязвимых местах.
- Предусматривать фильтры для улавливания абразивно действующих загрязнений в жидкостях или водяные ловушки в потоках водяного пара и сжатого воздуха.
- Обеспечивать гладкие аэро- или гидродинамические поверхности.
- Подбирать соответствующие материалы.
- Предусматривать необходимые покрытия или обкладки.
- Применять катодную защиту.

Кавитационная коррозия

Кавитационная коррозия – коррозия металлов и сплавов в быстродвижущейся жидкой коррозионной среде в результате одновременного коррозионного и ударного воздействия.



Механизм возникновения кавитационной коррозии

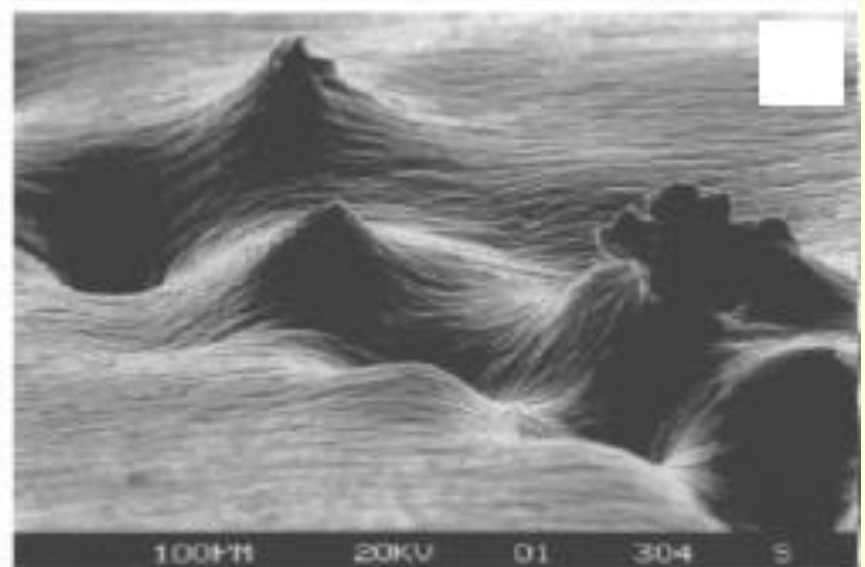
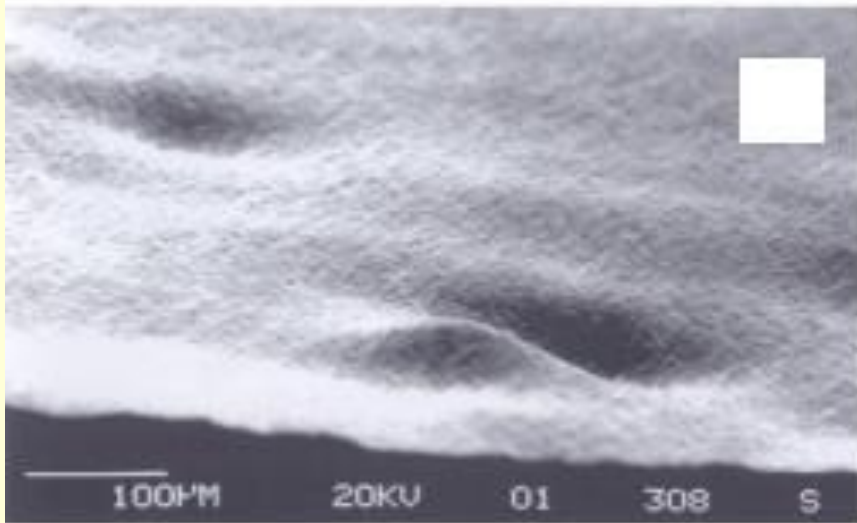
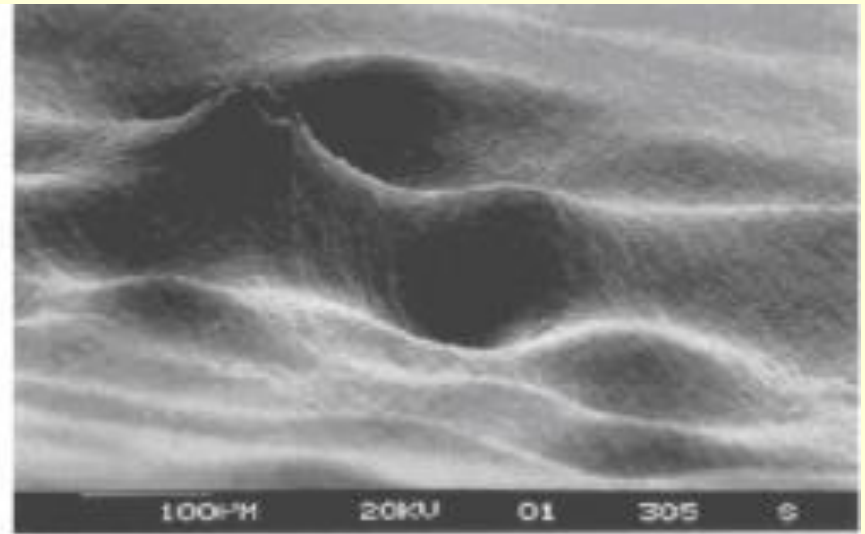
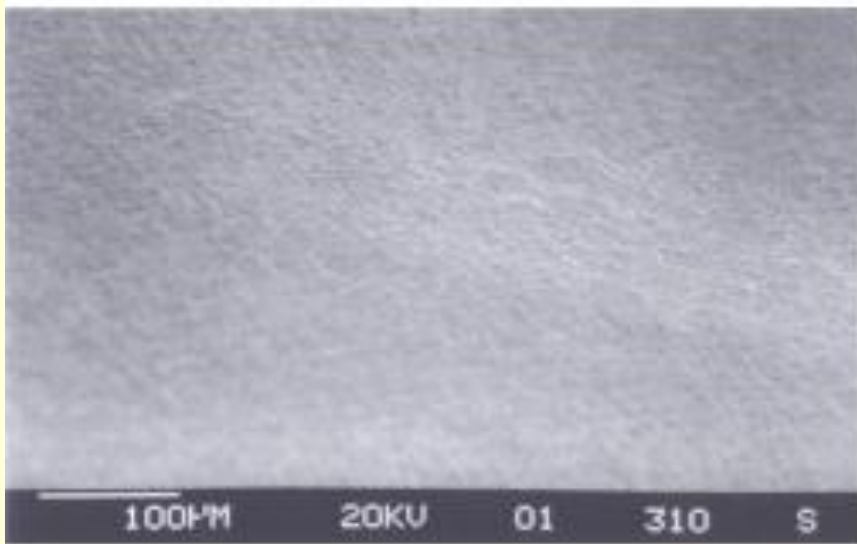


Кавитационный износ насоса.

В точках схлопывания кавитационных пузырей, за очень короткое время (порядка нескольких микросекунд) развивается высокое давление (до 250 МПа) и температура (200-750°C). Особенность воздействия состоит в том, что частота этих ударов очень высока. При этом проявляются усталостные явления в металлах.



Наиболее устойчивы к кавитационному коррозионному разрушению нержавеющие стали, титан. Это обусловлено такими факторами: вязкостью, гомогенностью и мелкозернистостью структуры, значительной прочностью и твердостью в сочетании с достаточной пластичностью, высоким пределом коррозионной усталости и способностью к деформационному упрочнению при воздействии кавитации.



Усиливающаяся деформация алюминиевой фольги, непрерывно находящейся в контакте со средой, в которой имеет место кавитация в течение различных промежутков времени: а – отсутствие воздействия; б – 5 сек; в – 10 сек; г – 20 сек. (растровое изображение, увеличение: x350)



Кавитационное изнашивание гидромашин.



Последствия эрозионно-кавитационного разрушения патрубка насоса

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

- Сводить к минимуму разности гидродинамических давлений.
- Выбирать соответствующие геометрические формы или углы поверхности, на которой не происходит формирование, накопление и нежелательное движение газовых пузырей в жидкости.
- Конструктивно изменять геометрию устройства таким образом, чтобы кавитационные явления происходили на удалении от поверхности.
- Выбирать стойкие материалы, упрочняющиеся в результате наклепа, производимого разрушающимися пузырями.
- Обеспечивать качественную обработку поверхности.
- Наносить эластичные покрытия или облицовки.
- Использовать катодную защиту.
- Вводить или генерировать в жидкости более крупные воздушные или газовые пузыри, амортизирующие процесс кавитации.

Коррозионное растрескивание (коррозия под напряжением)

Коррозионное растрескивание, т. е. растрескивание при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих напряжений. Оно происходит вследствие усиления процесса коррозии, локализованного на узких участках поверхности металла.



Оно происходит вследствие усиления процесса коррозии, локализованного на узких участках поверхности металла при коррозии под напряжением. Следует иметь в виду, что при коррозии под напряжением растрескивание может происходить и в результате наводороживания. Этот вид разрушения называется *водородным растрескиванием*.

Коррозионное растрескивание



Продольный разрыв трубы пароперегревателя

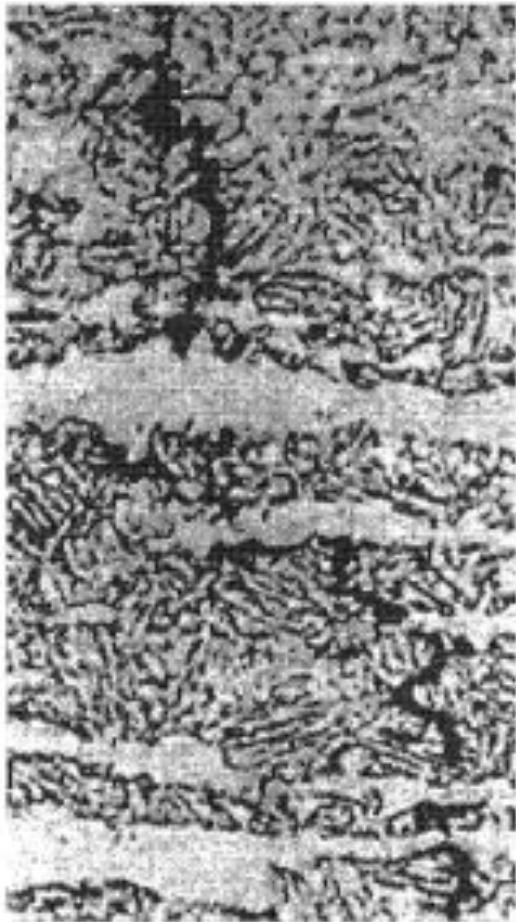
Для коррозионного растрескивания характерны следующие особенности:

- а) хрупкий характер трещин;
- б) направление трещин перпендикулярно растягивающим напряжениям;
- в) образование межкристаллитных, транскристаллитных или смешанных трещин с разветвлениями;
- г) зависимость времени до растрескивания от уровня извне приложенных растягивающих напряжений.

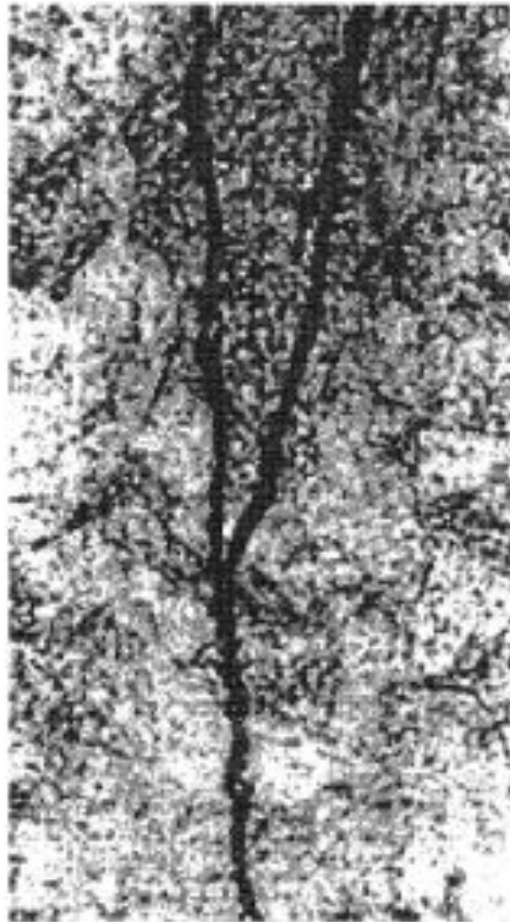
Коррозионному растрескиванию подвергаются стали, алюминиевые, магниевые, медные, титановые, никелевые и другие сплавы. Следует иметь в виду, что коррозионное растрескивание сплава возникает при воздействии не всех, а только специфических коррозионных сред.

Участки коррозионного
растрескивания
и коррозии под отслоившимся
покрытием





a



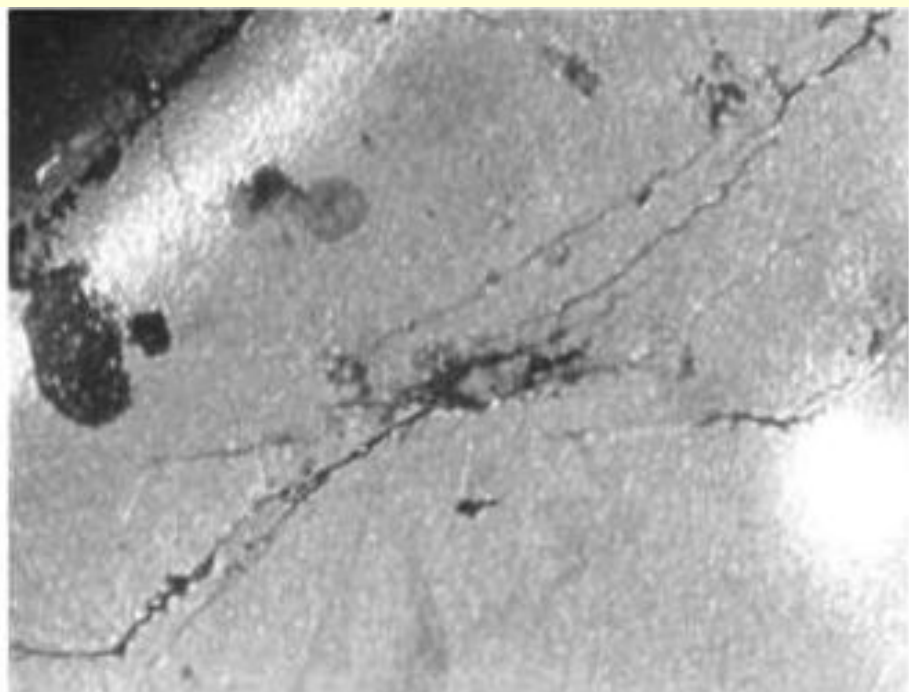
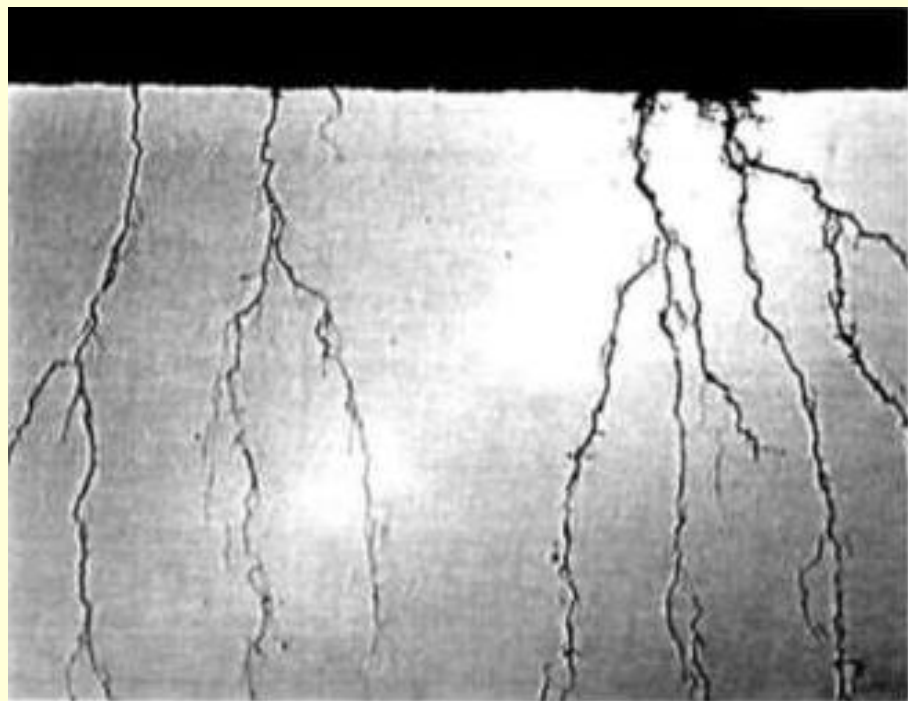
б



в

Типичный вид КР в воде, содержащей 200 мг/л Cl⁻, температура 320° С, х900:
а — сталь 03X16H4C2, межкристаллитное разрушение, слабо ветвящаяся трещина, огибание феррита; б — сталь 03X12K12H2, транскристаллитное разрушение; в — сталь 03X12K12D2, межкристаллитное разрушение, ветвящаяся трещина

Материал	Среда
Алюминиевые сплавы	Вода и пар; содержащие NaCl морская атмосфера и морская вода; воздух, водяной пар
Медные сплавы	Тропическая атмосфера; ртуть; HgNO ₃ ; бромиды; аммиак; органические аминосоединения
Алюминиевая бронза	Вода и пар; H ₂ SO ₄ ; щелочи
Аустенитные нержавеющие стали	Хлориды, включая FeCl ₂ , FeCl ₃ , NaCl; морские вода и атмосфера; H ₂ SO ₄ ; фториды; конденсат пара, полученного испарением хлоридсодержащей воды; H ₂ S
Ферритные нержавеющие стали	Хлориды, включая NaCl; фториды; бромиды; йодиды; щелочи; нитраты; вода; пар HCl; щелочи; нитраты; HNO ₃ ; KCN; расплавленный цинк и сплавы Na—Pb; H ₂ S; H ₂ SO ₄ —HNO ₃ ; H ₂ SO ₄ ; морская вода
Высокопрочные легированные стали (при напряжениях выше предела текучести)	Морская вода и атмосфера, загрязненная отходами промышленности
Магний	Содержащие NaCl морская вода и морская атмосфера; вода и пар; щелочи; N ₂ O ₄ ; атмосфера сельской местности и морского побережья; дистиллированная вода
Свинец	Растворы уксуснокислого свинца
Никель	Бромиды; щелочи; H ₂ SO ₄
Монель	Расплавленный едкий натрий; соляная и плавиковая кислоты
Инконель	Растворы едкого натра; вода высокой чистоты с несколькими миллиграммами на литр кислорода
Титан	Морская вода и морская атмосфера; среды, содержащие NaCl при температурах 288°C; ртуть; расплавленный кадмий; AgCl и серебро, растворы галогенидов в метиловом спирте; красная дымящаяся азотная кислота; N ₂ O ₄ ; хлор и фторпроизводные углеводородов



Механизмы растрескивания под напряжением

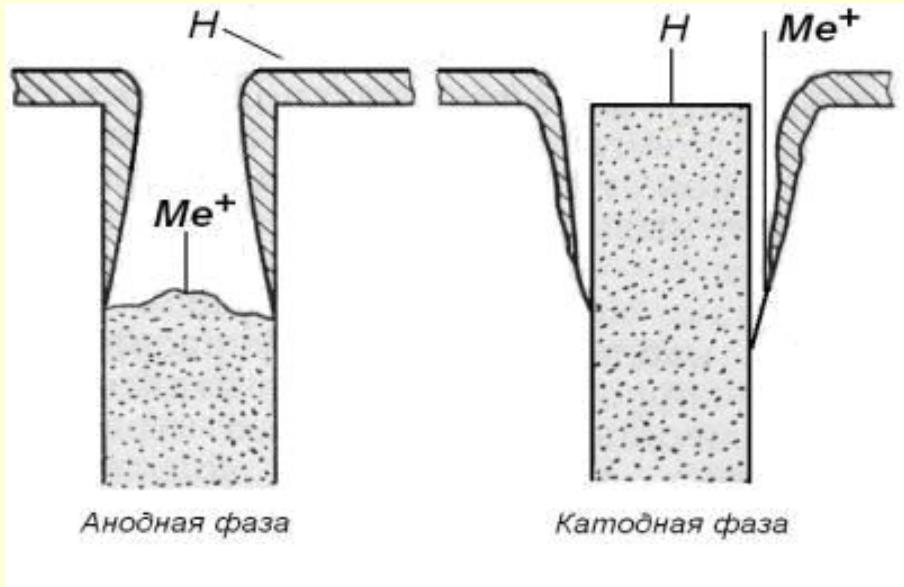
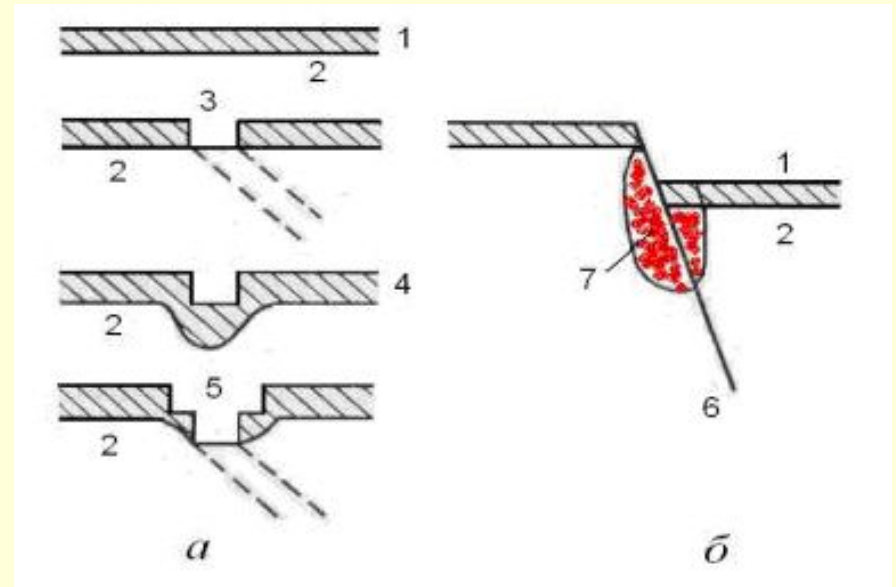
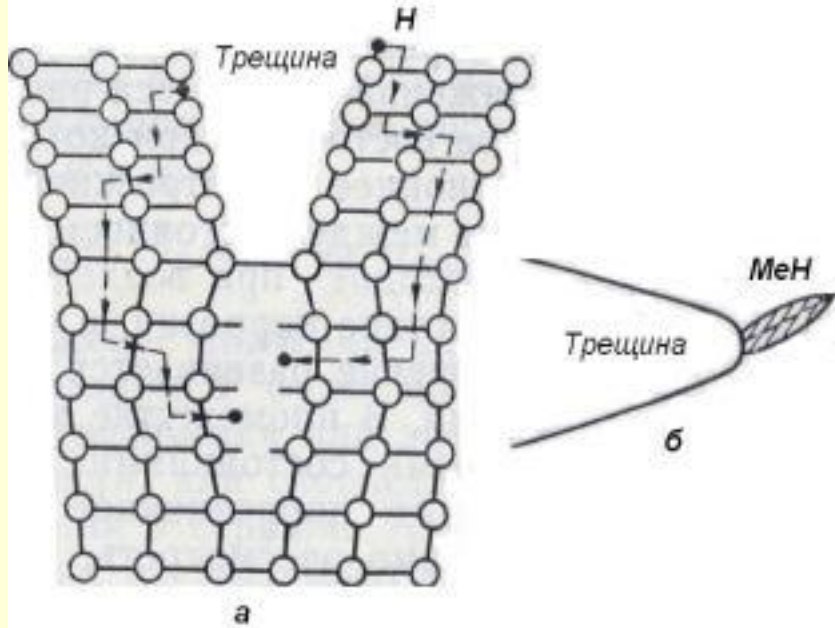


Схема механизма, предусматривающая существование активных участков до наложения напряжений.



Механизм образования активных участков (электрохимической гетерогенности) за счет пластической деформации



Механизм, предусматривающий охрупчивание металла: а – нарушение сцепления между атомами за счет внедрения водорода и расширения решетки; б – распространение трещины, обусловленное хрупкими частицами гидридов в вершине трещины

Сопутствующими процессами, усиливающими развитие трещины, будут являться:

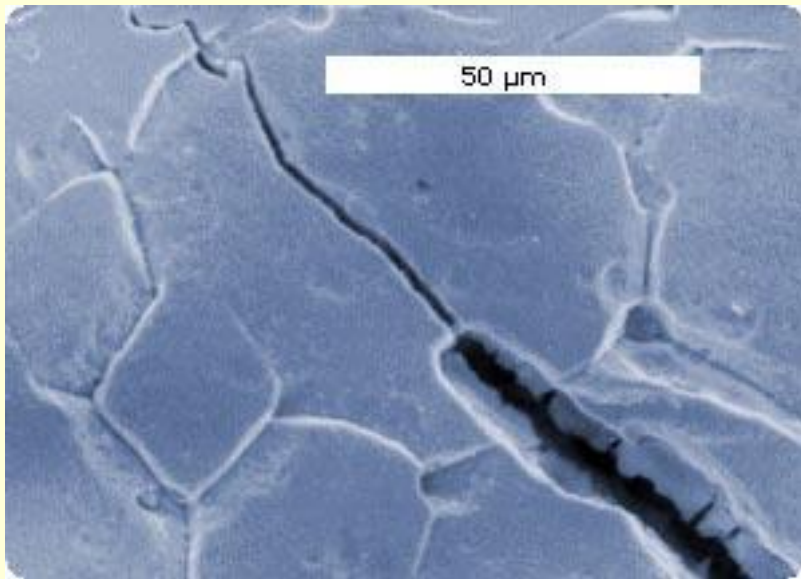
- наводороживание постоянно обновляемой поверхности вершины трещины и водородное охрупчивание в зоне предразрушения;
- адсорбционное понижение прочности (расклинивающий эффект Ребиндера);
- высокая прочность и, следовательно, низкая пластичность сплава, не способствующая протеканию релаксационных процессов и снижению концентрации напряжений на первичном концентраторе напряжений;
- неоднородность микроструктуры сплава (микровключения, несовершенства структуры), способствующая возникновению концентраторов напряжений и первичной трещины;
- микродеформация и разрыв атомной решетки в вершине трещины.

Защита от КР

- ЭХ-защита. Небольшая катодная поляризация ЭХ защищает сталь от КР. Однако при увеличении катодной поляризации время до растрескивания уменьшается, что связано с водородным охрупчиванием стали. Катодную защиту целесообразно применять раньше, чем образуются тонкие начальные трещины, т. е. накладывать катодную поляризацию перед наложением напряжений или одновременно с погружением детали в электролит.
- КС-сплавы. Наиболее стойки к КР аустенитные сплавы с высоким содержанием Ni (>45%), а также ферритные (Cr) стали, не содержащие Ni. Благоприятное влияние Ti, несмотря на увеличение поглощения водорода сталью, объясняется аномально высокой способностью атомов Ti захватывать водород, связывать его в устойчивые Ti - H-кластеры и препятствовать диффузии H₂ в области максимальных трехосных напряжений.
- Уменьшение внутренних растягивающих напряжений в поверхностном слое сплава снижает склонность к КР.
- Изменение состава среды. Значительное повышение устойчивости к этому виду разрушений в теплоэнергетических установках возникает при удалении кислорода из воды.
- Введение ингибиторов.

Коррозионная усталость

Коррозионная усталость металла – разрушение металла под воздействием периодической динамической нагрузки (знакопеременных напряжений) и коррозионных сред.



Коррозионно-усталостные трещины обычно бывают прямыми и без разветвлений. Они имеют игольчатую или клинообразную форму и распространяются перпендикулярно поверхности металла. Они часто располагаются в виде многочисленных параллельных трещин очень малой ширины, что делает их трудно распознаваемыми без проведения тщательного обследования

Усталость металлов – их хрупкое разрушение в результате образования трещин меж- и транскристаллитного характера под одновременным воздействием коррозионной среды и переменных (циклических) напряжений, обычно не превышающих область упругости. При воздействии коррозионной среды усталостное разрушение металла, как правило, происходит гораздо быстрее, чем в вакууме или сухой атмосфере при одинаковой интенсивности циклических напряжений.

КУ-разрушение металлов и сплавов наблюдается при эксплуатации валов гребных винтов пароходов, рессор автомобилей, морских и рудничных канатов и т.п. КУ сплавов и сталей происходит в пресной и морской воде, в конденсатах продуктов горения и разных химических средах.



Очаг разрушения металлоконструкции
ворот шлюза (**усталостная трещина**)





Усталостная трещина на кольце подшипника



Способы защиты

- Максимально уменьшать или устранять циклические нагрузки.
- Увеличивать размеры, массу или локальную прочность в критических сечениях.
- Уменьшать концентрацию напряжений или перераспределять их, придавая обтекаемую форму.
- Распределять напряжения и деформации по всему конструктивному элементу.
- Стремиться к применению конструкционных материалов с повышенными пластичностью и ударной вязкостью.
- Предусматривать ослабление напряжений путем термической обработки, дробеструйного наклепа, обкатки, обжатия, жидкостного хонингования, голтовки и т. п. с целью создания напряжений сжатия.
- Выбирать подходящие покрытия поверхности по технологии, исключающей возникновение растягивающих напряжений.
- Изменять состав среды или ингибировать ее с целью понижения коррозионной активности.

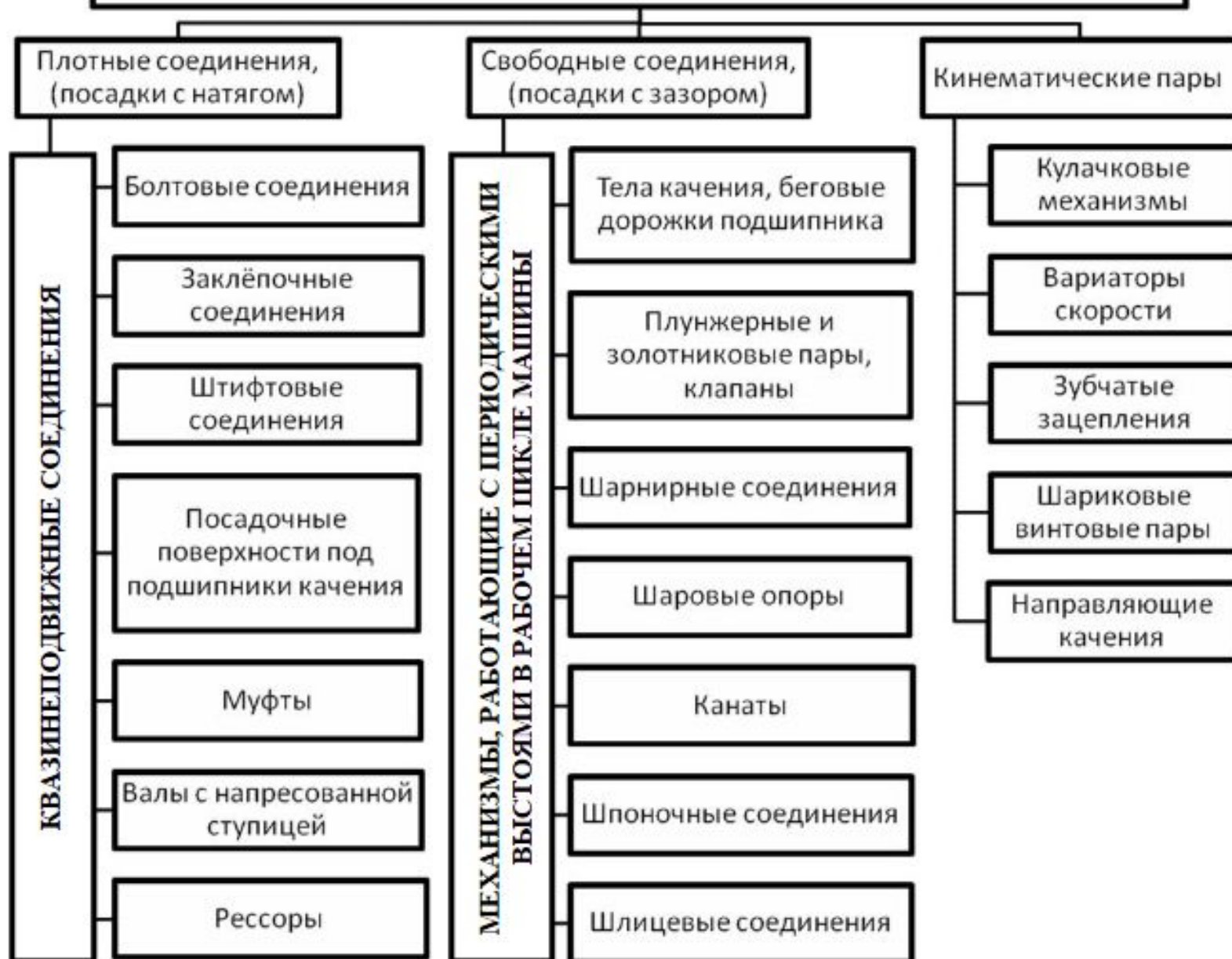
Фреттинг-коррозия

Фреттинг-коррозия – коррозионное разрушение на границе раздела двух тел, контактирующих друг с другом, которое возникает, когда две поверхности, соприкасающиеся и номинально неподвижные по отношению друг к другу, испытывают небольшое периодическое относительное движение.

Фреттинг – это явление износа между двумя поверхностями, имеющими колебательное относительное движение (обычно тангенциальное) малой амплитуды.

Такое движение может вызываться вибрациями, возвратно-поступательным перемещением, периодическим изгибом или скручиванием сопряженных деталей. Относительное перемещение поверхностей может быть очень малым, тем не менее, оно является достаточным для возникновения фреттинг-коррозии. По данным одного из первых исследователей фреттинга Томлинсона (G. Tomlinson, 1939 г.) значение этого перемещения составляет несколько нанометров.

ДЕТАЛИ И УЗЛЫ МАШИН, В КОТОРЫХ ВОЗМОЖНО ПОЯВЛЕНИЯ ФРЕТТИНГА



ПАГУБНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ФРЕТТИНГА

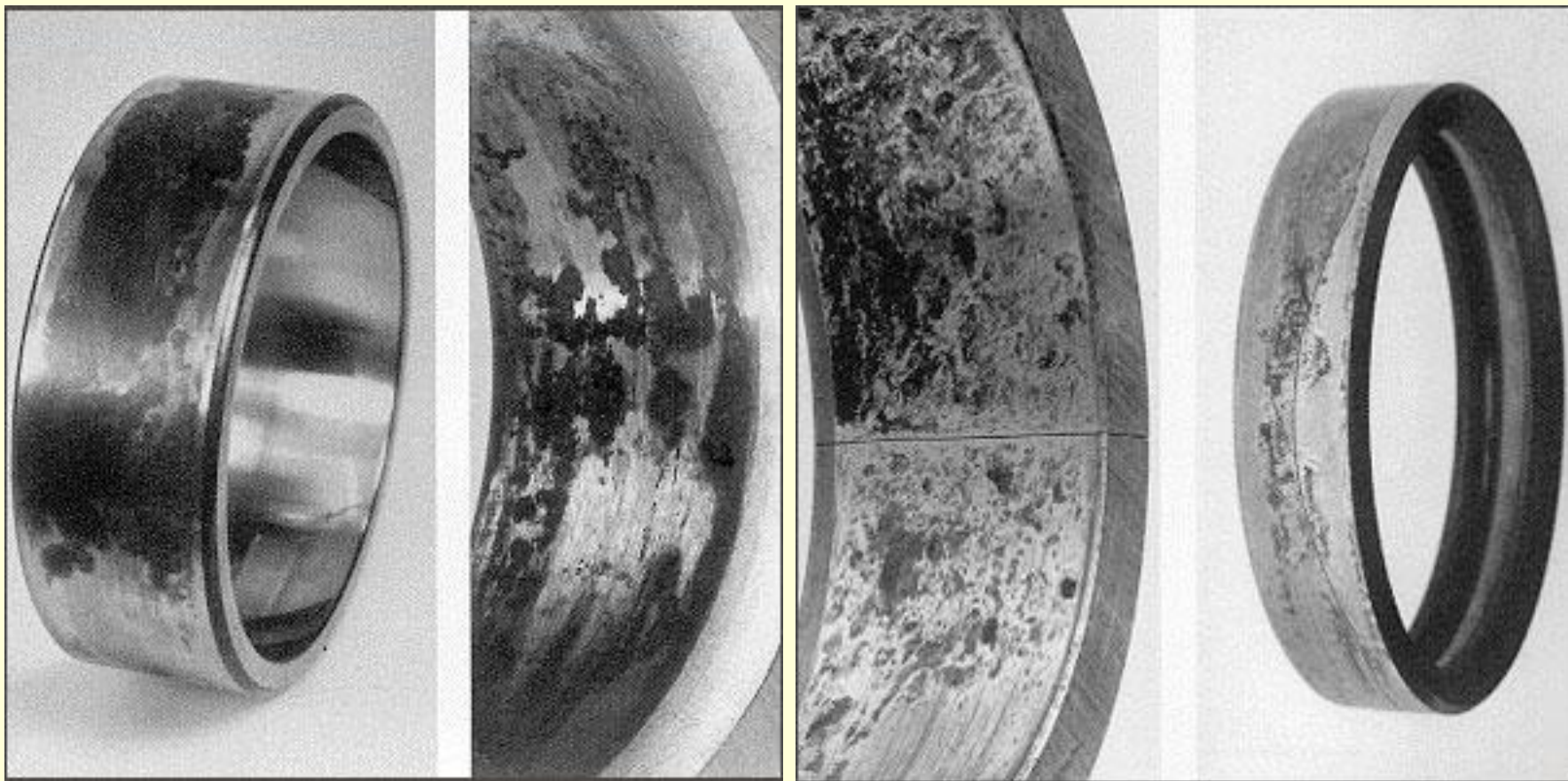
Повышение
интенсивности
изнашивания

Снижение
усталостной
прочности

Нарушение
плавности и
точности
перемещений

Загрязнение
среды
продуктами
разрушения

Нарушение
проводимости в
электрических
контактах



Фреттинг-коррозия подшипников

Трещины в подшипниках вследствие фреттинг-коррозии

Особенности фреттинг-коррозии:

1. Скорость относительного перемещения контактирующих поверхностей в условиях фреттинга существенно меньше по сравнению со скоростями при обычном трении скольжения. Среднее значение скорости при фреттинге в типичном случае составляет 1–10 мм/с.
2. Относительно большая величина износа и серьёзные повреждения при фреттинге могут возникать при весьма малом пути трения.
3. Затруднённая удалению продуктов разрушения из зоны контакта в условиях фреттинга из-за малости амплитуды проскальзывания.
4. Истирание возможно как на воздухе, так и в инертной атмосфере и глубоком вакууме. В инертной атмосфере и вакууме истирание происходит с образованием мелких частиц металла. В воздухе истирание более значительно в результате дополнительного воздействия агрессивных компонентов среды. Продукты истирания представляют собой оксиды металлов диаметром от 0,01 до 0,1 мкм.
5. С увеличением влажности износ уменьшается, в то время как уменьшение влажности вызывает увеличение износа, что связано с возникновением грубых питтингов на поверхности.

6. Специфичный характер следов разрушения. При фреттинге стальных деталей на воздухе это, как правило, локальные следы коррозии ярко-бурого или кроваво-красного цвета. В местах разрушений наблюдаются как сглаженные повреждения в виде пятен, так и глубокие язвы.

7. Нередко наблюдается, что мягкий материал, контактирующий с более твёрдым (например, алюминиевый сплав с азотированной сталью), оказывается повреждённым фреттингом в меньшей степени, чем твёрдый.

8. Фреттингу подвержены такие не окисляющиеся материалы как золото, платина, стекло, кварц, рубин, полимеры. Фреттинг происходит также в вакууме и инертных средах, хотя интенсивность его при этом значительно ниже, чем в окислительной среде.

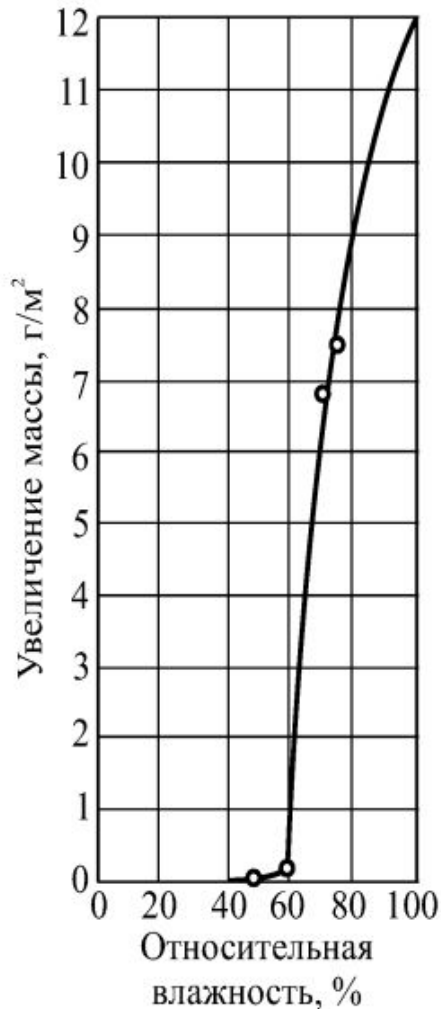
МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

- Устранять конструктивные элементы, передающие вибрацию.
- Вводить барьер между металлами, скользящими относительно друг друга.
- Увеличивать сжимающую нагрузку (но не перегружать!) до прекращения взаимного скольжения.
- Подбирать соответствующие материалы.
- Предусматривать защитные покрытия из пористого (удерживающего смазку) материала.
- Изолировать движущиеся детали от неподвижных.
- Увеличивать абразивную устойчивость сопряженных поверхностей специальной обработкой одной из них или обеих.
- Обеспечивать недоступность опорных поверхностей для кислорода.
- Подбирать совместимые материалы.
- Улучшать смазку путем обеспечения лучших условий поступления смазочных материалов.
- Обеспечивать смывание мельчайших обломков (окисных пленок и металла), используя движение смазки.
- Подбирать соответствующие смазки.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Атмосферная коррозия металлов

Атмосферная коррозия – это коррозия сооружений и оборудования, эксплуатирующихся в нормальной земной атмосфере.



В области сухой коррозии (до 60% влажности) реализуется химический механизм процесса и скорость разрушения металлов невелика.

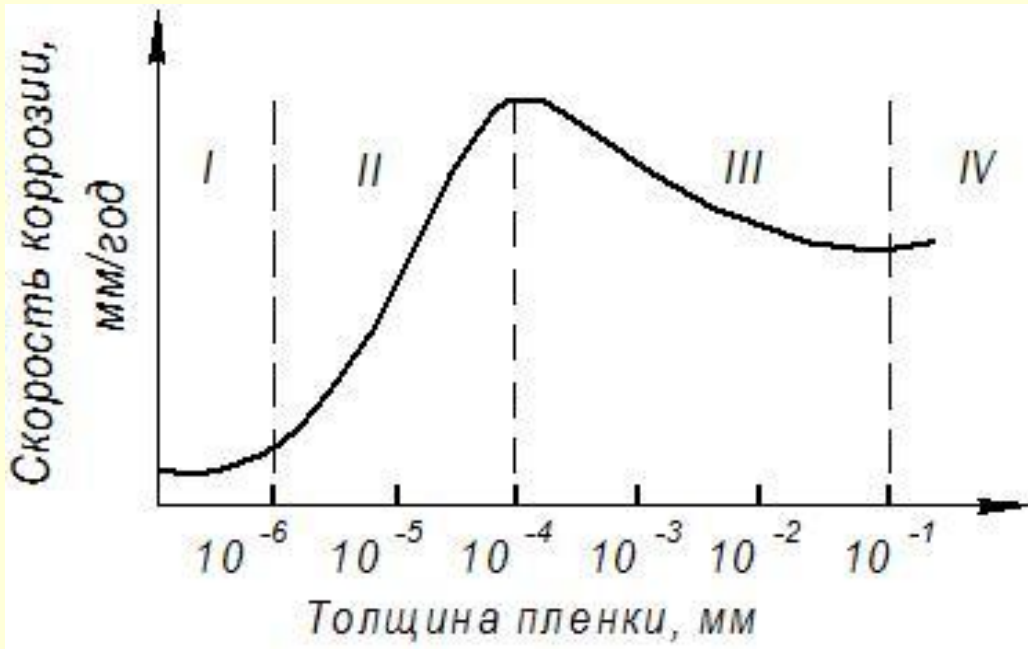
При влажной коррозии (60-70 % влажности) при образовании адсорбционного слоя влаги (толщиной порядка нескольких молекулярных слоев) на поверхности металла появляется электролит. В этих условиях реализуется электрохимический механизм и скорость коррозии значительно возрастает.

При образовании фазовых пленок в области мокрой коррозии затрудняется доставка кислорода и наблюдается катодное торможение процесса

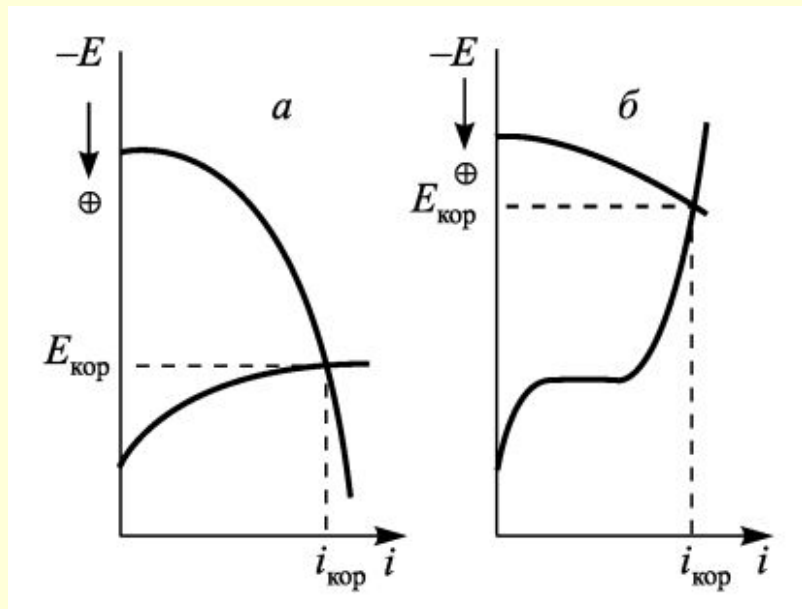
Коррозия железа в воздухе, содержащем 0,01% SO₂ (выдержка 55 дней)

Критическое значение относительной влажности воздуха при различном состоянии поверхности металлов

Металл	Состояние поверхности металла (состав атмосферы)	Критическая влажность, %
Железо	Чистая (в чистом воздухе)	Около 100
	Чистая (в воздухе с 0,01% SO ₂)	70
	Со следами слабой предварительной коррозии в H ₂ O	65
	Со следами коррозии в 3% NaCl	55
Медь	Со следами слабой коррозии в чистом воздухе	87
	Предварительно обработанная газом SO ₂	80
	Чистая (в воздухе с добавкой пара I ₂)	30–40



Зависимость скорости атмосферной коррозии от толщины пленки влаги: I – сухая атмосферная коррозия; II – влажная атмосферная коррозия; III – мокрая атмосферная коррозия; IV – коррозия в электролите



Коррозионные диаграмма: а – при влажной коррозии ($\Delta E_a > \Delta E_k$) наблюдается анодное торможение, связанное с повышением электродного потенциала, б – при мокрой коррозии ($\Delta E_k > \Delta E_a$) наблюдается катодное торможение, связанное с понижением электродного потенциала (пологие кривые указывают на малую затрудненность процесса поляризации)

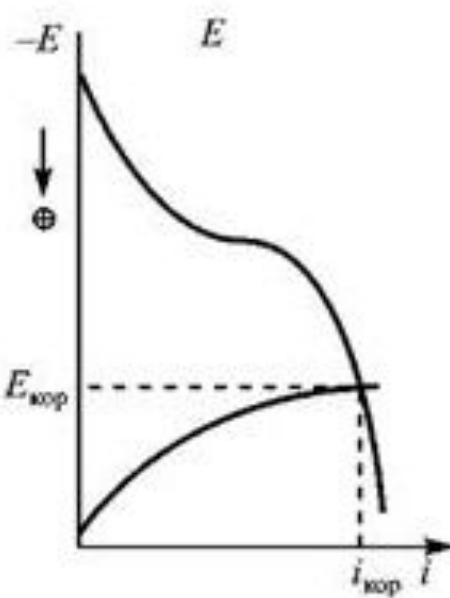
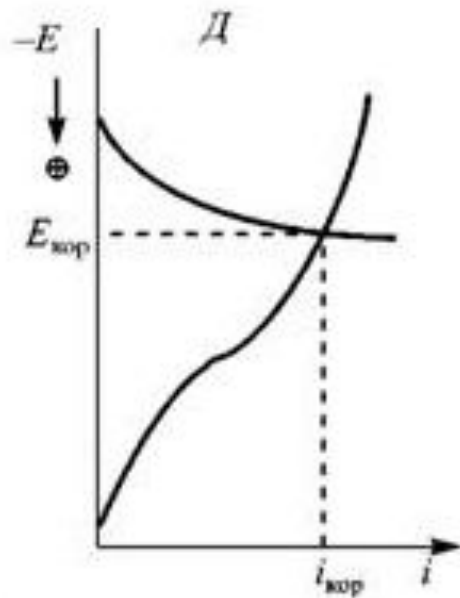
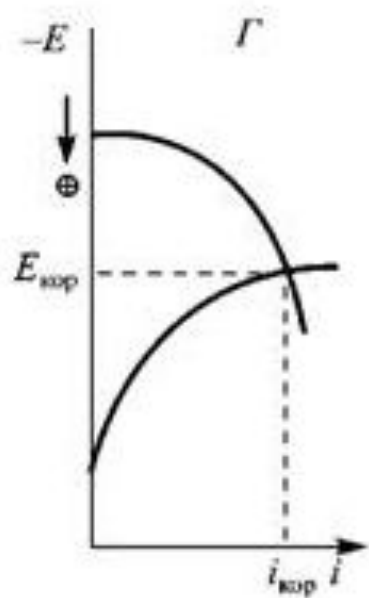
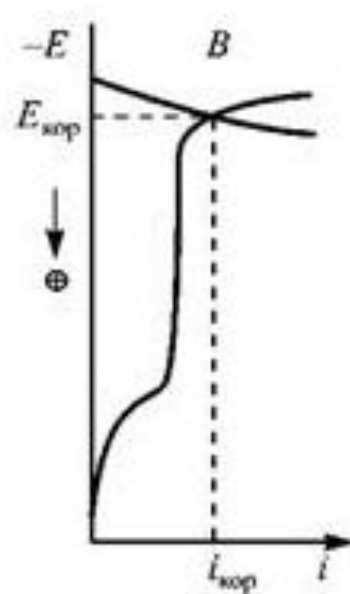
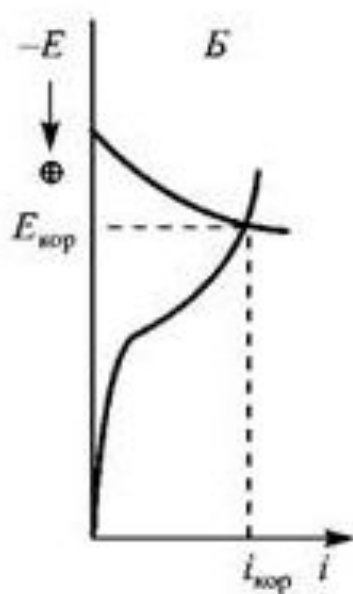
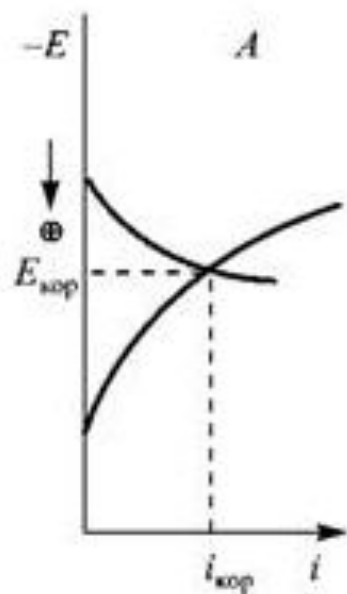
На скорость атмосферной коррозии металлов влияет большое число факторов:

- влажность воздуха (создание электролита);
- состав среды. Загрязнение атмосферы газами, пылью резко ускоряет коррозию. Это явление наблюдают в промышленных центрах, особенно в присутствии в воздухе SO₂ (оксид серы), SO₃, H₂S (сероводород), NH₃ (аммиак), Cl₂, HCl (хлороводород). характер атмосферы (чистая, грязная, сухая, влажная);
- географическая зона (тропики, субтропики, средняя полоса, пустыня, полюс);
- состояние поверхности корродирующего металла (наличие продуктов коррозии);
- наличие инородных включений в металле (одни из них защищают от коррозии – катодные включения, например *Cu*, *Pb*, *Pd*, а другие способствуют разрушению металла);
- температура (с повышением температуры влажность и скорость коррозии снижаются).

Скорость коррозии металлов в промышленной атмосфере

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





МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

- Применение материалов, устойчивых в данных условиях. Причем, наряду с коррозионной устойчивостью, следует учитывать стоимость и доступность материалов.

Во многих случаях нет необходимости в использовании дорогостоящих и дефицитных конструкционных материалов: аппараты могут быть изготовлены из дешевой углеродистой стали, но защищены следующими способами:

- применение двухслойных сталей – толщина защитного слоя составляет 2–20 мм, основного – 4–100 мм и более;
- применение защитных покрытий.
 - многослойная окраска лаками, красками и т. д.;
 - газопламенное напыление порошкообразных полимерных материалов;
 - многократное напыление эмульсии из полимерных материалов с последующей сушкой и спеканием.
- Коррозионное разрушение металла, протекающее по электрохимическому механизму, можно значительно уменьшить использованием ингибиторов.

Почвенная (подземная) коррозия металлов

Почва – это верхний слой горных пород, представляющий особое природное образование, которое отличается от любых горных пород тесным сочетанием неорганических минеральных веществ с органическими. Почвы обычно залегают на глубине от 0 до 1,5 м.

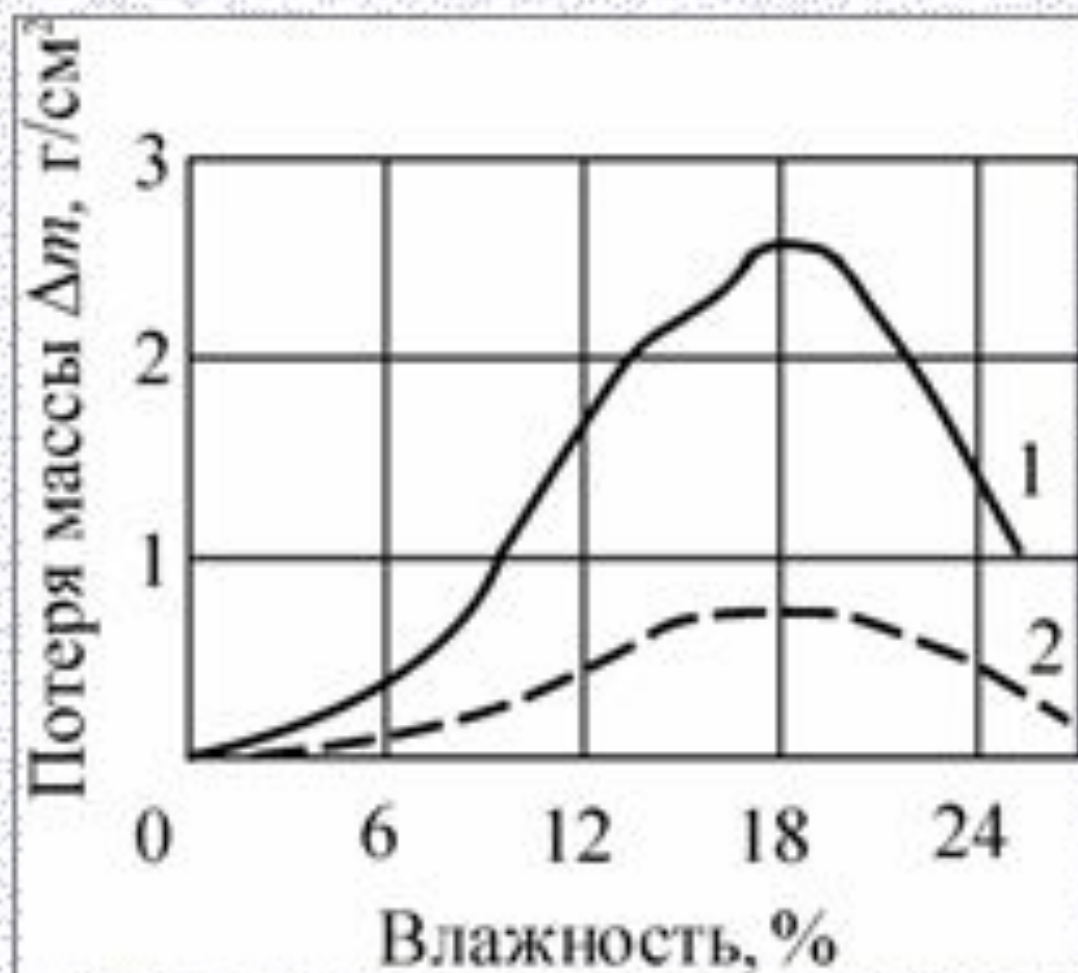
Грунтами называются горные породы, расположенные ниже зоны жизнедеятельности большинства микроорганизмов и растений и не подвергаемые выветриванию. Между почвой и грунтом нет четкой границы.

Вода в грунте присутствует в виде связанной, капиллярной и гравитационной.



Подземную коррозию принято подразделять на грунтовую, обусловленную электрохимическим взаимодействием подземных металлических сооружений с коррозионно-активным грунтом, и электрокоррозию, связанную с наличием подземных металлических сооружений в зоне действия блуждающих токов, что приводит к дополнительному усилению разрушения этих конструкций. Электрокоррозия, как процесс ускоренного разрушения конструкций, является во много раз более опасной, чем грунтовая коррозия.

Для грунтовой коррозии металлов характерен преимущественно язвенный характер разрушения. Скорость коррозии металлов в грунте зависит от состава грунта, его влагоемкости, воздухопроницаемости. Основным фактором, определяющим скорость коррозии, является наличие влаги, которая делает грунт электролитом и вызывает электрохимическую коррозию находящихся в нем металлических конструкций. Увеличения влажности грунта облегчает протекание анодного процесса, уменьшает электросопротивление грунта, но затрудняет протекание катодного процесса при значительном насыщении водой пор грунта, уменьшая скорость диффузии кислорода.



Влияние влажности на скорость коррозии стали:
1 — в песке; 2 — в глине

Для каждого вида почвы существует свое значение критической влажности, при которой коррозионные потери достигают максимума. Для глинистых почв это значение лежит между 12 и 25 %, для песчаных – между 10 и 20 %.

Зависимость коррозионной агрессивности
грунта
от удельного сопротивления почвы

Удельное сопротивление, Ом-см	<500	500-1000	1000-2000	2000-10000	>10000
Агрессивность грунта	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

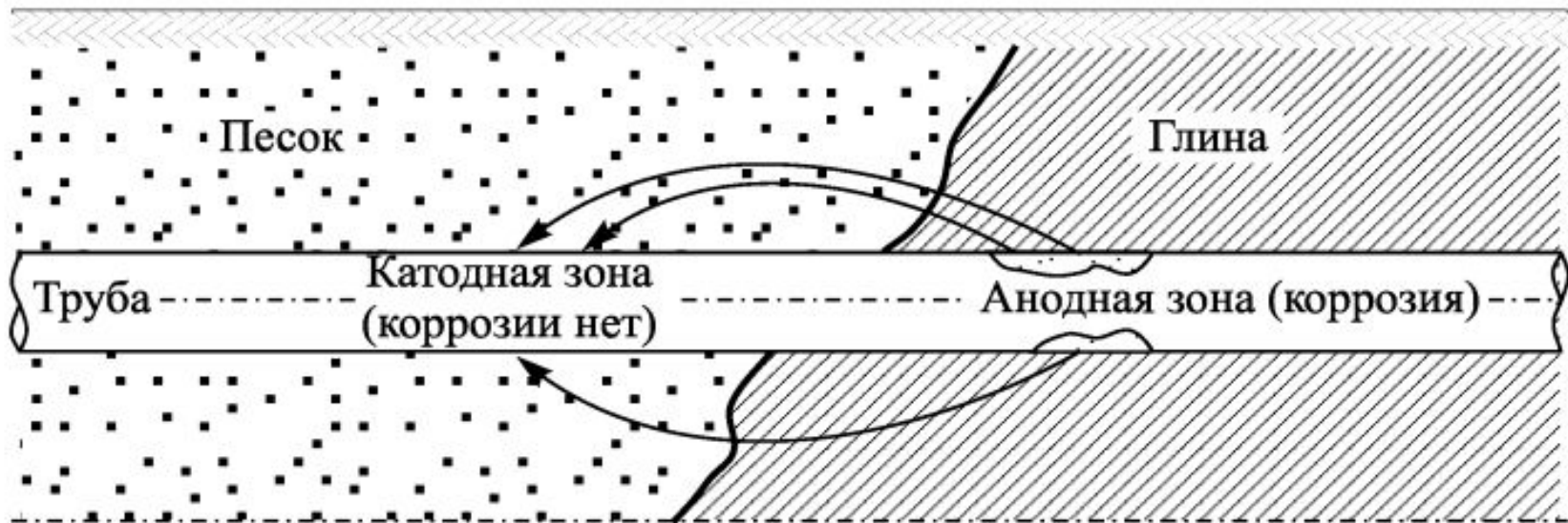
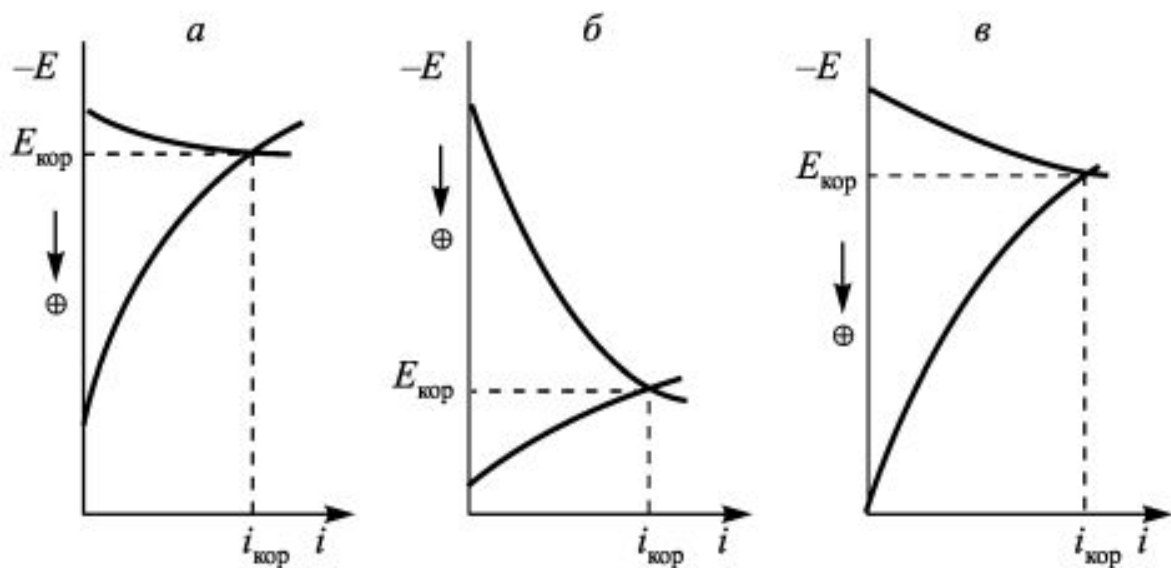


Схема коррозии подземного трубопровода в условиях различной аэрации почв



Случаи контроля коррозионного процесса для различных условий почвенной коррозии:
 а—коррозия в большинстве почв;
 б — коррозия в рыхлых, сухих почвах;
 в — коррозия при большой протяженности

Влияние изменений условий на основные стадии и скорость коррозии металлов

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

Методы защиты

1. Использование специальных материалов.

Использование специальных коррозионностойких материалов для конструкций подземных сооружений еще не получило достаточного развития. Для защиты металлоконструкций от почвенной коррозии чаще всего служат покрытия на основе битумов (полимерные покрытия).

2. Электрохимические методы:

- протекторная защита
- катодная поляризация от внешнего источника тока.

Электрокоррозия блуждающими токами – электрохимическая коррозия, вызванная работой электрических устройств, в которых в качестве токопровода используется земля. Источниками блуждающих токов служат линии электрифицированных железных дорог, трамваев, метрополитена, линии передачи постоянного тока, работающие по системе «провод – земля», установки катодной защиты подземных металлических сооружений.

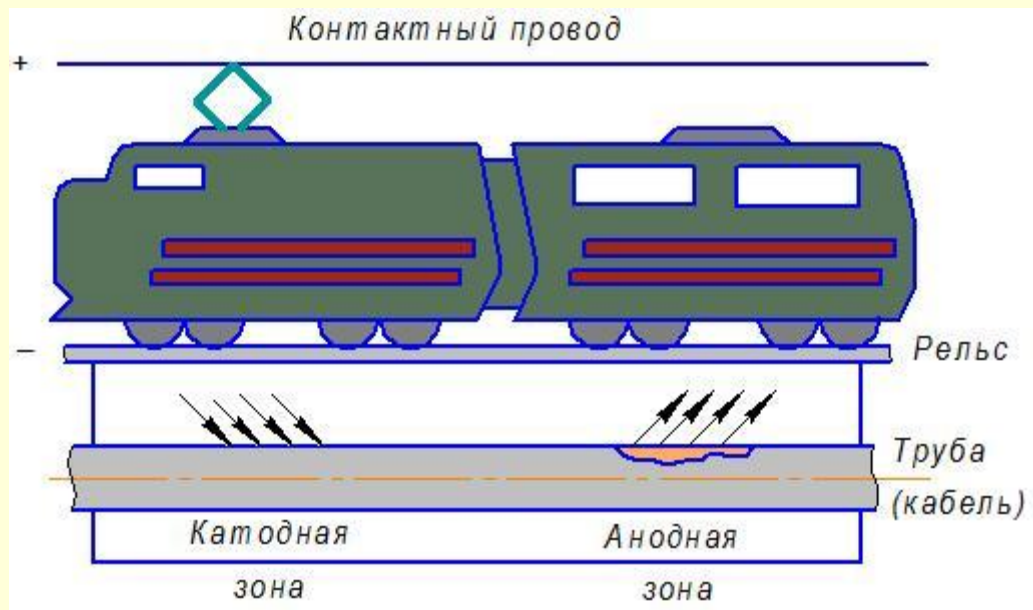


Схема возникновения блуждающих токов от рельсовой цепи электрифицированного транспорта

Разрушение металлических конструкций под действием электрокоррозии происходит со значительной скоростью. Так, общая сила блуждающих токов может находиться в пределах от 2,1–20 А до 200 А. При хорошей электропроводимости почвы и грунта и повреждениях в изоляции металлического объекта плотность тока в отдельных точках анодной зоны может достигать очень высоких значений.

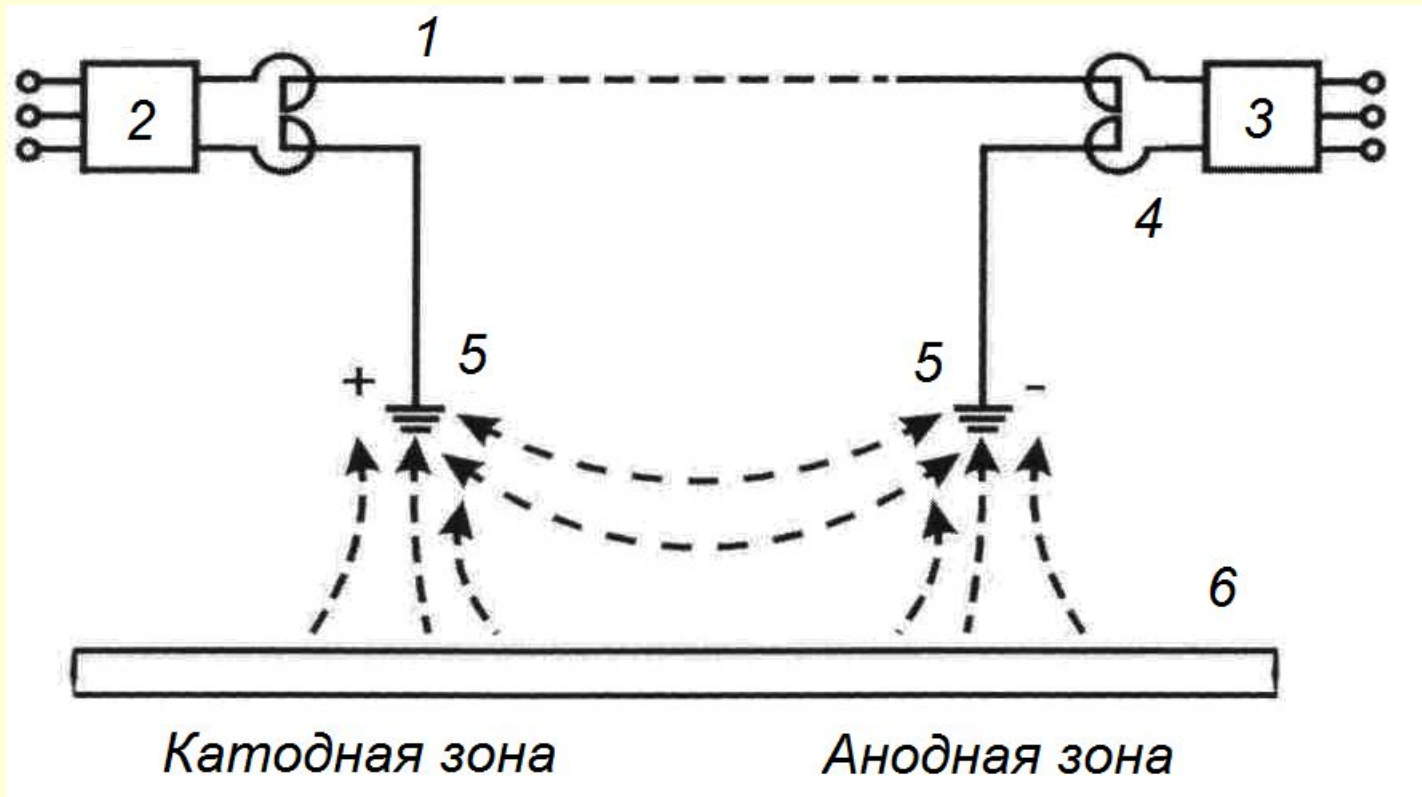


Схема возникновения и влияния блуждающих токов при работе линии электропередачи постоянного тока системы «провод – земля»:
 1– кабельная или воздушная линия; 2 – выпрямитель; 3 – инвертор; 4 – реакторы; 5 – рабочие заземления; 6 – нефтепровод

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

- 1) При конструировании электрических цепей и оборудования предусматривать, чтобы все детали и приборные доски из электропроводных материалов постоянно имели потенциал земли.
- 2) Изолировать электрические кабели и электрическое оборудование от элементов конструкций.
- 3) Обеспечивать контролируемое заземление электрического оборудования.
- 4) Применять неэлектропроводные среды.
- 5) Отводить блуждающие токи с помощью другого проводника.
- 6) При необходимости применять катодную защиту.
- 7) Выбирать соответствующее расположение сооружений и деталей; устранять источники блуждающих токов.
- 8) Окружать сооружения или детали инертной неэлектропроводной средой, предотвращая тем самым доступ блуждающим токам.
- 9) Обеспечивать непрерывность электрических цепей, образуемых проводниками, которым угрожает разрушение (например, трубопроводами).
- 10) Электрически соединять металлические сооружения с точкой заземления.
- 11) Использовать протекторы, соединенные с анодной стороной изолированного соединения.

Биологическая коррозия

Разрушение материалов, вызываемое как непосредственно, так и косвенно жизнедеятельностью бактерий, плесени или грибков.

Микробы (бактерии, грибки, плесень) вызывают коррозию в результате:

- а) химического воздействия на металлы, бетон и другие материалы побочными продуктами жизнедеятельности микробов, а именно кислотами (например, серной, угольной и другими органическими кислотами), сероводородом или аммиаком;
- б) бактериального воздействия на органические материалы (например, органические лакокрасочные покрытия), некоторые природные неорганические вещества (например, серу) или ингибиторы;
- в) активации поверхности металла и образования коррозионных элементов;
- г) разрушения металла в результате процесса, при котором микробы и металл одновременно участвуют в коррозионной реакции;
- д) разъедания вследствие жизнедеятельности разных бактерий.

Биокоррозия железо-бетонной конструкции



МЕРОПРИЯТИЯ ПО ЗАЩИТЕ

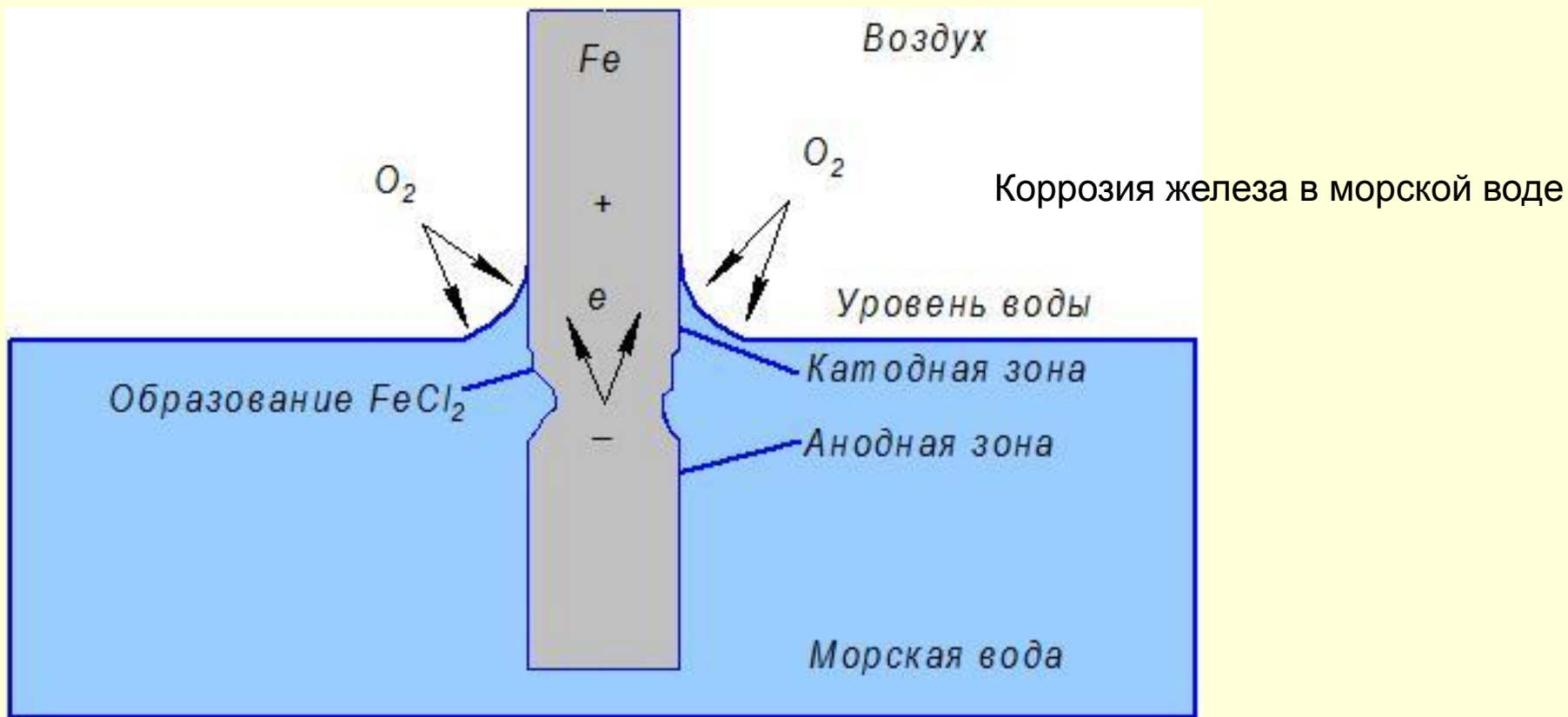
- Тщательно анализировать возможность заражения среды микроорганизмами, вызывающими коррозию.
- Обеспечивать химический контроль состава среды.
- Производить ингибирование или добавлять гермициды.
- Поддерживать среду неагрессивной или обеспечивать контролируемое удаление из нее питательных для микробов веществ.
- Подбирать соответствующие стойкие материалы.
- Подбирать подходящие защитные покрытия.
- Применять катодную защиту.
- Предусматривать возможность частых очисток.

Морская коррозия металлов

Механизм *коррозии металлов в морской воде* электрохимический, преимущественно с кислородной деполяризацией. Процесс коррозии при этом разделяется: на поверхности металла протекает катодный, а в порах, трещинах и других дефектах окисной пленки – анодный процесс.

Морская вода – отличный электролит. Морская вода хорошо аэрирована (около 8 мг/л кислорода), имеет достаточно высокую электропроводность (может достигать $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), которая исключает появление омического торможения. Среда – нейтральная (pH = 7,2 – 8,6). В морской воде присутствуют соли кальция, калия, магния, сульфаты натрия, хлориды.

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



Особенности процесса морской коррозии:

- высокая агрессивность среды (как самой воды, так и окружающей атмосферы);
- большое влияние контактной коррозии металлов;
- дополнительное влияние механического фактора (эрозия, кавитация);
- протекание биологической коррозии и большое влияние биологического фактора (обрастание днища морского судна микроорганизмами).

На скорость коррозии металлов в морской воде влияет ряд факторов:

- движение морской воды;
- изменение температуры морской воды;
- наличие солей в морской воде влияет неоднозначно;
- неоднородность металла;
- наличие стыков, зазоров, щелей;
- наличие микроорганизмов.



Защита от морской коррозии

1. Нанесение лакокрасочных материалов (ЛКМ). При введении в их состав некоторых добавок можно добиться дополнительных защитных эффектов. Введение в краску окиси меди, окиси ртути или оловоорганических соединений делает краску необрастающей. Эти вещества токсичны для микроорганизмов. Окись меди при вымывании с покрытия образует труднорастворимый комплекс.
2. Металлические защитные покрытия. Самое распространенное – цинковое. Толщина цинкового покрытия должна составлять около 150 – 200 мкм. Применение коррозионностойких металлов и сплавов. Высоколегированные хромоникелевые и хромистые стали в морской воде подвергаются местной язвенной и щелевой коррозии. Высокой стойкостью к морской коррозии отличается медь и ее сплавы, особенно монель-металл (25 – 30% медь, а остальное – никель).
3. Электрохимическая защита (протекторная или от внешнего источника тока). Рациональное конструирование. Правильный подбор материалов (во избежание контактной коррозии), защитных покрытий, равномерное распределение по всей конструкции напряжений и т.п. могут значительно продлить срок службы металлоконструкции.
4. Электрокоррозию можно предупредить, используя дренирование или же применяя специальные электросхемы.
5. Для защиты от морской биологической коррозии применяют лакокрасочные материалы с биоцидными добавками.

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МАШИН И АППАРАТОВ ОТ КОРРОЗИИ

Основным условием противокоррозионной защиты металлов является уменьшение скорости коррозии. Уменьшить скорость коррозии можно:

- путем подбора соответствующих коррозионностойких сплавов;
- изменением состава агрессивной среды;
- применением защитных покрытий;
- изоляцией металла от агрессивной среды слоем более стойкого материала;
- электрохимическими методами защиты.

Способы защиты от коррозии

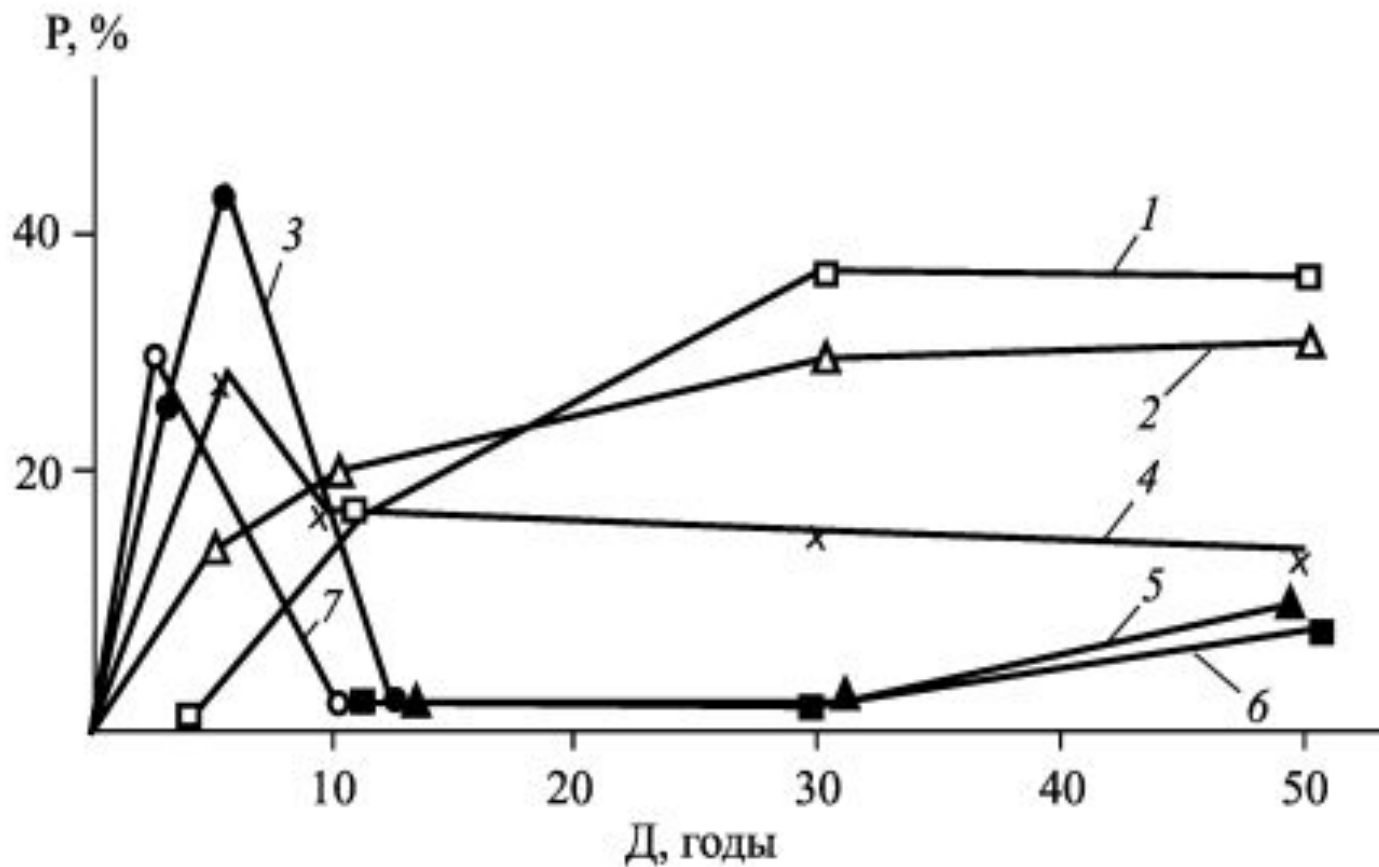
Защитные покрытия.

Цель их нанесения – предотвратить непосредственный контакт поверхности металлов, сплавов с агрессивными компонентами среды (H_2O , O_2 , H^+ , NO_x , SO_2 , SO_3 и т. д.) Такие покрытия не только обеспечивают защиту от коррозии, но и сообщают изделиям эстетические качества (декоративность).

Защитные покрытия разделяет на следующие виды:

- органические (лаки, краски, эмали, пластмассы, смолы, полимеры, резина);
- неорганические неметаллические (оксиды металлов, нитриды, карбиды, бориды, силициды, соединения хрома, фосфора, неорганические эмали);
- неорганические металлические (по характеру защиты – анодные и катодные).





Распределение P удельного веса различных способов защиты в зависимости от требуемой долговечности D стальных конструкций в объеме применяемых противокоррозионных средств: 1 – электрометаллизация (80 мкм) + ЛКП (лакокрасочное покрытие); 2 – горячее цинкование (60–80 мкм); 3 – ЛКП (120 мкм) по пескоструйнообработанной поверхности; 4 – низколегированная сталь без ЛКП; 5 – ручная металлизация (150-200 мкм); 6 – ручная металлизация (150-200 мкм) + ЛКП; 7 – ЛКП (120 мкм) на поверхности с ручным удалением ржавчины. 7, 2, 4, 6 – 0,5-1,0 мм/год; 3, 7 – 0,05 мм/год

Фосфатирование

Основан метод на свойствах солей фосфорной кислоты – H_3PO_4 – которая может образовывать три вида солей:

- однозамещенные - дигидрофосфаты $Me(H_2PO_4)_2$;
- двухзамещенные - моногидрофосфаты $MeHPO_4$;
- трехзамещенные - фосфаты $Me_3(PO_4)_2$ (где Me – двухвалентный металл).



Достоинства:

- не подвергается воздействию кислорода воздуха, смазок, масел, керосина, не смачивается расплавленными металлами;
- кристаллы фосфатов имеют пластинчатую структуру, благодаря чему впитывают различные пропитки, лаки, удерживая их в себе.

Недостатки:

- разрушается под воздействием щелочей, кислот, пресной, морской воды, аммиака, водяного пара;
- низкая эластичность и прочность покрытия.

Толщина фосфатного слоя составляет от 2–8 до 40–50 мкм

Мелкокристаллические защитные слои имеют меньшую толщину (1–5 мкм) и обладают более выраженной защитной способностью. Получают такие покрытия из цинкфосфатных растворов, которые содержат ускорители (окисляющие элементы). После получения такого слоя поверхность подвергают дополнительной обработке лакокрасочными материалами.

Крупнокристаллические фосфатные слои более толстые, получают их из марганцевофосфатных растворов. После промасливания могут служить самостоятельными покрытиями.

Фосфатное покрытие отличается высоким электросопротивлением, может выдержать напряжение до 500 В.

Три вида фосфатных покрытий:

1. Грунтовые фосфатные покрытия обладают хорошими защитными свойствами вследствие низкой пористости слоя. Сцепляемость с металлом выше при использовании мелких кристаллов фосфата. Получаются из фосфатов цинка толщиной 1-3 мкм или из фосфата железа, толщина которых обычно 0,3-0,8 мкм. Покрытия из фосфата цинка и фосфата железа имеют аморфный характер.
2. Противокоррозионные покрытия. Имеют в своем составе фосфаты цинка или марганца. Покрытия обладают относительно большой удельной массой и высокой гигроскопичностью, получаются из средне- или крупнокристаллических покрытий.
3. Антифрикционные фосфатные покрытия наносятся на детали, работающие при трении. Они обладают хорошими защитными свойствами, так как оказывают пассивирующее воздействие на металлическую поверхность. Антифрикционные свойства покрытия определяются равномерностью кристаллической структуры, размерами кристаллов, а также объемом полостей, в которых располагается смазка. Лучшие антифрикционные свойства получаются в крупнокристаллических покрытиях из фосфата марганца.

Фосфатные антифрикционные покрытия позволяют сократить время приработки трущихся поверхностей деталей при трении скольжения. Кроме того, при этом практически исключается возможность заклинивания или заедания деталей.

Фосфатирование может быть

химическим:

- холодное (проводится без подогрева рабочих растворов. Фосфатное покрытие получается довольно тонким и используется в качестве основы под покраску);

- нормальное (проводится в нагретом до 80-98 °С растворе, содержащем соли ортофосфорной кислоты, марганца, железа ($MnHPO_4$, $Fe(H_2PO_4)_2$, $Mn(H_2PO_4)_2$));

-ускоренное (дополнительно вводят окислители (NaF , $Zn(NO_3)_2$ и др.), благодаря которым ускоряется процесс фосфатирования, выделяется намного меньше водорода).

Ускоренное фосфатирование может проводиться и с использованием других растворов, например, цинкофосфатных.

Ускоренное фосфатирование можно проводить как погружением в ванну с раствором, так и распылением состава на поверхность.

электрохимическим: проводят в растворах схожего состава, но с использованием постоянного либо переменного тока. Это позволяет повысить производительность процесса.

Детали развешивают на катодных штангах, анодами служат пластины (цинк или углеродистая сталь, зависит от состава электролита). Плотность тока – от 0,3 до 3 А/дм².

Продолжительность процесса – от 5 до 20 мин.

Полученные пленки используются в качестве подслоя для лакокрасочного покрытия.

Недостаток электрохимического фосфатирования – низкая рассеивающая способность электролита. Вследствие на деталях сложной формы фосфатное покрытие ложится неравномерно.

Оксидирование

Оксидирование – это процесс образования оксидных пленок на поверхности металлических изделий. Оксидирование применяется для нанесения оксидных слоев, как в целях защиты, так и для придания металлическому изделию декоративных свойств.

Оксидирование металла можно проводить несколькими способами:

- химическое оксидирование;
- термическое оксидирование;
- анодное оксидирование (электрохимическое);
- плазменные методы (микродуговое оксидирование и др.).

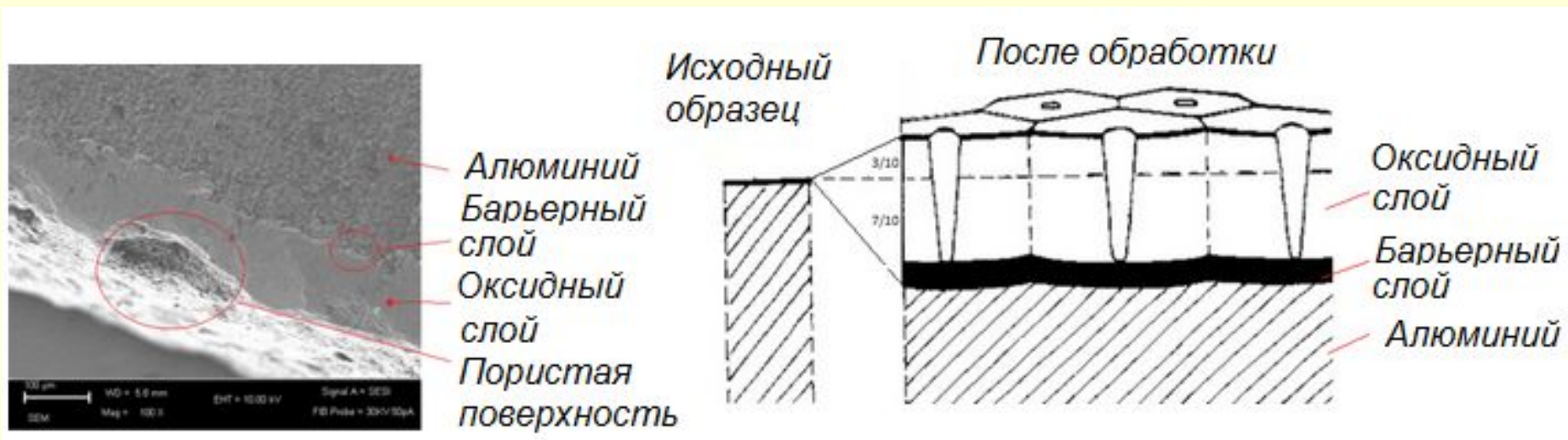


Химическое оксидирование осуществляют обработкой изделия в растворах (расплавах) окислителей (хроматы, нитраты и др.). Для черных металлов химическое оксидирование проводится при температуре от 30 до 100 °С в щелочных либо кислотных составах.

Термическое оксидирование – процесс образования оксидной пленки на металле при повышенных температурах и в кислородсодержащих (может быть водяной пар) атмосферах.

Гальваническое (электрохимическое) оксидирование проводят в жидких либо твердых электролитах. При анодировании поверхность металла, который окисляется, имеет положительный потенциал. Анодирование применяют для получения защитных и декоративных слоев на поверхностях различных металлов и сплавов.

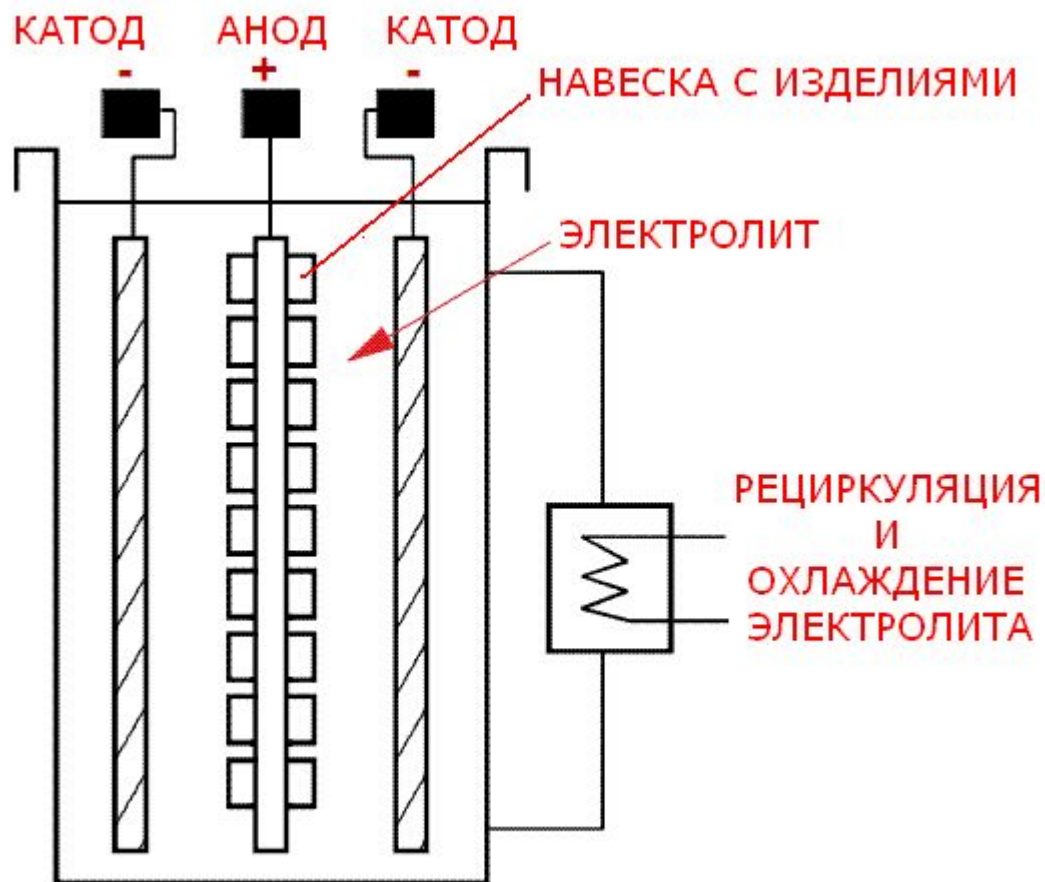
Алюминий — имеет высокую стойкость к коррозии за счёт образования прочной оксидной пленки, защищающей от дальнейшего взаимодействия. Структура на поверхности алюминия приведена на рис.



Барьерный слой, толщиной порядка 2 – 3 нм, имеет аморфную структуру, обладает превосходной электропроводностью, предотвращает дальнейшее окисление алюминия, но плохо защищает от коррозии. Для защиты от коррозионных процессов необходимо образовать на поверхности толстую оксидную плёнку (толщиной более 30 мкм), которая имеет высокую твёрдость, коррозионно- и износостойкость. Недостатки оксидного слоя: высокая пористость. Поэтому ставится задача получить максимально толстую оксидную плёнку (порядка 250 мкм) с минимальным количеством пор (не более 5%).

Анодирование алюминия

Анодирование алюминия (анодное оксидирование) – это процесс, в результате которого на поверхности металла образуется оксидное покрытие. Анодирование призвано не уничтожать пленку, образовавшуюся при окислении (она выполняет защитную функцию), а сделать ее более толстой и прочной.



Алюминиевую деталь и свинцовый катод помещают в охлаждаемую ванну с раствором серной кислоты). Процесс протекает при плотностях тока 10-50 мА/см² детали.

Температура электролита влияет на качество и естественный цвет оксидной пленки и поддерживается в диапазоне -20 до $+20$ градусов. Оксидная пленка при повышенных температурах бесцветная, тонкая и рыхлая, что позволяет окрашивать её практически любыми красителями. Пониженные температуры позволяют получить толстые плотные оксидные пленки с естественной окраской (как правило золотистых оттенков).

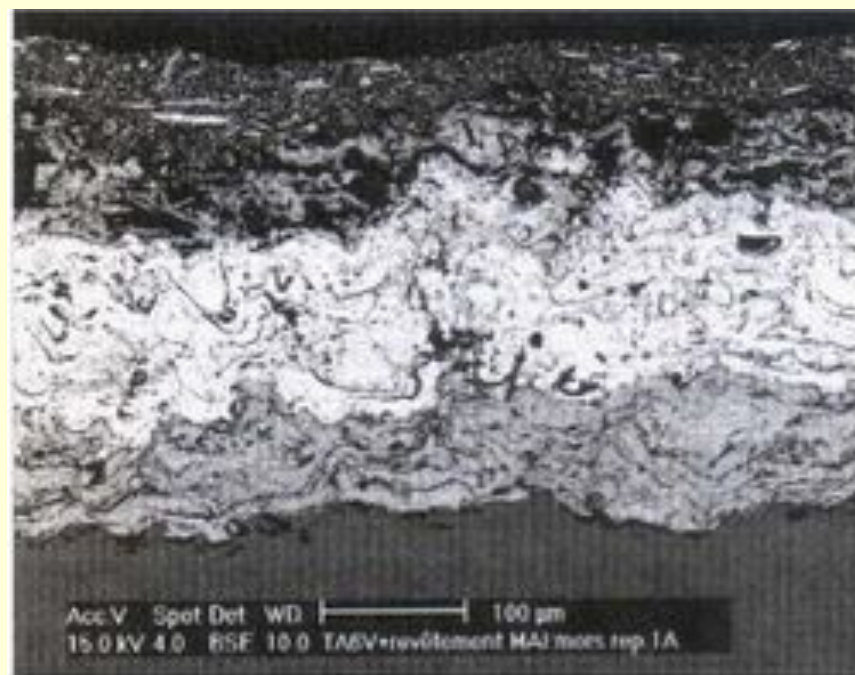
При получении описанным способом анодный оксид получается пористым, поэтому после анодирования часто применяют дополнительные методы обработки с целью закупорить поры. Обычно деталь длительно обрабатывают паром или кипятят в воде.

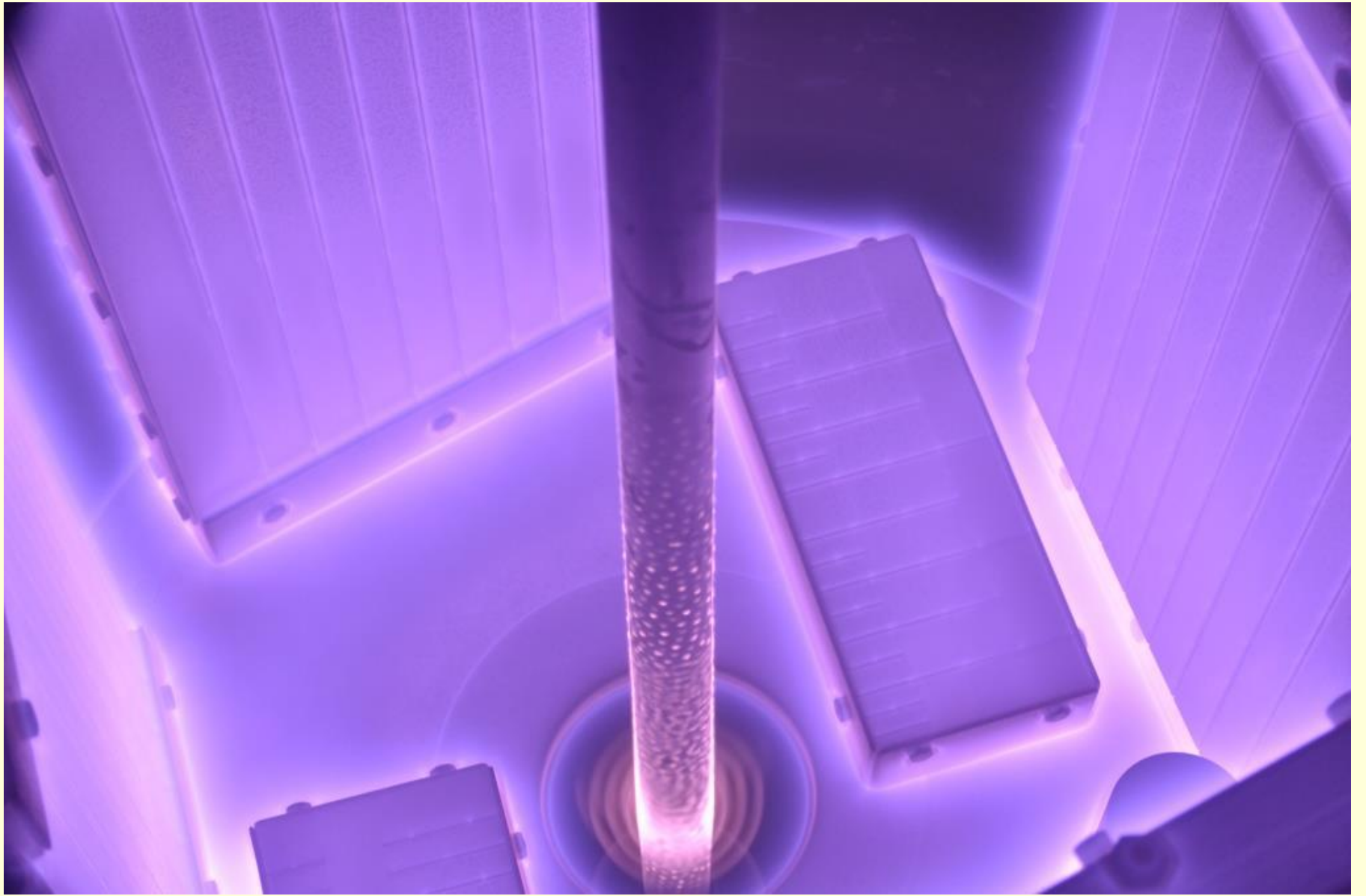
Состав защитного слоя на алюминии: аморфный оксид алюминия, кристаллическая γ -модификация Al_2O_3 .

Качественно анодированные детали считаются хорошими изоляторами для напряжений до 100 В.



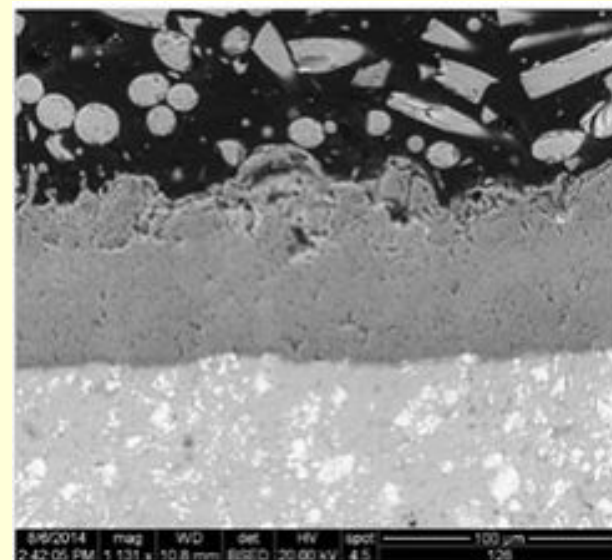
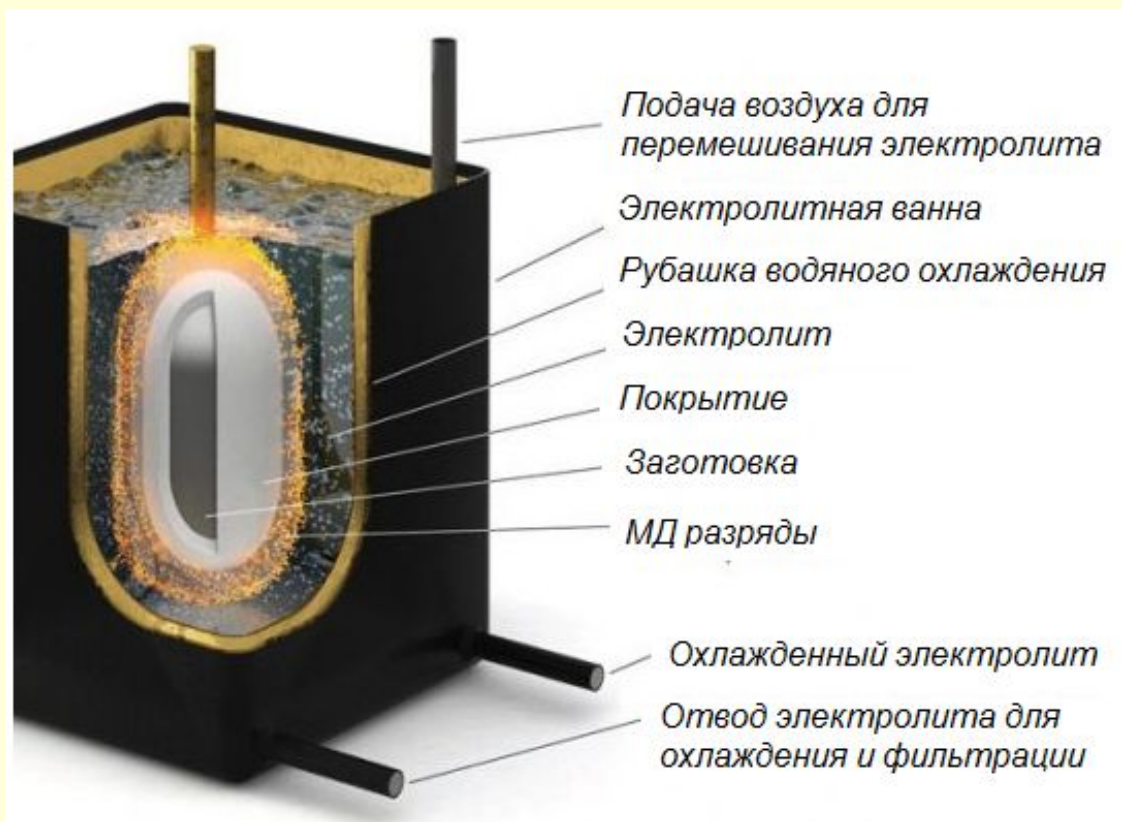
Плазменное оксидирование (ПЭО) - формирование неорганических поверхностных структур на проводящих электрический ток материалах (преимущественно металлах и сплавах) под действием электрических разрядов (искровых или дуговых) в кислородосодержащей среде.





Микродуговое окисление (МДО) – ведется в слабощелочных электролитах при подаче импульсного либо переменного тока. Электрических микроразряды хаотично передвигаются по обрабатываемой поверхности и оказывают на покрытие и электролит плазмохимическое и термическое воздействие. Оксидный слой приблизительно на 70 % формируется вглубь основного металла. Позволяет наносить слои с высокими защитными, коррозионными, термостойкими, изоляционными, декоративными свойствами. По внешнему виду покрытие, полученное микродуговым способом, очень напоминает керамику.

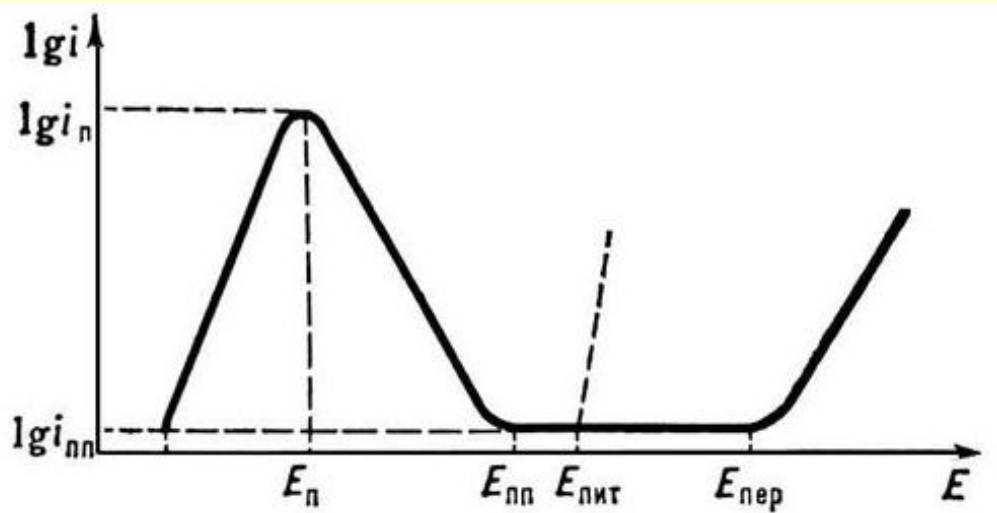
Толщина покрытий, полученных микродуговым способом, составляет около 200–250 мкм (достаточно толстое). Позволяет выдержать напряжение до 2 кВ.



Пассивирование

Пассивация металлов – переход поверхности металла в пассивное состояние, при котором резко замедляется коррозия. Пассивация вызывается поверхностным окислением металлов.

Пассивность – состояние повышенной стойкости металла к коррозионным разрушениям, которое возникает из-за торможения анодного процесса электрохимической коррозии.



Пассивированию поверхности способствуют:

- окислители (O_2 , HNO_3 , $NaNO_2$, K_2CrO_4 , $NaNO_3$, Na_2WO_4 и др.);
- анодная поляризация.

Изменение величины коррозионного тока при пассивации

Активации поверхности способствуют:

- катодная поляризация;
- восстановители (H_2 , $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 и др.);
- повышение температуры;
- некоторые ионы (активные ионы, такие, как ионы хлора, йода, водорода, брома, SO_4^{2-} и др.);
- механическое повреждение (если металл не находится в среде, которая его пассивирует).

Для объяснения существует множество теорий. Наиболее распространенные пять из них:

- адсорбционная теория пассивности;
- пленочная теория пассивности;
- кинетическая теория пассивности;
- теория электронных конфигураций;
- теория пассивационного барьера.

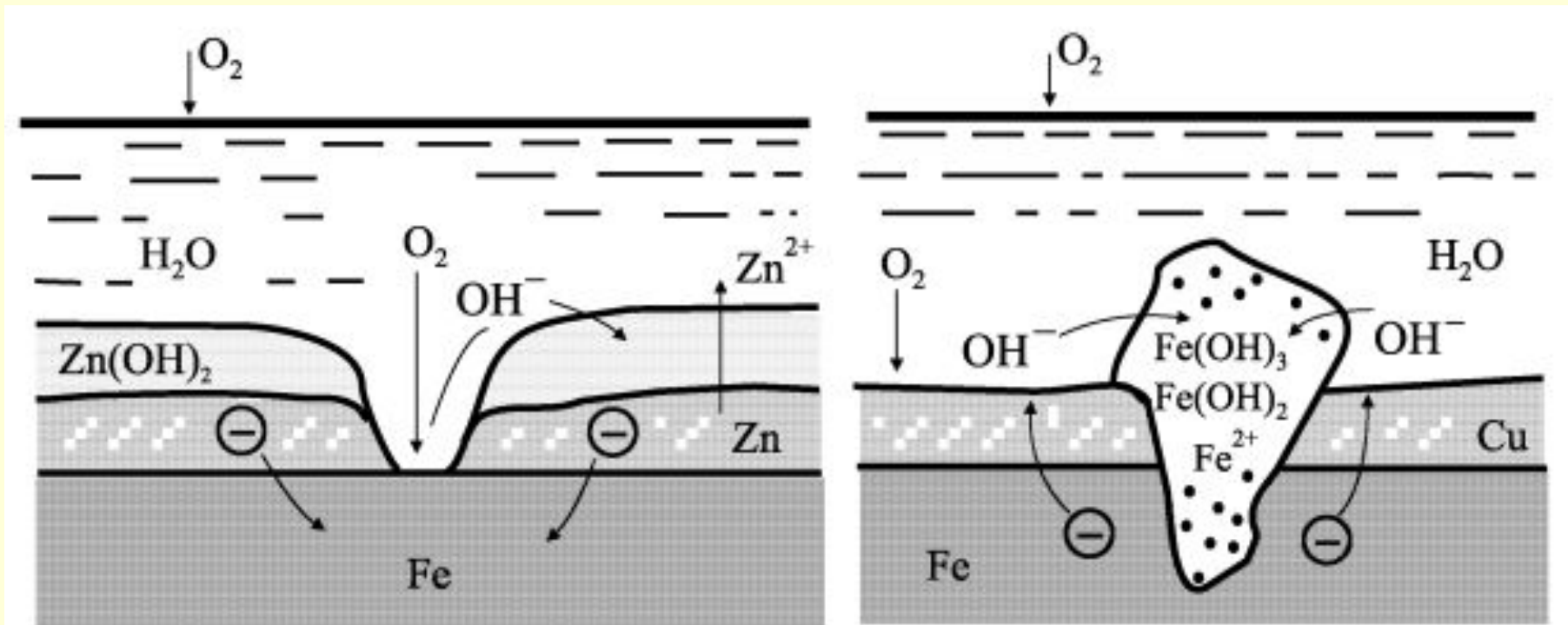
Адсорбция (лат. ad — на, при, в; sorbeo — поглощаю) — увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности раздела двух фаз (твердая фаза-жидкость, конденсированная фаза - газ)

Металлические покрытия

В зависимости от характера защиты покрытия разделяются на анодные и катодные.

Анодными покрытиями будут такие, у которых электродный потенциал в данных условиях более отрицателен, чем потенциал защищаемого металла.

К катодным покрытиям относятся те металлы, у которых потенциал выше потенциала защищаемого металла.



Схема, поясняющая действие анодных (а) и катодных (б) металлических покрытий по отношению к основному металлу

Анодные покрытия защищают электрохимически за счет смещения потенциала защищаемого металла в положительную сторону.

Даже будучи поврежденными или пористыми защищают металл подложки за счет их предпочтительного коррозионного разъедания. Потому степень пористости анодного покрытия металла в отличие от катодного не имеет существенного значения.

Анодная защита применима исключительно к легкопассивируемым при анодной поляризации сплавам и металлам. К недостаткам анодной защиты следует отнести ограничение области применения (анодную защиту невозможно осуществить для Cu, Ag, Cd, Mg и медных сплавов) и то, что по сравнению с катодной при анодной защите скорость коррозии никогда не падает до нуля.

При катодном покрытии электроположительным металлом можно получить защиту только до тех пор, пока оно будет сплошным и не нарушится его слой, т.е. основным требованием является создание сплошных беспористых покрытий, хорошо изолирующих защищаемый металл от коррозионной среды.

Катодные покрытия повышают физико-механические свойства металла – твердость, износостойкость, но при этом требуется намного большая толщина покрытия, а в некоторых случаях - дополнительная защита.

Цинкование и кадмирование

Цинковые покрытия применяются для защиты от коррозии деталей машин, трубопроводов, стальных листов.

Цинкование бывает следующих видов:

холодное цинкование;

горячее цинкование;

термодиффузионное цинкование;

гальваническое цинкование.

Объяснение антикоррозионной стойкости цинкового состава при нанесении его на стальную (железную) поверхность лежит в низком электрохимическом потенциале цинка по сравнению с железом. Этот показатель у цинка равен -760 мВ, а у железа – -440 мВ.



Холодное цинкование имеет ряд неоспоримых преимуществ:



1. ограничения по размерам цинкуемых поверхностей отсутствуют;
2. подготовку поверхности можно производить на месте;
3. конструкции, покрытые составами для холодного цинкования, легко сваривать;
4. оцинковывать сварные швы можно на месте;
5. поврежденные (при транспортировке и монтаже) участки цинкового покрытия несложно отремонтировать;
6. цинкование производится в широком диапазоне температур: от -20 до $+40$ °С;
7. не требуются демонтаж, транспортировка к месту цинкования и обратно и последующий монтаж конструкций;
8. имеется возможность получения эластичного покрытия, выдерживающего как механическую деформацию, так и термическое расширение и сжатие в широком диапазоне температур;
9. степень сцепления с оцинкованной поверхностью других ЛКМ, в т.ч. порошковых красок, весьма высокая;
10. производить цинкование можно любым способом (погружением в состав, кистью, валиком, распылителем).



Горячее цинкование – покрытие металла слоем цинка путём окунания изделия в ванну с расплавленным цинком при температуре около 460 °С.



Сущность термодиффузионного цинкования состоит в образовании на поверхности железа цинкового покрытия за счет перехода атомов цинка в паровую фазу (при температурах выше 260 ° С) и проникновения в железную подложку. Образуется железноцинковый сплав с очень сложной фазовой структурой. **Термодиффузионное цинкование** осуществляется в термических печах барабанного типа в интервале температур 350-430°С.

Достоинства:

- позволяют защищать от коррозии детали из любых марок стали, в том числе высокопрочных, и чугуна без изменения свойств основного металла;
- обладает 100% кроющей способностью, обеспечивающей защиту как наружных, так и внутренних поверхностей изделий детали сложной конфигурации с отверстиями, детали в сборе, сварные и резьбовые;
- термодиффузионное покрытие превышает стойкость горячего цинкования в 3-5 раза, а так же превышает стойкость в 1,5-2 раза при эксплуатации в агрессивных средах;
- повышенный срок службы;
- толщина покрытия от 20 мкм до 100 мкм;
- слои покрытий, имеют самую высокую твердость из всех известных цинковых покрытий и низкий коэффициент скольжения, поэтому хорошо противостоят абразивному износу и деформации;
- диффузионное оцинкованное покрытие является жаростойким.



Гальванический метод основан на осаждении цинка из электролита при прохождении электрического тока. Основным компонентом электролита является водный раствор солей цинка. Способ позволяет с большой точностью получать тонкие однородные покрытия, обладающие высокими декоративными свойствами. При гальваническом нанесении не образуются промежуточные сплавы, а сцепление покрытия с поверхностью обеспечивается в основном молекулярными силами, поэтому большое значение имеет предварительная обработка (обезжиривание) поверхности.

Недостатками метода являются ограниченная толщина покрытия (до 20 мкм), высокая пористость, слабая адгезия и неустойчивость к механическим нагрузкам. Кроме того, в процессе нанесения гальванического покрытия, происходит водородное охрупчивание стали за счет абсорбции (поглощения) водорода.





Химические свойства кадмия аналогичны свойствам цинка, однако он более устойчив в кислых, нейтральных и щелочных растворах. В паре с железом кадмий также является анодом, и поэтому кадмий относится к категории защитных покрытий, особенно в условиях воздействия хлоридов и сульфатов (морская атмосфера). На поверхности кадмия в атмосферных условиях образуются продукты его коррозии в виде пленки толщиной 5-10 мкм, которая, как и в случае цинкового покрытия, несколько тормозит коррозионный процесс. Кадмирование проводят гальваническим методом. Потенциал равен -0,402 В. В присутствии ионов хлора -0,76 В.

Цинкование	Кадмирование
ZnSO ₄ — 200–250	CdSO ₄ — 40–60
Na ₂ SO ₄ — 50–100	(NH ₄) ₂ SO ₄ — 240–250
Al ₂ (SO ₄) ₃ — 20–30	Препарат ОС-20 — 0,7–1,2
Декстрин — 8–10	Диспергатор НФ — 50–100
pH = 3,5 ÷ 4,5	Уротропин — 15–20

Кадмированию подвергаются узлы из ответственных деталей (стальных и латунных, из алюминия и нержавеющей стали и т. п.) авиационного назначения, для защиты от морской коррозии. Необходимо учитывать высокую токсичность и дефицитность кадмия.

Покрyтия из олова и свинца

Покрyтие оловом, широко применяют для защиты от коррозии черных металлов, изделий из латуни и меди, особенно в пищевой промышленности, поскольку олово стойкое против окисления, а большинство соединений, которые оно образывает, безвредные.

Применяют три способа лужения – горячее, химическое и гальваническое.

Большей частью пользуются горячим способом, который обеспечивает крепкое соединение покровного слоя с основным металлом. При химическом способе покрытия не такое крепкое, как при горячем, и имеет немного худший внешний вид. Для гальванического способа необходимо специально готовить неустойчивые соединения олова.



$$E_{\text{Sn}} = -0,136 \text{ В.}$$

ХИМИЯ

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ, В

ЭЛЕКТРОД	СРЕДА			ЭЛЕКТРОД	СРЕДА		
	НЕЙТР.	КИСЛ.	ЩЕЛ.		НЕЙТР.	КИСЛ.	ЩЕЛ.
Mg^{2+}/Mg	-1,40	-1,57	-1,14	Mo^{2+}/Mo	0,10	0,35	-0,28
Al^{3+}/Al	-0,57	-0,50	-0,38	Ni^{2+}/Ni	-0,01	-0,03	-0,04
Mn^{2+}/Mn	-1,00	-0,88	-0,72	Sn^{2+}/Sn	-0,21	-0,25	-0,84
Ta^{2+}/Ta	0,00	0,39	-0,30	Pb^{2+}/Pb	-0,29	-0,23	-0,51
Zn^{2+}/Zn	-0,78	-0,84	-1,13	Sb^{3+}/Sb	-0,06	0,19	-0,46
Cr^{3+}/Cr	-0,08	0,05	-0,20	Bi^{3+}/Bi	-0,02	0,02	-0,24
W^{3+}/W	-0,02	0,23	-0,33	Cu^{2+}/Cu	0,06	0,15	0,03
Fe^{2+}/Fe	-0,42	-0,32	-0,10	Ag^+/Ag	0,23	0,28	0,25
Cd^{2+}/Cd	-0,53	-0,51	-0,50	Hg^+/Hg	0,30	0,33	0,16
Co^{2+}/Co	-0,14	-0,16	-0,09	Au^{3+}/Au	0,25	0,35	0,21

Лужением называется операция покрытия поверхностей металлических изделий тонким слоем припоя, который представляет собой олово или сплав на оловянной основе. Образующийся на поверхности изделий тонкий слой олова или сплава на оловянной основе принято называть полудой.

Свинцовые покрытия применяют для защиты металлических изделий от воздействия серной кислоты, сернистых газов и других сернистых соединений. При взаимодействии свинцовых покрытий с серной кислотой или ее солями на поверхности деталей образуется пленка сернокислого свинца, которая защищает металл от дальнейшего разрушения.

Свинцеванию подвергают изделия из стали, чугуна, меди, алюминия и их сплавов. В целях надежной защиты деталей от коррозии применяют непористые свинцовые покрытия толщиной 70-150 мкм.

Для покрытия изделий свинцом в промышленности применяют борфтористоводородные или фенолсульфоновые электролиты. Осадки хорошего качества получают только в присутствии органических добавок. Состав электролитов (г/л):

Борфтористоводородный	Фенолсульфоновый
$Pb(BF_4)_2$ — 125–200	$Pb(НОС_6H_4SO_3)_2$ — 170–180
HBF_4 — 40–600	$НОС_6H_4SO_3H_{своб}$ — 20–25
Клей столярный — 0,5–1,0	Клей столярный — 0,4–0,5

Никелирование — обработка поверхности изделий путём нанесения на них никелевого покрытия. Толщина наносимого покрытия обычно составляет от 1 до 50 мкм.

Обрабатывают металлические изделия, изготовленные из стали, меди, цинка, алюминия, реже марганца, титана, вольфрама или молибдена. Изделия никелируют с целью защиты или придания характерного внешнего вида обработанной поверхности.

Никелирование защищает изделия от коррозии в атмосфере, растворах щелочей и солей, а также слабых органических кислот. Наиболее распространены электролитическое (гальваническое) и химическое никелирование.

Вследствие сильно выраженной склонности к пассивированию, однако он оказывается достаточно стойким против атмосферного воздуха, щелочей и некоторых кислот. По отношению к железу никель имеет менее электроотрицательный потенциал (-0,23 В), следовательно, основной металл защищается никелем от коррозии лишь при отсутствии пор в покрытии.



**Матовое, блестящее и черное
никелирование**



Хромирование

Хромирование обеспечивает повышенную устойчивость стали к газовой коррозии (окалиностойкость) при температуре до 800 °С, высокую коррозионную стойкость в таких средах, как вода, морская вода и азотная кислота. Хромирование сталей, содержащих свыше 0,3—0,4 %С, повышает также твёрдость и износостойкость. Твёрдость хрома составляет от 66 до 70 HRC. Толщина хромового покрытия обычно составляет от 0,075 до 0,25 мм, но встречаются и более толстые, и более тонкие слои. Поверхностные дефекты при хромировании усиливаются и поверхность подлежит последующей обработке, так как хромирование не даёт эффекта выравнивания.

Слой хрома может наноситься для декоративных целей, для обеспечения защиты от коррозии или для увеличения твердости поверхности.

Хромирование проводится:

диффузионной металлизацией (вид химико-термической обработки, заключающийся в диффузионном насыщении поверхностного слоя стальных изделий хромом, как правило, при 900-1200 °С в соответствующей среде (60 % металлического хрома, 39 % глинозема, 1 % йодистого аммония);

электролитически, процессом осаждения на поверхность детали слоя хрома из электролита под действием электрического тока;

распылением.

Распыление металла

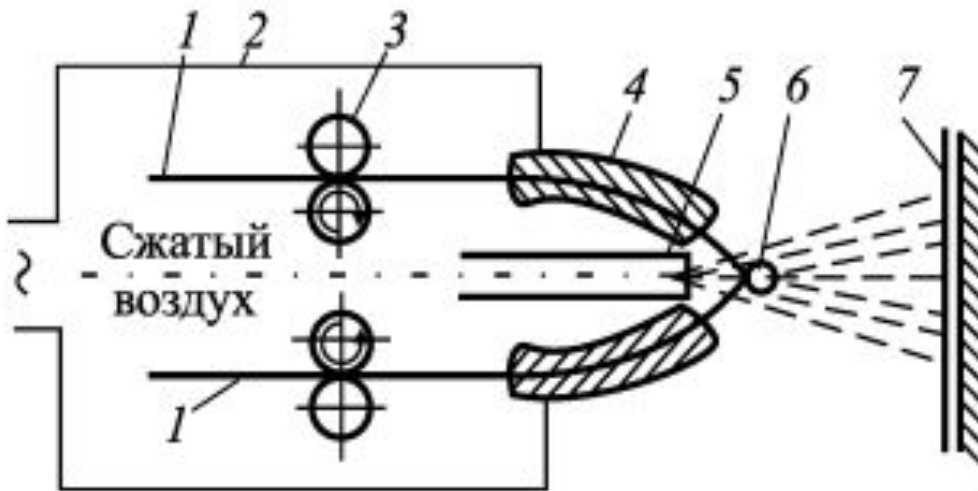
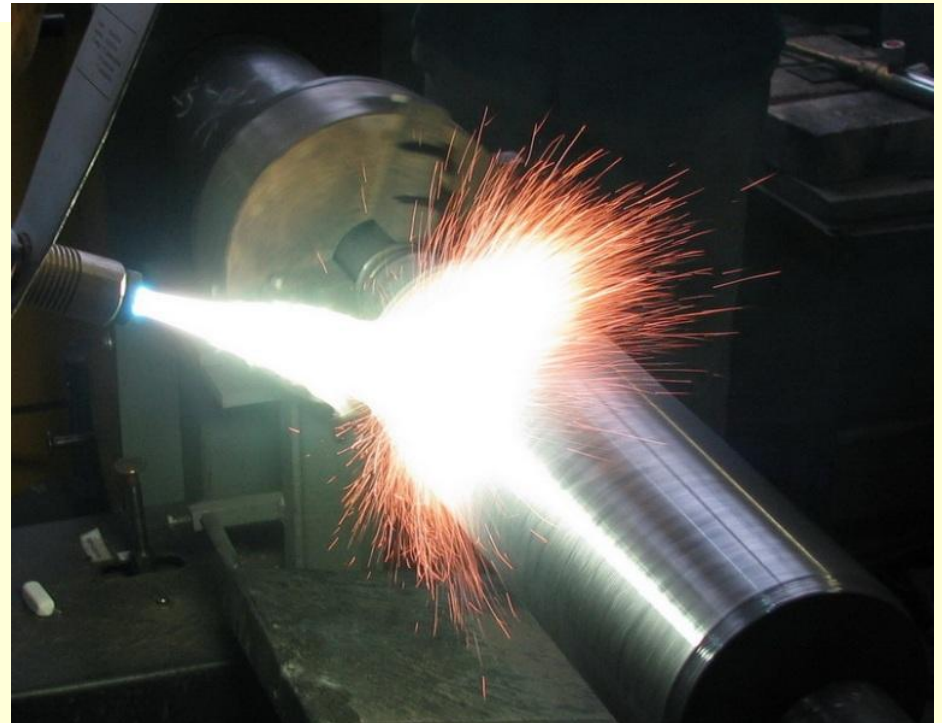
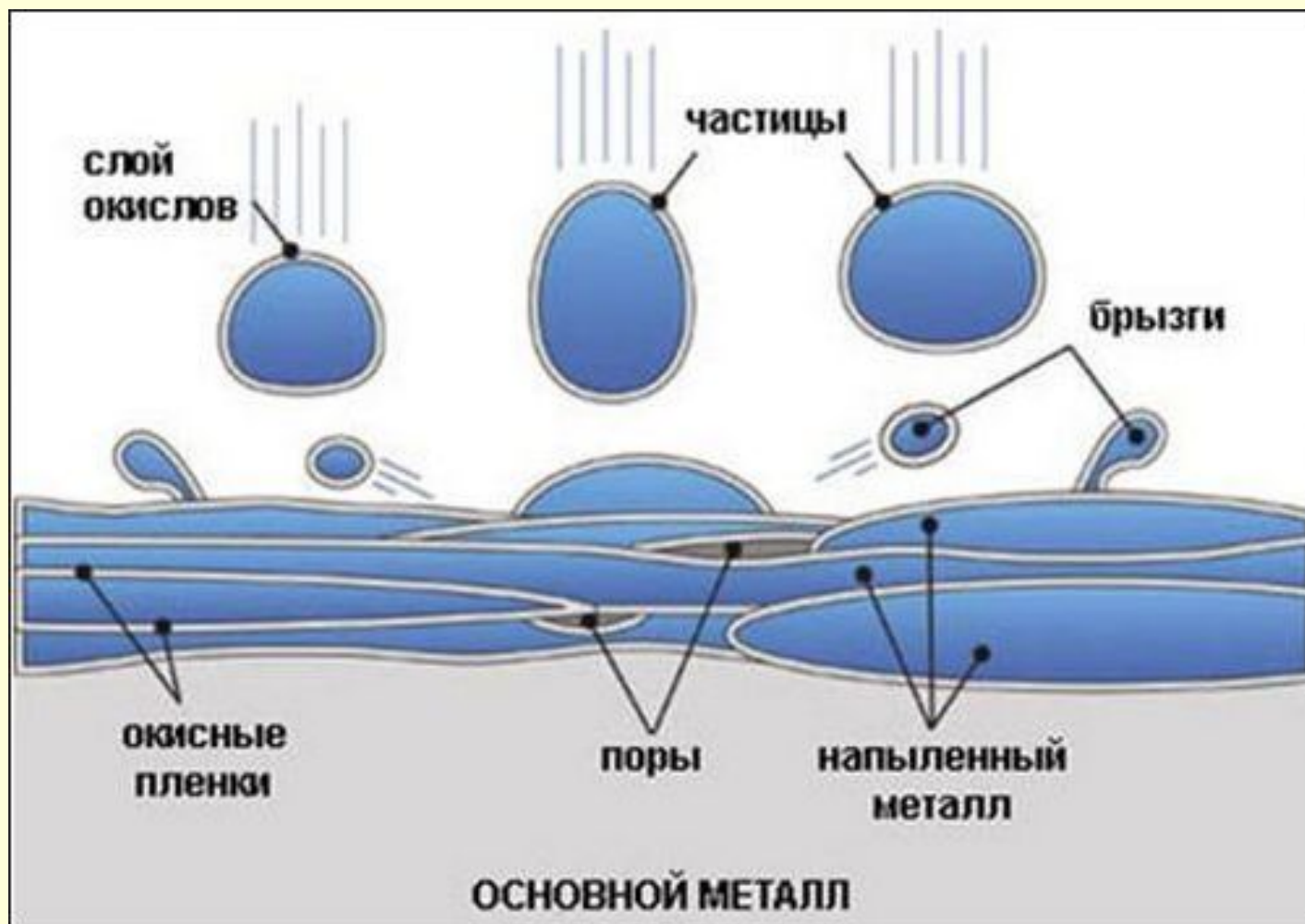


Схема устройства
электрометаллизатора:

1 – проволока; 2 – корпус
аппарата; 3 – механизм для
протягивания проволоки;
4 – наконечник; 5 – воздушное
сопло; 6 – электрическая дуга;
7 – металлизиремая деталь

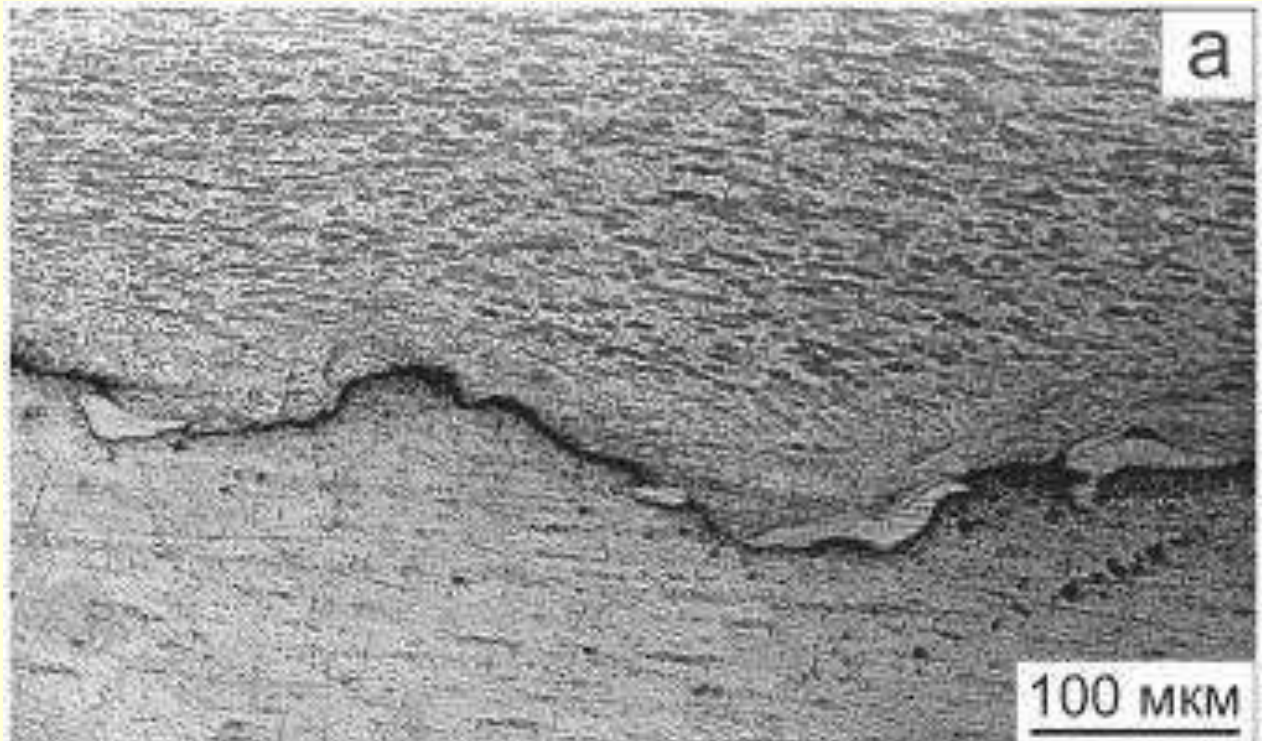


Получаемое покрытие имеет чешуйчатую структуру и высокую пористость. При металлизации расходуется большое количество металла на угар и распыление, покрытие имеет пористую структуру, неравномерную толщину и низкую адгезию к металлу. Толщина получаемого слоя обычно равна 0,5-0,7 мкм.



Плакирование – термомеханический способ

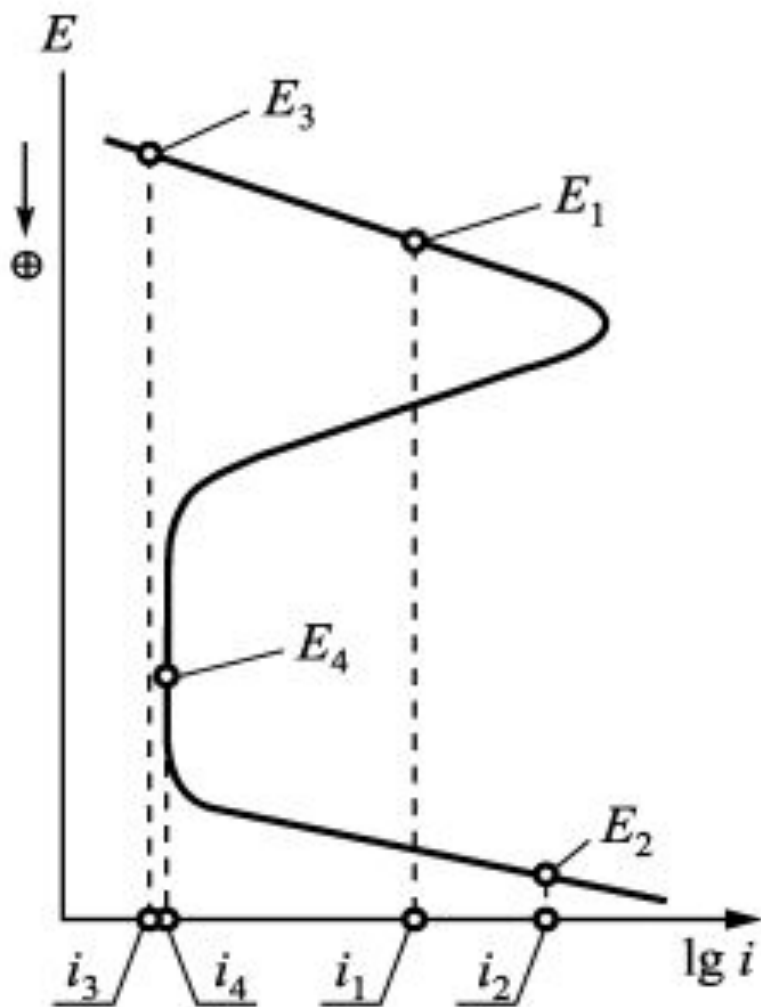
Способ плакирования заключается в том, что на матрицу основного металла накладывают с обеих сторон листы другого металла, затем весь пакет подвергают горячей прокатке. В результате термодиффузии на границе раздела металлов получают прочное многослойное изделие.



Поперечное сечение поверхности раздела титана-алюминия

Электрохимическая защита

Электрохимическая защита является способом противокоррозионной защиты металлических материалов, основанным на снижении скорости их коррозии путем смещения потенциала до значений, соответствующих крайне низким скоростям растворения. Сущность метода состоит в уменьшении скорости электрохимической коррозии металла при поляризации электрода от источника постоянного тока или при контакте с добавочным электродом, являющимся анодом по отношению к корродирующей системе.



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

При анодной защите потенциал защищаемой конструкции смещают в область, положительнее $E_{кор}$.

Катодная защита применяется в тех случаях, когда металл не склонен к пассивации, то есть имеет протяженную область активного растворения, узкую пассивную область, высокие значения критического тока ($i_{кр}$) и потенциала ($E_{кр}$) пассивации.

Способы:

- снижением скорости катодной реакции (деаэрацией растворов);
- поляризацией от внешнего источника тока;
- созданием контакта с другим материалом, имеющим в рассматриваемых условиях более отрицательный потенциал свободной коррозии (протекторная защита).

Катодная защита от внешнего источника

Катодную защиту с использованием поляризации от внешнего источника тока применяют для защиты оборудования из углеродистых, низко- и высоколегированных и высокохромистых сталей, олова, цинка, медных и медно-никелевых сплавов, алюминия и его сплавов, свинца, титана и его сплавов. Как правило, это подземные сооружения (трубопроводы и кабели различных назначений, фундаменты, буровое оборудование), оборудование, эксплуатируемое в контакте с морской водой (корпуса судов, металлические части береговых сооружений, морских буровых платформ), внутренние поверхности аппаратов и резервуаров химической промышленности. Часто катодную защиту применяют одновременно с нанесением защитных покрытий.

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

Основным критерием катодной защиты является защитный потенциал. **Защитным потенциалом** называется потенциал, при котором скорость растворения металла принимает предельно низкое значение, допустимое для данных условий эксплуатации. Характеристикой катодной защиты является **величина защитного эффекта Z, %**:

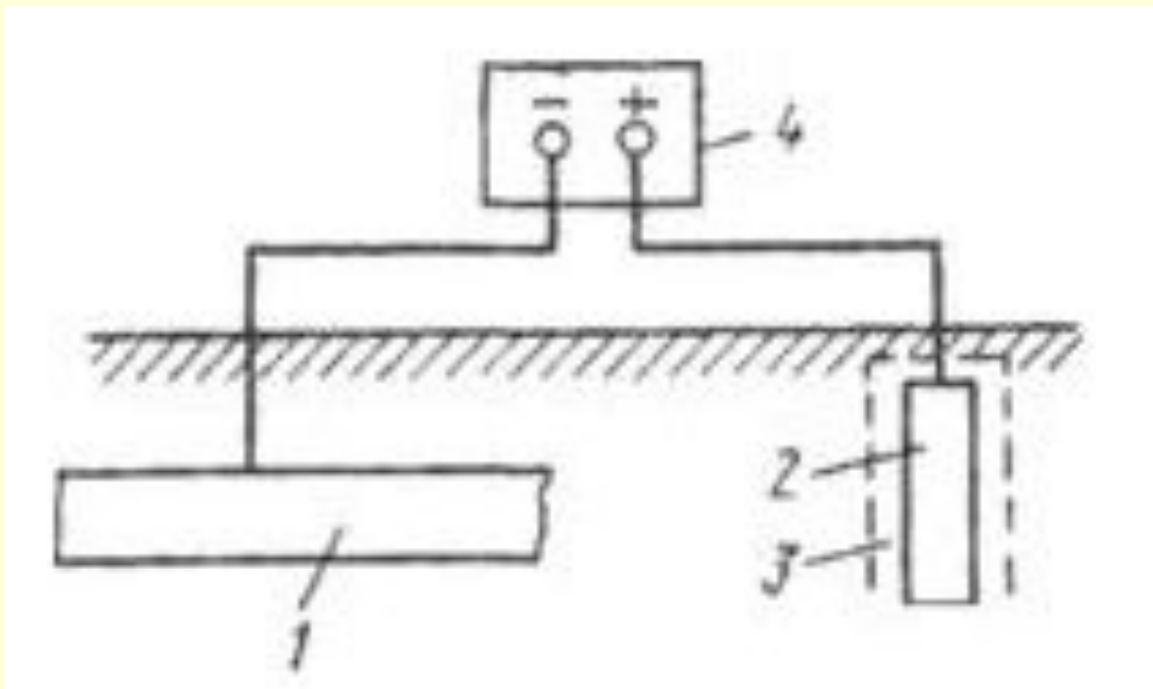
$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100\%$$

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

Коэффициент защитного действия K_3 [г/А] определяют по формуле

$$K_3 = (\Delta m_0 - \Delta m_i) / i_k,$$

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



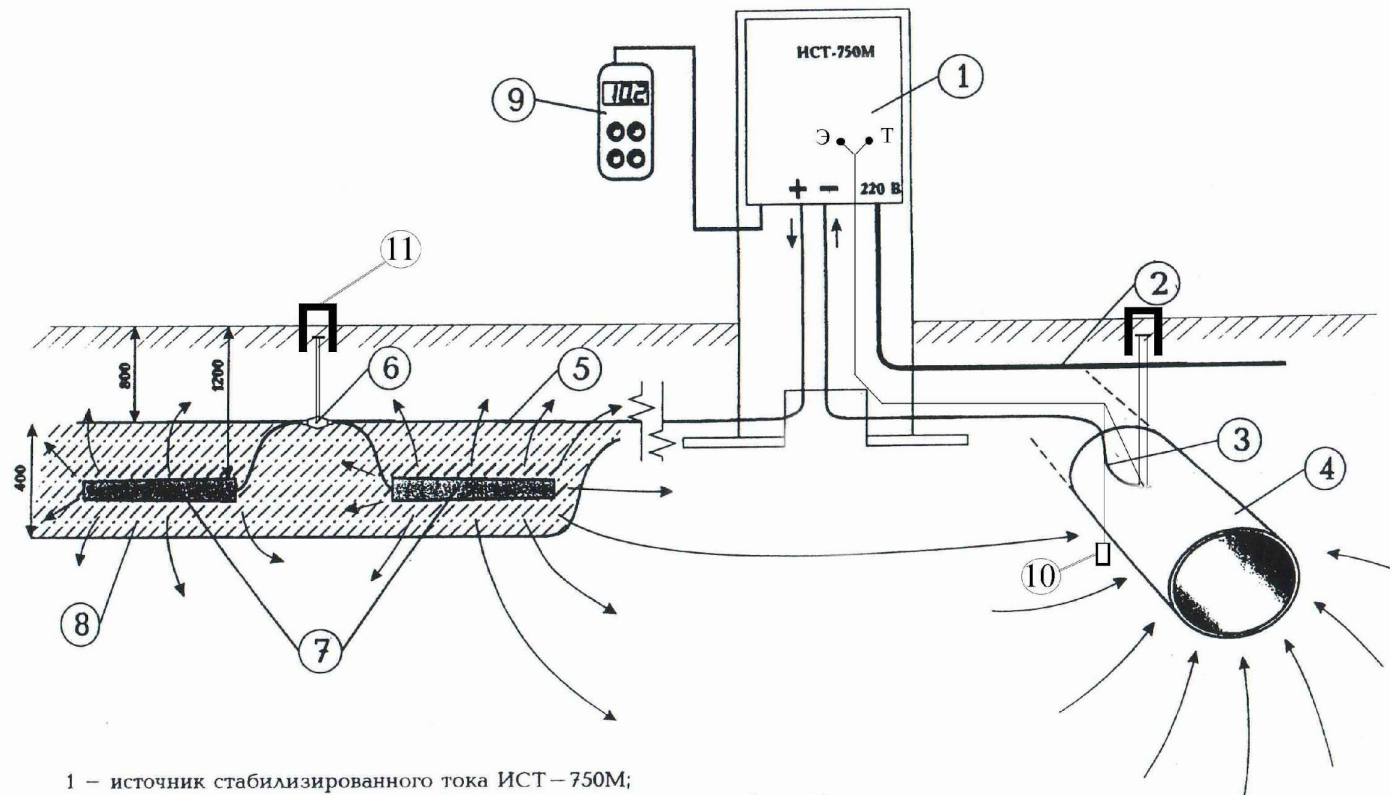
При катодной защите от внешнего источника отрицательный полюс внешнего источника тока 4 присоединяется к защищаемой металлической конструкции 1 , а положительный полюс – к вспомогательному электроду 2 , работающему как анод. При этом потенциал конструкции уменьшается до величины E_3 , соответствующей минимальному току коррозии, а потенциал вспомогательного электрода повышается до E_1 .

В процессе защиты анод активно разрушается и подлежит периодическому восстановлению.

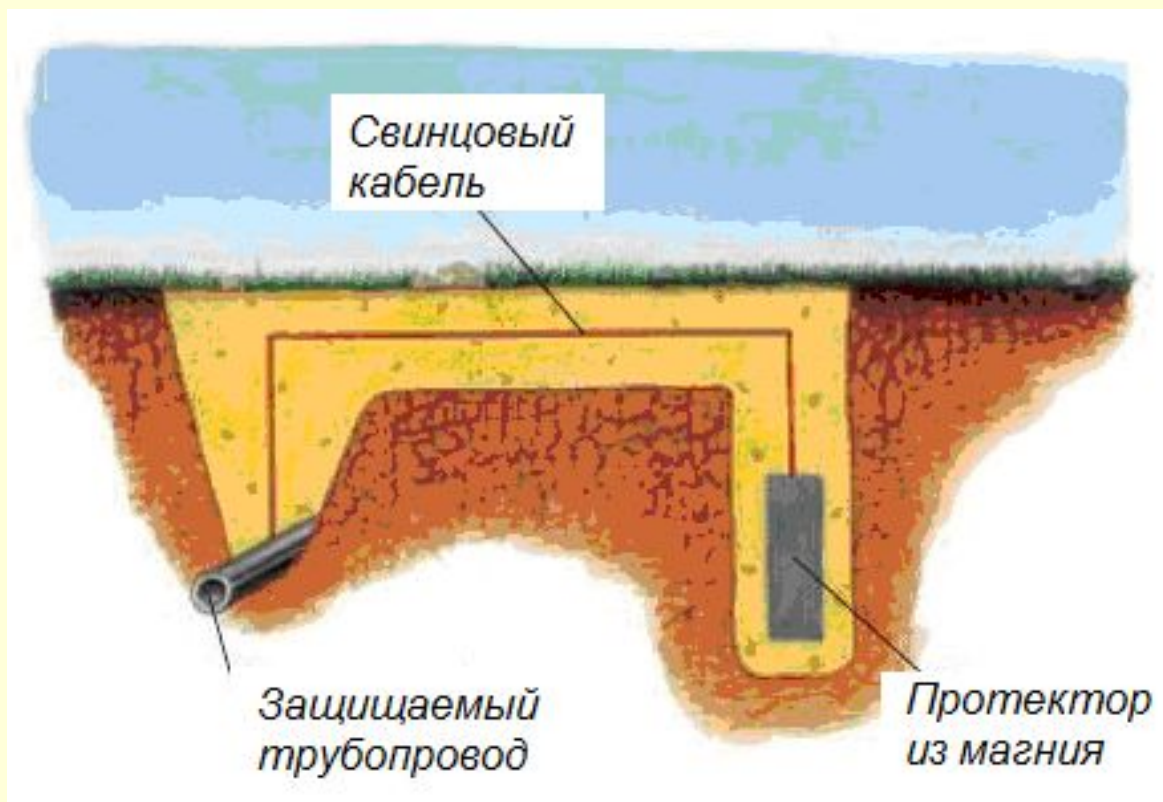
Для уменьшения переходного сопротивления между почвой и анодом применяется засыпка 3 , имеющая высокую электропроводность.

Источниками внешнего тока являются станции катодной защиты, которые имеют следующие обязательные элементы: преобразователь (выпрямитель), вырабатывающий ток; токоподводы к защищаемой конструкции и анодному заземлителю, электрод сравнения.

Схема станции катодной защиты ИСТ-750М



- 1 - источник стабилизированного тока ИСТ - 750М;
- 2 - силовое подключение; 3 - подвод защитного тока (минус);
- 4 - защищаемый трубопровод; 5 - анодный кабель (плюс);
- 6 - муфта; 7 - анодные заземлители; 8 - коксовая обсыпка;
- 9 - терминал ИСТ - 750М.
- 10 - медносульфатный электрод длительного действия типа ЭНЕС-1
- 11 - ковер КУ (контактное устройство)



Протекторная защита

Протекторная защита является разновидностью катодной защиты. К защищаемой конструкции присоединяют более электроотрицательный металл (протектор),

При разрушении анода-протектора его ионы уходят безвозвратно в землю, а освободившиеся электроны перетекают, как избыточные, на защищаемую конструкцию ЗК, выступающую как катод, заряжая его отрицательно. Т.е. под действием э.д.с. гальванопары "ЗК-протектор" в контуре "протектор - земля - ЗК" возникает защитный ток, натекающий, как и положено при электрохимической защите, из земли на ЗК.



Действие протектора ограничивается определенным расстоянием. Максимально возможное удаление протектора от защищаемой конструкции называется **радиусом действия протектора**.

Он зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются электропроводность среды, разность потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией, поляризационные характеристики. С увеличением электропроводности среды защитное действие протектора распространяется на большее расстояние. Так, радиус действия цинкового протектора при защите стали в дистиллированной воде равен 0,1 м, морской воде 4 м, в 3% растворе NaCl – 6 м

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

Протекторы.

1. Магниево-цинковые сплавы (алюминий (5-7%) и цинк (2-5%)), небольшие количества никеля, меди и свинца). Магниево-цинковые сплавы актуальны для защиты от коррозии в условиях сред, где показатель pH не превышает 10,5 единиц (традиционный грунт, пресные и слабосоленые водоемы).
2. Цинковые сплавы (алюминий (до 0,5%); кадмий (до 0,15%); медь и свинец (суммарно до 0,005%)). Применяются для конструкций, расположенных в соленой воде, а также для защиты конструкций, где требуют наивысшей степени противопожарной безопасности и взрывобезопасности (газопроводы и трубопроводы для транспортировки горючих жидкостей).
3. Алюминиево-цинковые сплавы (кадмий, таллий, индий, кремний (в сумме — до 0,02%), а также магний (до 5%) и цинк (до 8%)). В условиях соленой проточной воды на прибрежном шельфе. Протекторные свойства алюминиево-цинковых составов близки со свойствами магниевых сплавов.

Марки магниевых протекторов	Легирующие элементы, %			Примеси предельные, %				
	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ti
МЛ16	7,5...9	2...3	0,15...0,5	0,03	0,15	0,01	0,2	-
МЛ4ВЧ	5...7	2...3	0,15...0,5	0,003	0,004	0,001	0,05	-
МП1	5...7	2...4	0,02...0,5	0,003	0,004	0,001	0,04	0,04

Марка алюминиевого сплава	Легирующие элементы, %				Примеси предельные, %		
	Zn	Mg	Sn	Zr	Fe	Cu	Si
АП2	0,4...0,8	-	-	-	0,1	0,01	0,1
АП3	4...6	-	-	0,001...0,1	0,1	0,01	0,1
АП4	4...6	0,5...1,0	0,05...0,1	-	0,1	0,01	0,1

Мака цинкового сплава	Легирующие элементы, %					Примеси предельные, %		
	Al	Mg	Mn	Ti	Si	Fe	Cu	Pb
ЦП1	0,4...0,8	-	-	-	-	0,001	0,001	0,005
ЦП2	0,5...0,7	0,1...0,3	0,1...0,3	-	-	0,004	0,001	0,005
ЦП3	0,2...0,6	-	-	0,005...0,1	0,005...0,1	0,004	0,001	0,005

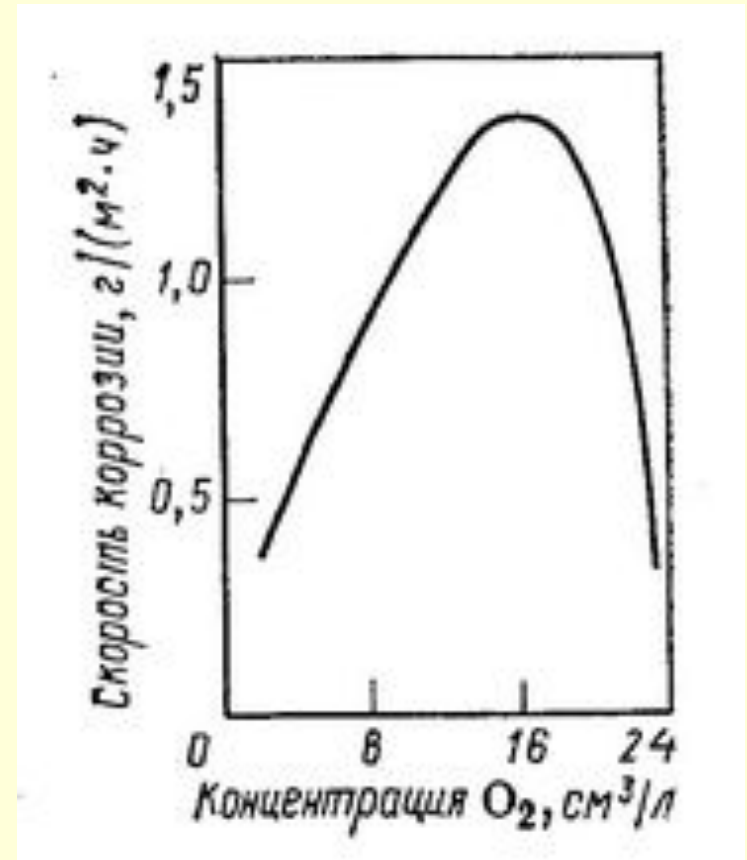
Деаэрация растворов

Известны несколько способов деаэрации воды: химическая деаэрация; термическая деаэрация.

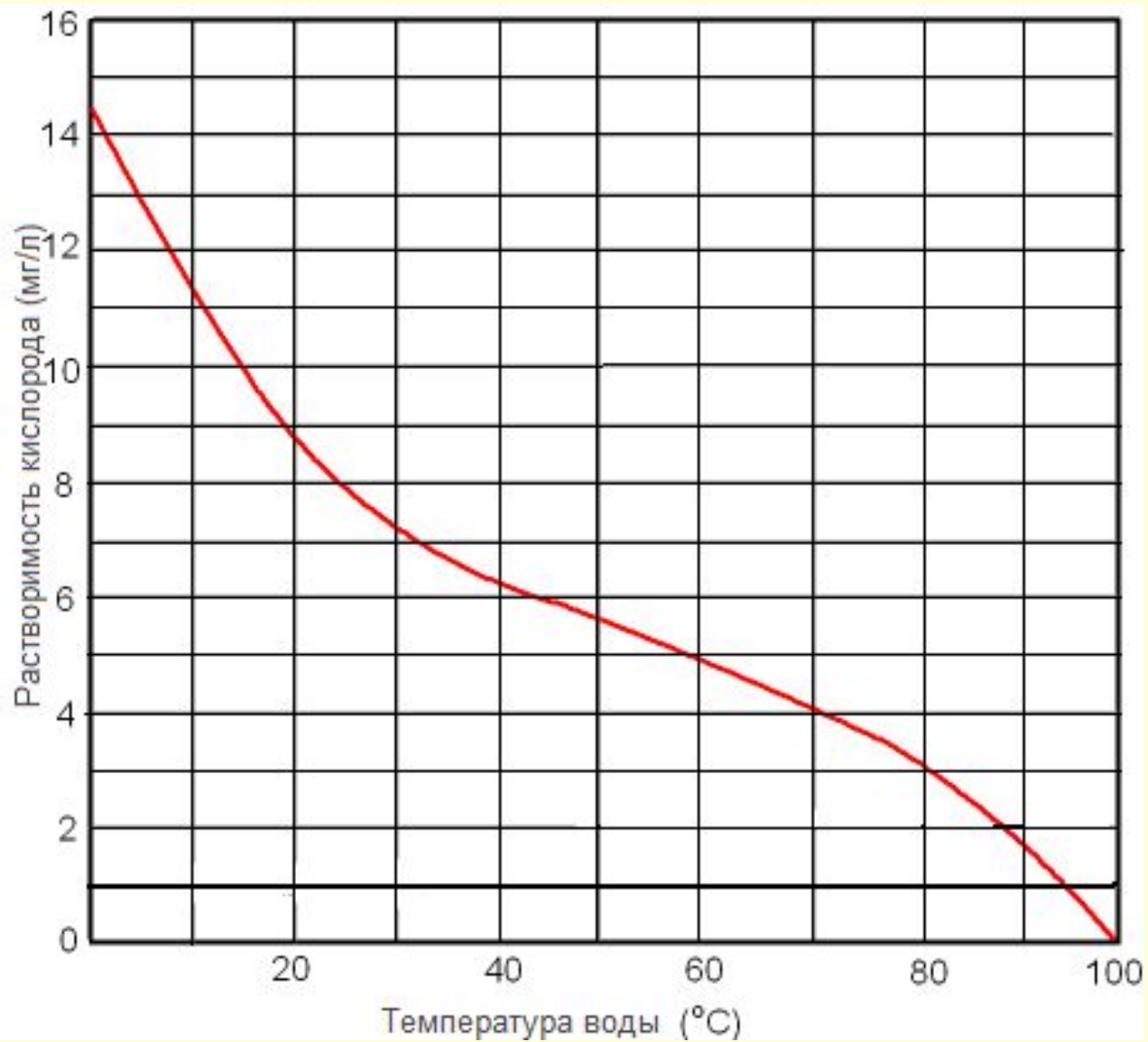
Химический метод заключается в добавлении реагентов, которые связывают растворенные в воде газы. Для химической деаэрации, например, применяется гидразин — дорогостоящий, дефицитный и токсичный кислородопоглотитель.

Применение кислородопоглотителей связано с загрязнением воды продуктами взаимодействия.

Термический метод деаэрации позволяет удалять из воды любые растворенные газы, не внося в воду никаких дополнительных примесей. Одновременно с этим в термическом деаэраторе происходит подогрев рабочего тела. Таким образом, деаэратор является одним из элементов теплообменного оборудования.



Влияние содержания кислорода на скорость коррозии стали в дистиллированной воде (25 °)



Растворимость кислорода в воде

Анодная защита

Анодную защиту применяют при эксплуатации оборудования в хорошо электропроводных средах и изготовленного из легко пассивирующихся материалов.

При анодной защите потенциал активно растворяющегося металла смещают в положительную сторону до достижения устойчивого пассивного состояния.

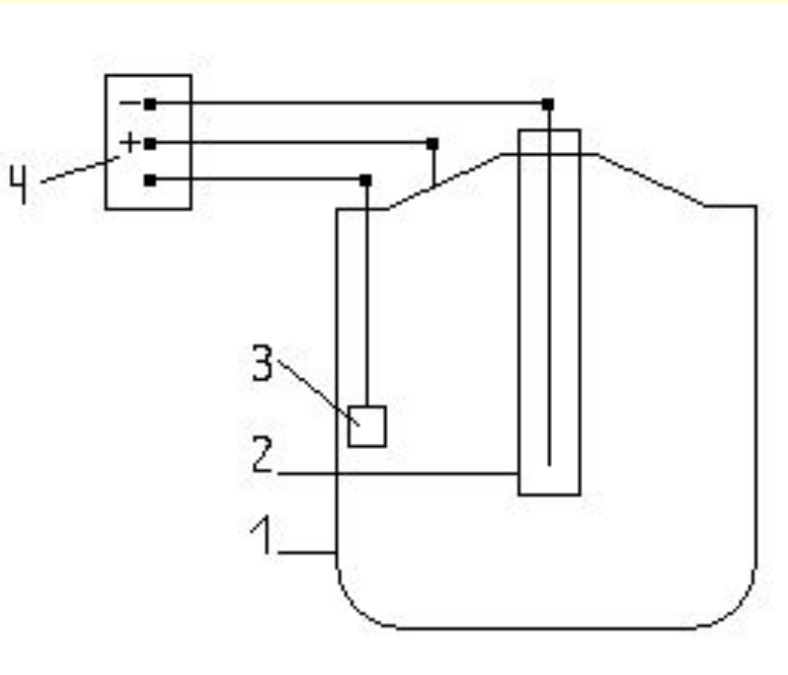
Способы:

- поляризацией от внешнего источника тока,
- введением окислителей в раствор (насыщение кислородом или анодными ингибиторами;
- введением в сплав элементов, способствующих повышению эффективности протекающего на поверхности металла катодного процесса (катодное легирование).

Анодная защита от внешнего источника основана на пропускании тока через защищаемый объект и на смещении потенциала коррозии в сторону более положительных значений (до $E_{пп}$).

Механизм анодной защиты при внешней поляризации связан с окислением металла и образованием его на поверхности пассивирующей пленки под действием кислорода.

Анодная защита в основном применяется в искусственных агрессивных химических средах (окислительные среды, растворы кислот и щелочей), не содержащих анионов Cl^- , Br^- , J^- , F^- , активирующих поверхность металла и предотвращающих образование пассивирующих слоев.



- 1 - защищаемое устройство (анод);
- 2 - катод;
- 3 - электрод сравнения;
- 4 - источник питания (регулятор потенциала).

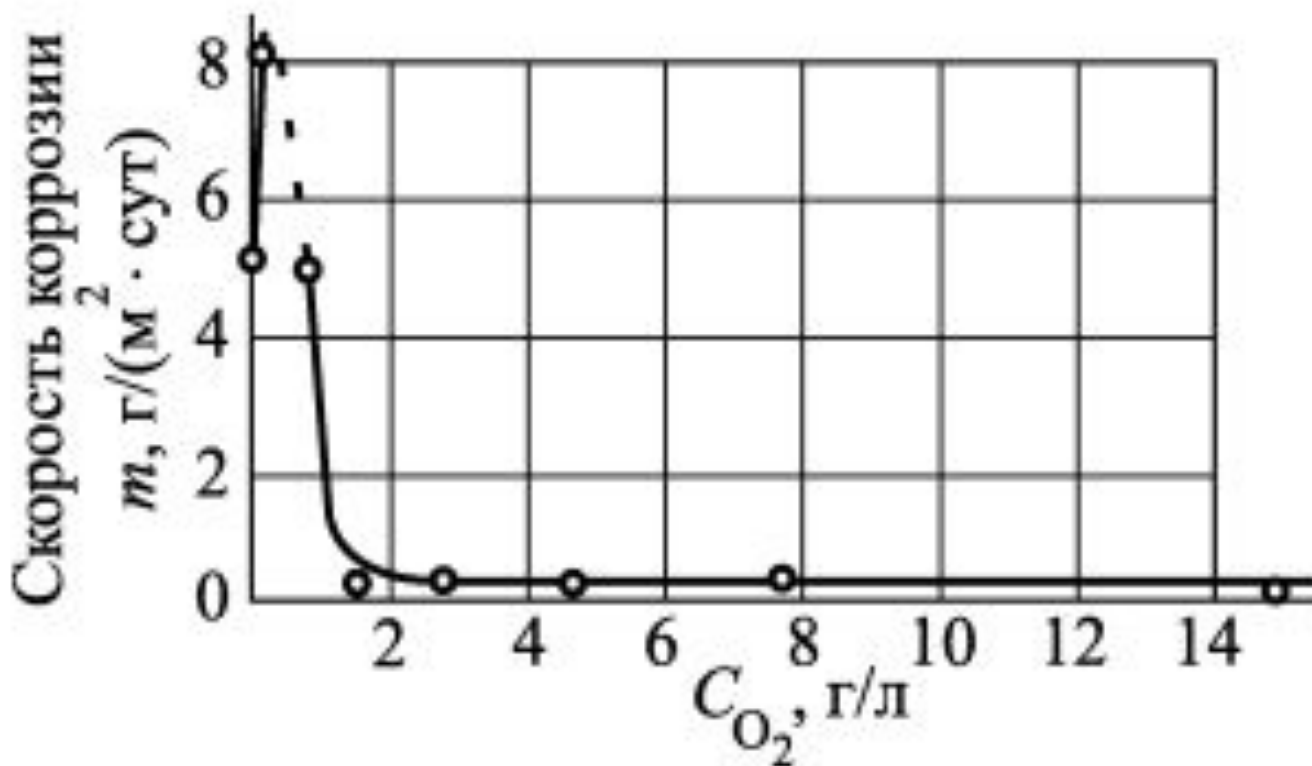
Установка для анодной защиты состоит из объекта защиты, катода (используются малорастворимые элементы – платину, никель, нержавеющие высоколегированные сплавы, свинец, тантал), электрода сравнения и источника электрического тока. Существенным ограничением применения анодной защиты является вероятность возникновения локальных видов коррозии в области пассивного состояния металла.

Анодная защита используется реже, чем катодная, так как к предохраняемому объекту выдвигается множество специфических требований (например, безупречное качество сварных швов трубопроводов или кузова автомобиля, постоянное нахождение электродов в растворе и пр.). Катоды при анодной технологии располагают по строго определенной схеме, которая принимает во внимание все особенности металлоконструкции.

Антикоррозионное легирование направлено на повышение сопротивления сплава действию электрохимической коррозии за счет введения Cr, Ni, Mo, Si, Cu или на перевод опасной местной коррозии в менее опасную равномерную. Повышение антикоррозионных свойств достигается несколькими методами:

- 1) введением легирующих элементов, способствующих образованию слоя продуктов коррозии с высокими защитными свойствами,
- 2) добавлением элементов, повышающих перенапряжение катодного процесса коррозии (благородные металлы),
- 3) введением элементов, увеличивающих термодинамическую устойчивость анодной фазы сплава, а также легкопассивирующихся элементов, облегчающих наступление анодной пассивности сплава.

Кислородная защита является разновидностью электрохимической защиты, при которой смещение потенциала защищаемой металлоконструкции в положительную сторону осуществляется путем насыщения коррозионной среды кислородом. При этом скорость катодного процесса сильно возрастает и металл переходит в пассивное состояние. Применяется при защите теплоэнергетического оборудования, эксплуатирующегося в воде при высоких температуре и давлении.



Анодная защита пассивирующими ингибиторами-окислителями основана на том, что в процессе их восстановления возникает ток, достаточный для перевода металла в пассивное состояние. В качестве ингибиторов могут быть использованы соли Fe^{3+} , нитраты, бихроматы и др. Применение ингибиторов позволяет защищать металл в труднодоступных местах – щелях, зазорах. Недостатком этого способа защиты является загрязнение технологической среды.



Внешний вид внутренней поверхности стальных труб с номинальным диаметром 32 мм после трехлетней эксплуатации в контакте с технической воды, содержащей (а) и не содержащей (б) комплексные добавки (комплексоны) – концентраты марки СП-В 10-0 (ингибиторы коррозии)

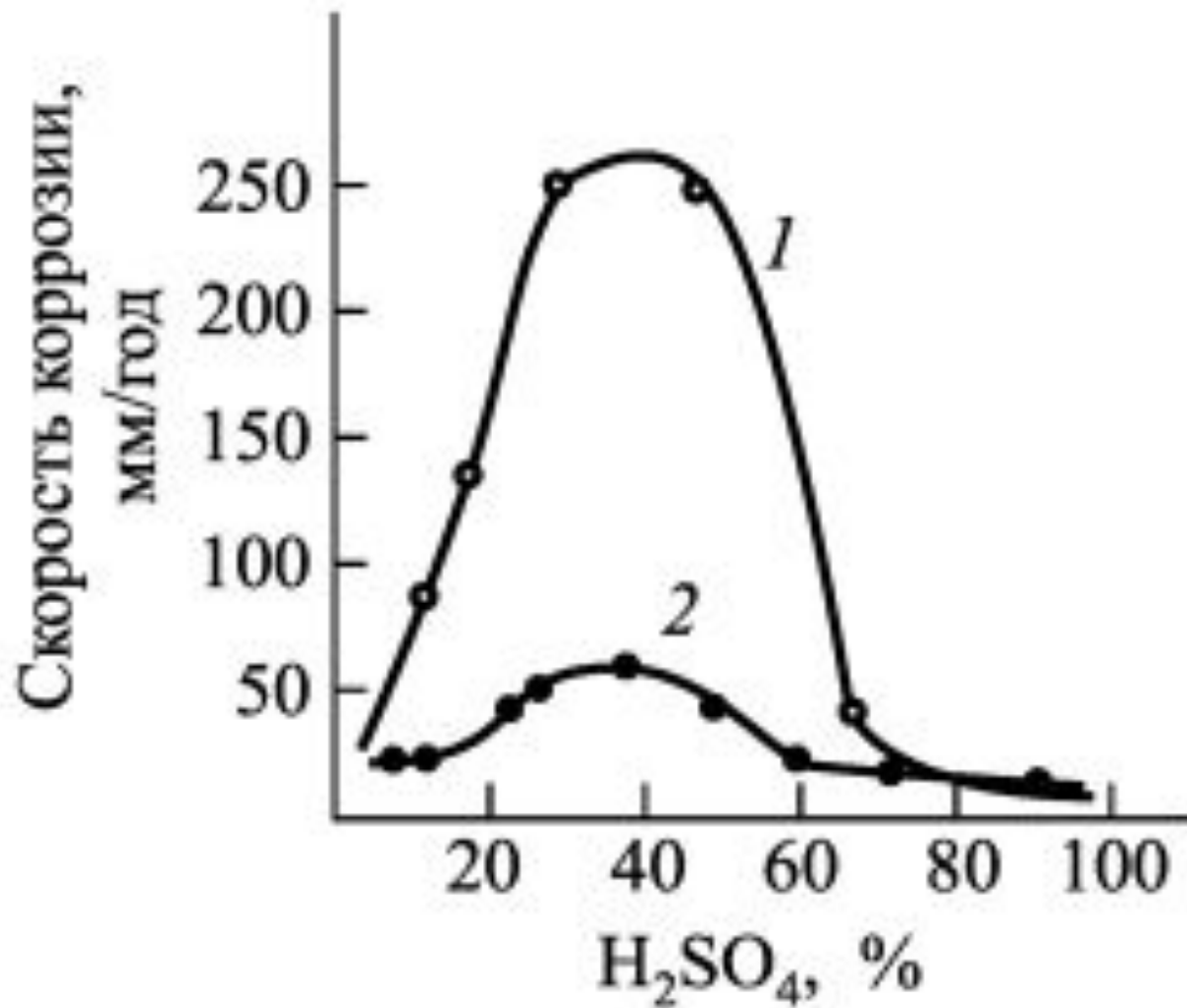
Ингибиторная защита

Ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента.

Ингибиторы подразделяются:

- по механизму своего действия – на катодные, анодные и смешанные;
- по химической природе – на неорганические, органические и летучие;
- по сфере своего влияния – в кислой, щелочной и нейтральной среде.

Действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами, всегда тоньше наносимых покрытий.



Зависимость скорости коррозии стали
в растворах H₂SO₄: 1 - H₂SO₄, 2 - H₂SO₄ + As³⁺ (0,045%)

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Лаки – это коллоидные растворы (размер частиц $1 \cdot 10^{-9}$ м — $5 \cdot 10^{-7}$ м) высыхающих масел или смол в органических растворителях. Защитное твердое покрытие образуется вследствие испарения растворителя или полимеризации масла или смолы при нагревании или под действием катализатора.

Краски представляют собой суспензию (смесь веществ, где твердое вещество распределено в виде мельчайших частиц в жидком веществе во взвешенном (неосевшем) состоянии) минеральных пигментов (размером более 10 мкм) в пленкообразователе.

Эмали – это раствор лака, в который введены измельченные пигменты.

Пленкообразователи – это природные масла, естественные или искусственные смолы. Масла по своему составу представляют собой сложные эфиры, т.е. являются продуктом взаимодействия кислот и спиртов. В основу классификации масел положена их способность к высыханию.

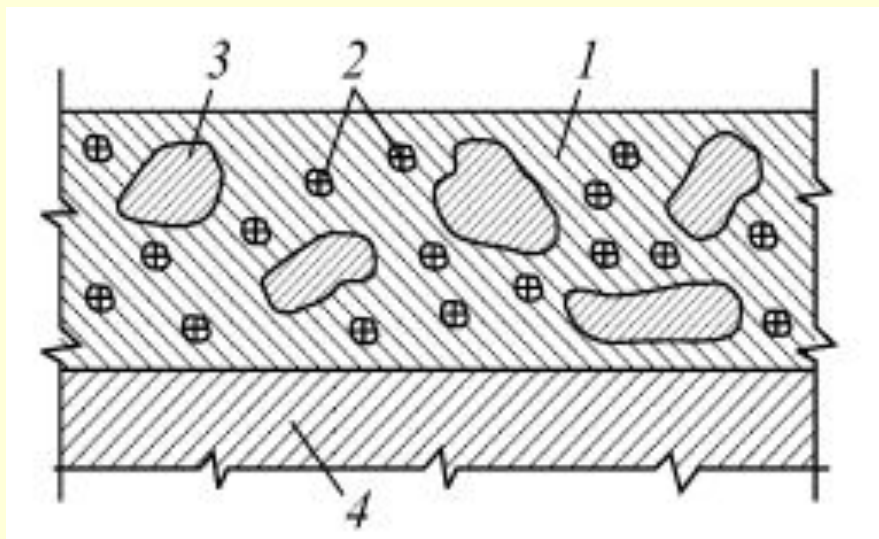
Сиккативы или катализаторы – вещества, вводимые в состав композиций для ускорения высыхания масляных пленок.

Растворители – вещества придающие лакокрасочным покрытиям такую вязкость, при которой они легко наносятся на поверхность. В дальнейшем растворители испаряются.

Пластификаторы или смягчители – это вещества повышающие эластичность пленок после высыхания.

Краски и пигменты вводят в состав лакокрасочных композиций для придания им определенного цвета. Краски растворяются в растворителях, а пигменты находятся в них в нерастворимом мелкодисперсном состоянии.

Наполнители – это инертные вещества, которые вводят в лаки и краски для снижения расхода пигментов, а также для улучшения антикоррозионных свойств пленки.



Строение лакокрасочной пленки:

- 1 – пленкообразователь;
- 2 – наполнитель;
- 3 – пигмент;
- 4 – металл

Основными факторами, влияющими на срок службы покрытия, являются:

- способ подготовки поверхности;
- методы нанесения и отверждения лакокрасочного покрытия;
- толщина комплексного покрытия.



Внешний вид внутренней поверхности стальных труб с номинальным диаметром 32 мм после трехлетней эксплуатации в контакте с технической воды, содержащей (а) и не содержащей (б) комплексные добавки (комплексоны) – концентраты марки СП-В 10-0 (ингибиторы коррозии)

Показатели химической коррозии

Скорость коррозии металлического материала определяется из выражения:

$V = dy / dt$, где y – изменяющаяся в процессе коррозии характеристика свойства материала; t – время коррозии

Глубинный показатель коррозии:

$K_n = \Delta l / \Delta t$, где Δl – глубина (средняя или максимальная) коррозионного разрушения.

Показатель изменения толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии:

$K_n = \Delta h / \Delta t$, где Δh – изменение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии.

Показатель изменения массы:

$K_m = \Delta m / S \cdot \Delta t$, где Δm – изменение массы корродирующего металла; S – поверхность коррозии.

Объемный показатель коррозии:

$K_V = \Delta V / S \cdot \Delta t$, где ΔV – изменение массы корродирующего металла; S – поверхность коррозии.

Механический показатель коррозии:

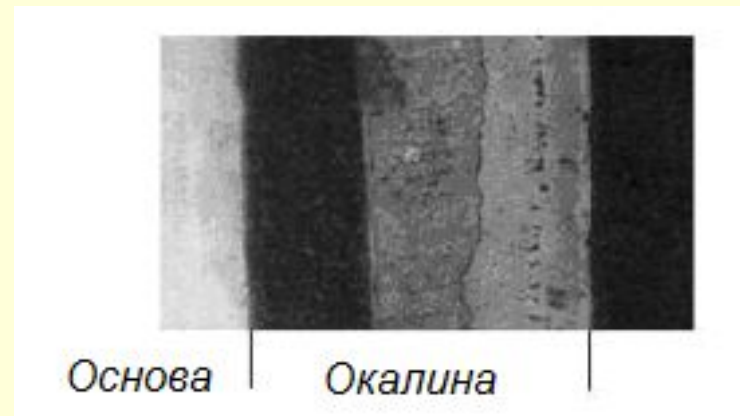
$K_\sigma = (\Delta \sigma / \Delta t) \cdot 100\%$, где $\Delta \sigma$ – относительное изменение характеристики механического свойства.

Виды химической коррозии

По характеру разрушений различают *общий* и *локальный* виды химической коррозии. При этом химическая коррозия может протекать как *компонентно-избирательная* или структурно-избирательная, а локальная коррозия может быть *межкристаллитной* или носить *язвенный* характер.

По природе коррозионной среды различают:

- коррозию в кислородсодержащих
- коррозию серосодержащих газах,
- водородную,
- ванадиевую,
- галогенидную коррозию,
- коррозию в расплавах серы
- и др.

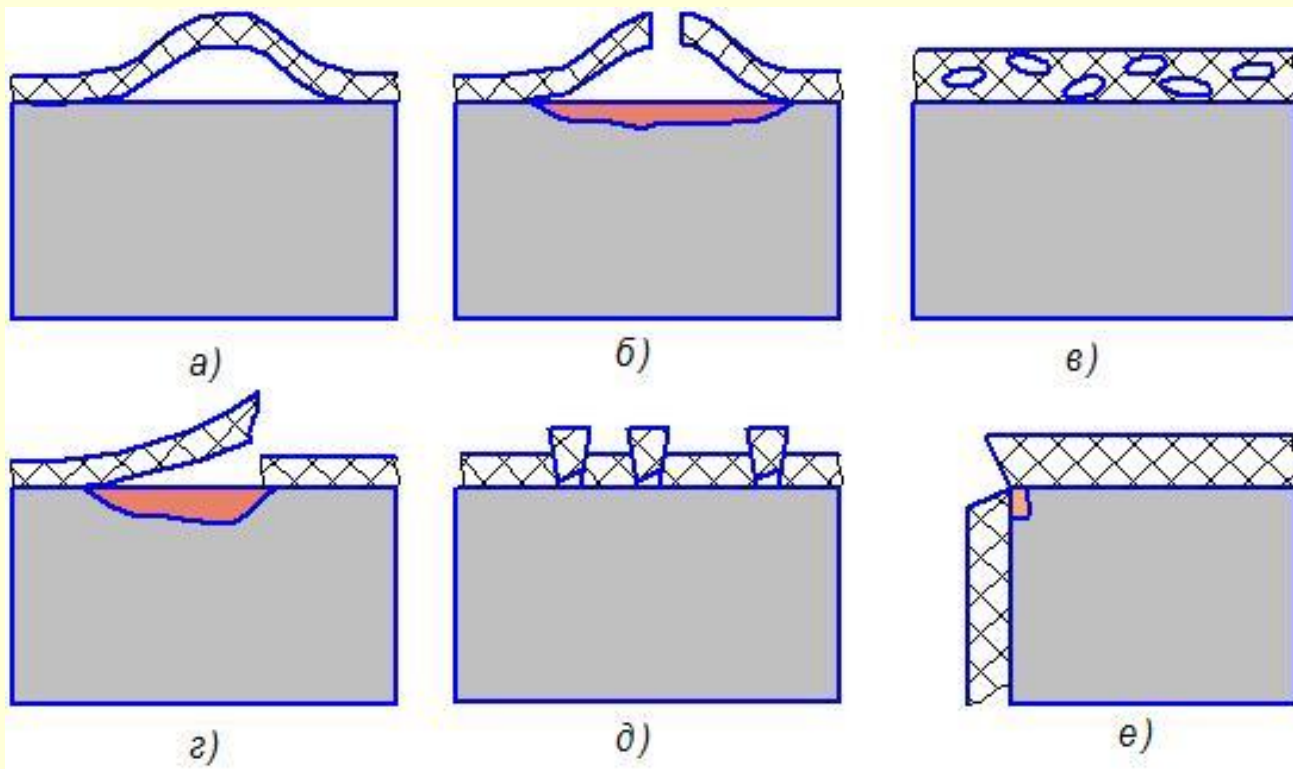


Слоистое строение окалина, образующейся на железе при его окислении на воздухе при повышенной температуре

Факторы, влияющие на сохранность пленок

1. Величина и характер внутренних напряжений и внешних механических нагрузок.
2. Прочность и пластичность оксидной пленки.
3. Сцепление защитной пленки с металлом.
4. Разность коэффициентов линейного и объемного расширения металла и пленки.

Типы разрушения пленок: а) образование пузырей; б) пузыри с разрывом; в) микропузыри; г) растрескивание отслаиванием; д) растрескивание сдвигом; е) растрескивание на углах



Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов

Внешние факторы:

- 1. температура;*
- 2. состав газовой фазы;*
- 3. давление окислителя;*
- 4. скорость движения газовой фазы.*

Зависимость относительной скорости коррозии стали с 0,17 %С от состава газовой фазы при 900 °С:

чистый воздух	100%
чистый воздух+2% SO_2	118%
чистый воздух+5% H_2O	134%
кислород	200%
чистый воздух+5% SO_2 + 5% H_2O	276%

Внутренние факторы:

- 1. Состав сплава.*
- 2. Структура сплава.*
- 3. Состояние поверхности металла и наличие в нем напряжений.*

Защита от газовой коррозии

1. Контролируемые и защитные атмосферы

В промышленных условиях в качестве контролируемых атмосфер используются:

- а) азот и влажный водород (N_2+H_2/H_2O); эту газовую смесь получают диссоциацией аммиака и дожиганием образовавшегося при диссоциации водорода;
- б) азот, моно- и диоксид углерода (N_2+CO/CO_2); данную газовую смесь получают в древесноугольных генераторах;
- в) азот, влажный водород, моно- и диоксид углерода ($N_2+H_2/H_2O+CO/CO_2$): эта атмосфера – продукт неполного сгорания углеводородов;
- г) азот, моно- и диоксид углерода, метан, водород ($N_2,CO/CO_2,CH_4/H_2$); эта науглероживающая атмосфера, выполняющая кроме защитных функций и роль науглероживающей.

Часто, особенно в практике термической обработке используются атмосферы, называемые эндо- и экзотермическими контролируруемыми атмосферами (эндо- и экзогаз).

Состав экзогаза: 10% CO ; 16% H_2 ; <0,05% CO_2 ; 1,5% CH_4 ; остальное N_2 .

Состав эндогаза: 20 % CO ; 40 % H_2 ; <1% CH_4 ; остальное N_2 .

Защита от газовой коррозии

2. Жаростойкое легирование

Следует указать три наиболее обоснованные теории, отличающиеся предполагаемым механизмом действия легирующей добавки:

- 1) ионы легирующего элемента, входя в решетку оксида основного металла, уменьшают ее дефектность и соответственно скорость массопереноса в ней;
- 2) легирующий элемент на поверхности защищаемого материала образует специальный защитный оксид, препятствующий окислению основного металла;
- 3) легирующий элемент с основным металлом образуют двойной оксид типа шпинели, обладающий повышенными защитными свойствами.

В настоящее время, основываясь на изложенных теоретических позициях, созданы жаропрочные стали и сплавы, обладающие при этом и достаточно высокой жаростойкостью.

Защита от газовой коррозии

3. Жаростойкие сплавы

Жаростойкость – способность металла сопротивляться окислению в газовой среде или в других окислительных средах при повышенных температурах.

К жаростойким относятся стали и сплавы, работающие в ненагруженном или слабонагруженном состоянии при температурах выше 550 °С и обладающие стойкостью против химического разрушения поверхности в газовых средах.

Жаростойкие сплавы имеют никелевую, железную или железо-никелевую основу и содержат до 30% хрома.

Могут быть легированы:

- кобальтом;
- никелем;
- алюминием;
- кремнием.

Защита от газовой коррозии

4. Поверхностная защита

Диффузионная металлизация – термодиффузионное насыщение легирующим элементом поверхности защищаемого металла. Метод позволяет существенно снизить расход легирующих элементов, повышающих жаростойкость металла.

Алитирование – процесс насыщения поверхностного слоя защищаемого материала алюминием. Цель – повышение окислительной (жаростойкости) и сопротивления атмосферной коррозии.

Силицирование – процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя сплава кремнием. Силицирование – надёжный способ предохранения от газовой коррозии тугоплавких металлов (*Nb, W, Mo, Ta*, сталей и др.).

Хромирование – процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя сплава хромом. Хромирование повышает износостойкость, коррозионную стойкость, жаростойкость сопротивление усталости.

Фосфатирование – создание химическим путём на поверхности металлических изделий плёнки нерастворимых фосфатов, предохраняющей металл (при дополнительном нанесении лакокрасочного покрытия) от коррозии.

Неорганические неметаллические покрытия.





КОРОВОВ.РФ





Внешний вид внутренней поверхности стальных труб с номинальным диаметром 32 мм после трехлетней эксплуатации в контакте с технической воды, содержащей (а) и не содержащей (б) комплексные добавки (комплексоны) – концентраты марки СП-В 10-0 (ингибиторы коррозии)