

А.Б. КИЛИМНИК, И.В. ГЛАДЫШЕВА

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

УДК (539.3/.6:669.018.8)(075.8)
ББК К66-16я73
К392

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат химических наук, доцент, учитель высшей категории
ТОГОУ – ОШИ "Политехнический лицей-интернат ТГТУ"

Б.И. Исаева

Кандидат химических наук, доцент ТГТУ

И.В. Якунина

Килимник, А.Б.

К392 Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии : учебное пособие / А.Б. Килимник, И.В. Гладышева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 80 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0710-0.

Рассмотрены вопросы теории химической стойкости материалов, методы защиты от коррозии. Содержит дополнительный материал, облегчающий изучение курса и написание раздела дипломного проекта "Обоснование выбора конструкционных материалов и методов защиты от коррозии".

Предназначено для студентов 1 – 5 курсов всех форм обучения по специальностям 240401, 240801, 240802, 240902, 260601, 261201; может быть полезно студентам 1 курса специальностей 110301, 110302, 110304, 140211, 220301 и может использоваться при изучении теории, подготовки к лабораторным работам, а также при выполнении дипломных проектов.

УДК (539.3/6:669.018.8)(075.8)
ББК К66-16я73

ISBN 978-5-8265-0710-0

© Тамбовский государственный

технический университет (ТГТУ), 2008

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

А.Б. Килимник, И.В. Гладышева

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Утверждено Ученым советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов 1 – 5 курсов всех форм обучения
по специальностям 240401, 240801, 240802, 240902, 260601, 261201



Тамбов
Издательство ТГТУ
2008

Учебное издание

КИЛИМНИК Александр Борисович,
ГЛАДЫШЕВА Ирина Владимировна

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано к печати 11.04.2008
Формат 60 × 84/16. 4,65 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 180

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Машины, аппараты и коммуникации на химических предприятиях работают в условиях воздействия сильноагрессивных сред, и это нередко приводит к их преждевременному износу и возникновению аварийных ситуаций вследствие коррозии или деструкции конструкционных материалов.

Ежегодно около трети выплавляемого металла теряется в результате коррозии, причем десятая часть его рассеивается в виде продуктов коррозии.

Ущерб, наносимый коррозией, складывается из прямых и косвенных потерь. К ним относятся: стоимость прокорродированного оборудования, затраты на замену или ремонт машин и аппаратов, стоимость испорченных реагентов и продуктов химико-технологического процесса, выплаты пострадавшим в результате аварий, связанных с коррозионными разрушениями цехового оборудования и т.д. Полностью учесть экономические и моральные потери чрезвычайно трудно.

Вышеизложенное определяет необходимость включения дисциплины "Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии" в учебные планы подготовки инженеров-механиков по специальностям: 240401, 240801, 240802, 240902, 260601, 261201 и может быть полезно студентам I курса специальностей 110301, 110302, 110304, 140211, 220301.

Основами курса являются: химия, физика, физическая химия и материаловедение. Курс логически связан с дисциплинами: "Процессы и аппараты химической технологии" и "Химическая технология".

В пособии рассмотрены вопросы теории коррозии и деструкции, методы защиты материалов и аппаратов от разрушения.

Пособие имеет структуру, позволяющую студенту при изучении курса:

- получить представление о месте и роли теории коррозии и методов защиты от нее в проектировании и при эксплуатации оборудования химических производств;
- изучить теоретические основы курса;
- изучить методы защиты от коррозии и деструкции;
- научиться анализировать коррозионную ситуацию на предприятии и выбирать конструкционные материалы для изготовления оборудования и методы защиты от коррозии.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ И ДЕСТРУКЦИИ

Коррозия – это процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов при их физико-химическом взаимодействии с окружающей средой.

Деструкция – это процесс непреднамеренного разрушения неметаллических материалов при их физическом, механическом, физико-химическом и биологическом взаимодействии с окружающей средой.

Главной причиной разрушения материалов является их термодинамическая неустойчивость в условиях эксплуатации оборудования.

Многочисленны реальные среды, в которых работают конструкционные материалы. Еще более разнообразны условия работы аппаратов и характер их разрушения. В связи с этим введена классификация коррозионных и деструкционных процессов по механизму, условиям протекания и характеру разрушения материалов.

По механизму разрушения материалов различают коррозионные процессы, протекающие по химическому или электрохимическому механизмам.

Химическая коррозия или деструкция – это процесс самопроизвольного разрушения материалов вследствие химического взаимодействия их с окружающей средой. При этом продукт коррозии образуется за счет реакции атомов металла и молекул окислителя на данном участке поверхности материала и остается или удаляется с нее в зависимости от природы продукта коррозии. Например, химическая коррозия наблюдается при контакте металлов с сухими газами при высокой температуре или с жидкими неэлектролитами (например, расплавленная сера); химическая деструкция стекла – при воздействии на него растворов гидроксида натрия или фтороводорода.

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металлов с растворами или расплавами электролитов, причем разрушаются анодные участки поверхности металла, а на катодных – протекает процесс восстановления окислителя. Например, при коррозии углеродистой стали в кислой деаэрированной среде на анодных участках (кристаллиты железа) происходит окисление атомов железа, а на катодных (зерна углерода или карбида железа) – восстановление ионов гидроксония. Освобождающиеся в анодном процессе электроны внутри металла перемещаются к катодным участкам поверхности и ассимилируются ионами гидроксония с образованием газообразного водорода.

По условиям протекания выделяют следующие виды коррозии: газовую – коррозия металлов в сухих газах при высокой температуре; в неэлектролитах – коррозия железа в расплавленной сере или в бензине; атмосферную; в растворах и расплавах электролитов; грунтовую; биокоррозию; контактную; щелевую и т.д.

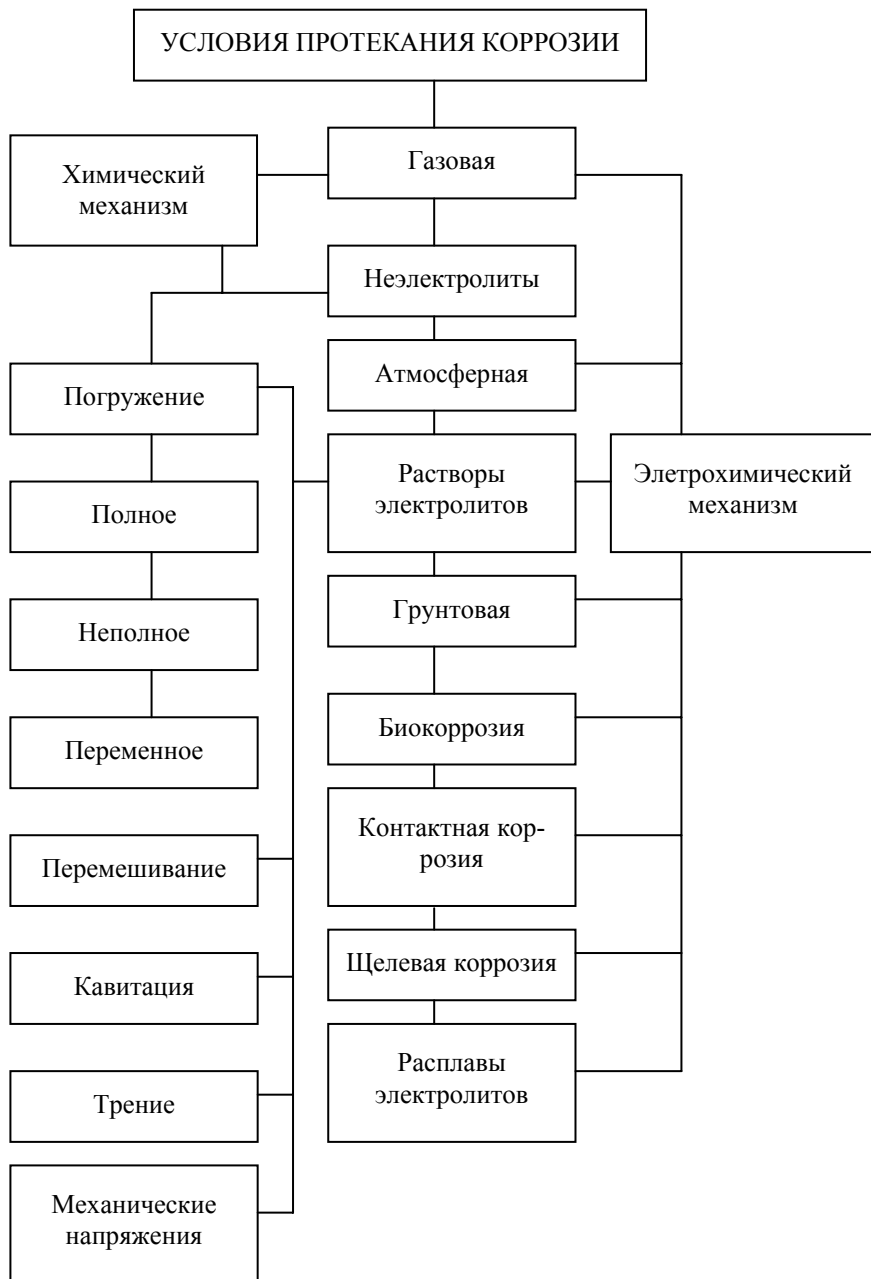


Рис. 1.1. Взаимосвязь условий протекания и механизмов коррозии

Кроме состава агрессивной среды большое значение имеют и такие условия работы оборудования, как наличие постоянных, переменных и знакопеременных механических напряжений; полного, неполного и переменного погружения в жидкость; перемешивания, кавитации, трения и т.п.

В реальных условиях работы химического оборудования чаще всего наблюдается совместное воздействие многих факторов. Взаимосвязь условий протекания процессов коррозии с механизмами реакций металлов в агрессивных средах показана на рис. 1.1.

Следует отметить, что электрохимический механизм разрушения металлов может наблюдаться и при газовой коррозии в условиях возникновения электрических разрядов.

По характеру разрушения материалов все процессы коррозии делятся на сплошную и местную (локальную) коррозии.

Сплошная коррозия протекает на всей поверхности материала. Она может быть равномерной и неравномерной. При равномерной коррозии материал разрушается на одинаковую глубину в единицу времени по всей поверхности. Неравномерная коррозия характеризуется различной скоростью разрушения на отдельных участках поверхности материала.

Локальная коррозия подразделяется на пятнистую, язвенную, питтинговую, подповерхностную, сквозную, компонентно-избирательную, структурно-избирательную, транскристаллитную, межкристаллитную и т.п.

Пятнистая коррозия наблюдается на латуни в виде отдельно расположенных пятен. Язвенная коррозия при разрушении малоуглеродистых сталей характеризуется возникновением раковин, заполненных продуктами коррозии.

Подповерхностная коррозия возникает в случаях, когда внутри металлических материалов имеются расслоения, ликвационная рыхлость и другие дефекты.

Межкристаллитная коррозия распространяется по граням зерен кристаллов, а транскристаллитная – через тело кристаллов.

Большую опасность представляют питтинговая, подповерхностная, сквозная и межкристаллитная коррозии. Питтинго-

вая коррозия начинается с точечного поражения диаметром от долей до двух миллиметров и может привести к подповерхностным и сквозным разрушениям материала. При этом резко понижается механическая прочность металла. Межкристаллитная коррозия распространяется по граням кристаллитов и при этом внешний вид изделий не изменяется, а физико-механические свойства значительно ухудшаются.

Сплошная и местная коррозия могут протекать как по электрохимическому, так и химическому механизмам в зависимости от состава агрессивной среды и условий протекания процесса.

Деструкция неметаллических материалов протекает при воздействии инфракрасного, видимого, ультрафиолетового и радиационного излучений; химических реагентов, продуктов жизнедеятельности биологических объектов и механических напряжений.

При термическом, фотохимическом, радиационном, химическом и биологическом воздействиях на полимерные материалы наблюдается отщепление функциональных групп от полимерной цепи.

Фотохимическое и радиационное облучение приводит к образованию пространственных структур, повышающих прочность материала и уменьшающих их газопроницаемость.

Разрыв полимерных цепей на отдельные звенья происходит под действием радиации, химических реагентов, продуктов жизнедеятельности микроорганизмов и механических нагрузок.

Приведенная классификация коррозионных и деструкционных процессов может быть положена в основу при создании системы автоматизированного выбора конструкционных материалов и метода защиты от коррозии. Блок-схема такой системы показана на рис. 1.2.

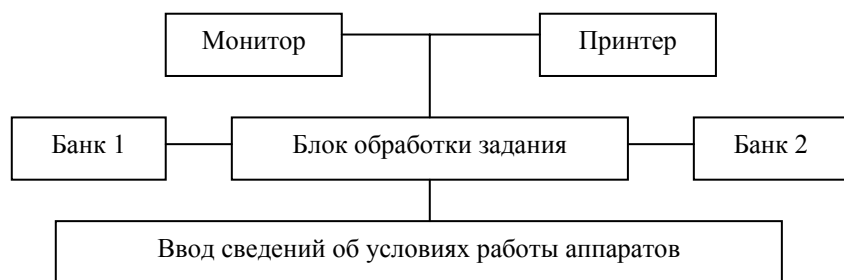


Рис. 1.2. Блок-схема системы автоматизированного выбора конструкционных материалов и методов защиты

Пользователь системы вводит в нее сведения о составе агрессивной среды, условиях работы оборудования, допустимых видах разрушения материалов, ограничениях на загрязнение выпускаемой продукции веществами, образующимися в ходе коррозии и т.д. После автоматической обработки введенной информации результаты выводятся на монитор или принтер.

Обработка введенной в систему задачи осуществляется по программе, блок-схема которой показана на рис. 1.3.

Перед выполнением программы пользователь системы может сделать запрос и получить сведения о месте производства необходимых ему материалов, возможности их поставки, цене и других условиях.

Для оценки и сравнения коррозионной стойкости материалов применяют качественные и количественные показатели коррозии.



Рис. 1.3. Блок-схема программы для системы автоматизированного выбора материалов и метода защиты от коррозии

Качественные показатели коррозии основаны на визуальной оценке коррозионного разрушения при сравнении контрольных образцов материалов и подвергнутых воздействию агрессивной среды. Также используется индикаторный метод;

фиксация изменения окраски индикатора, введенного в агрессивную среду.

При визуальной оценке коррозионных разрушений применяют лупы, металлографические микроскопы и бинокли (для облегчения контроля коррозионного состояния коммуникаций, проложенных на высоких эстакадах).

Более точную информацию о коррозии материалов дают количественные показатели коррозии.

Количественные показатели коррозии основаны на измерении физико-химических и физико-механических свойств образцов материала и агрессивной среды до и после коррозионного воздействия (изменение отражательной способности материала, его прочности, эластичности, удельного сопротивления и т.п.).

Для оценки скорости коррозии материалов, применяемых в химической промышленности чаще всего, используются массовый и глубинный показатели коррозии.

Массовый показатель коррозии K_m характеризует изменение массы образца в единицу времени с единицы поверхности ($г / (м^2 \cdot ч)$):

$$K_m = \frac{m - m_1}{st},$$

где m – масса образца металла до испытания, г; m_1 – масса образца металла после коррозионного воздействия, г; S – поверхность образца металла, $м^2$; t – время испытания, ч.

Глубинный показатель коррозии (Π) характеризует глубину коррозионного разрушения в единицу времени (мм/год). Он положен в основу десятибалльной шкалы коррозионной стойкости металлов, а массовый – пятибалльной шкалы. Наиболее употребительной является десятибалльная шкала стойкости металлов.

Глубинный и массовый показатели коррозии целесообразно применять для оценки скорости равномерной коррозии. В других случаях использование их значений имеет меньшую практическую ценность.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

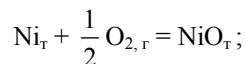
2.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Химическая коррозия металлов часто протекает в атмосфере сухих газов при высоких температурах. При этом металлы характеризуются двумя свойствами: способностью противостоять химическому воздействию окислителя (жаростойкость) и способностью длительно сохранять высокие механические показатели (жаропрочность).

Вероятность протекания химической коррозии металлов определяется на основании термодинамических расчетов. Критерием самопроизвольности химических процессов является убыль энергии Гиббса ΔG , расчет изменения которой можно произвести с учетом зависимости теплоемкости от температуры по методу Темкина-Шварцмана.

Например, определение термодинамической вероятности коррозии никеля в атмосфере чистого кислорода при 500 К по методу Темкина-Шварцмана проводят в следующем порядке:

1) записывают уравнение химической реакции:



2) выписывают из справочника [9, табл. 41] в табл. 2.1 значения термодинамических свойств для участников реакции;

3) выписываются значения коэффициентов M_0 , M_1 и M_{-2} из справочника [4, табл. 45]: $M_0 = 0,1133$; $M_1 = 0,0407 \cdot 10^3$ и $M_{-2} = 0,0407 \cdot 10^{-3}$;

2.1. Сведения для участников реакции

Вещество	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$, Дж/моль			S_{298}° , Дж/моль
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c' \cdot 10^{-5}$	
$Ni_{г}$	0	16,99	29,46	–	29,87
$1 / 2O_{2,г}$	0	15,72	1,69	–1,88	102,57
$NiO_{г}$	–239,74	–20,88	157,23	16,28	37,99

4) рассчитывают изменение термодинамических характеристик (табл. 2.1) по первому следствию из закона Гесса и подставляют полученные данные и значения коэффициентов: M_0 , M_1 и M_{-2} в уравнение Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{f, 298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta c'M_{-2}).$$

При коррозии никеля в воздухе необходимо учитывать парциальное давление кислорода P_{O_2} . В данном случае расчет проводят по формуле

$$\Delta G_{500} = \Delta G_{500}^{\circ} - RT \ln P_{O_2}^{0,5}.$$

Полученные результаты вычисления изменений энергии Гиббса в обоих случаях свидетельствуют о термодинамической возможности протекания коррозии никеля как в чистом кислороде, так и в воздухе.

Для расчетов изменения энергии Гиббса другими методами (с учетом среднего значения теплоемкости в заданном интервале температур или по уравнению: $C_p = a + bT + c'T^2$) можно воспользоваться программами, приведенными в [9].

Термодинамические расчеты позволяют определить лишь вероятность осуществления коррозии и не дают сведений о скорости процесса. Многие термодинамически неустойчивые металлы (Ni, Fe, Cr, Ti, Al и др.) хорошо противостоят коррозии благодаря образованию на них тонкой пленки оксида металла.

2.2. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Скорость коррозии металлов подчиняется закономерностям гетерогенных химических реакций. При этом можно выделить два случая: первый – продукт коррозии непрерывно удаляется с поверхности металла или, по крайней мере, не мешает проникновению окислителя к поверхности; второй – продукт коррозии удерживается на поверхности металла, препятствует доступу окислителя и тормозит процесс разрушения металла.

В первом случае скорость реакции подчиняется уравнению Аррениуса:

$$v = C^n K_0 \exp(-E^* / RT),$$

где v – скорость реакции; C – концентрация окислителя; K_0 – константа скорости реакции при T , стремящейся к бесконечно большой величине; E^* – энергия активации; n – порядок реакции.

Во втором случае зависимость скорости реакции от концентрации окислителя описывается более сложными уравнениями.

Рассмотрим законы роста оксидных пленок на металлах. Процесс образования оксидной пленки состоит из нескольких стадий:

1. Доставка окислителя к поверхности металла.
2. Адсорбция окислителя на поверхности металла и образование хемосорбированной пленки кислорода.
3. Превращение хемосорбированной пленки в состояние оксида металла. При этом образуется первичная тончайшая пленка оксида металла.
4. Доставка окислителя к внешней поверхности оксидной пленки.
5. Адсорбция окислителя на внешней поверхности оксида.
6. Ионизация окислителя.
7. Диффузия ионов металла в слой оксида.
8. Диффузии электронов в слой оксида.
9. Диффузия ионизированного окислителя в слое оксида.
10. Химическая реакция образования оксида металла из ионов металла и окислителя.

Некоторые из перечисленных стадий могут протекать последовательно (например, стадии 1 – 5), а другие – одновременно (например, стадии 7 – 9). Скорость протекания отдельных стадий различна. Самые медленные стадии определяют скорость роста оксидной пленки. Наиболее часто наблюдаются замедленные стадии химической реакции, диффузии и, в ряде случаев, соизмеримость скоростей этих стадий.

Кроме того, известны случаи, когда скорость реакции контролируется процессом переноса электронов через тонкую пленку оксида металла.

2.2.1. Закон роста пористой оксидной пленки на металле

Если образующаяся оксидная пленка имеет большое количество пор, то она не препятствует доступу окислителя к поверхности металла. В этом случае самой медленной стадией является стадия химической реакции металла и окислителя, т.е. наблюдается кинетический контроль процесса роста оксидной пленки. В дифференциальной форме скорость образования пористой оксидной пленки описывается уравнением

$$dh / dt = k_c C,$$

где h – толщина оксидной пленки; t – время; k_c – константа скорости реакции; C – концентрация окислителя.

Для получения зависимости толщины оксидной пленки от времени и концентрации окислителя необходимо разделить переменные и взять определенный интеграл (считая, что в момент времени $t = 0$ толщина оксидной пленки равна нулю: $h = 0$). Полученное уравнение ($h = k_c C t$) описывает так называемый линейный закон роста оксидных пленок.

Линейный закон роста оксидных пленок наблюдается при окислении в кислороде лития, натрия, калия, кальция, магния (при 773 К), тантала и молибдена (при 973 К).

Пористые пленки не обладают защитными свойствами.

2.2.2. Параболический закон роста оксидных пленок

Замедленные стадии диффузии наблюдаются, если образуется сплошная пленка оксида металла. Согласно Пиллингу, Бедворсу и Францевичу, сплошная пленка оксида металла, обладающая хорошими защитными свойствами, растет, если отношение молекулярного объема оксида к атомарному объему металла находится в пределах от 1 до 2,5.

При замедленной диффузии окислителя, когда ее скорость значительно меньше скорости химической реакции, концентрация окислителя на внутренней поверхности оксида металла равна нулю и скорость образования оксида может быть описана дифференциальным уравнением:

$$dh / dt = k_d C_0 / h,$$

где k_d – коэффициент диффузии окислителя в оксиде; C_0 – концентрация окислителя в газовой фазе.

Разделив переменные и взяв определенный интеграл (при $t = 0$, $h = 0$), получим выражение $h^2 = 2k_d C_0 t$, называемое параболическим законом роста оксидных пленок. Этот закон был установлен Тамманом при изучении реакции серебра с парами иода. На меди, никеле, цинке, алюминии, железе, вольфраме и ряде других важных конструкционных металлах оксидные пленки растут по параболическому закону.

Такое же уравнение получается, если принять, что замедленной стадией является стадия 7 или одновременно стадии 7 и 9. В последнем случае рост оксида металла происходит внутри пленки оксида, причем граница роста непрерывно перемещается в соответствии с соотношением коэффициентов диффузии ионов металла и окислителя.

Согласно Вагнеру, диффузия ионов металла и окислителя в слое оксида при высокой температуре осуществляется либо в междоузельном пространстве, либо по пустым узлам кристаллической решетки. Диффузия катионов металла сопровождается диффузией электронов в том же направлении. Перенос ионов металла, электронов и анионов окислителя в пленке оксида напоминает прохождение электрического тока в гальваническом элементе: оксидная пленка играет роль электролита (перенос ионов) и внешней цепи (перенос электронов). "Анодная реакция" осуществляется на границе раздела металл-внутренняя поверхность оксидной пленки, а катодная реакция – на границе раздела внешней поверхности пленки оксида и окислителя (газ). Теория Вагнера позволяет с высокой точностью рассчитать коэффициент пропорциональности параболического закона роста оксидных пленок (например, коэффициент пропорциональности, рассчитанный по теории Вагнера, для процесса роста оксида меди (I) отличается от экспериментального значения на 5 %).

Процесс роста оксидных пленок по параболическому закону сопровождается значительным самоторможением реакции. При отношении молекулярного объема оксида к атомарному объему металла, пошедшего на окисление, более чем 2,5 раза в слое оксида металла возникают большие внутренние механические напряжения, и защитные свойства оксидной пленки ухудшаются.

2.2.3. Степенной закон роста оксидных пленок

При соизмеримости скоростей стадий 7, 9 и 10 концентрация окислителя C на внутренней поверхности раздела металл-оксидная пленка не равна нулю. После установления стационарного режима окисления скорости стадий 7, 9 и 10 выравниваются:

$$k_c C = k_d (C_0 - C) / h.$$

Из этого уравнения алгебраическим путем можно найти значение концентрации окислителя на границе раздела металл-оксид металла:

$$C = k_d C_0 / (k_d + k_c h).$$

Выражение для скорости роста оксидной пленки с учетом последнего уравнения примет вид

$$dh / dt = k_c k_d C_0 / (k_d + k_c h).$$

Разделив переменные и взяв определенный интеграл ($t = 0, h = 0$), получим квадратное уравнение Эванса:

$$k_c C_0 h^2 + 2k_d C_0 h = 2k_c k_d C_0^2 t.$$

Закон роста оксидных пленок на металлах при кинетическом контроле процесса может быть представлен и степенным уравнением:

$$h^n = kt.$$

Показатель степени n при h может принимать значения от 1 до 2. Если $n = 1$, то наблюдается только кинетический контроль роста оксидной пленки. При $n = -2$ осуществляется диффузионный контроль роста оксидной пленки, а при $1 < n < 2$ – диффузионно-кинетический контроль роста оксидной пленки.

2.2.4. Логарифмический закон роста оксидных пленок

Рост сплошных тонких пленок на меди, тантале, алюминии, железе и никеле при низких температурах и давлении кислорода сопровождается значительно большим самоторможением процесса, чем это следует из параболического закона роста сплошных оксидных пленок на металлах. Экспериментально установлено, что в этих случаях наблюдается логарифмический закон роста тонкой оксидной пленки:

$$h = k \ln(at + b)$$

или обратный логарифмический закон роста:

$$1 / h = \text{const} - k \lg t,$$

где k, a и b – постоянные.

Для объяснения экспериментальных данных были выдвинуты различные теории. Рассмотрим наиболее распространенную теорию роста тонких оксидных пленок Хауффе и Ильшнера.

Хауффе и Ильшнер предложили использовать представления о *туннельном* механизме переноса электронов в тонких пленках (до 5 нм), согласно которым число электронов N с массой m и кинетической энергией $E = 1/2 m V^2$, способных проникнуть сквозь энергетический барьер высотой U и шириной h , равно

$$N = \exp \left[- \frac{12,56 h (2m(U - E))^{0,5}}{h} \right],$$

где h – постоянная Планка.

Так как скорость образования тонкой оксидной пленки пропорциональна числу электронов, проникающих путем туннельного эффекта, то уравнение для ее расчета в дифференциальной форме принимает вид

$$\frac{dh}{dt} = k \exp \left[- \frac{12,56h(2m(U - E))^{0,5}}{h} \right].$$

В интегральной форме уравнение зависимости толщины тонкой оксидной пленки от времени $h = k \ln(at + 1)$ соответствует экспериментально полученным данным на различных металлах.

При окислении многих металлов наблюдается смена лимитирующей стадии процесса роста оксидной пленки в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Например, на никеле при температурах ниже 573 К лимитирующей стадией является стадия переноса электрона в тонкой пленке путем туннельного эффекта, а при температурах выше 773 К – стадия диффузии окислителя в толстом слое оксида никеля.

В технике часто используют сплавы металлов. Состав оксидной пленки существенно зависит от соотношения концентраций металлов в сплаве. Например, на латунях с содержанием цинка до 14 % образуется слой смешанного оксида меди и цинка с содержанием цинка и меди в нем пропорциональным содержанию этих металлов в сплаве, а на латунях с содержанием цинка более 20 % растет защитная пленка, состоящая только из оксида цинка. Для практических целей важно, чтобы оксидные пленки длительное время сохраняли свои защитные свойства.

Целостность защитных оксидных пленок на металлах определяется рядом условий: 1) стойкостью оксидной пленки к химическому воздействию агрессивной среды; 2) разностью коэффициентов объемного и линейного расширения металла и оксида; 3) наличием и величиной внутренних механических напряжений; 4) прочностью оксидной пленки в условиях знакопеременных и постоянных механических нагрузок.

Примененный выше подход можно использовать и при рассмотрении вопросов образования защитных пленок из других химических соединений металлов. При этом общий вид уравнений для скорости роста покрывающих слоев сохраняется.

Рассмотренные теоретические вопросы образования слоев химических соединений металлов используются при разработке методов защиты от атмосферной коррозии (термическое, паротермическое и химическое оксидирование, фосфатирование, сульфидирование и т.д.).

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Электрохимическая коррозия – это процесс самопроизвольного разрушения металлов и их сплавов вследствие электрохимического взаимодействия их с растворами или расплавами электролитов. Разрушаются анодные участки поверхности металлического изделия, а на катодных участках ее происходит восстановление молекул или ионов окислителя. В металле возникает электрический ток: электроны, освободившиеся в анодной реакции, перемещаются к катодным участкам и восстанавливают окислитель. Таким образом, электрохимическая коррозия металлов сопровождается возникновением большого числа микро- и макрогальванических элементов. Для предсказания возможности и скорости электрохимической коррозии, а также для разработки и применения методов защиты необходимо знание явлений, происходящих при погружении металлов в растворы или расплавы электролитов.

3.1. ЯВЛЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ПОГРУЖЕНИИ МЕТАЛЛА В РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

При погружении металла в раствор собственной соли возможен переход ионов металла из металлической фазы в раствор (анодный процесс) или обратно (катодный процесс).

Если на металле протекает анодная реакция, то ей соответствует анодный потенциал E_a и анодный ток I_a .

Если на металле протекает катодная реакция восстановления его ионов, то устанавливается катодный потенциал E_k и катодный ток I_k . Если на металле протекает обратимо только одна реакция его окисления-восстановления, то устанавливается обратимый электродный потенциал E_o , а ток, соответствующий этому состоянию называют током обмена I_o .

Скорость катодной или анодной реакции часто выражают через плотность тока i с индексом "к" или "а", соответственно.

Величина обратимого электродного потенциала ионно-металлического электрода рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

где E° – стандартный электродный потенциал; R – газовая постоянная; F – число Фарадея; n – число электронов; a – активность ионов металла в растворе.

Если на металле протекают несколько электродных реакций, то устанавливается стационарный электродный потенциал E_x .

Стационарный потенциал определяют экспериментальным путем.

Важное значение для теории и практики защиты от коррозии имеют потенциалы нулевого заряда поверхности металлов. Потенциал нулевого заряда поверхности металла $E_{нз}$ отвечает такому состоянию, когда в отсутствие адсорбции ионов из раствора электролита заряд его поверхности равен нулю.

Потенциал нулевого заряда поверхности разделяет области положительно и отрицательно заряженной поверхности металла.

Неполярные молекулы органических веществ адсорбируются на поверхности металла, если его стационарный потенциал находится вблизи значения $E_{н.з}$.

Удаление органического вещества с поверхности металла становится возможным лишь при значительном смещении величины электродного потенциала в положительную или отрицательную сторону от значения потенциала нулевого заряда поверхности данного металла.

Полярные молекулы органических веществ могут адсорбироваться на положительно или отрицательно заряженной по-

верхности металла. Их удаление возможно при смене заряда поверхности металла.

Потенциалы нулевого заряда поверхности металла определяются различными методами (электрокапиллярный, емкостной, микротвердостный и т.д.) в растворах и расплавах электролитов.

Сопоставление результатов коррозионных исследований со значениями потенциалов нулевого заряда поверхности металлов возможно только для растворов или только для расплавов электролитов.

3.1. Потенциалы нулевого заряда поверхности металлов

Металл	Ag	Zn	Cr	Sn	Fe	Ni	Cu
$-E_{н.з.}, В$	0,70	0,60	0,45	0,43	0,35	0,25	0,09

Значения потенциалов нулевого заряда поверхности различных металлов в растворах электролитов приведены в табл. 3.1.

Адсорбция веществ на металлах приводит к снижению скорости коррозии. Это явление было использовано при разработке ингибиторной защиты металлов от электрохимической коррозии. Надежное осуществление ингибиторной защиты возможно при правильном учете реального значения стационарного потенциала корродирующего металла и области потенциалов адсорбции ингибитора коррозии.

Более подробно вопросы применения ингибиторной защиты будут рассмотрены в разделе "Электрохимическая защита".

3.2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

При обратимом электродном потенциале скорости прямой и обратной электродной реакции равны между собой и никаких видимых изменений массы металла не происходит. Другая картина наблюдается в случае электрического контакта двух электродов, изготовленных из разных металлов (рис. 3.1).

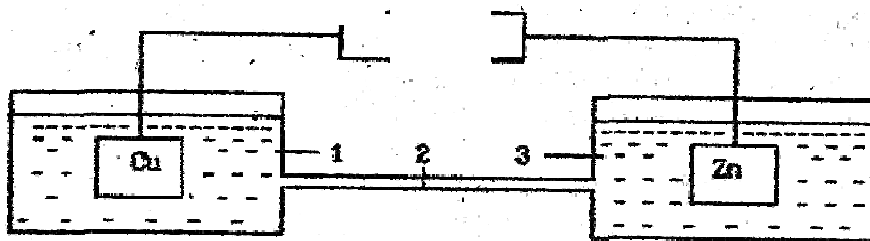
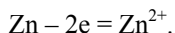


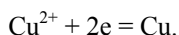
Рис. 3.1. Гальванический элемент:

1 – раствор сульфата меди; 2 – солевой мостик; 3 – раствор сульфата цинка

Цинковый электрод имеет более отрицательный электродный потенциал, чем медный, и на нем будет осуществляться анодный процесс:



Электроны, освобожденные в анодной реакции, переместятся по внешней цепи через сопротивление R к медному электроду, на котором начнется катодный процесс:



Поскольку электроны перемещаются быстрее, чем осуществляются электродные реакции, электродный потенциал цинкового электрода смещается в положительную, а медного – в отрицательную стороны. Отклонение потенциала электродного процесса при протекании электрического тока от обратимого значения называют поляризацией и рассчитывают по уравнениям: $\Delta E_k = E_k - E_{0k} < 0$ (катодный процесс) и $\Delta E_a = E_a - E_{0a} > 0$ (анодный процесс). Абсолютное значение поляризации электродного процесса называют перенапряжением электрохимической реакции η .

Численное значение поляризации зависит от механизма электродного процесса, природы продуктов реакции и величины электрического тока, протекавшего через электрод. Наибольшие значения поляризации наблюдаются в случаях, когда в катодном процессе имеются медленные стадии доставки окислителя или медленная стадия разряда и медленная стадия ионизации металла в анодном процессе, сопровождающаяся образованием адсорбированного слоя кислорода или фазовой пленки оксида на поверхности металла.

3.3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Исследование влияния скорости электродной реакции на величину поляризации показало, что с увеличением скорости катодной или анодной реакции поляризация изменяется различным образом: при малых токах линейны зависимости $E_k = f(i_k)$ и $E_a = f(i_a)$, а при больших токах $E_k = f(\ln i_k)$ и $E_a = f(\ln i_a)$. При изучении электродных процессов в широком интервале плотностей тока зависимость $E = f(i)$ криволинейна, поэтому график этой зависимости называют поляризационной кривой. Поляризационные кривые для катодных и анодных процессов имеют различный наклон. Тангенс угла наклона поляризационной кривой характеризует затрудненность электродного процесса и называется поляризуемостью. Поляризуемость анодного и катодного процессов рассчитывается по формулам:

$$P_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta I_a}; \quad P_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta i_a}; \quad b_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta \ln i_a}; \quad P_k = \frac{\Delta E_k}{\Delta I_k}; \quad P_k = \frac{\Delta E_k}{\Delta i_k}; \quad b_k = \frac{\Delta E_k}{\Delta \ln i_k}.$$

Причиной поляризуемости электродных процессов является различная скорость электродных реакций на границе раздела металл–раствор или расплав электролита и перемещения электронов внутри металла.

При изучении процессов электрохимической коррозии, когда в анодном процессе окисляется металл, а в катодном процессе восстанавливаются ионы или молекулы различных окислителей, называемых деполаризаторами, поляризационные кривые для анодного и катодного процессов изображаются на одном графике. График, на котором приведены поляризационные кривые или их линейные участки для анодного и катодного процессов коррозии металлов, называют коррозионной диаграммой. Коррозионные диаграммы позволяют оценить вклад каждого из процессов в общую поляризуемость, определить контролирующий фактор коррозии, графическим методом вычислить максимальное значение коррозионного тока и величину стационарного потенциала. Рассмотрим использование коррозионных диаграмм для указанных выше целей в случае, когда зависимости E_k и E_a от величины электрического тока линейны. На рис. 3.2, а показана коррозионная диаграмма ($R = 0$).

Так как указанные зависимости прямолинейны, то электродные потенциалы для катодной и анодной реакций можно рассчитать по формулам: $E_k = E_{0k} - P_k I$; $\Delta E_a = E_{0a} + P_a I$.

При установлении стационарного режима коррозии потенциалы катодной и анодной реакции станут равными друг другу и коррозионный ток достигнет максимального значения I_{\max} :

$$E_k = E_a; \quad E_{0k} - P_k I_{\max} = E_{0a} + P_a I_{\max}; \quad I_{\max} = \frac{E_{0k} - E_{0a}}{P_a + P_k}.$$

Если сопротивление электролита значительно, то в коррозионном элементе будет протекать электрический ток $I_{\text{корр}}$ – меньший, чем I_{\max} ; анодные и катодные потенциалы примут различные значения (рис. 3.2, б):

$$E_a = E_{0a} + P_a I_{\text{корр}} \quad \text{и} \quad E_k = E_{0k} - P_k I_{\text{корр}}.$$

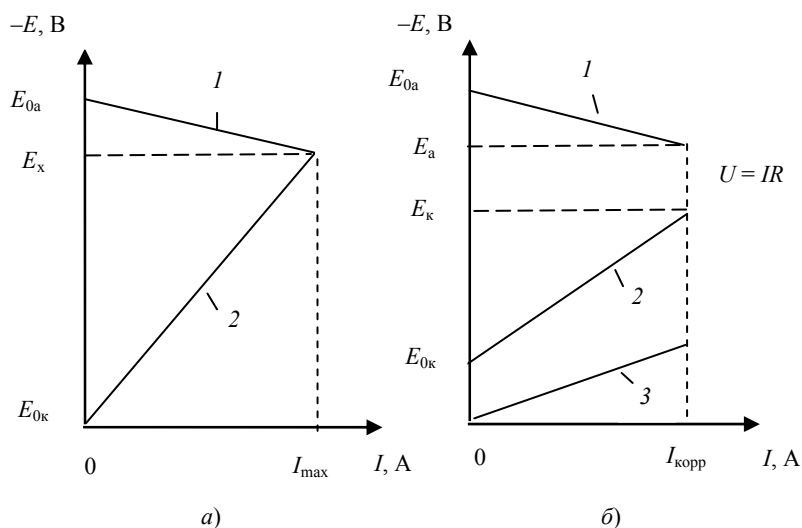


Рис. 3.2. Коррозионные диаграммы:

а – при $R = 0$; б – при $R \gg 0$; 1 – анодный процесс; 2 – катодный процесс; 3 – зависимость падения напряжения от тока на сопротивлении R

Согласно закону Ома для полной цепи, электрический ток в коррозионном элементе будет равен: $I_{\text{корр}} = \frac{E_k - E_a}{R}$ или

$$I_{\text{корр}} = \frac{E_{0k} - E_{0a}}{P_a + P_k + R}.$$

Анализируя коррозионную диаграмму, можно сделать вывод о контролирующем факторе коррозионного процесса. Так, катодный контроль процесса коррозии наблюдается, если $P_k \gg P_a + I_{\text{корр}} R$; анодный контроль – при $P_a \gg P_k + I_{\text{корр}} R$; омический контроль при $R \gg P_a + P_k$; смешанный контроль – при $R = P_a = P_k$.

Степени контроля коррозионного процесса (C_k, C_a, C_R) можно рассчитать по формулам:

а) степень анодного контроля: $C_a = \frac{P_a \cdot 100}{P_a + P_k + R}, \%$

б) степень катодного контроля: $C_k = \frac{P_k \cdot 100}{P_a + P_k + R}, \%$

в) степень омического контроля: $C_R = \frac{R \cdot 100}{P_a + P_k + R}, \%$

Определив контролирующий фактор коррозии, можно приступить к выбору метода защиты от электрохимической коррозии: катодная, анодная или ингибиторная.

3.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ДИАГРАММ

Для построения коррозионных диаграмм необходимо использовать экспериментальные данные, полученные гальваностатическим, потенциостатическим или потенциодинамическим методами.

На рис. 3.3 показана схема простейшей установки для съемки гальваностатических кривых. Исследуемые электроды 3 и 5 тщательно очищают от всех загрязнений, полируют, обезжиривают в растворе перманганата калия или едкого натра, промывают дистиллированной водой, протравливают в растворе щавелевой или серной кислоты, промывает дистиллированной водой и раствором электролита, в котором будут проводиться измерения. В зависимости от условий эксплуатации исследуемого металла в измерительной ячейке можно осуществлять перемешивание, продувку раствора электролита различными газами и поддерживать необходимую температуру. Подготовленные электроды устанавливают в измерительную ячейку и включают в электрическую схему (рис. 3.3). Устанавливают на магазине 7 значение сопротивления, равное 99999,99 Ом. Замыкают ключ 8 и размыкают ключ 12. Плавно уменьшают сопротивление магазина 7 и устанавливают величину электрического тока в пределах 0,1...1,0 мА. При каждом заданном токе измеряют по очереди катодный и анодный потенциалы, подключая исследуемые электроды 3 и 5 к милливольтметру 11 с помощью ключей 6 и 10. После измерения электродных потенциалов при токе 1 мА замыкают ключ 12, устанавливают на магазине 7 сопротивление, равное нулю, и измеряют катодный и анодный потенциалы при максимальном коррозионном токе.

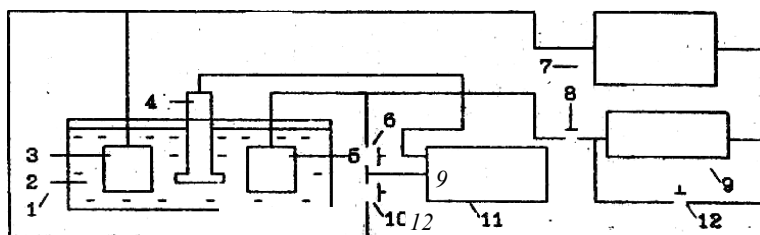


Рис. 3.3. Схема для съемки катодных и анодных поляризационных кривых модели работающего коррозионного элемента: 1 – стакан; 2 – раствор электролита; 3 – катод; 4 – электрод сравнения; 5 – анод; 6 – ключ; 7 – магазин сопротивлений; 8 – ключ; 9 – микроамперметр; 10 – ключ; 11 – милливольтметр; 12 – ключ

Величины максимального коррозионного тока и поляризуемости электродных процессов находят графическим способом (см. раздел 3.3).

На рис. 3.4 показана схема для исследования катодных и анодных процессов в гальваностатическом и потенциостатическом режимах.

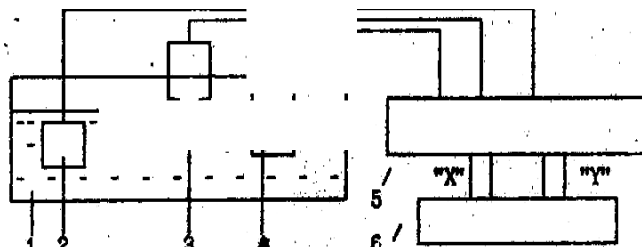


Рис. 3.4. Схема для измерения катодных и анодных поляризационных кривых в гальваностатическом и потенциостатическом режимах: 1 – раствор электролита; 2 – вспомогательный электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – исследуемый электрод; 5 – потенциостат-гальваностат; 6 – регистрирующий прибор (двухкоординатный самописец или осциллограф)

При использовании этой схемы можно получить катодную и анодную поляризационные кривые для различных металлов.

Для исследований применяют термостатированные электрохимические ячейки, оборудованные устройством для продувки инертными газами с целью устранения влияния кислорода на вид поляризационных кривых. Измерения проводят как на неподвижных, так и на вращающихся электродах. В последнем случае можно получить зависимость скорости электродного процесса от числа оборотов вращающегося электрода при заданном потенциале. Обычно влияние скорости вращения электрода W на скорость анодного процесса заметно при $W < 5 \text{ с}^{-1}$. Современные потенциостаты-гальваностаты позволяют обнаруживать промежуточные вещества, образующиеся в электродном процессе.

Подготовку исследуемого электрода проводят так же, как было описано выше. В потенциостатическом режиме снимают зависимость тока от потенциала. При каждом заданном потенциале необходимо зарегистрировать установившееся значение тока. Нередко применяют потенциодинамический метод, заключающийся в том, что потенциал исследуемого электрода изменяют по линейному закону и записывают зависимость $I = f(E)$ на двухкоординатном самопишущем потенциометре (при скорости изменения потенциала более 0,1 В/с необходимо использовать электронный осциллограф с памятью). Эти методы позволяют обнаруживать возникновение, хемосорбированных и фазовых слоев продуктов коррозии.

В гальваностатическом режиме задают с помощью гальваностата (рис. 3.4) значение поляризующего тока и записывают установившееся значение электродного потенциала.

По данным серии измерений строят графики зависимости электродных потенциалов от величины поляризующего тока. Применяют также и гальванодинамический режим съемки поляризационных кривых, заключающийся в том, что на иссле-

двумый электрод подается поляризующий ток, изменяющийся по линейному закону. При небольших скоростях изменения тока для записи зависимости $E = f(i)$ применяют двухкоординатные самопишущие потенциометры, а в других случаях – необходимо использовать осциллографы с памятью. Полученные по этим методикам поляризационные кривые для анодного и катодного процесса различных металлов пересекаются при достижении стационарного потенциала коррозии.

Для измерения электродных потенциалов применяют различные электроды сравнения. Выбор электрода сравнения зависит от состава агрессивной среды и растворителя.

3.5. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В процессе электрохимической коррозии на анодных участках поверхности протекает реакция окисления металла: ионы металла покидают поверхность и перемещаются в раствор электролита. На катодных участках поверхности корродирующего металла восстанавливаются ионы или молекулы окислителя агрессивной среды.

Ионы или молекулы окислителя, восстанавливающиеся в катодном процессе электрохимической коррозии вместо ионов окислившегося в анодном процессе металла, называются деполяризаторами.

Чаще всего в коррозионных процессах роль деполяризатора играют ионы гидроксония (H_3O^+), молекулы воды и кислород, поэтому ниже будут рассмотрены условия протекания и механизмы этих процессов.

Катодное восстановление ионов гидроксония и молекул воды (водородная деполяризация)

Процесс коррозии, в котором катодная реакция осуществляется за счет восстановления ионов гидроксония ($H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$) или молекул ($H_2O + e = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$), называется процессом коррозии с водородной деполяризацией.

Термодинамическая вероятность протекания коррозии с водородной деполяризацией определяется следующим образом: если обратимый электродный потенциал водородного электрода больше, чем обратимый электродный потенциал ионно-металлического электрода ($E_{0,1} > E_{0,2}$), то процесс коррозии с водородной деполяризацией возможен.

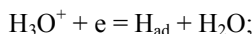
Обратимый электродный потенциал водородного электрода необходимо рассчитывать с учетом парциального давления водорода P_{H_2} в газовой фазе и pH раствора электролита:

$$E_{0,1} = -\frac{2,303RT}{F} pH - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} .$$

Обратимый электродный потенциал ионно-металлического электрода рассчитывается с учетом реальной активности ионов металла в растворе электролита по уравнению Нернста. Например, при коррозии углеродистой стали в растворе серной кислоты с pH = 4, активностью ионов желе- за 10^{-3} при парциальном давлении водорода 10^{-5} атм и температуре 298 К электродные потенциалы этих электродных процессов принимают значения: $E_{0,1} = -0,094$ В, $E_{0,2} = -0,527$ В. Так как $-0,094 > -0,527$, то процесс коррозии с водородной деполяризацией возможен.

Процесс восстановления ионов водорода состоит из стадий:

- диффузия ионов гидроксония к поверхности металла;
- разряд ионов гидроксония с образованием адсорбированных на поверхности металла атомов водорода (H_{ad}):



- адсорбированные на поверхности металла атомы водорода рекомбинируют в молекулы:



Образование молекул водорода может происходить и в результате следующих реакций:



г) молекулы водорода собираются в пузырьки газа и отрываются от поверхности металла при давлении в них равном атмосферному.

Образующийся в стадии б) атомарный водород может растворяться в большинстве технически важных металлов. Например, в железе, никеле, кобальте, хrome, марганце, платине, палладии и т.д.

Скорость процесса выделения водорода может лимитироваться различными стадиями. По величине поляризуемости электродной реакции можно определить замедленную стадию процесса восстановления ионов водорода (табл. 3.2).

3.2. Значения поляризуемости электродного процесса (b) для различных механизмов восстановления ионов гидроксония

Замедленная стадия процесса восстановления ионов гидроксония	b, В
Одноэлектрический разряд	0,118
Двухэлектрический разряд	0,059
Электрохимическая десорбция	0,039
Рекомбинация атомов водорода в молекулы	0,029

Зависимость перенапряжения процесса выделения водорода от плотности тока была установлена Тафелем в 1905 г. ($\eta = a + b \lg i$). Постоянные a и b имеют различные значения (табл. 3.3).

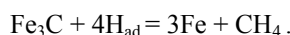
3.3. Значения постоянных a и b уравнения Тафеля для некоторых металлов в 1М растворе серной кислоты при 298 К и $i = 1$ А/см²

Me	Zn	Sn	Ti	Cu	Cr	Fe	Ni
a, B	1,280	1,220	0,970	0,800	0,800	0,700	0,620
b, B	0,118	0,118	0,119	0,100	0,107	0,118	0,124

Замедленная стадия разряда ионов гидроксония наблюдается на следующих металлах: Mg, Cd, Bi, Ag, Cu, Ga, Sn, Pb, Ti, Sb и In. Замедленная стадия электрохимической десорбции определяет скорость процесса восстановления ионов гидроксония на металлах: Ta, Nb, Mo и W.

Процесс коррозии с водородной деполаризацией наблюдается при контакте металлов: а) с растворами кислот; б) с нейтральными и щелочными растворами солей при низкой концентрации ионов корродирующего металла (например, свинца, олова и т.п.); в) с деаэрированными растворами электролитов. Это явление связано с тем, что размер атома водорода примерно равен 10^{-15} м, а межатомные расстояния в металлах составляют величину около 10^{-10} м. Атомарный водород, достигнув любого дефекта внутри металла, немедленно рекомбинирует в молекулярный. Молекулярный водород не может выйти из полости внутри металла, и давление водорода возрастает до тех пор, пока не разрушится металл.

Атомарный водород способен реагировать и с карбидом железа:



Процесс растворения атомарного водорода в металле называется наводороживанием.

Некоторые аспекты наводороживания металлов

Наводороживание металлов – весьма распространенное явление, приводящее к существенному изменению их физико-химических характеристик: меняется объем кристаллической решетки, появляются механические напряжения, водородная хрупкость, трещины. В основе существующей концепции наводороживания лежит комплекс физических и физико-химических явлений на границе раздела фаз – адсорбция атомов водорода на поверхности металла, растворение его в приповерхностных слоях и объеме металла, взаимодействие с дефектами структуры, изменение энергии связи Me–Me, образование гидридов. В результате наводороживания изменяется перенапряжение восстановления водорода, повышается и анодная активность вследствие увеличения дефектности структуры металла и появления внутренних напряжений. Все это приводит к ускорению коррозионного процесса.

Взаимодействие водорода с металлом может сопровождаться физической и химической адсорбцией. Физическая адсорбция протекает при более низких температурах и обусловлена слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Хемосорбция сопровождается диссоциацией молекул на атомы, характеризуется значительно большей теплотой адсорбции и связана с перераспределением электронов между $H_{адс}$ и металлом. Для адсорбированных атомов возможна миграция, диффузия в объеме, абсорбция, образование гидридов. В состоянии физической адсорбции атомы свободно перемещаются вдоль поверхности. При хемосорбции атомы могут быть подвижны либо неподвижны в зависимости от высоты потенциальных барьеров и температуры. Переход молекулы газа из физически адсорбированного состояния в хемосорбированное происходит, как правило, лишь в активных центрах (дефекты решетки).

При адсорбции водорода на металлах на базе квантовомеханического рассмотрения делается вывод о существовании двух видов хемосорбированного состояния водорода – r - и s -. r -атом хемосорбирован в условном смысле. Он располагается над атомом металла, с которым связан, на расстоянии около 0,25 нм и находится вне электронного облака металла. s -атом локализован в зазоре между внешней границей ДЭС и слоем самых внешних атомов металла; он почти внедрен в электронное облако. r -атом совершает три типа колебаний около положения равновесия – одно перпендикулярно и два параллельно поверхности. s -атом можно представить как атом, растворенный в металле и диссоциировавший на протон и электрон в зоне проводимости. Он расположен приблизительно на 0,5 нм внутри решетки. s -атом претерпевает двумерные трансляции в плоскости, параллельной поверхности, и колеблется нормально к поверхности между атомными плоскостями. Отталкивание между r -атомами сильнее, чем квантово-механическое отталкивание между несвязанными атомами водорода, а также сильнее, чем между s -атомами или атомами r - и s -типа.

Дефекты решетки на поверхности являются центрами адсорбции для s -атомов, обладающих весьма низкой энергией. Хемосорбция на них преобладает на самой начальной стадии и протекает с большей $\Delta H_{адс}$. s -атомы адсорбируются позднее и, следовательно, энергия их связи с металлом меньше, а десорбируются они в первую очередь. Степень заполнения адсорбированных центров r - и s -атомами теоретически определяется как функция от температуры и давления, если принять, что r - и s -атомы находятся в равновесии друг с другом:

$$\Theta = \Theta^r + \Theta^s.$$

Отношение Θ^r / Θ^s является некоторой константой равновесия процесса:



Энергия связи $H_{адс}$ –Me определяется попаданием $H_{адс}$ на адсорбционные центры с различной степенью координации. Время удержания атомов водорода на r -центре, задается уравнением:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_m}{RT}.$$

При $E_m > RT$ латеральная диффузия практически отсутствует.

При $E_m \ll RT$ частица может мигрировать на значительные расстояния. Пробег миграции, помимо температуры, зависит от величины разности $\Delta N_{\text{адс}} - E_m$.

В первом приближении $N_{\text{адс}}^s$ ответственны за твердофазную диффузию, $N_{\text{адс}}^r$ – за молизию.

Катодное восстановление водорода на поверхности электрода приводит к образованию $N_{\text{адс}}$. Степень заполнения поверхности адсорбированным водородом Θ_H не определяет однозначно величину тока проникновения водорода, хотя именно $d\Theta/dL$, где L – толщина мембраны, при прочих равных условиях должна являться движущей силой твердофазной диффузии.

Твердофазная диффузия водорода осуществляется в условиях протекания параллельных многостадийных реакций, конкурирующих за общий реагент:



По (1) – происходит выделение водорода в газовую фазу; по (2) – водород абсорбируется металлом. При постоянстве плотности катодного тока, связанного с разрядом всех имеющихся в растворе доноров протонов:

$$i_k = i_H + i_{H_2}.$$

Процесс диффузии водорода в металл может быть охарактеризован величиной ρ , представляющей собой долю водорода, диффундирующего в металл, от его общего стока с катода:

$$\rho = i_H / i_k.$$

Увеличение ρ при неизменном i_k ведет к усилению наводороживания.

Таким образом, необходимым этапом в исследовании диффузии водорода в металл является изучение механизма и кинетики катодного восстановления водорода.

Если предположить, что в металл диффундируют атомы водорода, адсорбированные на поверхности (что более реально для переходных металлов), то скорость диффузии непосредственно связана со степенью заполнения поверхности Θ_H .

$$I_H = FD_H C_H^0 / L,$$

где D_H – коэффициент диффузии; L – толщина металлической мембраны.

Движущей силой диффузии является градиент концентрации $d\Theta_H/dL$.

Таким образом, на наводороживание влияют механизмы разряда доноров протонов, прочность адсорбционной связи Me–H и Θ_H . В том случае, когда i_k растет быстрее i_H , ρ снижается. Если i_k растет медленнее i_H , ρ увеличивается. Когда $di_H/di_k = \text{const}$, ρ также const .

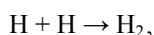
Скорость молизии в значительной мере зависит от условий латеральной диффузии $N_{\text{адс}}$. Протеканию молизии благоприятствует повышение подвижности частиц реагента, что способствует их встрече. Адсорбция на активных центрах компонентов раствора (молекул и ионов растворителя, ингибитора и т.д.) усложняет ситуацию. Они конкурируют с $N_{\text{адс}}$ за активные центры, что изменяет энергию адсорбции и энергию активации миграции.

Стимуляторами наводороживания являются соединения элементов V–VI подгрупп Периодической системы Д.И. Менделеева. Эффективность их определяется концентрацией добавки и потенциалом катода. Их действие связывают с образованием на поверхности электрода гидридов:

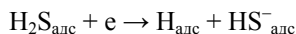


Сероводород считается промотором проникновения водорода в сталь. Механизм его каталитического действия еще не вполне ясен. Дано следующее объяснение:

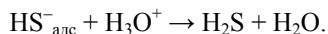
1) H_2S переводит торможение процесса электрохимического выделения водорода со стадии разряда ионов водорода на стадию молизии



2) молекулы $H_2S_{\text{адс}}$ разряжаются по реакции



с последующей регенерацией на поверхности металла



Существует мнение, что в металл диффундируют не атомы, а ионы водорода, а промотирование сероводородом наводороживания объясняется ослаблением связи между поверхностными атомами металла при адсорбции ионов гидросульфида, что облегчает проникновение водорода в металл.

Исследовано наводороживание железа в растворах HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 . Минимальное наводороживание наблюдается в растворах азотной кислоты, хотя скорость коррозии в них максимальна. Предполагается, что протекает взаимодействие водорода с NO_3^- с образованием соединений с более низкой степенью окисления азота. Исследовано влияние нитрат-анионов на скорость проникновения водорода через железную мембрану в сернокислых электролитах. Согласно им, восстановление нитрат-ионов на железе протекает через стадию образования азотистой кислоты. Восстановление недиссоциированных молекул HNO_2 может способствовать наводороживанию.

Галогенид-ионы по влиянию на процесс наводороживания располагаются в ряд $I^- < Br^- < Cl^-$. С другой стороны, промоторами наводороживания являются цианиды и роданиды. Их действие основано на увеличении ρ .

Адсорбция CNS^- приводит к увеличению абсорбции водорода металлом, что связывают с торможением молизии водорода или с облегчением проникновения водорода молекул воды (щелочные среды) в металл через поверхности, занятые

серосодержащими соединениями. По активности располагают анионы в ряд $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CNS}^- < \text{HS}^-$, что, в целом, совпадает с рядом увеличения их адсорбционной способности на железе.

При изучении влияния ряда ингибиторов кислотной и сероводородной коррозии на растворение стали и абсорбцию водорода обнаружено, что ингибиторы в различной степени замедляют эти два процесса. Производные тиокарбамида, хотя и являются эффективными ингибиторами коррозии стали, сильно стимулируют процесс наводороживания. Ингибирующее действие соединений в значительной степени зависит от концентрации добавок. Диизопропилтиомочевина, стирен, бензилсульфид в малых концентрациях стимулируют диффузию, а в концентрациях свыше 10^{-5} моль/л подавляют ее. В результате изменения внешних условий pH среды, температура, величина поляризующего тока и формирования различных пленок на поверхности металлов могут происходить изменения химического состава и строения молекул ингибиторов и перенос торможения процесса восстановления ионов водорода с одной стадии на другую. В связи с этим становятся возможными и в некоторых условиях наблюдаются превращения ингибиторов наводороживания в стимуляторы и обратно.

Проникновение водорода в металлы при коррозии и катодной поляризации тормозят многие полярные органические соединения. Одним из них является дибензилсульфоксид, при сильно отрицательных потенциалах катода способный восстанавливаться в дибензилсульфид, обладающий высокой адсорбционной способностью.

Ингибитор на основе аминов с низкой упругостью паров (динамин Т и тетраэтиленпентаамин ТЕРА) заметно ослабляет чувствительность стали к коррозионному растрескиванию в жидкой фазе системы $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$. Имидазолиновые основания еще более эффективно защищают сталь от охрупчивания, но ни один из исследованных ингибиторов не обеспечивает полной защиты.

В работе [1] в качестве ингибиторов наводороживания в 0,5 % NaCl, подкисленном CH_3COOH до pH = 3,5 и насыщенном сероводородом (1,0...1,2 г/л), исследовались первичные, вторичные, третичные алифатические амины, гетероциклические амины, соли аминов, производные гексаметиленмина. Четвертичные аммониевые основания и третичные амины, имеющие в своей молекуле длинные углеводородные цепи, являются эффективными ингибиторами наводороживания в присутствии H_2S . За счет синергизма смесь ингибиторов алкилированного ИФХАН-1 и оксиэтилированного ЛБ-64 (1 : 2) амина оказалась намного эффективнее, чем каждый компонент в отдельности.

Отмечено, что углекислотная коррозия не сопровождается водородным охрупчиванием, так как диоксид углерода в отличие от сероводорода не замедляет процесс молизации водорода. Однако показано повышение количества водорода, диффундирующего в сталь, в присутствии CO_2 , особенно в области анодных потенциалов. Отмечено подавление анодного наводороживания в карбонатных растворах посредством ингибитора ИФХАНГАЗ.

Установлено существенное замедление диффузии водорода в сталь оксиэтилированными аминами в коррозионных средах, содержащих сероводород, в то время как в присутствии CO_2 или средах без стимуляторов наводороживания ОЭА увеличивают поток диффузии водорода в сталь.

К сожалению, в литературе не всегда приводится химический состав ингибиторов. Недостаточно проводится исследований по влиянию структуры, химической природы органических соединений на их эффективность как ингибиторов коррозии стали.

Вместе с тем, следует отметить, что многие вопросы, связанные с механизмом процессов на рабочей стороне мембраны или поверхности электрода, практически не интерпретированы, либо количество мнений совпадает с количеством авторов. Так, не удастся подтвердить тезис, что с ростом скорости катодного процесса возрастает поток диффузии водорода в металл. Наблюдаются в зависимости от условий экспериментальные результаты как совпадающие с этим утверждением, так и в корне ему противоречащие.

Остается совершенно неясным вопрос о влиянии природы замедленной стадии на величину i_H . По ряду данных, подобный эффект не имеет места, как не сказывается на кинетике водородопроницаемости природа разряжающегося донора протонов (H_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+$).

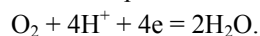
Предполагается, что существенное значение имеют условия латеральной диффузии водорода, способствующие или затормаживающие процесс молизации с отводом H_2 в газовую фазу. Вместе с тем, решение подобных вопросов связано с выяснением связи поверхностной диффузии атомов H с энергетикой поверхности, в которую заметный вклад вносит природа и концентрация адсорбированных частиц (молекул растворителя, иных конкурирующих за активный центр компонентов раствора).

Без решения всех перечисленных и многих других не обозначенных здесь вопросов нельзя до конца понять закономерности наводороживания металлов (при постоянстве других факторов – природа металла, постоянство заряда поверхности, концентрация водорода в объеме металла и на диффузионной стороне мембраны) и уверенно бороться с этим процессом.

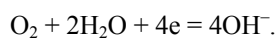
Катодное восстановление кислорода (кислородная деполяризация)

Процесс коррозии, в котором на катоде происходит восстановление кислорода вместо ионов прокорродировавшего металла, называют процессом коррозии с кислородной деполяризацией.

В кислой среде реакция катодного восстановления кислорода описывается уравнением



В щелочной и нейтральной среде восстановление кислорода описывается уравнением



Обратимый электродный потенциал для этой реакции рассчитывается по уравнению

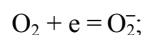
$$E_0 = E^0 + (RT / 4F) \ln p_{\text{O}_2} - (2,303RT / F) \text{pH}.$$

Термодинамическая вероятность процесса коррозии с кислородной деполяризацией рассчитывается с учетом парциального давления кислорода и pH коррозионной среды. Процесс коррозии с кислородной деполяризацией возможен, если обратимый электродный потенциал кислородного электрода в данных условиях положительнее обратимых электродных потен-

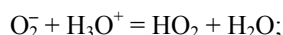
циалов ионно-металлического и водородного электродов.

Процесс катодного восстановления кислорода многостадийен. В кислой среде наблюдаются следующие стадии:

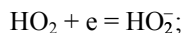
- растворение кислорода в агрессивной среде;
- диффузия растворенного кислорода к катодным участкам поверхности корродирующего металла;
- присоединение первого электрона к молекуле кислорода:



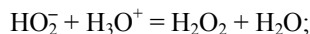
- взаимодействие ионов кислорода с ионами гидроксония:



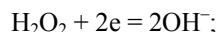
- присоединение второго электрона к молекуле пергидроксида:



- взаимодействие ионов пергидроксида и гидроксония:



- присоединению электронов к молекуле пероксида водорода:



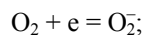
- взаимодействие ионов гидроксида и гидроксония:



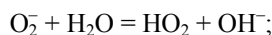
При интенсивном подводе кислорода к поверхности металла самой медленной стадией этого процесса в кислой среде является стадия в). В перемешиваемых растворах электролитов самой медленной оказывается стадия б).

В нейтральной и щелочной средах механизм катодного восстановления кислорода можно записать:

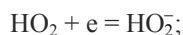
- растворение молекул кислорода в агрессивной среде;
- диффузия молекул кислорода к катодной поверхности металла;
- присоединение первого электрона к молекуле кислорода:



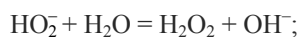
- взаимодействие иона кислорода с молекулой воды:



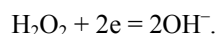
- присоединение электрона к молекуле пергидроксида:



- взаимодействие ионов пергидроксида с молекулами воды:



- присоединение электронов к молекуле пероксида водорода:



В щелочном и нейтральном растворах замедленной стадией при интенсивном подводе кислорода к поверхности металла является стадия д).

Перенапряжение восстановления кислорода с учетом концентрации растворенного кислорода (kP), pH и температуры раствора может быть рассчитано по уравнению:

$$\eta = 1,229 - (RT / 4F) \ln kP - 3,71 \cdot 10^{-4} T \text{pH} + 3,96 \cdot 10^{-4} T \lg i_k.$$

Описанные выше механизмы реакций катодного восстановления кислорода выполняются на таких металлах, как серебро, золото и палладий. Большинство же металлов неустойчиво в области потенциалов восстановления кислорода, и продуктами процесса являются оксиды и гидроксиды металлов. Так, при длительной катодной поляризации при значении электродного потенциала положительнее обратимого потенциала реакции $\text{Fe} = \text{Fe}^{3+} + 3e$ на железе образуется слой оксидов: внутренняя часть этого слоя богаче соединениями, содержащими Fe (II), а внешняя – Fe (III). Образование слоя оксидов металла переменного состава осложняет интерпретацию экспериментальных данных, полученных при изучении процесса восстановления кислорода.

При электродном потенциале более отрицательном, чем обратимый потенциал реакции восстановления соответствующего оксида или гидроксида металла, начинается процесс их восстановления. Продуктами процесса восстановления могут быть различные соединения: диоксид марганца в кислой среде восстанавливается до ионов Mn^{2+} , а в щелочной среде – $(\text{MnO})\text{OH}$.

Восстановление оксидов происходит в твердой фазе. В кислой среде этот процесс протекает следующим образом: вначале восстанавливается поверхностный слой оксида с образованием гидроксидов переменного состава: $\text{M}_p^{n+} + \text{O}_p^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + e = \text{M}_p^{(n-1)+} + \text{OH}_p^- + \text{H}_2\text{O}$; затем образовавшиеся в поверхностном слое оксида ионы гидроксида (OH_p^-) распадаются на протоны, электроны и ионы кислорода, которые, в свою очередь, вызывают ряд реакций ионов O_v^{2-} , H_v^+ , OH_v^- и радикала OH_v^- в объеме слоя оксида металла (рис. 3.5).

Образующийся в глубине оксидного слоя радикал гидроксида немедленно получает электрон из внешней электрической цепи и превращается в анион гидроксида. Таким образом, один ион гидроксония вызывает цепь реакций восстановления ионов металла в объеме оксида.

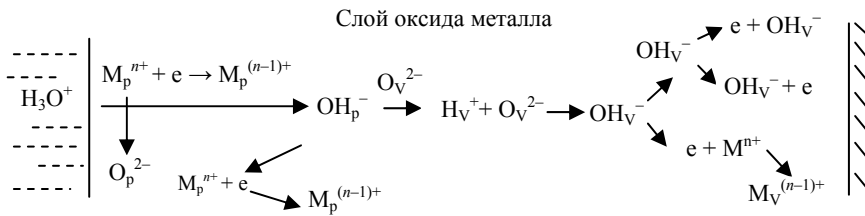


Рис. 3.5. Схема процесса катодного восстановления оксида металла

Из этой схемы следует, что восстановление оксида металла происходит при продвижении протона вглубь оксидного слоя. Поэтому скорость всего процесса лимитируется стадией диффузии протонов в твердой фазе. Рассмотренная совокупность реакций возможна лишь при катодной поляризации; выключение тока приводит к медленному сдвигу потенциала в положительную сторону за счет выравнивания концентрации ионов кислорода в слое оксида. Катодное восстановление оксидов металла происходит и в растворах электролитов в апротонных растворителях (например, ацетонитрил, диметилформамид). Отличие состоит в том, что роль протонов играют ионы щелочного металла.

Нарушение пассивного состояния металлов (активация) происходит согласно описанным выше механизмам восстановления пленок оксидов металлов.

Рассмотренные механизмы катодных реакций при коррозии металлов позволили разработать методы предотвращения наводораживания стальных аппаратов и способы электрохимической защиты металлов от разрушения (ингибиторную, протекторную, катодную и анодную защиту) с учетом особенностей их эксплуатации в различных агрессивных средах и областях электродных потенциалов (раздел 4).

3.6. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Анодные процессы изучают с применением потенциостатического метода. Это вызвано сложным характером процессов, протекающих на металлах. Типичная анодная потенциостатическая кривая приведена на рис. 3.6. На потенциостатической кривой можно выделить четыре участка, отвечающих активному растворению металла, переходу его в пассивное состояние, пассивному и транспассивному состоянию металла. Одному и тому же значению плотности анодного тока отвечают различные потенциалы анода. Именно поэтому невозможно получить полную вольтамперную характеристику анодного процесса гальваностатическим методом.

Рассмотрим анодное поведение металлов при различных электродных потенциалах.

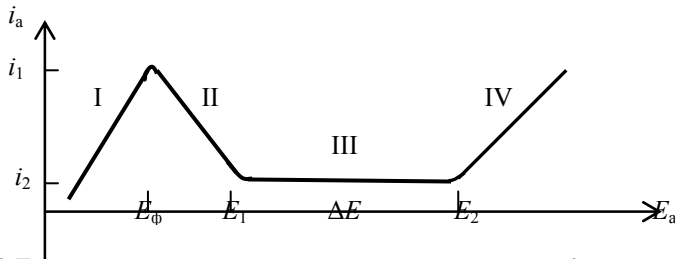


Рис. 3.6. Типичная анодная потенциостатическая кривая: 1 — активное растворение металла; 2 — переход в пассивное состояние; 3 — пассивное состояние; 4 — транспассивное состояние; i_1 , i_2 — плотности тока, соответственно, перехода в пассивное состояние и в пассивном состоянии; E_{Φ} — потенциал перехода металла в пассивное состояние (Фладе — потенциал); E_1 и E_2 — потенциалы, ограничивающие область потенциалов пассивного состояния металла

Активное растворение металлов

Активным растворением металлов называют анодный процесс, при котором продукты коррозии полностью удаляются с поверхности металла, а скорость анодной реакции i_a описывается уравнением

$$i_a = K_a \exp \alpha_a F E_a / RT,$$

где α_a — коэффициент перехода; K_a — константа скорости анодной реакции.

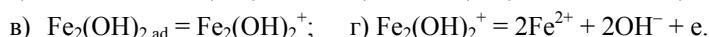
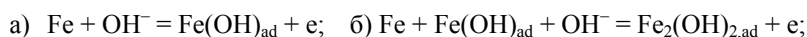
Механизм процесса сильно зависит от pH растворов. Так, в кислой среде анодная реакция растворения железа идет с образованием ионов Fe^{2+} , при этом наблюдается следующая последовательность реакций:

- а) $Fe + H_2O = Fe(OH)_{ad}^- + H^+$;
- б) $Fe(OH)_{ad}^- = Fe(OH)_{ad} + e$;
- в) $Fe(OH)_{ad} + HSO_4^- = FeSO_4 + H_2O + e$;
- г) $Fe(OH)_{ad} + SO_4^{2-} = FeSO_4 + OH^- + e$.

В растворах гидроксидов щелочных металлов анодное окисление железа описывается реакциями:

- а) $Fe + OH^- = Fe(OH)_{ad} + e$;
- б) $Fe(OH)_{ad} + OH^- = FeO_{ad} + H_2O + e$;
- в) $FeO_{ad} + OH^- = HFeO_2^-$;
- г) $HFeO_2^- + H_2O = Fe(OH)_2 + OH^-$.

В щелочных растворах с добавлением сульфатов щелочных металлов наблюдается образование промежуточного двух-ядерного комплекса $Fe_2(OH)_2^+$:



Значительное влияние на скорость активного растворения металлов оказывают также ионы Cl^- , Br^- и I^- . Установлено, что эти ионы принимают участие в анодном процессе в электронной E или химической C стадиях по механизму E или CE . Эффект ускорения анодного растворения металлов начинает наблюдаться с различных значений концентрации указанных ионов в диапазоне 0,002...0,5 М и возрастает в ряду $-\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$. Увеличение скорости анодного растворения металлов в присутствии галогенидных анионов связано по взаимодействием адсорбированных ионов, облегчающим переход катионов металла в раствор электролита.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3.4, наибольшую опасность для меди, никеля, углеродистых и нержавеющей сталей представляет раствор хлороводородной кислоты.

3.4. Скорость коррозии некоторых металлических материалов

Марка стали, металл	HCl, %	K_m , г/(м ² ·ч)	H ₂ SO ₄ , %	K_m , г/(м ² ·ч)	NaOH, %	K_m , г/(м ² ·ч)
Углеродистая сталь	10	> 10	5	4,04	< 30	< 0,1
1Х13	10	10	65	0,03	20	< 0,1
Медь	10	0,083	10...40	0,01	4	0,06
Никель	10	0,33	5	0,08	4	0,001

Пассивное состояние металла

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

Переход в пассивное состояние сопровождается резким снижением скорости коррозии (рис. 3.6, участок II) и значительным смещением электродного потенциала в положительную сторону (рис. 3.6, участок III).

К переходу в пассивное состояние склонны следующие металлы: Fe, Co, Ni, Cr, Ti, Al, Mo, Mg, Zr, Ag, Cu и др.

Пассивное состояние металла может возникнуть вследствие сильного окислительного воздействия агрессивной среды (это явление впервые наблюдал М.В. Ломоносов в 1743 г. при изучении скорости растворения железа в растворах азотной кислоты с концентрацией 50...90 %) или анодной поляризации металла от внешнего источника тока, или электроположительных включений в сплаве.

Вещества, вызывающие наступление пассивного состояния металлов, называются пассиваторами, а процессы – пассивирующими.

Пассиваторами являются: азотная кислота, нитриты и нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, дихромат и перманганат калия, кислород, пероксид водорода и другие окислители.

Пассивирующими процессами являются: анодная поляризация от внешнего источника постоянного тока или за счет работы коррозионных элементов при наличии в металле включений электроположительных металлов.

Пассивное состояние металлов может быть объяснено исходя из представлений о том, что на поверхности металла образуется адсорбционный слой молекул окислителя или пленка продукта коррозии.

Согласно адсорбционной теории пассивности металлов (А.Н. Фрумкин и др.) снижение скорости коррозии металлов может быть связано с ингибирующим действием хемосорбированных монослоев окислителя.

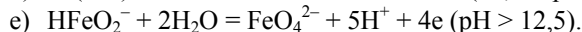
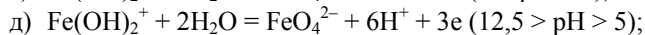
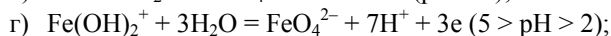
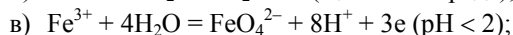
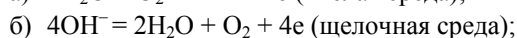
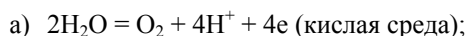
По пленочной теории М. Фарадея пассивное состояние металлов возникает за счет образования пленки оксидов на поверхности металла.

Пленка оксида металла имеет более электроположительный потенциал, чем металл, и при наличии соседнего участка с более электроотрицательным потенциалом восстанавливается. Согласно Г.В. Акимову на металле в пассивном состоянии наблюдается динамическое равновесие между скоростями образования и восстановления оксидной пленки.

Нередко для объяснения поведения металлов приходится использовать адсорбционно-пленочные представления о пассивности металлов в совокупности. Например, процесс пассивации нержавеющей сталей Г.Е. Акимов и Е.Е. Батраков объяснили следующим образом: на поверхности нержавеющей стали образуется первичная тонкая пленка оксида с небольшим количеством микропор; металл под пленкой оксида и в порах покрыт слоем хемосорбированного кислорода. Пленка оксида металла играет роль катода, а металл в порах – анода. По мере протекания анодных и катодных процессов с участием хемосорбированного кислорода на указанных участках их поляриность меняется.

Перепассивация металлов

При потенциалах, отвечающих IV участку анодной потенциостатической кривой (рис. 3.6), возможны следующие реакции:



Вопрос о том, какая из окислительных реакций будет протекать в первую очередь, можно решить, анализируя диаграм-

му Пурбе. При этом необходимо учитывать, что кислород выделяется со значительным перенапряжением, достигающим нескольких десятых вольта.

Например, реакция а) возможна в первую очередь при $\text{pH} < 4$, а при $\text{pH} > 4$ более вероятными становятся реакции в) – е).

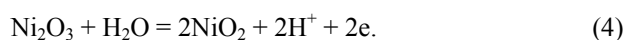
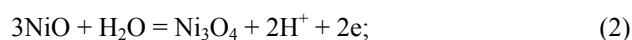
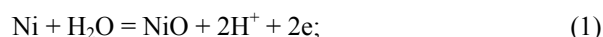
Одновременно рассмотренные выше реакции могут протекать лишь при очень положительных электродных потенциалах.

При протекании этих реакций скорость разрушения металлов возрастает. Увеличение скорости разрушения пассивирующихся металлов вследствие сильной анодной поляризации называют перепассивацией, а область электродных потенциалов, отвечающих ему, – транспассивной. Перепассивацию металлов может вызвать также и окислительное воздействие агрессивной среды (азотная кислота с концентрацией более 90 %).

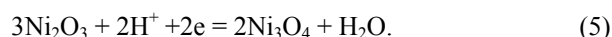
Пассивное состояние металлов может быть нарушено в результате: катодной поляризации, повышения температуры агрессивной среды, введения активных ионов (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} и т.п.) и механического разрушения защитной пленки.

Методом циклической вольтамперометрии на стационарном электроде изучено электрохимическое поведение никеля в растворах гидроксида натрия.

На полученных вольтамперных кривых наблюдаются волны и пики окисления металла при прямом ходе поляризации в положительную сторону от обратимого потенциалов (при токе, равном нулю) и пики восстановления при обратном ходе поляризации. В отсутствие добавки спирта (5-метил-2-гексанол) и меркаптобензтиазола натрия начало подъема тока, отвечающее протеканию той или иной реакции, соответствует обратимым потенциалам на диаграмме Пурбэ. Так, на воздушно окисленном никелевом электроде протекают следующие реакции:



На прямом ходе вольтамперных кривых наблюдаются две волны. Потенциал первой полу волны ($E_{1/2,1} = -0,005 \text{ В}$) соответствует реакции образования оксидной пленки на поверхности металла (1). Потенциал второй полу волны составляет 0,42 В, что соответствует реакции (2). На обратном ходе наблюдаем пики восстановления, потенциалы которых не зависят от скорости развертки и равны 0,39 В. Вероятно эти пики соответствуют реакции



Введение в щелочной раствор 2-меркаптобензтиазола не приводит к значительному изменению потенциала полу волны и уменьшению высоты волн окисления никеля при скорости развертки 5, 10 мВ/с. В данной области потенциалов наблюдается снижение тока максимума пика, отвечающих реакции (5).

В присутствии 5-метил-2-гексанола появляются пики, потенциал которых равен потенциалу полу волны окисления никеля в отсутствие спирта. Совместное присутствие 2-меркаптобензтиазола и 5-метил-2-гексанола еще сильнее подавляет пики окисления и восстановления никеля.

Таким образом, введение алифатического спирта и 2-меркапто-бес-ти-азола в раствор гидроксида натрия уменьшает скорость процессов окисления-восстановления оксидов никеля. Причиной снижения токов является адсорбция указанных веществ на поверхности электрода.

Рассмотренные вопросы электрохимического поведения пассивирующихся металлов позволяют грамотно осуществлять анодную защиту от внешнего источника тока.

Пассивность металлов используется также и при создании новых коррозионностойких материалов – нержавеющей стали. При добавлении в сталь некоторых металлов, обладающих большей склонностью к переходу в пассивное состояние, скорость коррозии снижается ступенчато: скорость коррозии понижается при введении каждой 1/8 атомной доли легирующего компонента (правило $n/8$ Таммана).

При расчете количества вводимого в сталь легирующего металла нужно учитывать его расход на образование карбидов и других соединений с примесями в легируемом сплаве.

На базе этого правила были разработаны составы многих коррозионно-стойких сталей: хромистых, хромоникелевых и т. д. (табл. 3.5).

3.5. Состав некоторых распространенных марок легированных сталей

Марка стали	Состав стали, %						
	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Al	C
36НХТ10	Основа	35...37	11,5...13,0	–	0,8...1,0	0,9...1,2	0,05
36НХТ105М	–"	–"	12,5...13,5	4,0...6,0	0,8...1,2	1,0...1,3	–"
36НХТ108М	–"	–"	12,0...13,5	7,5...8,5	0,8...1,2	1,0...1,3	–"
17ХНГТ	–"	6,5...7,5	16,5...17,5	–	0,8...1,2	0,5	–"
ХН6010	–"	55...58	15...18	–	0,3	3,0	< 0,1

4. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Рассмотренные в главах 1 – 3 вопросы теории коррозионных разрушений металлических материалов лежат в основе разработанных к настоящему времени методов их защиты от коррозии.

Методы защиты от коррозии разбиты на две группы: электрохимическая защита и защитные покрытия.

4.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Методы электрохимической защиты (рис. 4.1) основаны на теории электродных процессов, рассмотренной в главе 3.

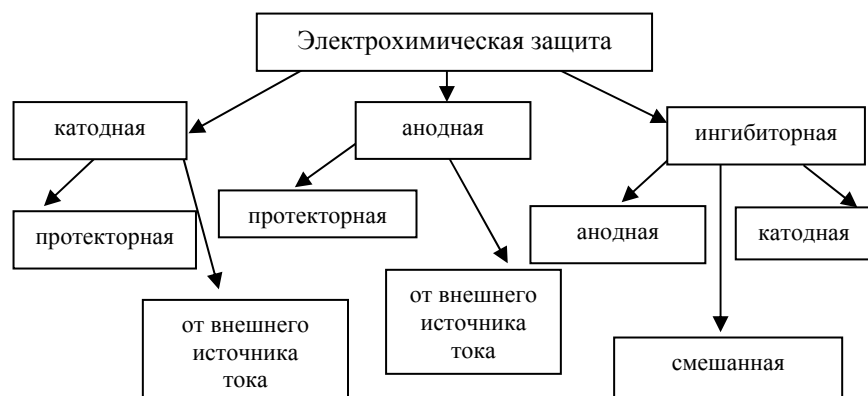


Рис. 10. Классификация методов электрохимической защиты

Катодная защита

1. **Протекторная защита** основана на явлении анодного растворения более электроотрицательного металла, находящегося в электрическом контакте с другим металлом.

Для изготовления протектора применяют цинк, магний, алюминий и их сплавы. Протектор должен иметь надежный электрический контакт с защищаемой металлической поверхностью. Форма, размер и размещение протекторов определяют, исходя из конструктивных соображений.

Защитное действие протектора распространяется на определенное расстояние, называемое радиусом действия протектора.

Радиус действия протектора – это расстояние от места присоединения протектора к защищаемой поверхности до места, где достигается значение обратимого электродного потенциала анодной составляющей сплава, из которого изготовлен аппарат. Радиус действия протектора зависит от электропроводности агрессивной среды и может достигать нескольких десятков метров (для магниевого протектора радиус действия составляет 30 м). Увеличение радиуса действия протектора наблюдается с ростом электропроводности агрессивной среды.

Другой важной характеристикой протекторной защиты является коэффициент полезного расхода массы протектора $k_{\text{пр}}$. При работе протектора происходит ослабление связей между блоками кристаллитов и протектор осыпается. Осыпавшаяся масса протектора не дает электрического тока на защиту и расходуется бесполезно. Коэффициент полезного расхода массы протектора рассчитывают по формуле

$$k_{\text{пр}} = \frac{m_1}{m_2} 100 \% = \frac{ItC_{\text{пр}}}{m_2},$$

где m_1 – теоретический расход массы протектора, кг; m_2 – практический расход массы протектора; I – электрический ток в цепи протектор – защищаемая конструкция, А; t – время работы протектора, ч; $C_{\text{пр}}$ – электрохимический эквивалент металла протектора, кг / (А·ч).

Снижение скорости коррозии при применении протекторной защиты характеризуется величиной защитного эффекта:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{пр}}}{K_0} 100 \%,$$

где K_0 , $K_{\text{пр}}$ – массовые показатели коррозии металла, соответственно, без протекторной защиты и с протекторной защитой, кг / (м²·ч).

Для расчета длительности работы протектора и периодичности его замены необходимы сведения о расходе массы протектора:

$$K_1 = \frac{8760(m_0 - m_1)}{It},$$

где K_1 – расход массы протектора, кг / А·год; m_0 , m_1 – массы протектора до включения защиты и после работы в течении t часов.

В табл. 4.1 приведены сведения, характеризующие расход массы и число рабочих ампер-часов 1 кг протектора (Q).

4.1. Расходные характеристики протекторов

Металл	Алюминий	Магний	Цинк
K_1 , кг/А·год	5,9	6,7	11,9
Q , А·ч / кг	1400...1500	1200...1300	700...800

Важное значение имеет способ крепления протектора к защищаемой поверхности. Возможны различные варианты конструктивного оформления: закладные элементы различных конфигураций, алюминиевые сердечники в цинковых протекторах, стальные стержни, заплавленные в тело протектора. В последнем случае применяют следующий способ подсоединения: стальной стержень приваривают к стальному тросу бронзой, второй конец троса надежно приклепывают к корпусу защищаемой конструкции. Во всех случаях подсоединения протектора необходимо обеспечивать надежный электрический контакт с аппаратом или иной металлической конструкцией.

Форма протектора должна обеспечивать легкую заменяемость и существенно не изменять гидродинамику потоков жидкостей в защищаемых аппаратах.

Протекторная защита применяется в нейтральных растворах. В кислой среде применение протекторной защиты ограничено из-за высокой скорости саморастворения материала протектора.

Достоинством протекторной защиты является простота осуществления и эксплуатации. Ее применяют также и как дополнительную к лакокрасочному покрытию.

2. **Катодная защита от внешнего источника тока** осуществляется путем смещения электродного потенциала защищаемой металлической поверхности в электроотрицательную сторону. Впервые катодная защита от внешнего источника была предложена в конце XIX в. Т.А. Эдисоном. Дальнейшее развитие этот метод защиты металлов получил в работах Козна (1908), Э. Камберленда (1905) и Х. Гепперта (1906).

Схема катодной защиты химического реактора от внешнего источника тока показана на рис. 4.2.

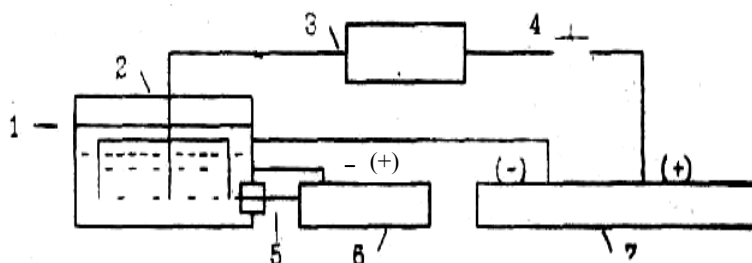


Рис. 4.2. Схема установки для катодной защиты реактора: 1 – корпус реактора; 2 – дополнительные электроды; 3 – измеритель тока; 4 – выключатель; 5 – электрод сравнения; 6 – измеритель электродного потенциала; 7 – источник постоянного тока

При осуществлении катодной защиты от внешнего источника тока для подавления работы микро- и макрогальванических элементов на защищаемой поверхности металла необходимо с помощью внешнего источника тока установить электродный потенциал, равный обратимому электродному потенциалу анодной составляющей материала стенки аппарата (в случае СтЗ – значение обратимого потенциала железа).

Для обеспечения надежной защиты всей поверхности аппарата требуется устанавливать значение электродного потенциала на 0,1 В отрицательнее обратимого потенциала железа. При этом величина защитной плотности тока достигает значений 0,2...0,3 А/м². При больших значениях катодной плотности тока наблюдается интенсивное выделение газообразного водорода. Это приводит к перерасходу электроэнергии, а в ряде случаев к созданию взрывоопасной обстановки в цехе.

Дополнительные электроды изготавливают из стали, магнетита, графита, платины и платинированных металлов. Выбор материала для дополнительных электродов определяется в каждом конкретном случае, исходя из экономических соображений и обеспечения необходимой чистоты целевого продукта.

Годовой расход массы дополнительных электродов на 1 А защитного тока составляет: 10 кг железа; 1,5...2,5 кг магнетита ($i_a = 100...160$ А/м²); 1,5 кг графита ($i_a = 20$ А/м² – для защиты в грунте); 0,03...0,48 кг графита ($i_a = 10...50$ А/м² – для защиты в морской воде); 0,002 кг платины ($i_a > 10$ А/м²).

Важное значение имеет и вопрос подбора источника постоянного тока при применении платинированных электродов. Они подвергаются более интенсивному разрушению при наличии пульсаций переменного тока (50 Гц). Целесообразно использовать трехфазные двухполупериодные (по каждой фазе) выпрямители. Остаточные пульсации выпрямленного тока для них составляет 4 % с частотой 300 Гц. Оптимизация значения защитного тока позволяет свести на нет влияние остаточных пульсаций.

Эффективность катодной защиты от внешнего источника постоянного тока оценивается по величине коэффициента защитного действия:

$$K_Z = (m_0 - m_1) / i_k,$$

где K_Z – коэффициент защитного действия, кг·м² / А; m_0 , m_1 – потери массы защищаемого металла, соответственно, без защиты и с защитой от коррозии, кг; i_k – катодная плотность тока, А/м².

Для оценки снижения скорости коррозии часто используют величину защитного эффекта – Z .

При защите оборудования с использованием погруженных в грунт анодов необходимо заботиться и о защите всех ком-

муникаций, проложенных по территории предприятия, от коррозионного действия блуждающих токов, вызываемых работой станции катодной защиты.

Наиболее эффективна катодная защита от внешнего источника тока в нейтральных, слабокислых и щелочных растворах.

В табл. 4.2 приведены оптимальные значения плотностей тока при осуществлении катодной защиты от внешнего источника постоянного тока стального оборудования.

Температура растворов агрессивных веществ оказывает влияние на величину защитной плотности катодного тока и защитного эффекта (табл. 4.3).

Как видно из приведенных в табл. 4.2 и 4.3 данных, катодная защита от внешнего источника тока достаточно эффективна. Однако в растворах хлороводородной и серной кислот необходимы высокие значения катодной плотности тока. При этом наблюдается образование значительного количества газообразного водорода (например, при защите аппарата объемом около 10 м^3 выделяется $8,4 \text{ м}^3$ водорода). Поэтому для избежания создания взрывоопасной обстановки необходимо разбавлять водород азотом или другим инертным газом.

4.2. Катодная плотность тока при защите стального оборудования

Коррозионная среда	$i_{\text{к}}, \text{ А/м}^2$
Грунт	0,01...0,1
3 % раствор хлорида натрия	0,13
0,001...0,1 N растворы серной кислоты	0,6
Концентрированные растворы гидроксидов калия и натрия (при температурах до 100 °С)	2,0...4,0
0,65 N раствор серной кислоты (при перемешивании)	310
0,1 N раствор хлороводородной кислоты	350
1,0 N раствор хлороводородной кислоты	920

4.3. Катодная плотность тока и защитный эффект при защите СтЗ в растворах уксусной кислоты

$t, \text{ °С}$	$W, \%$	$i, \text{ А/м}^2$	$Z, \%$
18	30...75	2,0...4,0	97...98
40	30...90	6,7	94,5...97,3
60	30...93	6,0	94...97
80	20...93	6,0	97...98
Кипение	30...93	3,0...6,0	96...98

Для осуществления катодной защиты внешним током используют специальные автоматические катодные станции, обеспечивающие автоматическое поддержание в заданных пределах разности электродных потенциалов между защищаемым аппаратом и дополнительным электродом (например, СКСТ-0,6, СКСТ-1,2, СКСТ-2,0, ПАК-2-208/24, АКС-АКХ, ВАКС-50У1 и др.).

Анодная защита

Анодная защита от внешнего источника тока основана на явлении перехода металлов в пассивное состояние при анодной поляризации. Для осуществления этого способа защиты металлов от коррозии необходимо иметь анодную потенциостатическую поляризационную кривую (рис. 3.6) и сведения об устойчивости пассивного состояния. При выборе источников постоянного тока учитывают значения плотностей тока перехода в пассивное состояние и в пассивном состоянии, а также величины электродных потенциалов, ограничивающих область потенциалов пассивного состояния металла.

В зависимости от устойчивости пассивного состояния анодная защита от внешнего источника тока может быть осуществлена тремя способами.

1. **Использование простых источников постоянного тока.** Этот способ применяется, если пассивное состояние металла устойчиво и область потенциалов, отвечающих пассивному состоянию, достаточно велика (более 0,5 В).

Так как ток перехода металла в пассивное состояние значительно больше тока в пассивном состоянии (примерно в миллион раз), то приходится использовать два источника постоянного тока (рис. 4.3): *б* – для перевода металла в пассивное состояние; *в* – для поддержания пассивного состояния. Если плотность тока перехода в пассивное состояние равна 5 А/м^2 , а поверхность защищаемого аппарата – 10 м^2 , то источник постоянного тока *б* должен обеспечивать ток перехода в пассивное состояние 50 А.

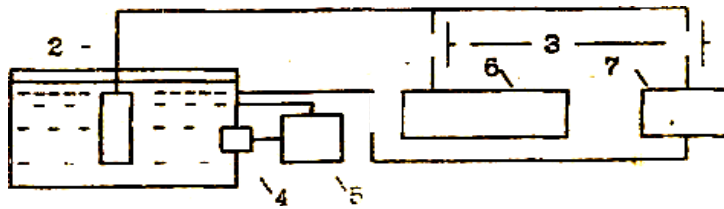


Рис. 4.3. Схема анодной защиты от внешнего источника тока: 1 – защищаемый аппарат; 2 – дополнительный электрод; 3 – выключатель; 4 – электрод сравнения; 5 – измеритель электродного потенциала; 6 – мощный источник тока; 7 – маломощный источник тока

В пассивном состоянии плотность тока равна 10^{-5} A/m^2 . Следовательно, от источника тока 7 будет потребляться ток величиной 10^{-4} A . Для контроля перехода металла в пассивное состояние можно использовать измеритель электродного потенциала 5.

2. *Периодическое включение и выключение защитного тока.* Пассивное состояние металла может сохраняться и после выключения источника тока. Если время активации металла составляет десятки часов (например, хром активируется в течение 127 часов после выключения источника тока при заданном потенциале пассивации 1,05 В), то источник тока (7, рис. 4.3) можно периодически включать при уменьшении электродного потенциала поверхности аппарата до значения E_1 (рис. 3.6). После достижения значения потенциала, равного E_2 , источник тока 7 вновь выключают.

Таким образом, используя одну установку, можно защитить необходимое количество аппаратов в цехе.

3. *Потенциостатическое включение* – используют, если состояние неустойчиво (рис. 4.4).

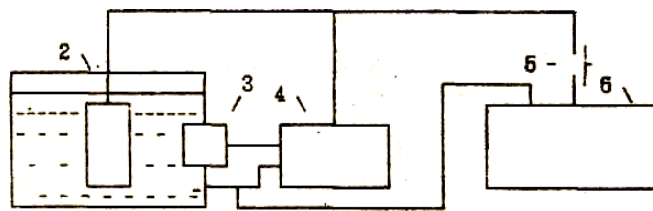


Рис. 4.4. Схема анодной защиты с использованием потенциостатического включения: 1 – защищаемый аппарат; 2 – дополнительный электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – потенциостат; 5 – выключатель; 6 – источник постоянного тока

Источник постоянного тока 6 необходим для перевода металла в пассивное состояние и лишь затем включают потенциостат 4.

Анодная защита от внешнего источника тока применяется для защиты стальных аппаратов в растворах фосфорной и серной кислот, сульфата натрия, нитрата аммония и т.п. Применение этого метода позволяет резко уменьшить загрязнение реакционной массы продуктами коррозии, так как скорость коррозии резко уменьшается, а дополнительные электроды, являясь катодами, вообще не разрушаются.

В табл. 4.4 приведены данные для анодной защиты стали.

4.4. Технические характеристики защиты стали (X18H10T) в растворах серной кислоты

$W, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$i, \text{ A/m}^2$	$K_m, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$	Снижение скорости коррозии (раз)
30	18	0,100	0,06	66
30	50	0,025	0,10	530
50	50	0,025	0,15	1446

Этот способ защиты осуществляется следующим образом: к защищаемому аппарату, выполненному из металла, склонного к переходу в пассивное состояние, присоединяют протектор, изготовленный из металла с более электроположительным потенциалом (Pt, Pa, Ag, Cu); при этом потенциал поверхности аппарата смещается в область электродных потенциалов, отсвечающих пассивному состоянию.

Надежная защита от коррозии возможна только в отсутствие активаторов и активирующих процессов.

Ингибиторная защита

Ингибиторная защита осуществляется вводом в агрессивную среду веществ (ингибиторов), тормозящих коррозию. Ингибиторы применяют для защиты металлов от коррозии в аппаратах с малообновляемым или постоянным объемом агрессивной среды, при хранении изделий на складе (применяется бумага, пропитанная летучим ингибитором) и транспортировке оборудования по железной дороге или морским путям.

Использование ингибиторов для защиты от коррозии имеет ряд преимуществ: отличается простотой, не требует изменения существующих технологий, в малых концентрациях они снижают потери металла в десятки, сотни раз. Для защиты металлов от коррозии в кислых электролитах широко применяют органические ингибиторы – поверхностно-активные вещества, имеющие в своем составе атомы азота, кислорода, фосфора, а также непредельные соединения.

Наиболее полную информацию о путях влияния ингибиторов на скорость коррозии можно получить из кинетических уравнений для замедленных стадий процесса. Такой подход использован в "формальной теории действия ингибиторов".

Замедление коррозионного процесса в присутствии ингибиторов связано со следующими эффектами:

- блокировочный (уменьшение доли поверхности металла, свободной для протекания процесса);
- энергетический, или ψ_1 -эффект;
- кинетический (изменение констант скоростей процессов за счет изменения энергии активации при адсорбции ПАВ);
- химический (изменение порядка электрохимических реакций по компонентам и объемных концентраций компонентов);
- изменение величины электродного потенциала $E_{кор}$.

Указанные эффекты могут накладываться друг на друга. Характер адсорбционного взаимодействия металла и органических ингибиторов коррозии зависит от среды и анионного состава электролита.

Взаимосвязь адсорбции и ингибирующего действия ПАВ была отмечена в работах Л.И. Антропова, где замедление коррозионного процесса связано с блокировкой поверхности металла ингибиторами. В работах Б.Б. Дамаскина замедление коррозии связывают с повышением перенапряжения электродных реакций в результате увеличения положительного скачка ψ_1 -потенциала. Определенную роль играют процессы поверхностного химического взаимодействия добавок с металлами.

Антропов вывел для коэффициента торможения $\gamma = i_0 / i_{инг}$ (где i_0 и $i_{инг}$ – плотности тока в неингибированном и ингибированном растворах соответственно) уравнение

$$\lg \gamma = \lg \frac{1}{1 - \Theta} + K_1 \Delta \Psi_1,$$

учитывающее блокировочный и ψ_1 -эффекты торможения коррозионного процесса.

Рассматривая влияние ПАВ на коррозию железа в кислых хлоридных растворах, отмечено, что органические амины влияют на катодную реакцию выделения водорода на стадии разряда. Скорость разряда ионов H^+ определяется не только потенциалом электрода, но и его падением в диффузной части двойного слоя:

$$\varphi = a'_k - (1 - \alpha) \psi_1 / a + (RT/aF) \ln[H_3O^+] - (RT/aF) \ln i_k;$$

$$\eta_k = a_k + (1 - \alpha) \psi_1 / a - [(1 - \alpha) RT/aF] \ln[H_3O^+] + (RT/aF) \ln i_k.$$

Адсорбция поверхностно-активных анионов приводит к сдвигу ψ_1 -потенциала в отрицательную сторону и уменьшению перенапряжения выделения водорода. При адсорбции нейтральных молекул наблюдается повышение η_H , что объясняется затруднением подхода H^+ к поверхности электрода и ослаблением влияния электрического поля на энергию активации вследствие увеличения толщины двойного слоя. Адсорбция катионов в плотной части двойного слоя при наличии отрицательного заряда поверхности должна привести к сдвигу ψ_1 -потенциала в положительную сторону, что приведет к уменьшению концентрации ионов водорода в поверхностном слое и увеличению перенапряжения выделения водорода. Это приводит к замедлению стадии разряда, которая становится лимитирующей. Таким образом, ингибиторы могут влиять на соотношения скоростей различных стадий выделения водорода.

В присутствии ингибиторов, как правило, не только снижается скорость катодного и анодного процессов, но и изменяются их кинетические параметры b_a, b_k, n_a, n_k (b_a, b_k – наклоны тафелевского участка анодной и катодной кривой, соответственно; n_a и n_k – порядки анодной и катодной реакций). Ранее это считалось результатом изменения механизма частных электродных реакций. Катионоактивные ингибиторы приближают кинетические параметры катодного процесса к получаемым в теории замедленного разряда, а анионоактивные – в теории рекомбинации. Предложена модель, которая объясняет экспериментально наблюдаемое изменение кинетических параметров катодных и анодных реакций в присутствии ингибиторов не изменением их механизма под действием ингибиторов, а зависимостью степени заполнения поверхности металла молекулами ПАВ от pH среды и потенциала электрода.

При изучении механизма процесса ингибирования необходимо учитывать особенности металла как адсорбента и ингибитора как адсорбата.

Наиболее приемлемы для описания адсорбции на твердых электродах следующие изотермы:

Ленгмюра – $BC = \theta / (1 - \theta)$;

Фрумкина – $BC = [\theta / (1 - \theta)] \exp(-2a\theta)$;

Темкина – $\theta = \frac{1}{f} \ln(BC)$ ($0,2 < \theta < 0,8$);

Фрейндлиха – $\theta = BC^a$ ($0,2 < \theta < 0,8$),

где B, f, a – константы; C – объемная концентрация адсорбата.

Сделана попытка определить вид ингибирования и характер неоднородности поверхности по зависимости Z или γ от объемной концентрации ингибитора. Решая уравнение $Z = 1 - i_{инг} / i = \theta$ (блокировочный эффект) и $\lg \gamma = 0,43k\theta$ (энергетическое торможение) совместно с уравнениями адсорбции Темкина и Ленгмюра, получили:

– для экранирующего действия добавки и равномерно-неоднородной поверхности $Z = a + (2,3/f) \lg C$;

– для энергетического действия добавки и равномерно-неоднородной поверхности $\lg \gamma = 0,43ak + (k/f) \lg C$;

– для энергетического действия ингибитора и однородной поверхности $1/\lg \gamma = 1/k + (1/k) bC$;

– для экранирующего действия ингибитора и однородной поверхности $1/Z = (1/b)c + 1$.

Линейная зависимость в соответствующих координатах в простейшем случае свидетельствует о механизме ингибирования и характере неоднородности поверхности.

Механизм действия ингибиторной защиты имеет электрохимическую природу и состоит в торможении анодной или катодной реакции электрохимической коррозии металла.

Ингибиторы различаются по механизму действия на следующие типы: ингибиторы, адсорбирующиеся на поверхности металла (тип А); ингибиторы, снижающие агрессивность коррозионной среды (тип Б); ингибиторы смешанного действия

(тип АБ).

Ингибитор, вызывающий снижение скорости коррозии металла за счет адсорбции на анодных участках поверхности, называется анодным замедлителем коррозии. В этом случае наблюдается значительное увеличение поляризуемости анодного процесса.

Ингибитор, вызывающий снижение скорости коррозии за счет адсорбции на катодных участках поверхности, называется катодным замедлителем коррозии. Эти ингибиторы значительно увеличивают поляризуемость катодного процесса.

Ингибиторы, адсорбирующиеся на катодных и анодных участках, называются замедлителями коррозии смешанного действия.

Для определения типа ингибитора можно измерить стационарные электродные потенциалы корродирующего металла в отсутствие ингибитора и в его присутствии. Если стационарный электродный потенциал металла в присутствии ингибитора смещается в электроотрицательную сторону, то данный ингибитор является катодным. Если смещение электродного потенциала в присутствии ингибитора происходит в электроположительную сторону, то этот ингибитор – анодный. Если при введении ингибитора стационарный электродный потенциал остается практически неизменным, а скорость коррозии резко уменьшается, то такой ингибитор является замедлителем коррозии смешанного действия.

Смесь различных ингибиторов нередко приводит к большему эффекту, чем предсказываемый на основе данных об их индивидуальном влиянии на скорость коррозии. В таких случаях говорят, что наблюдается синергизм действия ингибиторов.

Галогенид-ионы увеличивают ингибирующий эффект органических катионов (органические амины, сульфоксиды, сульфамиды, органические основания ониевого типа). Эффект синергизма рассматривается в работах различных ученых. Для железа в водных растворах кислот, учитывая значение нулевой точки ($-0,4 \dots -0,7$ В), заряд поверхности должен быть положительным. Следовательно, для составления эффективных смешанных ингибиторов коррозии одним из компонентов смеси должен быть поверхностно-активный анион, вторым – органический катион либо поверхностно-активное вещество молекулярного типа, имеющее в своем составе атомы азота или серы, способные давать связи со свободными d -уровнями за счет неподеленных пар электронов. Адсорбция поверхностно-активных анионов изменяет потенциал нулевого заряда в положительную сторону. Это смещение делает заряд поверхности металла более отрицательным и облегчает адсорбцию положительно заряженных органических катионов. Облегчение адсорбции органических катионов объясняется также образованием галогенид-ионами промежуточных мостиков, которые своими свободными отрицательными концами диполя галоген-металл обращены в сторону раствора. Таким образом, адсорбция органических катионов идет по слою специфически адсорбированных анионов и сопровождается электростатическим притяжением между разноименно заряженными частицами. Изотерма адсорбции веществ различной природы в случае переходных металлов часто линейна в координатах $\theta - \lg C$, что соответствует изотерме Темкина. Она выводится из представления о линейном снижении энергии адсорбции с ростом степени заполнения. Это снижение для хемосорбции легко объясняется с позиций модели поверхностного электронного газа и роли вакансий в d -зоне при адсорбционном взаимодействии.

По мнению Л.И. Антропова синергизм объясняется с учетом адсорбционных явлений. При адсорбции катионов и анионов между ними возникают силы электростатического притяжения, которые уплотняют образующуюся пленку. По мнению других ученых эффект синергизма – следствие перехода к блокировочному механизму ингибирования, что маловероятно. Согласно В.В. Скорчеллетти взаимодействие адсорбционных центров молекул ингибитора, содержащего атомы азота, с отрицательно заряженными адсорбционными центрами второго компонента (галогенид-ионы) приводит к взаимному усилению адсорбции обоих компонентов смеси (межмолекулярный синергизм).

Замедление коррозии часто связано с хемосорбцией, включающей изменение заряда адсорбированного вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. Особое значение имеет молекулярная структура ингибитора, в частности, электронная плотность на атоме функциональной группы.

Органические амины обладают довольно сильными основными свойствами. В растворах минеральных кислот они практически полностью протонированы с образованием положительно заряженных ониевых оснований: $\text{RNH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Для органических аминов экранирование поверхности незначительно и весь эффект ингибирования связывают с увеличением положительного значения ψ_1 -потенциала при адсорбции частиц вида RNH_3^+ .

С увеличением электронной плотности на реакционных центрах усиливаются хемосорбционные связи металл-ингибитор. $-\Delta G_{\text{адс}}$ органического вещества на металлах линейно зависит от электронной плотности на основном реакционном центре молекулы, мерой которой может служить ионизационный потенциал. Чем меньше его величина, тем лучше адсорбируется соединение. Так, например, адсорбируемость и защитное действие циклических аминов выше, чем алифатических. Функциями электронной плотности на реакционном центре могут быть также постоянные Гаммета (σ) и Тафта (ρ). Уравнение Гаммета, выведенное для оценки скоростей реакций в органической химии, имеет вид

$$\lg \frac{k_R}{k_0} = \rho\sigma,$$

где k_R и k_0 – константы скорости реакции органического соединения с заместителем и без заместителя, соответственно; σ – константа, характеризующая способность заместителя R изменять электронную плотность на реакционном центре по сравнению с H ; ρ – параметр, отражающий чувствительность процесса к смене заместителя в конкретных условиях (зависит от типа процесса, температуры и растворителя).

В работах Донахью и Ноуба показано применение исходного уравнения Гаммета к процессам ингибирования коррозии:

$$\lg[(1 - I_n)/(1 - I_0)] = \rho\sigma,$$

где I_0 и I_n – сила тока в неингибированном и ингибированном растворах соответственно.

Григорьев В.П. на основе уравнения Гаммета для характеристики ингибирования коррозии получил

$$\lg[(\gamma - 1)/(\gamma_0 - 1)] = \rho\sigma,$$

где γ_0 и γ – коэффициенты торможения процесса веществом данной реакционной серии без заместителя и с заместителем, соответственно.

Было доказано, что такой подход плодотворен и для более сложных случаев – локальной депассивации металлов и сплавов. Часто защитное действие соединений единой реакционной серии линейно увеличивается с ростом электронодонорных свойств заместителя. Однако во многих случаях наблюдается V-образная зависимость, что объясняется сменой лимитирующей стадии процесса или природы адсорбционной связи ингибитора с металлом.

Эффективность ингибиторной защиты оценивается величиной защитного эффекта Z и коэффициентом торможения коррозии γ , который рассчитывается по уравнению: $\gamma = K_0/K_1$, где K_0 и K_1 – массовые показатели коррозии, соответственно с применением и без применения ингибиторной защиты г/(м²·ч).

Увеличение концентрации ингибитора часто приводит к росту значения коэффициента γ , причем наблюдается хорошее согласие между его значениями, полученными опытным путем и теоретическим расчетом (табл. 4.5).

Ингибиторами могут являться как органические, так и неорганические вещества: циклические и алициклические амины, нафтенаты и карбаматы металлов, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

4.5. Технические данные по применению ингибиторной защиты железа (1 н раствор H_2SO_4 при 60 °С)

Название ингибитора	$C \cdot 10^{-3}$ м	Смещение $E_{\text{ст}}$, мВ	$\gamma_{\text{опытн}}$	$\gamma_{\text{теорет}}$
Н-цетилпиридиний хлорид	0,256 10,000	30 59	3,8 18,1	4,2 17,3
Н-ексилпиридиний хлорид	0,256 10,000	25 41	3,1 10,9	3,3 7,4
Н-ифенилпиридиний хлорид	0,256 10,000	17 43	2,0 8,8	2,3 8,1

Для подбора ингибитора необходимо воспользоваться сведениями о стационарном потенциале корродирующего металла, его потенциала нулевого заряда и области потенциалов адсорбции ингибитора. При этом стационарный электродный потенциал корродирующего металла обязательно должен находиться в области значений, отвечающих адсорбции ингибитора.

Ингибиторная защита используется для защиты металлов от атмосферной коррозии и коррозии в растворах электролитов.

4.2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Защитные покрытия применяются для предохранения от коррозии наружных и внутренних поверхностей аппаратов, эстакад, отдельных деталей и всей конструкции в сборе, когда использование электрохимических методов защиты неэффективно.

Материалами для изготовления защитного покрытия могут служить металлы и сплавы неорганические и органические соединения.

Перед нанесением защитного покрытия необходимо тщательно подготовить поверхность защищаемого металла: очистить от загрязнений, обезжирить, протравить, а перед нанесением лакокрасочных покрытий – подвергнуть изделие оксидированию или фосфатированию, затем изделие промывают теплой или холодной водой и сушат.

Металлические защитные покрытия по полярности относительно защищаемого металла делятся на катодные и анодные. Катодные металлические покрытия относительно металла основы имеют в данной агрессивной среде более положительный электродный потенциал. Анодные металлические покрытия – более отрицательный электродный потенциал.

Катодные покрытия защищают металл только механически, так как при частичном разрушении покрытия оголенные участки поверхности металла начинают разрушаться. Анодные покрытия защищают металл механически и электрохимически, так как даже при частичном разрушении покрытия оголенные участки поверхности, являясь катодами, не разрушаются. Для определения полярности металла покрытия относительно металла основы измеряют их электродные потенциалы в данной агрессивной среде с помощью милливольтметра рН-340.

Для этой цели можно использовать и простейшую схему (рис. 4.5).

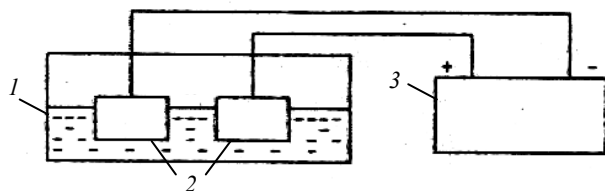


Рис. 4.5. Схема установки для определения полярности покрытия:

1 – стакан с раствором агрессивного электролита; 2 – образцы металлов; 3 – микроамперметр

В раствор агрессивного электролита погружают образцы исследуемых металлов (один из них металл основы, второй – металл покрытия).

Если окажется, что стрелка микроамперметра отклонится в правую сторону, то знаки электродных потенциалов металлов совпадают со знаками, указанными на клеммах микроамперметра. Отрицательный знак указывает на то, что данный металл является в рассматриваемой среде анодным по отношению к металлу основы; положительный – катодным относительно металла основы.

Металлические защитные покрытия наносят различными способами:

1. *Погружение изделия в расплавленный металл.* Металлическое изделие погружают в расплавленный металл (Zn, Sn, Pb или Al) и после извлечения из расплава охлаждают. Недостатками этого метода являются: перерасход металла из-за образования более толстых, чем это необходимо для защиты от коррозии, слоев покрытия; неравномерность толщины покрытия и вредные условия труда.

2. *Напыление металла.* Металлическую проволоку расплавляют в металлизаторе и потоком инертного газа наносят на металлическое изделие. Недостатком данного метода является пористость получаемого покрытия. Для устранения пористости и увеличения его защитных свойств применяют пропитку пористого слоя напыленного металла маслом и смазками или окраску лакокрасочными материалами. Наиболее часто этим способом наносят алюминий.

3. *Плакирование* – это горячая прокатка двух или трех металлических листов, один из которых является защищаемым. Этим методом получают защитные слои из нержавеющей стали. Разновидностью плакирования является другой метод нанесения металлов – наварка коррозионноустойчивой стали на углеродистые стали. Порошок нержавеющей стали, смешанный с флюсом, наносят на защищаемую поверхность и наваривают металл с помощью электродугового сварочного аппарата. Этот метод используют для защиты фланцев трубопроводов от щелевой коррозии.

4. *Гальванический способ.* Нанесение металла (Cu, Zn, Pb, Sn, Ni, Cr и др.) или сплава (Cu-Zr, Cu-Sn, Cu-Pb, Sn-Ni, Fe-Ni-Cr и др) производят в электролитических ваннах (электролизерах).

Покрываемое изделие подвешивается на катодной штанге или ином приспособлении для крепежа и погружается в электролизер. На катоде происходит процесс электролитического осаждения металла. Кроме того, одновременно возможен процесс восстановления водорода, поэтому часть электрического тока расходуется на эту побочную реакцию.

Выход металла по току приходится учитывать при расчете толщины защитного покрытия h и его массы m :

$$h = \frac{itc \eta_T 100}{d}; \quad m = \frac{Itc \eta_T}{100},$$

где h – толщина металлического покрытия, мкм; i – плотность электрического тока, А/см²; t – время электроосаждения покрытия, ч; c – электрохимический эквивалент наносимого металла, г/(А·ч); η_T – выход металла по току, %; d – плотность наносимого металла, г/см³; m – масса наносимого металла, г.

Для получения гальваническим методом сплавов металлов необходимо выполнить условие соосаждения металлов:

$$E_{oc} = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln C_1 + \Delta E_1 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln C_2 + \Delta E_2,$$

где E_{oc} – потенциал соосаждения металлов, В; E_1^0, E_2^0 – стандартные электродные потенциалы соосаждаемых металлов, В; n_1, n_2 – числа электронов, принимающих участие в электродном процессе.

Важным является вопрос о материалах для изготовления анодов. Так, если при получении покрытий из чистых металлов (Zn, Sn, Cu, Ni и т.п.) применяют в качестве анодов цинковые, оловянные, медные или никелевые пластины, то при получении сплавов приходится использовать сплавы металлов (например, для получения латуни – сплав, состоящий из 90 % меди и 10 % цинка), нерастворимые аноды (например, для получения многокомпонентного сплава Au-Cu-Ag-Ni применяют аноды из платины или золота) и комбинированные аноды (например, для получения покрытия Sn-Ni используют аноды из оловянных и никелевых пластин с соотношением площадей поверхности 1 : 5).

4.6. Назначение металлического покрытия и рекомендуемая толщина защитного слоя

Назначение покрытия	Металл		h , мкм
	основа	покрытие	
Защита от коррозии деталей приборов	Медь и ее сплавы	Платина, палладий, родий	5...25
Сопряжение деталей со сплавами алюминия	Медь и ее сплавы	Кадмий с хромированием	9...12
Защита от коррозии для хорошей притираемости деталей с плотной сборкой	Сталь	Кадмий	12...30
Защита от коррозии	Сталь	Цинк	6...30
Защита коррозии резьбовых соединений и крепежных деталей	Сталь	Цинк с хромированием, медь-никель-хром	2...12 6...9
Защита деталей сложного профиля с глухими отверстиями	Медь и ее сплавы Сталь	Никель	6...15 9...20
Защита сложных пресс-форм	Сталь	Хром	12...15
Защита при азотировании	Сталь	Олово	9...12
Защита от атмосферной коррозии	Сталь, чугун Цинковые сплавы Медь и ее сплавы	Цинк, кадмий Хром Олово, никель, хром	5...30 10...15 5...15

Гальванический метод широко применяется для защиты металлов от коррозии, восстановления размеров изделий после коррозионного разрушения и декоративной отделки (табл. 4.6).

Защита химическими соединениями металлов

Для защиты от атмосферной коррозии применяют различные методы превращения поверхностного слоя металлического изделия в его химическое соединение (оксидирование, фосфатирование, сульфидирование, хроматирование и т.д.).

Оксидирование изделия осуществляют следующими способами:

1. *Термический способ оксидирования.* Стальное изделие смазывают асфальтным или битумным лаком и выдерживают в печи при температуре 350...450 °С до образования черной пленки, состоящей из Fe₃O₄. Охлаждение изделия производят в минеральном масле.

2. *Паротермический способ оксидирования.* Стальное изделие выдерживают в перегретом водяном паре при температуре 600 °С. При этом также получается защитная пленка, состоящая из Fe₃O₄, но обладающая лучшими защитными свойствами, чем полученная по термическому способу.

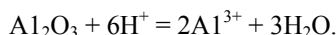
3. *Химическое оксидирование* стальных изделий можно провести в растворе, содержащем: H₃PO₄ – 10 г/л; Ca(NO₃)₂ – 100 г/л; MnO₂ – 20 г/л. Процесс оксидирования протекает при температуре 80...100 °С в течение 30...45 минут. Химическое оксидирование цинковых и алюминиевых изделий осуществляют в том же режиме, что и стальных деталей, в растворе состава H₃PO₄ – 10 г/л; Ca(NO₃)₂ – 100 г/л.

4. *Анодирование* изделий из алюминия и магния проводят в электролизерах со свинцовыми или графитовыми катодами.

При анодировании алюминиевых деталей на их поверхности протекает анодная реакция образования пленки оксида алюминия:



которая в кислых растворах может растворяться:



Скорость химического растворения пленки оксида алюминия при температурах выше 25 °С превышает скорость ее образования, поэтому необходимо тщательное соблюдение режима анодирования алюминия.

Оксидные пленки на алюминиевых изделиях имеют высокую пористость, поэтому для усиления ее защитных свойств анодированное изделие обрабатывают в горячем растворе дихромата калия.

Поры в оксидной пленке закрываются оксихроматом и оксидхроматом алюминия.

Составы водных растворов и режимы анодирования алюминия и магния приведены в табл. 4.7.

4.7. Состав растворов и режимы анодирования

Состав раствора, г/л	U, В	I, А/м ²	t, °С	t, мин	Анодируемый металл
Серная кислота – 200	27	300	< 26	20...30	Алюминий
Щавелевая кислота – 50	80	500	< 45	30...40	
Хромовый ангидрид – 100	60	250	< 40	30	
Дихромат калия – 100 Фосфат натрия (однозамещенный) – 50	6	175	50	40...60	Магний
Фторид аммония кислый – 250	80	550	75	30...40	
Дихромат натрия – 80 Ортофосфорная кислота – 100...150					

Фосфатирование. Процесс образования нерастворимой пленки солей марганца и железа называется фосфатированием.

Стальное изделие погружают в горячий раствор, содержащий дигидроортофосфаты марганца и железа, и выдерживают до образования защитной пленки в соответствии с режимами, сказанными в табл. 4.8.

4.8. Составы растворов и режимы нанесения защитных пленок

Состав раствора, г/л	t, °С	t, мин
Дигидроортофосфат марганца – 15...18 Дигидроортофосфат железа – 15...17	96...99	40...80
Дигидроортофосфат марганца – 1...16 Дигидроортофосфат железа – 14...7 Нитрат цинка – 30...50 Нитрат бария – 2...3	15...25	15...20

В растворе и на поверхности изделия протекают реакции:

- диссоциация дигидроортофосфатов марганца и железа с образованием ионов Mn²⁺, Fe²⁺, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, H⁺;
- катодное восстановление ионов гидроксония до водорода;
- анодное растворение железа: Fe = Fe²⁺ + 2e;
- взаимодействие катионов Fe²⁺ и Mn²⁺ с анионами HPO₄²⁻ и PO₄³⁻ с образованием нерастворимых соединений FeHPO₄, Fe₃(PO₄)₂, MnHPO₄ и Mn₃(PO₄)₂.

Для ускорения процесса фосфатирования в раствор вводят CuO.

После того как поверхность фосфатируемого изделия полностью покроется нерастворимой пленкой соединений железа и марганца, выделение водорода прекращается. Изделие извлекают из ванны и промывают в проточной воде.

Фосфатная пленка имеет черный цвет и является хорошим грунтом для лакокрасочных покрытий. Защитные свойства фосфатного покрытия можно значительно повысить, обработав его в минеральном масле.

Химическим и электрохимическим методами можно получать и другие защитные пленки из соединений металлов (табл. 4.9).

4.9. Составы растворов и режимы нанесения защитных пленок химических соединений металлов

Состав раствора, г/л	t , °C	t , мин	U , В	i , А/м ²
<i>Оксалатирование</i>				
C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O – 5...200 FeCl ₂ · 2H ₂ O – 1...50 NaH ₂ PO ₄ – 5...50	15...40	5...10	–	–
<i>Фторирование магния</i>				
NH ₄ F – 10...30	20	5	100	
<i>Сульфидирование</i>				
Na ₂ S ₂ O ₃ – 180...200	80...90	10...15	–	150
<i>Оксидное фосфатирование</i>				
Ba(NO ₃) ₂ – 30...40 Zn(NO ₃) ₂ – 10...20 ZnHPO ₄ – 8...12	80...85	5...10	–	–
<i>Хроматирование цинка</i>				
K ₂ Cr ₂ O ₇ – 100...200 H ₂ SO ₄ – 8...18	15...30	0,1...1	–	–
<i>Платинирование меди</i>				
NaHCO ₃ – 60...80 NaNO ₃ – 30...60	15...30	1...10	–	200 2000

При выборе металла или его химического соединения для получения защитного покрытия необходимо учитывать их физико-химические и физико-механические свойства, а также возможность изменения прочностных или иных свойств металла основы в условиях их нанесения. Так, в процессах химической обработки стали в растворах кислот возможно наводороживание обрабатываемого изделия и в связи с этим снижение его прочности и упругости.

Керамические материалы. Для защиты от коррозии часто используют кислотоустойчивые керамические плитки. Кроме того, керамические плитки могут применяться для защиты металлов от газовой коррозии и коррозии в расплавах металлов (табл. 4.10).

4.10. Стойкость керамики в агрессивных растворах и расплавах

Керамика	Агрессивная среда	Стойкость
Диоксид циркония	Водяной пар	Стоек
Флюоритовая керамика	Плавиновая кислота	Высокая стойкость
Корундомуллитовая керамика	Серная, фосфорная и кремнефтористая кислоты	Высокая стойкость
Корунд	Углеводороды, органические кислоты и соли	Стоек
	Фтористые соединения	Нестоек
Корунд, нитриды алюминия и кремния, карбид кремния	Расплавы олова, алюминия, марганца или титана	Стоек

Химическая стойкость керамики зависит от ее состава и от типа преобладающей кристаллической фазы и соотношения ее со стекловидной фазой. Повышение температуры ускоряет процесс взаимодействия керамики с агрессивной средой.

Скорость деструкции лимитируется процессом диффузии. Значение коэффициента диффузии химического вещества D из жидкой или газообразной агрессивной среды в твердую фазу можно рассчитать:

$$D = 7,043 \cdot 10^{-6} kl^2,$$

где D – коэффициент диффузии, см²/с; k – постоянная, с⁻¹; l – толщина керамической пластинки, см.

Постоянная k рассчитывается по формуле $k = -t^{-1} \ln \left(1 - \frac{m_1}{m_0} \right)$, где t – время испытания, с; m_1 , m_0 – массы образца соответственно до и после испытания, г.

Керамические плитки используются для футеровки химических реакторов и высокотемпературных печей.

При футеровке химических реакторов сначала укладывают слой кирпича, а затем слой кислотоупорной керамики. В качестве связующего используют кислотостойкие вещества.

Эмалевые защитные покрытия. Для защиты химической аппаратуры применяют технические эмали. Эмали подраз-

деляют на грунтовые и покровные. Грунтовые эмали применяют для повышения прочности сцепления защитного покрытия с поверхностью изделия и уменьшения вредного воздействия механических напряжений, возникающих при эмалировании. Покровная эмаль, кроме химической стойкости, должна обладать и декоративными свойствами. Общая толщина эмалевого покрытия составляет 1...2 мм. Эмали наносят мокрым (грунтовые и покровные эмали) или сухим (покровные эмали) способами. Сначала наносят грунтовую, а затем покровную эмаль.

Грунтовые эмали состоят из 50...60 % SiO_2 ; 2...8 % Al_2O_3 ; 4...10 % CaO ; 12...30 % Na_2O ; 0...30 % B_2O_3 ; 7...9 % F; 0,25 % Co (или NiO). Покровные эмали содержат дополнительно до 8 % Sb_2O_3 , до 15 % ZrO_2 и до 17 % TiO_2 .

Стеклянные гранулы эмали нужного состава размалывают с водой и связующим компонентом до образования суспензии и наносят на защищаемую металлическую поверхность. Изделие высушивают и помещают в печь для обжига. При этом удаляется вода и выжигается связующее.

Эмалевые покрытия применяют для работы в кислотах, щелочах и для повышения износостойкости химического оборудования.

Для защиты стальной химической аппаратуры применяются универсальные кислото-щелочестойкие эмали: УЭС-300, 261 и др. Для защиты чугунных изделий применима эмаль УЧ-200.

Срок службы эмалированных химических аппаратов определяется составом агрессивной среды: эмалированные стальные аппараты при температурах до 100 °С в соляной кислоте работоспособны до 3 лет; в серной кислоте – до 4 лет и в нейтральных растворах – до 9 лет.

Недостатками эмалевых покрытий являются их нестойкость к термическим ударам при резкой смене температур и низкая механическая прочность. Свободными от этих недостатков являются ситаллы.

Ситаллы – это стеклокристаллические материалы, получаемые кристаллизацией стекол, с равномерно распределенными по объему сросшимися друг с другом кристаллитами. Поэтому ситаллы обладают многими свойствами близкими к свойствам металла и химической стойкостью стекла, на основе которого они получены.

Ситаллы получают по специальной технологии, рассмотрение которой выходит за рамки данного курса. По способу производства, исходному сырью и важнейшим, свойствам ситаллы делятся на два типа: технические ситаллы и шлакоситаллы.

Технические ситаллы изготавливают из стекла на основе оксидов металлов с добавками минерализаторов. Они применяются в химическом аппаратостроении и как самостоятельный конструкционный материал для изготовления трубопроводов и реакторов.

Шлакоситаллы изготавливаются из стекла на основе металлургических шлаков и кварцевого песка. Они предназначены для строительства зданий и сооружений на химических предприятиях.

Ситаллы не боятся термических ударов при резком охлаждении или нагреве аппарата, обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью в агрессивных средах (табл. 4.11).

4.11. Химическая стойкость технических ситаллов

Марка ситалла	Агрессивная среда, W, %	t, °С	Глубина разрушения, мм/год
13...16	Серная кислота:		
	60	100	0,202
	92	100	0,279
	75	200	0,168
	Азотная кислота:		
	37	120	0,920
	50	20	0,156
	60	80	0,290
	Соляная кислота:		
	15	100	1,791
20	20	0,001	
27	20	0,027	
Гидроксид натрия:			
35	140	нестоек	
100	20	0,013	
АС-05-С-023	Серная кислота, 96	300	0,162
	Азотная кислота, 65	112	0,006
	Соляная кислота, 37	110	0,015
	Гидроксид натрия, 96	126	70,7

Углеразитовые покрытия. В качестве конструкционных материалов и защитных покрытий в химической промышленности применяют углеразитовые материалы.

Углеразитовые материалы содержат не менее 90 % углерода и поэтому обладают высокой тепло- и электропроводностью, хорошей стойкостью к воздействию многих агрессивных сред в широком интервале температур и пригодны для работы в вакууме и в кислороде (до 550...600 °С).

Углеразитовые материалы подразделяются на два класса: графитопласты и графитолиты. Деление углеразитовых материалов на эти классы основано на способах их получения.

Графитопласты – это продукты прессования композиций из графита и фенолформальдегидной смолы, с последующей

термообработкой. Эти материалы непроницаемы для жидкостей и газов. В химической промышленности используется графитопласт АТМ-1 в виде труб, футеровочных плиток и других изделий.

Графитолиты – это продукты холодного отверждения композиций из графитового порошка, фуриловых, эпоксидных и других связующих и отвердителя.

Графитолиты на основе фенолформальдегидной (НЛ) и фуриловой (ГФНЛ) смол рекомендуется применять для футеровки химической аппаратуры; работающей в кислотах, а на основе эпоксидной смолы (5-ЭФНЛ) – в органических растворителях и водных растворах кислот и щелочей. Благодаря быстрому отверждению графитолитов, их используют для ремонта нарушенного слоя углеграфитового покрытия химических реакторов. Через 1,5 – 2 часа после завершения ремонтных работ без термообработки аппарат будет готов к эксплуатации.

Графитолиты хорошо заполняют форму и прочно сцепляются с металлической основой. Эти свойства графитолитов определили их широкое применение при изготовлении арматуры, реакторов и т.п.

Недостатком графитолитов являются хрупкость и невысокая механическая прочность.

Полимерные материалы широко применяют в химическом аппаратостроении в качестве конструкционных материалов и для защиты металлов от коррозии. Под воздействием химических веществ, тепла, света, радиации, механических нагрузок и микроорганизмов они разрушаются. Например, полиизобутилен под действием ионизирующих излучений превращается в жидкость, а политетрафторэтилен (фторопласт) – в порошок с выделением фтора. Под действием света полистирол темнеет и охрупчивается. Для защиты от вредного действия перечисленных выше факторов в полимерные материалы вводят различные вещества: антиоксиданты (для предотвращения окисления), пигменты и светостабилизаторы (для защиты от действия света), фунгициды и фунгистаты (для защиты от микроорганизмов), стекло, слюду и асбест (для защиты от грызунов) и т.д.

Среди полимерных материалов особенно выделяется политетрафторэтилен. Он химически стоек практически во всех агрессивных средах и может использоваться как конструкционный материал до температуры размягчения (~250 °С). Благодаря тому, что на политетрафторэтиленовых трубах не образуется накипь, они применяются для изготовления теплообменников. Эффективность использования политетрафторэтилена в качестве конструкционного материала для теплообменной аппаратуры связана с возможностью уменьшения толщины стенки трубок и сокращения межтрубного пространства за счет переплетения трубок. Толщина стенок составляет 10...15 % от внутреннего диаметра трубки, а межтрубное пространство – до 70 % от объема пучка. При равной тепловой нагрузке теплообменник из фторопласта меньше металлического теплообменника по диаметру в 1,2 раза и в 2,5 раза короче. В табл. 4.12 приведены примеры использования политетрафторэтиленовых теплообменников.

Полимерные материалы выпускаются и в виде листов. Например, листы каландрованной резины, применяемые для гуммирования химической аппаратуры, имеют ширину до 1000 и толщину до 6 мм; полиизобутилена – ширину до 800, длину до 3000 и толщину 2,5...4 мм.

4.12. Технологические характеристики теплообменников из политетрафторэтилена (Ф-4)

Назначение теплообменной аппаратуры и агрессивная среда	S , м ²	t , °С (на выходе)	P_{\max} , атм (на выходе)
Охлаждение водой:			
Серная кислота	1,6	61	5,6
Азотная кислота	1,6	116	0,6
Смазочное масло	1,1	38	1,75
Ксилол	0,5	116	0,85
Латексная эмульсия	0,4	40	0,35
Нагрев водой:			
Техническая вода	0,37	133	2,1
Бытовая вода	6,3	120	1,5
Растворы хлорида натрия	1,5	130	1,75
Растворы смесей азотной и серной кислот	1,6	122	2,1
Растворы каустической соды	1,6	127	2,7
Растворы для фосфатирования	2,7	96	1,03

Резины устойчивы в растворах щелочей и минеральных кислот средней концентрации.

Полиизобутилен стоек при температурах 20...100 °С в растворах борной, бромоводородной, соляной, плавиковой, фосфорной, серной и муравьиной кислот, растворах хлорида натрия, гидроксида калия и натрия, нитрата аммония, в морской воде, сухом аммиаке, хлороводороде, в ацетоне, кислороде и озоне (при 20 °С).

Лакокрасочные покрытия. Среди средств защиты от атмосферной коррозии важное место занимают лакокрасочные покрытия.

Их наносят на тщательно подготовленную поверхность в сухом помещении при интенсивной проточно-вытяжной вентиляции. От качества подготовки поверхности изделия и выполнения технического регламента на лакокрасочные работы в значительной мере зависит срок службы оборудования. Зависимость срока службы защитного покрытия от способа подготовки поверхности изделия показана в табл. 4.13.

Лакокрасочные материалы применяют, в основном, для защиты от коррозии наружных поверхностей аппаратов, эстакад, стен, потолков, ограждений. Используются химически стойкие лаки и краски на основе перхлорвиниловых смол, тиокола, битума и др.

Покрытия на основе алкидных, глифталевых и пентафталевых смол применяются преимущественно для защиты от ат-

мосферной коррозии.

4.13. Влияние подготовки стальной поверхности на срок службы лакокрасочного покрытия

Способ подготовки поверхности	Срок службы, год	
	2 + 2 слоя свинцового и железного сурика	2 слоя железного сурика
Без подготовки на неповрежденную прокатную окалину	8,2	3,0
Выдержка на воздухе и крацевание	2,3	1,2
Травление	9,5	4,6
Пескоструйная обработка	10,4	6,3

Лакокрасочные покрытия наносят в виде систем, состоящих из двух-трех слоев: грунтовочный, цинксодеждающий, покровный слой.

При нанесении многослойных лакокрасочных покрытий используется грунтовочная и покровная краски на основе одного пленкообразующего вещества. В некоторых случаях для повышения адгезии в качестве грунта используют специальные лаки, а покровным слоем является эмалевая краска, совместимая с грунтовочным лаком. Оптимальная толщина химически стойких лакокрасочных покрытий для защиты от атмосферной коррозии изделий из железобетона составляет 100...250 мкм в зависимости от агрессивности коррозионной среды. Более толстые слои покрытий имеют повышенную склонность к растрескиванию.

Для защиты от коррозии в морской и речной воде в качестве грунтовки применяют ВЛ-023 (связующее-поливинилбутираль), МС-067 (алкидностирольное связующее) и "силика-цинк-01". В последнее время нашли применение краски на основе эпоксидных смол и хлорированного каучука. Покрытие наносится в три слоя общей толщиной 200...300 мкм

Лакокрасочные покрытия применяют и как дополнительное средство защиты от коррозии к протекторной защите. При этом радиус действия протекторной защиты увеличивается до сотен метров.

Кроме того покровные лакокрасочные материалы несут и маркерную нагрузку. Так, трубы для подачи горючих газов окрашиваются в желтый цвет, баллоны с азотом – в черный цвет, с аргоном – в серый цвет, с кислородом – в голубой цвет и т.д.

5. АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ

Важнейшим конструкционным материалом для изготовления большинства металлоизделий по-прежнему остаются углеродистые и низколегированные стали, которые имеют большое сродство к кислороду. На их поверхности образуется оксидный слой, не обладающий необходимыми защитными свойствами. Углеродистые стали составляют примерно 90 % от общего объема производства черных металлов. Поэтому вопросами защиты металлических изделий в условиях атмосферной коррозии во всех промышленно развитых странах уделяется большое внимание.

Эффективность использования автомобилей, тракторов, сельскохозяйственных машин, оборудования промышленных предприятий в большей мере обусловлена степенью их защищенности от коррозии, старения и биоповреждений. Так, при хранении сельскохозяйственной техники на открытых площадках скорость коррозии незащищенных деталей из малоуглеродистых сталей достигает 200 г/м² в год и более, в закрытых помещениях – 100 г/(м²·год). Эта проблема затрагивает не только сферы науки и техники, но и экономики. Необходим поиск и использование эффективных и относительно дешевых ингибиторов коррозии, включая и маслорастворимые. Эффективным способом защиты техники от коррозии в нерабочий период является консервация агрегатов машин, деталей и узлов защитными смазками и менее вязкими составами.

Чистые минеральные масла не обладают удовлетворительными защитными свойствами, так как и вода, и растворенный в ней кислород, агрессивные газы, такие как оксиды серы, сероводород, хлороводород и другие могут проникать к поверхности металла даже через толстый слой масла. Введение в масляные пленки компонентов, обладающих полифункциональными свойствами (загущающая способность, ингибирующий эффект, водопоглощение), позволяют получать на металле невысыхающие защитные консервационные материалы (КМ).

Выбор консервационного средства и метода его нанесения зависит от типа изделия (материал, состояние поверхности, габариты), механизма коррозии, от условий хранения, транспортировки и требуемой продолжительности эффективной защиты изделия.

Известно применение алифатических аминов в качестве эффективных ингибиторов сероводородной коррозии и наводороживания стали. Однако остается недостаточно изученным вопрос об использовании аминов в качестве полифункциональной присадки в КМ на масляной основе. Весьма перспективной сырьевой базой подобных присадок к маслам также могут стать отходы или побочные продукты лесотехнического комплекса, часть которых получила название "галловое масло".

5.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

Одним из самых распространенных видов коррозии металла является атмосферное воздействие. Около 80 % металлических изделий эксплуатируются в атмосферных условиях: сельскохозяйственная техника, стальные мосты, металлическое оборудование промышленных предприятий, различные виды транспорта, металлоизделия в условиях хранения. Поэтому ее особенности были и остаются объектом многочисленных исследований. Прежде всего уточняются связи между параметрами атмосферы (температура, относительная влажность воздуха, уровень и качественный состав загрязнения) и кинетикой коррозионного процесса, изучаются начальные фазы процесса, связанные с возникновением адсорбционного и фазового слоя

влаги на поверхности металла. Устанавливаются математические соотношения, которые на основе обработки климатических и аэрохимических данных по отдельным регионам позволяют прогнозировать долговечность оборудования, требования к противокоррозионной защите в данных условиях. Разрушение материалов в атмосфере происходит в результате физико-химических процессов, развивающихся на границе твердая фаза – газовая среда.

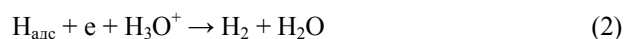
Первые систематические исследования атмосферной коррозии (АК) в нашей стране начаты Г.В. Акимовым. Под его руководством была создана целая сеть коррозионных станций. Одной из особенностей АК является то, что разрушение металла происходит как в результате его прямого взаимодействия с кислородом воздуха и образованием оксидных фаз, прежде всего, по электрохимическому механизму, который приводит к формированию продуктов коррозии – солей и гидратированных соединений. Процессы АК развиваются преимущественно под адсорбционными слоями газов (паров) или тонкими пленками водных растворов, толщина которых в естественных условиях может изменяться от нескольких молекулярных слоев до десятков или сотен микрометров. Это явилось основой для классификации АК на сухую, влажную и мокрую. Со всеми перечисленными видами атмосферной коррозии необходимо бороться, причем подчас специфическими методами в каждом конкретном случае.

К наиболее реакционноспособным компонентам чистой атмосферы относятся кислород и водяной пар. Кроме того в состав атмосферы входят микрокомпоненты, содержащиеся в сравнительно малых количествах SO_2 , SO_3 , NO_x , галогенсодержащие соединения, в том числе HCl и др.

В области низких и умеренных температур коррозионная устойчивость конструкционных материалов в сухой атмосфере определяется преимущественно кинетическими факторами. Существенное изменение физико-химической природы процессов происходит в присутствии в атмосфере воды. Вернон впервые показал, что быстрое разрушение металлов наблюдается только тогда, когда влажность воздуха превышает некоторое значение так называемой "критической" влажности, зависящей от природы самого металла и примесей в атмосфере. Например, для железа критическая влажность равна примерно 70 %, но при наличии в атмосфере SO_2 или других газообразных реагентов может быть существенно ниже.

Закономерности электрохимических процессов, протекающих под тонкими пленками электролитов, и имитирующих условия атмосферной коррозии, систематически изучены И.Л. Розенфельдом. Такие процессы требуют участия воды. К ним относятся:

а) Водородная деполяризация:



или



В результате реакции Фольмера (1) образуется $H_{алс}$ и становится возможным наводороживание металла. Процесс (2) представляет собой электрохимическую десорбцию адсорбированного водорода (реакция Гейровского).

Последовательное протекание (1), (3) характерно для механизма Фольмера (1) – Тафеля (3). Для железа лимитирующей является стадия (3).

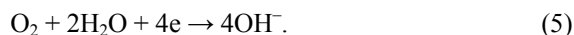
б) Кислородная деполяризация.

Суммарный процесс восстановления молекулы кислорода происходит с участием четырех электронов:

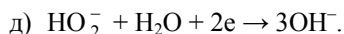
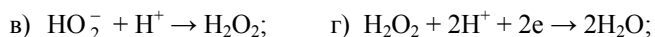
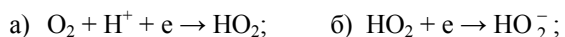
• в кислой среде:



• в нейтральной и щелочной средах:



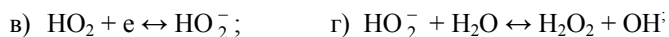
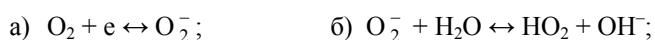
Процессы (4) и (5) также являются многостадийными, причем определяющую роль играют скорость доставки кислорода к катоду и природа самого катода. Образование перекиси водорода при катодном восстановлении кислорода было обнаружено еще в прошлом столетии. Реакции образования перекиси водорода и ее восстановления осуществляются через ряд стадий:



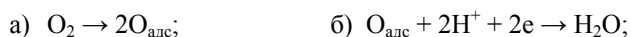
Образовавшаяся в результате восстановления кислорода перекись водорода может исчезать не только вследствие ее дальнейшего восстановления, но и в результате ее каталитического разложения под влиянием материала электрода

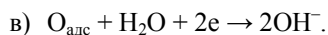


Реакция (5) может протекать также по механизму:

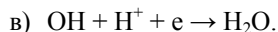


В кислых средах имеют место реакции:



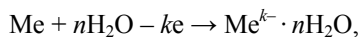


Возможно также:

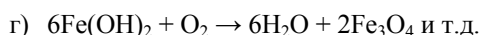
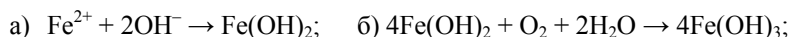


Исследовалось влияние визуально наблюдаемых пленок электролита на кинетику катодных и анодных процессов. Установлено, что катодный процесс ионизации кислорода на железе, никеле, меди и цинке облегчается по мере уменьшения толщины L слоя электролита на поверхности металла. Так, для железного электрода при снижении L пленки влаги до 100 мкм величина катодной плотности тока при $E = \text{const}$ возрастает в 3–4 раза по сравнению с таковой при полном погружении электрода в раствор.

В условиях АК металлов в активном состоянии материальный баланс анодного процесса можно выразить уравнением



который также протекает через систему последовательно-параллельных реакций. При коррозии, в частности железа и стали, имеет место тесная взаимосвязь катодного и анодного процессов. Возможны также вторичные реакции, приводящие к образованию собственно продуктов коррозии:



В соответствии с международным стандартом ISO 8044–1986 коррозионность атмосферы определяется комплексом характеристик воздушной среды, способным вызвать коррозию в рассматриваемой агрессивной среде. Как уже отмечалось, загрязнение атмосферы промышленными газами оказывает влияние на коррозионные процессы. Например, стимулирующее действие SO_2 связано, главным образом, с активацией катодной реакции, в которой сернистый газ выступает в качестве деполяризатора. Результаты других исследователей свидетельствуют о более сложном механизме взаимодействия сернистого газа с металлом. Большую роль в процессе АК металлов играют соли, содержащиеся в воздухе, влияние которых определяется концентрацией ионов хлора, образующихся при их растворении в пленке влаги. В присутствии ионов хлора активируется анодный процесс на металле.

Наличие пленки влаги определяет потенциальную возможность протекания коррозионно-электрохимических реакций на металлической поверхности. АК может протекать как в открытой атмосфере, при непосредственном воздействии осадков в виде дождя, снега, росы, так и на участках конструкций, экранированных от непосредственного попадания осадков: под навесами, в неотапливаемых складах и т.п. Скорость изменения толщины высыхающей и адсорбционной пленки влаги определяется такими метеорологическими элементами, как влажность воздуха, температура, роза ветров и среднегодовая скорость ветра, определяющая время сохранения пленки влаги на металлической поверхности. Последнее является сложной функцией многих метеорологических параметров. Понятие "время увлажнения" было введено в международный стандарт ИСО 9223 как время, в течение которого поверхность металла увлажнена настолько, что происходит коррозия.

Температура металла зависит от температуры воздуха, состояния атмосферы и радиационной способности металла. Для светлых и зеркальных поверхностей металла различие в температурах воздуха и металлической конструкции, находящейся на открытом воздухе, меньше, чем для темных и шероховатых. Максимальная скорость коррозии незащищенной стали в климате Центрально-Черноземного района наблюдается в весенний период, когда относительная влажность и температура достаточно высоки. Уменьшение скорости коррозии в летний период связано со снижением среднемесячной влажности и быстрым высыханием пленки влаги (сухая коррозия). Осенью меньшая скорость коррозии обусловлена, вероятно, защитным действием продуктов коррозии. В среднем около 20 % времени поверхность металлического изделия смачивается дождем, а 80 % времени металл находится под высыхающими пленками дождевой воды и росы. Зимой время пребывания металла под пленкой влаги в разных регионах составляет 24...160 часов, а летом – 70...500. Скорость коррозии металла под адсорбционными пленками влаги или слоем снега и льда несоизмеримо меньше.

Коррозия сталей изменяется на 2–3 порядка в зависимости от климатических условий и, особенно, от концентрации загрязняющих воздух промышленных газов, пыли и аэрозолей солей морской воды.

Для оценки эффективности консервационных материалов необходимы надежные методы научно обоснованного прогнозирования сроков их службы в различных климатических зонах. Показано существование тесной корреляции между начальной скоростью коррозии, коэффициентом, характеризующим защитные свойства пленок продуктов коррозии, среднегодовыми значениями относительной влажности воздуха, концентрациями сернистого газа и хлорид-ионов. Более точная модель прогнозирования получена на основе углубленного исследования кинетики коррозионного поражения металла в натуральных условиях, выявления главных атмосферных факторов, ускоряющих этот процесс, и оценки их влияния. На основе такой модели для конкретных КМ можно прогнозировать весь ход коррозионного процесса под пленками этих материалов при заданных атмосферных условиях, оценивать срок службы покрытий.

5.2. НОМЕНКЛАТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Средства консервации должны отвечать следующим требованиям:

- обеспечивать защиту изделий в течение требуемых сроков;
- не накладывать ограничений на использование изделий в рабочих режимах;
- быть технологичными и эффективными;
- не изменять свои физико-химические свойства и не действовать отрицательно на другие материалы в период хранения изделий;

- обладать универсальными свойствами, т.е. одновременно являться консервационными и эксплуатационными;
- защищать изделия от коррозии, изнашивания, старения и биоповреждений;
- быть безопасными (нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными);
- быть стойкими к коррозионным и биологическим агентам, содержащимся в атмосфере;
- быть недорогими и недефицитными.

Условно консервационные материалы на масляных растворителях можно разделить на классы: а) битумы, бензинобитумные составы; б) пластичные смазки; в) жидкие защитные смазки; г) пленкообразующие ингибированные нефтяные составы; д) маслорастворимые ингибиторы коррозии.

Битумы, бензинобитумные составы. Битумы делятся на природные и искусственные. *Природные* битумы входят в состав осадочных горных пород. Различают сланцевые, торфяные, угольные и нефтяные битумы. *Искусственные* – сложная смесь высокомолекулярных углеводородов и их гетеропродуктов. Получают их окислением гудрона и крекинг-остатков. Битумы представляют собой коллоидные системы, они водо- и газонепроницаемы.

Бензинобитумные составы (ББС) сравнительно хорошо противостоят атмосферной коррозии и их применяют, в основном, для наружной консервации сельскохозяйственной техники. ББС получают перемешиванием бензина и битума в соотношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 или 1 : 4. Их защитное действие обусловлено блокировкой металлической поверхности. Несмотря на сравнительно низкую стоимость и доступность, необходимо отметить их существенные недостатки: низкий уровень последствия, высокая огнеопасность, неудовлетворительная технологичность консервации, низкая поропроницающая способность, повышенный расход бензина.

Пластичные смазки (ПС) классифицируют:

- по природе загустителя – на мыльные, углеводородные, неорганические и органические;
- по температурным свойствам – на обычные, низкотемпературные и высокотемпературные;
- по назначению – на антифрикционные, защитные, уплотнительные и т.п. ПС представляют собой структурированные коллоидные системы, а их свойства зависят от особенностей трехмерного структурного каркаса, образующегося из дисперсной фазы (загустителя), который в своих ячейках удерживает до 80...90 % дисперсионной среды. Главная составная часть защитных смазок – масляная основа.

В настоящее время существует довольно широкий перечень пластичных углеводородных смазок, которые можно разделить на неингибированные и ингибированные.

Наиболее распространенные ПС:

- технические вазелины (содержат 20 % цилиндрического масла 11 и 80 % парафина);
- синтетические солидолы типа С (ГОСТ 4366–76) (готовят загущением смеси индустриального и растительного масел гидратированными мылами синтетических жирных кислот фракций C₁₃ – C₂₂);
- солидол жировой (ГОСТ 1033–79) (получают загущением масел кальциевыми мылами жирных кислот, входящих в состав естественных жиров);
- графитная смазка (ГОСТ 3333–80) (обладает близкими к солидолам защитными свойствами);
- предохранительный состав ПП-95/5 (ГОСТ 4113–80) (состоит из 95 % петролатума, ≈ 5 % парафина и 0,02 % едкого натра);
- циатим-205 (ГОСТ 8551–74) (53...57 % смеси вазелинового и парфюмерного масел и 43...47 % глубокоочищенного церезина);
- смазка общего назначения (ГОСТ 21150–75);
- фиолы (ТУ 38 УССР 201247–80).

Более целесообразно использование ингибированных пластичных смазок. Для повышения защитной эффективности в качестве ингибиторов вводят следующие добавки: окисленные петролатум и церезин; продукты, полученные на их основе; нитрованные масла, а также специально полученные ингибиторы коррозии, такие как амины, амиды, эфиры, производные синтетических жирных кислот, сульфаты и их технологические смеси. Они замедляют процессы ионизации металла или восстановления окислителя, повышают гидрофобность, увеличивают смачиваемость металла, снижают поверхностное натяжение на границе раздела, снижают влагопроницаемость. Отметим, что эти утверждения на практике далеко не всегда оправдываются.

К ингибированным ПС относят следующие:

1. Пушечная смазка (ПВК) (ГОСТ 19537–83) универсального назначения. Ее применяют для защиты узлов трения сложных механизмов, наружных и внутренних поверхностей изделий. Состоит ПВК из масла М-11, петролатума, церезина и присадки МНИ-7 и обладает высокой защитной эффективностью.
2. Пластичная смазка ГОИ-54п (ГОСТ 3276–74) состава: 26...30 % церезина марок 75 или 80, 1...1,4 % присадки МНИ-7, остальное приборное масло МВП.
3. Пластичные волокнистые смазки (технический волокнистый вазелин ТУ 38 101180–76).
4. Смазка ЗЭС (защитная электросетевая, ТУ 38 101474–74) представляет собой однородную черную мазь. Имеет ряд преимуществ перед пушечной, в том числе способность легко растворяться в разбавителях (бензине и уайт-спирте) и более высокие защитные свойства.
5. Смазка ЗЗК-3у (ГОСТ 19538–74) рекомендуется для герметизации щелей в люках, дверях, крышках машин при длительной консервации.
6. Констатины (ГОСТ 1957–73), получаемые загущением минерального масла (смесь И-50А и МВП) мылами жирных кислот.
7. Жировая смазка 1-13 (ОСТ 38 1631–61), в состав которой входят натриево-кальциевое мыло, жирные кислоты касторового масла (21 %), строительная известь, смесь масел – индустриального И-50А, веретенного АУ, приборного МВП в любом соотношении, до 100 %.

Все ПС должны обладать следующими свойствами: низкая коррозионная агрессивность самого состава по отношению к

защищаемой металлической поверхности, высокая адгезия к поверхности металла, высокая когезия, фазовая, химическая, микробиологическая стабильность КМ во времени, низкая испаряемость, достаточная эластичность, высокая термо- и морозостойкость.

Во всех случаях консервации изделий ПС имеется ряд существенных недостатков, и главными из них являются: большой расход материала, сложность нанесения, трудоемкая расконсервация, относительно малая стойкость при оптимальной толщине, необходимость специального оборудования для нагрева и т.д.

Жидкие защитные смазки принципиально отличаются от ПС внешним видом, физико-химическими свойствами и механизмом защитного действия. Вязкость их практически соответствует вязкости минеральных масел. В состав их вводят маслорастворимые ингибиторы коррозии и адгезионные или гидрофобные добавки, улучшающие свойства смазок НГ-203, НГ-203А, НГ-203Б, НГ-204 и т.п. В настоящее время их промышленный выпуск прекращен в силу кризисных обстоятельств. С ними, тем не менее, часто сопоставляют защитную эффективность новых композиций.

Преимущества таких смазок перед ПС: легкость нанесения, малый расход при консервации, отсутствие необходимости расконсервации.

Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНСы) представляют собой композиции, растворенные в горючих (углеводородных) или негорючих (трихлорэтилен, вода) растворителях, которые после нанесения на металл и испарения растворителя образуют на нем твердые (например, битумные), полутвердые (восковые), мягкие (в виде пластичных смазок) и жидкие (масляные) пленки, выполняющие функции защитных смазочных материалов. ПИНСы относятся к так называемым смываемым покрытиям, т.е. покрытиям, удаляемым нефтяными растворителями.

ПИНСы можно классифицировать по областям применения и способам нанесения. По способу нанесения их маркируют:

- С – нанесение из горючих органических растворителей;
- Т – то же, негорючих, хлор-, или фторорганических растворителей;
- d – нанесение в виде коллоидных растворов или эмульсий (водоэмульсионные ПИНСы);
- h – то же, в виде аэрозолей.

По областям применения ПИНСы делят на пять групп.

1. Группа Д-1. ПИНСы марок НГ-216, НГ-222А, Шасси-Универсал. Назначение таких составов – длительная наружная консервация металлоизделий, находящихся на открытых площадках. Основными загустителями для продуктов группы Д-1 являются битумно-полимерно-восковые, полимерно-восковые или полимерные и битумно-каучуковые композиции с наполнителями: силикагель, сажа, бентонит, асбест, микрокальцит, пигменты в виде оксидов металлов. Используемые растворители – ксилол, уайт-спирт, бензин. Толщина образуемой пленки 100...500 мкм. ПИНСы этой группы обладают высокой защитной способностью, хорошей атмосферостойкостью, но защитный эффект невысок в газовой фазе и в условиях щелевой коррозии.

2. Группа Д-2 представлена консервантами группы Д-1, но с более высоким содержанием растворителя. В результате этого они обладают меньшей вязкостью, образуют более тонкие пленки (20...100 мкм). Их широко используют при хранении, транспортировке, периодической и постоянной эксплуатации металлических конструкций.

3. Группа МЛ-1. Составы **МОВИЛЬ**, **МОПЛ** (Москва – Плоешти) -2, которые характеризуются достаточно высокими защитными и поропроницаемыми свойствами, но низкой устойчивостью к атмосферным осадкам и солнечной радиации. Такие композиции используют для защиты труднодоступных металлических поверхностей автомобилей (лонжеронов, порогов, фар), сельскохозяйственной техники, железнодорожных вагонов и т.п.

4. Группа МЛ-2. Продукты характеризуются повышенной тиксотропностью и высокой температурой каплепадения, высокой водовытесняющей и пропитывающей способностью. Область применения такая же, что и для составов группы МЛ-1.

5. Группа "3". В состав входят композиции НГ-216В, ПЭВ-74, ПСС-6, НГ-224, ВВД-43, ЗЗВВД-13, ЛБХ-1, ЛБХ-2, применяемые для консервации запасных частей, станков, средних и мелких металлических изделий.

ПИНСы удобны в применении; характеризуются меньшим расходом материала; обладают высокой степенью защиты в условиях контактной, питтинговой и щелевой коррозии; обеспечивают противокоррозионную защиту влажных поверхностей.

Механизм защитного действия пленок ПИНС на поверхности корродирующего металла, в первую очередь, определяется торможением анодной реакции. К недостаткам ПИНСов относят то, что со временем происходит старение покрытия, и в нем образуются микропоры, дефекты, трещины, по которым компоненты электролита коррозионно-опасные вещества могут проникать к поверхности металла, разрушая адсорбционно-хемосорбционный слой. Кроме этого пленки не выдерживают отрицательных температур.

Для защиты от коррозии применяют также лакокрасочные материалы (лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки), основным компонентом которых является пленкообразующее вещество, способное в результате химических и физических превращений образовывать прочное лакокрасочное покрытие. В состав основных компонентов дополнительно входят пигменты и наполнители (ПиН). Лаки представляют собой растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях, не содержащих ПиН, а эмали, грунтовки и шпатлевки – высококонцентрированные суспензии пигментов и наполнителей в растворах олигомеров и полимеров. Наиболее перспективны ингибированные лакокрасочные покрытия (ИЛКП): не снимающиеся и снимающиеся. Первые (краска ГФ-750, ГФ-570, ГФ-570 РК, эмаль МС-1181, ингибированный битумный лак БТ-577) предназначены для защиты металлов на период монтажа, транспортировки и хранения. Вторые делятся на смываемые и несмываемые. К смываемым относятся составы ИС-1, ИСМ-3, а также ПИНСы, о которых говорилось выше.

Маслорастворимые ингибиторы коррозии. Ингибиторы коррозии ИК являются поверхностно-активными веществами. Их делят на три вида: водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые (МИК). Последние, в свою очередь, подразделяются на ингибиторы хемосорбционного (донорного или акцепторного) и адсорбционного (экранирующего) действия. Впрочем, такая классификация не используется большинством коррозионистов, как не имеющая под собой надежной

теоретической базы.

С увеличением молярной массы маслорастворимых ПАВ, уменьшением их гидрофильно-лиофильного (олефильно-гидрофильного) баланса, уменьшается полярность, возрастает энергия связи со средой, убывает поверхностная активность и критическая концентрация мицеллообразования, при этом ухудшаются защитные свойства.

К эффективным МИК можно отнести следующие: ВНХ-1, ВНХ-5, МСДА-1, МСДА-2, М-1, М-2, МОПЛ-1, НГ-107, микробный технический жир, антикоррозионную присадку АКОР-1 и т.п., которые способны снижать скорость коррозии металлов во много раз.

Основным требованием для всех ИК, используемых для ингибирования КМ является улучшение защитных функций против различных видов химической, электрохимической коррозии и изнашивания, без ухудшения других функциональных свойств.

Следует отметить, что существует три принципиально различных пути использования ИК для защиты металлоизделий от коррозии: введение в агрессивную среду – неполярную или полярную; введение ингибитора в "носитель" – масло, смазку, растворитель, ПИНС и нанесение тонкой пленки такого продукта (консервация), а также комбинированный путь консервации и ингибирования среды

6. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Выбор конструкционных материалов и методов защиты от коррозии проводят с учетом механических и химических свойств материалов, условий работы оборудования и характера разрушения материалов.

6.1. ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ПО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

При выборе материалов для изготовления конструкций руководствуются сведениями, характеризующими следующие свойства:

- прочность материала в условиях эксплуатации оборудования при высоких механических напряжениях и температурах;
- стабильность структуры материала при термическом или механическом воздействии;
- пластичность материала при ударных и знакопеременных механических нагрузках;
- стойкость к действию тепловых ударов при резких сменах температуры в химических реакторах;
- однородность материала;
- отсутствие внутренних дефектов материала: расслоения, раковины, трещины и т.п.;
- склонность к старению;
- склонность к накоплению статического электричества;
- степень чистоты поверхности.

Для изготовления оборудования химических предприятий рекомендуется выбирать материалы, не имеющие внутренних дефектов. Остальные требования выполняются по мере необходимости обеспечения нужных физико-механических свойств. Например, если производство взрывоопасное, то недопустимо применять материалы, склонные к накоплению статического электричества.

6.2. ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ О ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

Для выбора материалов, предназначенных для изготовления аппаратов, коммуникаций, оборудования и зданий, необходимы подробные сведения о составе агрессивных сред, условиях их воздействия на материалы и характере коррозионных разрушений. Эти сведения можно получить при анализе регламента химико-технологического процесса.

Для предотвращения нежелательных коррозионных разрушений в соседнем цехе (производственном помещении) в случае аварии с выбросом агрессивных веществ целесообразно провести дополнительные антикоррозионные мероприятия с учетом "розы ветров".

Из справочной литературы выписывают значения скорости коррозии (глубинный показатель коррозии – П, мм/год) для всех рассматриваемых материалов в условиях работы оборудования, аппаратов, отдельных узлов и т.п.

Стойкость материала оценивается по десятибалльной шкале коррозионной стойкости (табл. 6.1).

6.1. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости материалов

Группа стойкости	П, мм/год	Балл стойкости
I. Совершенно стойкие	< 0,001	1
II. Весьма стойкие	0,001...0,005	2
	0,005...0,010	3
III. Стойкие	0,010...0,050	4
	0,050...0,100	5
IV. Пониженностойкие	0,100...0,500	6
	0,500...1,000	7
V. Малостойкие	1,000...5,000	8
	5,000...10,000	9
VI. Нестойкие	> 10,000	10

В случаях, когда нет ограничений по содержанию продуктов коррозии в реакционной массе, целевом продукте и т.д., материалы первых трех групп применяют без защиты от коррозии и допуска на коррозию (c). Материалы, относящиеся к IV группе, применяют с допуском на коррозию или с использованием защиты от нее. Материалы, относящиеся к V группе стойкости, целесообразно применять с антикоррозионной защитой. Материалы со скоростью коррозии, соответствующей VI группе стойкости, применяют с комбинированной защитой от коррозии.

Допуск на коррозию рассчитывают по формуле $c = Pt$, где c – допуск на коррозию, мм; P – глубинный показатель коррозии, мм/год; t – срок службы изделия, год.

Дальнейший выбор материала для изготовления конкретных деталей, углов и т.д. проводят с учетом экономических требований: минимальные затраты при максимальной надежности проектируемого оборудования.

При невозможности подбора достаточно коррозионностойкого материала прибегают к использованию методов защиты от коррозии.

6.3. ВЫБОР МЕТОДА ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Выбор метода защиты от коррозии необходимо начинать с определения механизма коррозии материалов в реальных условиях работы аппаратов, оборудования и т.п.

Для защиты от электрохимической коррозии возможно применение электрохимических методов защиты (катодная, анодная или ингибитор-ная защита) и защитных покрытий, тогда как от химической коррозии возможна защита только покрытиями (металлические, химические соединения металлов, полимерные, лакокрасочные, смазки и т.д.).

Главным методом защиты от коррозии является рациональное конструирование. Необходимо избегать в конструкциях узлов, вызывающих образование застойных зон. В застойных зонах аппаратов скапливаются продукты коррозии. При этом возникает дополнительная неравномерность концентрации агрессивных веществ и коррозия, как правило, усиливается, при электрохимическом механизме коррозионного разрушения также недопустимо пренебрегать опасным влиянием на скорость коррозии электрического контакта узлов, выполненных из различных металлов. Возможно возникновение коррозионных макрогальванических элементов: узел, выполненный из металла с более электроотрицательным электродным потенциалом, подвергается более интенсивному разрушению, чем в отсутствие контактной коррозии.

Принято считать, что абсолютно допустимым является контакт двух металлов, если скорость коррозии менее $50 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. При скорости коррозии от 50 до $150 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ – контакт двух металлов условно допустим, а при скорости коррозии выше $150 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ – не допустим.

Если выполнение отдельных узлов аппарата необходимо осуществить из разных металлов с сильно различающимися электродными потенциалами, то прибегают к соединению их через электроизоляционные прокладки.

Углеродистые стали можно применять в контакте с железом и оловом; никель и хром – в контакте с хромистыми и хромоникелевыми сталями; медь – в контакте со сплавами меди.

Электрохимические методы защиты применяют в соответствии с особенностями конкретных технологических процессов и свойствами подлежащих защите металлов. Так, легкопассивирующиеся металлы в растворах серной, азотной, фосфорной кислот и их солей можно защищать, используя анодную защиту от внешнего источника тока.

Если металл в данной агрессивной среде не пассивируется, то применяют катодную защиту от внешнего источника тока. Коммуникации, проложенные в грунте, защищают с помощью протекторов. Для защиты внутренних поверхностей аппаратов с малообновляемым объемом реакционной массы в нее вводят ингибиторы коррозии.

Необходимо учитывать, что применение протекторной и ингибиторной защит возможно лишь в тех случаях, когда продукты разрушения протектора или введенные ингибиторы соответственно не влияют на механизм процессов, протекающих в защищаемых аппаратах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самым "чистым" из электрохимических методов защиты является анодная защита от внешнего источника тока; при катодной защите реакционная масса загрязняется продуктами разрушения дополнительных электродов, работающих в качестве анодов; ингибиторы коррозии (особенно органические соединения) часто являются ядовитыми или вредными для здоровья людей веществами, и поэтому их применение ограничено.

При выборе материала защитного покрытия также необходимо учитывать его коррозионную стойкость в данных условиях работы оборудования. Толщина защитного слоя должна выбираться с учетом срока службы защищаемых деталей, аппаратов и конструкций.

Во всех случаях защитные мероприятия проводятся с учетом экономических показателей технологического процесса осуществляемого без защиты от коррозии и с защитой от коррозии разными способами. Выбираются те методы защиты, которые обеспечивают надежное и бесперебойное функционирование предприятия с максимальной прибылью при оптимальных затратах на осуществление защиты от коррозии и минимальных экологических последствиях.

Рациональный выбор конструкционных материалов и методов защиты от коррозии обеспечивает бесперебойную работу оборудования и продлевает срок его службы.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии металлов / И.Л. Розенфельд. – М. : Химия, 1977. – 352 с.
2. Решетников, С.М. Ингибиторы кислотной коррозии / С.М. Решетников. – М. : Химия, 1977. – 352 с.
3. Антропов, Л.И. Ингибиторы коррозии металлов / Л.И. Антропов, Е.М. Малушин, В.Ф. Панасенко. – Киев : Техника, 1981. – 181 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – М. : Химия, 1983. – 232 с.
5. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М. : Metallurgy, 1976. – 472 с.
6. Григорьев, В.Г. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.Г. Григорьев, В.В. Экилик. – Ростов н/Д. : Ростовский ун-т, 1978. – 164 с.
7. Дамаскин, Б.Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. – М. : Наука, 1968. – 333 с.
8. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1983. – 400 с.
9. Термодинамическое и кинетическое исследование химических реакций : метод. указ. / сост. : А.П. Воропаева, А.Б. Килимник, Н.А. Абакумова. – Тамбов : ТИХМ, 1989. – 24 с.
10. Ротинян, А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина ; под ред. А.Л. Ротиняна. – Л. : Химия, 1981. – 424 с.
11. Органическая электрохимия : в 2 кн. / под ред. М. Бейзера и Х. Лунда ; пер. с англ. – М. : Химия, 1988. – Кн. 1. – 459 с.
12. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревы ; пер. с англ. – Л. : Химия, 1985. – 456 с.
13. Брык, М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. – М. : Химия, 1989. – 192 с.
14. Шнейдерова, В.В. Антикоррозионные лакокрасочные покрытия в строительстве / В.В. Шнейдерова. – М. : Стройиздат, 1981. – 180 с.
15. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений : справочник / под ред. А.А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – Т. 1-2.
16. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М. : Metallurgy, 1986. – 359 с.
17. Кузуб, Е.С. Анодная защита металлов от коррозии / Е.С. Кузуб. – М. : Химия, 1983. – 184 с.
18. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М. : Metallurgy, 1985. – 88 с.
19. Аскинази, Е.М. Упрочение и восстановление деталей машин электромеханической обработкой / Е.М. Аскинази. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1989. – 200 с.
20. Маттисон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттисон ; пер. со швед. ; под ред. Я.М. Колотыркина. – М. : Metallurgy, 1991. – 157 с.
21. Скорчеллети, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллети. – Л. : Химия, 1973. – 264 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ И ДЕСТРУКЦИИ ...	4
2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ	9
2.1. Термодинамическая вероятность химической коррозии	9
2.2. Кинетика химической коррозии	10
2.2.1. Закон роста пористой оксидной пленки на металле	11
2.2.2. Параболический закон роста оксидных пленок	12
2.2.3. Степенной закон роста оксидных пленок	13
2.2.4. Логарифмический закон роста оксидных пленок	14
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ	15
3.1. Явления, происходящие при погружении металла в раствор электролита	15
3.2. Поляризация электродных процессов	17
3.3. Поляризуемость электродных процессов	18
3.4. Экспериментальные методы получения коррозионных диаграмм	20
3.5. Катодные процессы	22
3.6. Анодные процессы	33
4. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ	38
4.1. Электрохимическая защита	39
4.2. Защитные покрытия	52
5. АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ	63
5.1. Факторы, влияющие на скорость коррозии в атмосферных условиях	64
5.2. Номенклатура и характеристика отечественных консервационных материалов	69
6. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ	74
6.1. Выбор материалов по физико-механическим свойствам	74

6.2. Выбор материалов по данным о химической стойкости	75
6.3. Выбор метода защиты от коррозии	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	77
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	78