

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

Т. Л. Луканина, И. С. Михайлова, М. А. Радин

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Учебное пособие

**Санкт–Петербург
2014**

УДК 546(075)

ББК 24.1я7

Л 840

Луканина Т. Л., Михайлова И. С., Радин М. А. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учеб. пособие. – СПб.: СПбГТУРП, 2014. – 85 с.

В пособии даны современные представления о термодинамике и кинетике химической коррозии, механизмах и различных видах электрохимической коррозии с учетом сред и условий, характерных для оборудования химической промышленности. Изложены научные принципы создания коррозионно-стойких сталей и сплавов, способы защиты от коррозии конструкционных материалов.

Учебное пособие предлагается для студентов технических вузов и факультетов, обучающихся по технологическим специальностям. Может быть полезно для аспирантов, научных и инженерно-технических работников химических предприятий, проектных и исследовательских организаций, занимающихся защитой металлов от коррозии.

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. кафедры СПбГИТМО хим. факультета Слободов А. А.;
канд. хим. наук, доц. кафедры органической химии СПбГТУРП
Евдокимов А. Н.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Т. А. Смирнова

Техн. Редактор Л. Я. Титова

Темплан 2014г., поз. 45

Подписано к печати 14.04.14 Формат 60×84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная. Печ.л.5,5. Уч.-изд.л.5,5. Тираж 100 экз. Изд № 45. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, СПб., 198095, ул. Ивана Черных, 4

© Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров, 2014

© Луканина Т. Л., Михайлова И. С., Радин М. А., 2014

ВВЕДЕНИЕ

КОРРОЗИЕЙ материалов называется самопроизвольное разрушение вследствие химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Разрушение металлов и сплавов от коррозии отличается от других видов самопроизвольного разрушения, например, от эрозии или изнашивания, которые вызываются механическим взаимодействием с телом или средой.

У большинства металлов и сплавов в условиях их эксплуатации более устойчивым является окисленное (ионное) состояние, в которое они переходят в результате коррозии. Термин «коррозия» происходит от латинского слова «*corrodere*», что означает «разъедать».

Потери от коррозии принято делить на прямые и косвенные.

К прямым потерям относят:

- стоимость металла, который превращается в продукты коррозии, а также стоимость прокорродировавшего оборудования, вышедшего из строя до истечения предусмотренного техническими условиями амортизационного срока. При этом, как правило, стоимость изготовления оборудования намного превышает стоимость металла, из которого оно изготовлено;

- увеличение припусков на коррозию, что приводит не только к увеличению расхода металла, но и к ухудшению конструкции. Например, для трубопровода при одном и том же внешнем диаметре повышенный припуск металла влечет уменьшение полезного сечения, и, следовательно, понижение пропускной способности трубы;

- затраты на защитные мероприятия в виде металлических и неметаллических покрытий, коррозионно-стойких материалов, ингибиторов и др.

Косвенные потери от коррозии вызваны следующими причинами:

- дополнительными расходами на внеплановый ремонт оборудования, вышедшего из строя;

- недопроизводством продукции в результате остановок на ремонт разрушенного коррозией оборудования;

- возможностью аварий, взрывов и пожаров;

- утечкой продукции при образовании в результате коррозии сквозных отверстий в стенках оборудования;

- уменьшением сечения трубопроводов в результате отложения продуктов коррозии, что требует дополнительной затраты энергии для поддержания необходимой мощности потока жидкости;
- снижением качества продукции в результате загрязнения продуктами коррозии.

Наука о коррозии и защите металлов изучает взаимодействие металлов и сплавов с коррозионной средой, устанавливает механизм этого взаимодействия и его общие закономерности. Научной основой для учения о коррозии и защите металлов являются металловедение и физическая химия.

Своей конечной практической целью эта наука имеет защиту от коррозионного разрушения металлов при их обработке и эксплуатации оборудования.

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ

1.1. Термодинамика и кинетика коррозионных процессов

Первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах при данных внешних условиях. Принципиальная возможность самопроизвольного протекания процесса коррозии определяется законами термодинамики.

Протекание всякого самопроизвольного процесса сопровождается уменьшением *свободной энергии*. Оценить возможность самопроизвольного протекания процессов коррозии можно по изменению *изобарно-изотермического потенциала* ΔG^1 . Самопроизвольный процесс окисления металла – коррозия – возможен, если $\Delta G < 0$, то есть знак “минус” означает, что изобарно–изотермический потенциал убывает и свободная энергия системы уменьшается. Наоборот, если $\Delta G > 0$, то знак “плюс” у изобарно–изотермического потенциала соответствует увеличению свободной энергии, что указывает на невозможность самопроизвольного протекания этой реакции.

¹ **ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ (ΔG)** – энергия Гиббса, один из термодинамических потенциалов, равный $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH , ΔS , T – энтальпия, энтропия, термодинамическая температура системы. ΔG пропорционален числу частиц в системе. Отнесённый к одной частице, он называется химическим потенциалом. ΔG удобен для описания процессов, в которых возможен обмен между веществом и окружающими телами. В изотермически равновесном процессе, происходящем при постоянном давлении, – это полная работа системы за вычетом работы против сил внешнего давления. Она равна убыли изобарно-изотермического потенциала (т. е. максимально полезная работа).

Однако, хотя термодинамика дает возможность определить, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия и способна к самопроизвольной реакции, это не свидетельствует о скорости данного процесса. Скорость коррозии определяется его кинетикой.

Особенностью коррозионных процессов является их *гетерогенный характер*. Это связано с тем, что разрушение металла происходит на границе раздела двух фаз, имеющих различное агрегатное состояние, например на границе металл – жидкость, металл – газ. В таких условиях определяющим фактором для кинетики химического взаимодействия является либо скорость протекания химического взаимодействия, либо подвод реагентов из объемов соприкасающихся фаз на границу раздела, где происходит коррозионное взаимодействие, и отвод продуктов реакции в обратном направлении.

В *первом случае* скорость коррозии определяется кинетическим контролем, во *втором* – диффузионным. В некоторых случаях скорость коррозии определяется смешанным диффузионно – кинетическим контролем. Для установившегося процесса скорость химической реакции и скорость диффузии равны.

Коррозионный процесс состоит из нескольких стадий, которые могут протекать либо последовательно, либо параллельно. Установившаяся суммарная скорость коррозионного процесса, состоящего из *нескольких последовательных стадий*, определяется скоростью самой *медленной стадии*. При *параллельном* протекании отдельных стадий процесса суммарная скорость коррозии определяется самой *быстрой стадией*. Поэтому в случае, если одна из стадий протекает значительно быстрее другой, второй стадией можно пренебречь.

1.2. Классификация процессов коррозии по механизму протекания

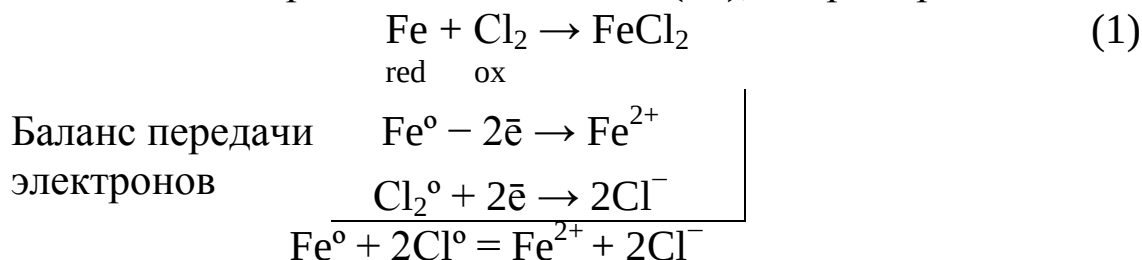
Независимо от огромного разнообразия условий протекания коррозионных процессов они могут быть классифицированы по двум основным признакам:

- по механизму протекания процесса
- по характеру коррозионного разрушения.

Различают химическую и электрохимическую коррозию.

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ имеет место в сухих газах (газовая коррозия) и в жидких *неэлектролитах*² (коррозия в неэлектролитах).

Если среда *не является* электролитом (сухие газы или жидкие неэлектролиты), то обмен электронами совершается непосредственно между металлом–восстановителем (red) и каким–либо веществом, содержащим электроотрицательный элемент, способным оттянуть на себя электроны – окислителем (ox), например:



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала.

Отличительными особенностями электрохимического процесса коррозии являются следующие:

– одновременное протекание двух отдельных процессов – окислительного (растворение металла) и восстановительного (выделение водорода, восстановление кислорода, выделение металла из раствора и др.);

– процесс растворения металла сопровождается направленным перемещением электронов в металле и ионов в электролите, т.е. возникновением электрического тока;

– продукты коррозии образуются в результате вторичных реакций.

Окислительно–восстановительные процессы, протекающие при электрохимической коррозии, могут быть представлены в виде следующих реакций:



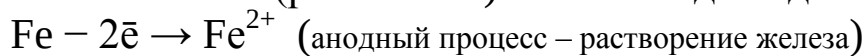
где $\text{R}_{(\text{ox})}$ – окислитель;

² **НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ** – вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток. Они содержат ковалентные неполярные или малополярные связи, которые не распадаются на ионы. Электрический ток не проводят газы, твердые вещества (неметаллы), органические соединения (сахароза, бензин, спирт).

$R^{n-}_{(red)}$ – восстановленная форма окислителя;

$n\bar{e}$ – количество переданных электронов.

В качестве примера электрохимической коррозии можно привести процесс окисления (ржавления) железа под воздействием воды:



Реакции (2) и (3) протекают сопряженно, но подчиняются своим кинетическим закономерностям. При этом необходимо соблюдение условий стационарности процесса, т.е. равенства скоростей окисления металла и восстановления окислителя. Данные реакции могут быть территориально разделены – протекать на разных участках поверхности. Из условий стационарности вытекает, что достаточно затормозить одну из сопряженных реакций, чтобы скорость всего процесса уменьшилась.

1.3. Классификация процессов коррозии по характеру коррозионного разрушения

По характеру коррозионного разрушения металла различают общую и местную коррозию.

Общая коррозия распространяется по всей поверхности металла, она может быть равномерной и неравномерной (рис. 1. – 1,2).

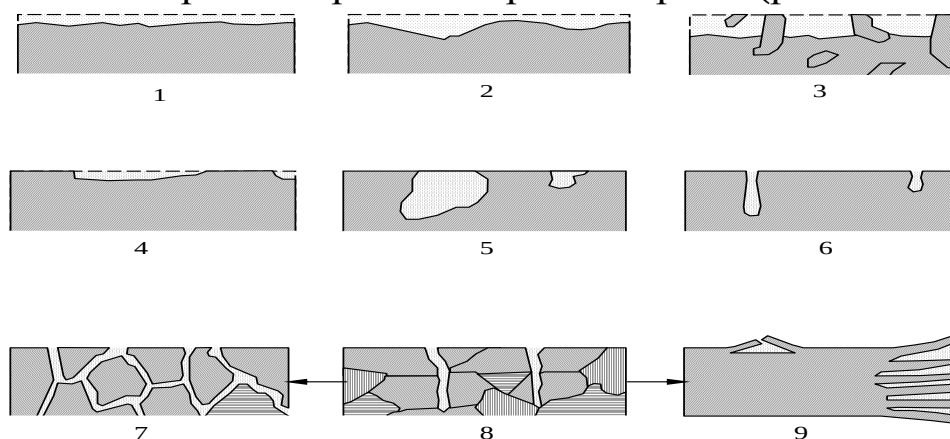


Рис. 1. Виды коррозионных разрушений

К общей относятся многие случаи коррозии, например, когда в результате воздействия на металл электролитов продукты коррозии не остаются на поверхности металла. Так, интенсивная общая коррозия наблюдается при взаимодействии меди с азотной кислотой,

железа с соляной кислотой, алюминия с едкими щелочами, цинка с серной кислотой и др.

Равномерная общая коррозия представляет собой один из наименее опасных видов коррозии при условии, что скорость растворения металла вследствие коррозионных разрушений не превышает норм, определяемых требованиями к эксплуатации аппарата, прибора и т.п. При достаточной толщине металла коррозия мало сказывается на уменьшении механической прочности конструкции при равномерно распределенных напряжениях по сечению (растяжение, сжатие). Однако общая коррозия может быть опасной при работе деталей на изгиб и кручение, так как в этом случае разрушаются наиболее нагруженные слои.

Местная коррозия – вызывает разрушение только некоторых участков поверхности металла, а остальная часть не подвергается разрушению или скорость разрушения очень мала.

Проявления местной коррозии весьма разнообразны и могут иметь различную степень неравномерности, в связи с чем местная коррозия делится на **коррозию пятнами, язвами, точками (питтинг), избирательную коррозию, межкристаллитную коррозию, коррозионное растрескивание.**

Коррозия пятнами, язвами, точками – виды местной коррозии различаются по соотношению диаметра разрушенного участка к его глубине (рис.1., 4–6). При коррозии пятнами диаметр разрушенного участка намного больше его глубины, при язвенном разрушении величина диаметра разрушенного участка соизмерима с его глубиной, а при точечной коррозии диаметр разрушенного участка намного меньше его глубины.

В некоторых случаях при точечной коррозии возможно сквозное разрушение, что особенно опасно для трубопроводов, резервуаров и т.д. *Точечная коррозия* типична для металлов, способных к **пассивации** – торможению (хром, алюминий, нержавеющие стали и др.). Пассивное состояние металлов может нарушаться в отдельных более ослабленных участках поверхности, например в порах защитной пленки, в местах интерметаллических включений (оксиды, шлаки и др.).

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ – подразделяется на: компонентно-избирательную (селективную) или структурно-избирательную (интеркристаллитную).

Примером компонентно–избирательной коррозии может служить обесцинкование латуней.

Обесцинкование *латуней*³ заключается в том, что в электролит, (обычно нейтрального или слабокислого значения рН) цинк переходит более интенсивно, чем медь. На поверхности латуни образуется рыхлый слой меди, что способствует усилению электрохимической коррозии (возникновение микрогальванического элемента).

Примером структурно–избирательной коррозии является коррозия серых чугунов. Структурно–избирательная коррозия серых чугунов заключается в преимущественном разрушении ферритной составляющей, вследствие чего образуется скелет из графита, заполненный продуктами коррозии (рис.1–3). При этом механическая прочность чугунов резко понижается.

МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ характеризуется избирательным разрушением металла по границам зерен (рис. 1 –7). Вследствие этого при малом изменении массы и внешнего вида может происходить весьма значительная потеря прочностных свойств металла (рис. 2).

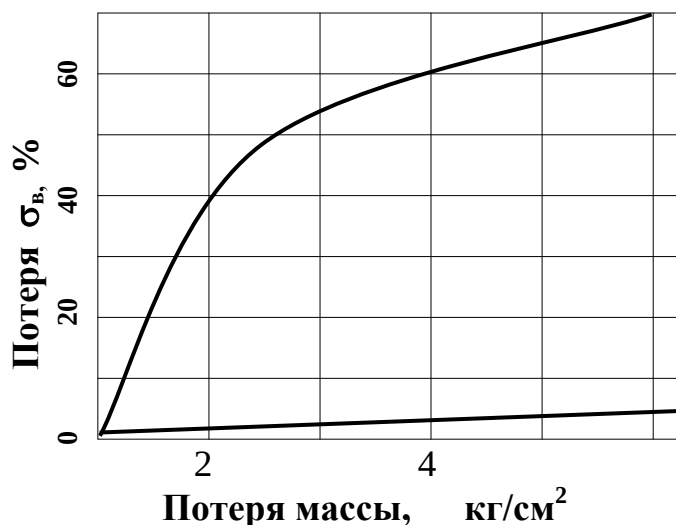


Рис. 2. Потеря прочностных свойств металла при различных видах коррозионного разрушения
1 – равномерная коррозия; 2 – межкристаллитная коррозия

В крайних случаях при полном разрушении границ зерен в результате межкристаллитной коррозии сплав может рассыпаться в порошок.

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ представляет собой случай местной коррозии, при котором разрушение происходит в направлении, перпендикулярном наибольшему растягивающему напряжению (рис.1 – 8).

³ Латунь – медно–цинковый сплав.

Характерно, что при этом коррозионная трещина может распространяться по границам зерен или перерезать тело кристалла. Разрушение от коррозионной усталости (при одновременном воздействии коррозионной среды и знакопеременных или циклических нагрузок) протекает по аналогичному типу, как и при коррозионном растрескивании.

ПОДПОВЕРХНОСТНАЯ КОРРОЗИЯ, начинаясь с поверхности, распространяется преимущественно под поверхностью, что часто приводит к расслаиванию и вспучиванию металла (рис.1– 9), например, образованию пузырей на некачественном листовом прокате в процессе его травления или коррозии при эксплуатации сосудов и аппаратов.

1.4. Показатели коррозии

Для количественного выражения скорости коррозии служат показатели коррозии: **МАССОМЕТРИЧЕСКИЙ, ОБЪЕМНЫЙ, ГЛУБИННЫЙ, МЕХАНИЧЕСКИЙ, ТОКОВЫЙ.**

МАССОМЕТРИЧЕСКИЙ показатель коррозии (K_m , г/м²·ч) представляет собой изменение массы металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности (s) образца и к единице времени. Изменение массы образца определяется обычно как разность между массой образца до испытания (m_0) и его массой после испытания (m_1) в течение времени (τ) со снятием продуктов коррозии (убыль массы металла).

$$K_m = (m_0 - m_1) / s \cdot \tau. \quad (4)$$

ОБЪЕМНЫЙ показатель коррозии (K_v , см³/м²·ч) представляет собой объем (V_0) поглощенного или выделенного в процессе коррозии газа, отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени

$$K_m = V_0 / s \cdot \tau. \quad (5)$$

ГЛУБИННЫЙ показатель коррозии (Π , мм/год,) учитывает уменьшение толщины металла вследствие коррозии, выраженное в линейных единицах и отнесенное к единице времени. Этот показатель удобен при сравнении коррозии металлов с различными плотностями. Переход от массометрического показателя к глубинному может быть сделан, в случае равномерной коррозии, по формуле

$$\Pi = K_m \cdot 8,76 / \gamma, \quad (6)$$

где γ – плотность металла.

МЕХАНИЧЕСКИЙ показатель коррозии определяется по изменению одного из основных показателей механических свойств метал-

ла за определенное время коррозионного процесса и выражается в относительных единицах или в процентах.

Если в качестве механического показателя используется предел прочности, то изменение прочностного показателя (K_σ) определяется по формуле

$$K_\sigma = \Delta\sigma_b / \sigma_b, \quad (7)$$

где σ_b – предел прочности до коррозии, $\Delta\sigma_b$ – изменение предела прочности металла после коррозии в течение времени τ .

Токовый показатель коррозии позволяет, пользуясь формулой Фарадея, подсчитать количество прокорродировавшего металла, исходя из величины тока коррозии

$$K_m = I \cdot A \cdot \tau / n \cdot F, \quad (8)$$

где K_m – скорость коррозии по изменению массы металла;

I – сила тока;

F – константа Фарадея;

n – валентность металла;

A – атомная масса металла.

При качественной и количественной оценке коррозионной стойкости металлов рекомендуется пользоваться десятибалльной шкалой⁴.

Следует отметить, что, хотя эта шкала оценки коррозионной стойкости металлов и получила большее распространение, особенно в химической промышленности, она не является универсальной, так как для оборудования различного назначения допустимые скорости коррозии могут отличаться на порядок и более.

Таблица 1

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов и сплавов

Группа стойкости	СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ, мм/ГОД	БАЛЛ
Совершенно стойкие	менее 0,001	1
Весьма стойкие	свыше 0,001 до 0,005	2
	свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	свыше 0,01 до 0,05	4
	свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженно–стойкие	свыше 0,1 до 0,5	6
	свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	свыше 1,0 до 5,0	8
	свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	свыше 10,0	10

⁴ Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. ГОСТ 9.602–2005, <http://www.gosthelp.ru/gost/gost206.html>

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Химическая коррозия металлов является самопроизвольным процессом их разрушения вследствие химического взаимодействия с внешней средой.

Отличительными особенностями химического процесса коррозии являются следующие:

- осуществление процессов окисления и восстановления в одну стадию;
- отсутствие электрического тока;
- образование продуктов коррозии непосредственно на том участке поверхности, где происходит его разрушение.

Химическая коррозия является гетерогенной реакцией взаимодействия жидкой (ж) или газовой фазы (г) с твердой фазой (т) – металлом и делится на 2 вида (газовая коррозия, коррозия в жидких неэлектролитах).

2.1. Газовая коррозия

На практике именно газовая коррозия имеет наибольшее значение. Чаще всего она проявляется как коррозия металлических материалов при высокой температуре (в десятки раз превышающая температуру кипения воды) в атмосфере кислородсодержащих газов. По этой причине ее называют **высокотемпературной коррозией** или **высокотемпературным окислением**.

На поверхности изделий из металлов и сплавов в результате их взаимодействия с такой коррозионной средой образуется пленка продуктов, представляющих собой различные оксиды металлов. В тоже время в зависимости от условий эксплуатации могут образовываться и другие соединения, например *сернистые металлы*⁵.

Например, в нефтеперерабатывающей промышленности газовой коррозии подвергаются, например, трубы печей, стенки реакторов, реакционные колонны и другая аппаратура, находящиеся под воздействием сероводорода, окиси углерода, азота, кислорода и других газов при высоких температурах.

Термин «газовая коррозия» относят к разрушению металлов, вызываемому действием паров и газов при высоких температурах, хотя его можно применять и к более низким температурам при ус-

⁵ СЕРНИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ, то же, что сульфиды.

ловии, что на металле не конденсируется пленка жидкости, проводящая электрический ток.

На поверхности изделий из металлов и сплавов в результате их взаимодействия с коррозионной средой образуется пленка продуктов, представляющих собой различные соединения металлов.

В общем, процесс химической коррозии можно описать, например, реакцией окисления металла нагретым ($T \gg 373\text{K}$) газом (Γ_2):

$$2\text{Me} + n\Gamma_2 \rightarrow 2\text{Me}^{n+}\Gamma_n.$$

В среде кислорода такой процесс может быть описан следующим уравнением $\text{Me}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{MeO}_{(T)}$.

Данная реакция при высоких температурах равновесна. Обратный процесс называется диссоциацией оксида. Кислород, присутствующий в газовой среде, характеризуется величиной *парциального давления* (p_{O_2})⁶.

Химическая реакция окисления металла будет находиться в равновесии с реакцией диссоциации оксида, если парциальное давление кислорода (p_{O_2}) и упругость диссоциации оксида (p_{MeO})⁷ станут равны ($p_{\text{MeO}} = p_{\text{O}_2}$) [1].

При $p_{\text{O}_2} > p_{\text{MeO}}$ реакция протекает главным образом в сторону образования оксида. При $p_{\text{MeO}} > p_{\text{O}_2}$ реакция протекает преимущественно в обратном направлении.

Окисление металлов – многостадийный гетерогенный процесс, благодаря которому вначале на поверхности образуется моно-, а затем и полимолекулярный слой оксида, так называемая *оксидная пленка*. Рост ее толщины может происходить либо в обоих направлениях одновременно (металла и газовой среды), либо преимущественно в одном (рис. 3).

⁶ **ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ** (от позднелат. *partialis* — частичный), давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

⁷ Равновесное парциальное давление кислорода для реакций образования или **ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ОКСИДОВ** называется **УПРУГОСТЬЮ ДИССОЦИАЦИИ ОКСИДА**. Ее величина связана с константой равновесия реакции и, следовательно, является функцией температуры.

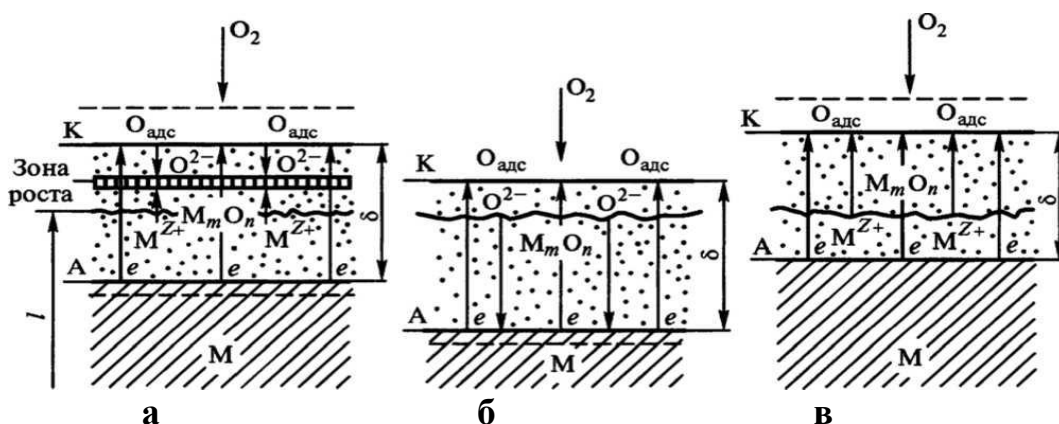


Рис. 3. Схема ионно-электронного механизма образования и роста оксидной пленки на поверхности металлической детали

Если рост осуществляется в направлении газовой среды, то наблюдается существенное увеличение размера детали, например при оксидировании, что необходимо учитывать в машиностроении.

Направление роста определяется соотношением между скоростями процессов встречной диффузии ионов металла Me^{n+} и кислорода O^{2-} внутри оксидной пленки.

Если скорости диффузии ионов металла ($r_{\text{диф. Me}}$) и кислорода ($r_{\text{диф. O}_2}$) сильно различаются, то рост оксидной пленки происходит преимущественно в одном направлении, например, при $r_{\text{диф. O}_2} < r_{\text{диф. Me}}$ — в направлении газовой среды и наоборот (рис. 3, в, б).

В большинстве случаев, скорости диффузии ионов металла и кислорода соизмеримы, но для ионов кислорода скорость несколько ниже из-за того, что они больше по размерам, поэтому зона роста, находящаяся в толще самой оксидной пленки, располагается ближе к ее внешней поверхности (рис. 3, а). По мере утолщения оксидной пленки процессы встречной диффузии ионов и электронов затрудняются.

С повышением температуры упругость диссоциации оксидов возрастает у всех металлов. Поэтому, начиная от какой-то температуры, когда упругость диссоциации оксида металла становится больше парциального давления кислорода в воздухе (при атмосферном давлении $p_{O_2} = 0,21$ ат), металл перестает окисляться и становится вполне малоактивным по отношению к кислороду.

Так, например, серебро при температуре 300 °К термодинамически еще не устойчиво, а при 400 °К и при всех более высоких температурах упругость диссоциации Ag_2O превышает парциаль-

ное давление кислорода в воздухе. При температуре 2000 °К медь тоже становится неокисляемым металлом, однако для таких металлов, как Fe, Zn, Ni и др., даже при этих температурах упругость диссоциации окислов остается еще достаточно низкой и, следовательно, протекание реакции окисления вероятно.

Необходимо учесть, что температурная зависимость для кинетики процесса окисления совершенно иная, чем для термодинамической вероятности окисления. Поэтому нет никакого противоречия в том, что *термодинамическая вероятность окисления металла с повышением температуры падает, а реальная скорость окисления (при условии, что термодинамически этот процесс остается еще возможным) с повышением температуры возрастает.*

2.2. Образование тонких пленок на металлах

Ранее было отмечено, что в большинстве случаев образовавшиеся продукты газовой коррозии – оксиды металла остаются на поверхности металла в виде пленки. Эти пленки определяют кинетику процесса и в случае наличия защитных свойств могут привести к замедлению коррозии. Чтобы пленка оксида металла обладала защитными свойствами, она должна быть:

- сплошной;
- прочно сцепляться с основным металлом и обладать близким к нему коэффициентом теплового расширения;
- быть химически инертной по отношению к данной агрессивной среде;
- обладать твердостью и износостойкостью.

Даже при обычной температуре на поверхности многих металлов и сплавов на воздухе образуются слои оксидов.

Еще в 1836 г. М. Фарадей высказал предположение, что даже на блестящей поверхности металлов существует тончайшая, невидимая защитная (оксидная) пленка. Этим он объяснял пассивность железа в азотной кислоте.

Если пленка пористая, рыхлая и характеризуется плохим сцеплением с основным металлом, то даже при условии инертности в данной агрессивной среде, она не будет обладать защитными свойствами.

Пленки по толщине (δ) делятся на три группы:

- тонкие (невидимые), $\delta < 4000$ нм;
- средние (дающие цвета побежалости), $\delta =$ от 4000 до 50000 нм;

– толстые (видимые), $\delta > 50000$ нм.

Толщина пленок, образовавшихся при взаимодействии металла с сухим воздухом, различна и зависит от рода металла, температуры и других факторов. Так, толщина пленок на меди и железе при комнатной температуре составляет 100 – 300 нм, а на алюминии 1000 – 1500 нм.

Приведем несколько примеров, доказывающих наличие на металлах тонких пленок.

1. При нагревании чистой блестящей поверхности пластинки железа с одного конца на ней появятся интерференционные цвета – «цвета побежалости». Это указывает на появление окислов различной толщины. Цвета идут в следующем порядке – от холодного конца пластинки к горячему, соответственно: желтый, оранжевый, красный, пурпурный, фиолетовый, синий.

При испытании защитных свойств образованной пленки при помощи капель раствора азотнокислой меди, в местах, где пленка обладает слабыми защитными свойствами, происходит реакция его с железом:

$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}.$$

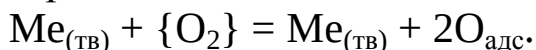
Вследствие этого на поверхности под каплями появится медь. По времени, через которое произойдет реакция, можно судить о защитных свойствах пленок на различных участках. В этом опыте лучшие защитные свойства оказываются на участке, который расположен вдали от места нагревания (за желтой зоной), где поверхность осталась без изменений. Очевидно, что на этом участке имеется очень тонкая, но более плотная пленка в сравнении с нагретыми участками.

2. Если сломать иглу (или лезвие бритвы) под ртутью, то произойдет образование амальгамы на местах излома. При помещении же изломанных образцов на воздухе в ртуть амальгамирование не наблюдается. Это объясняется образованием тончайшей оксидной пленки, препятствующей амальгамированию.

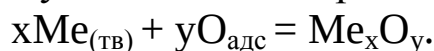
3. При помещении железа в раствор гидроксида калия с избытком иода на поверхности железа в растворе наносят глубокую царапину. Через некоторое время железо на месте царапины начинает растворяться, а на дне стакана остаются чешуйки, которые при дальнейшем исследовании оказываются оксидом железа (III).

Процесс образования пленок на металле протекает стадийно.

Первая стадия процесса взаимодействия металла с коррозионной средой – хемосорбция окислителя (O_2, CO_2, H_2O, SO_2) на поверхности металла, например:



При наличии химического сродства между металлом и окислителем реализуется **вторая стадия** взаимодействия металла с коррозионной средой – переход хемосорбированной пленки в оксидную. Этот процесс может быть условно описан реакцией вида:



Образующаяся на поверхности металла оксидная пленка может замедлять процесс коррозии вследствие торможения подвода окислителя к поверхности окисляющегося металла. В этом случае пленка **ОБЛАДАЕТ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**.

2.2.1. Условие сплошности пленок на металлах

Защитными свойствами могут обладать только **СПЛОШНЫЕ** пленки. Возможность образования такой пленки определяется **УСЛОВИЕМ СПЛОШНОСТИ** Пиллинга – Бедворса.

Молярный объем соединения, возникающего на поверхности металла ($V_{ок}$) должен быть больше объема металла (V_{Me}), израсходованного на образование одного моля соединения: $V_{ок}/V_{Me} > 1$. Если $V_{ок}/V_{Me} < 1$, то пленка не может быть сплошной.

К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности при окислении их кислородом, относятся щелочные и щелочно-земельные металлы.

Сплошность пленок – необходимый, но недостаточный фактор, определяющий ее защитные свойства.

Как показал Францевич И. Н., у пленок с $V_{ок}/V_{Me} \gg 1$ не может быть высоких защитных свойств, ввиду возникновения в них больших внутренних напряжений (например, MoO_3 или WO_3). В качестве верхней границы отношения объемов принимают величину 2,5. Тогда уточненное условие сплошности выглядит:

$$1 < V_{ок}/V_{Me} < 2,5.$$

2.2.2. Законы роста оксидных пленок на металлах

Процесс роста пористой пленки не осложняется процессом подвода окислителя к поверхности металла, а контролируется скоростью химической реакции образования оксида. Скорость коррозии в этом случае выражается уравнением:

$$V = dx/d\tau = k \cdot C,$$

где x – толщина пленки; τ – время; k – константа скорости химической реакции образования оксида; C – концентрация окислителя на поверхности металла.

Рост пористой пленки, контролируемый скоростью химической реакции окисления металла, протекает во времени по **линейному закону**.

Линейный закон роста имеет место:

- при высокотемпературном окислении на воздухе и в среде кислорода при $V_{ok}/V_{Me} < 1$;
- в случае образовании летучих оксидов.

Сплошные пленки затрудняют проникновение реагентов друг к другу и их рост сопровождается самоторможением процесса. Результирующая скорость этого сложного процесса определяется **скоростью самой медленной стадии**, т.е. возможны различные варианты контроля течения процесса.

1-й вариант. Скорость коррозии контролируется стадией массопереноса (диффузионный контроль процесса). В этом случае концентрация окислителя на границе раздела Me – оксидная пленка равна нулю, так как скорость химической реакции весьма велика.

Уравнение скорости течения коррозии определяется **ПАРАБОЛИЧЕСКИМ ЗАКОНОМ** роста оксидной пленки.

Параболический закон роста реализуется, в частности, при окислении железа на воздухе при различных температурах.

2-ой вариант. В предыдущем случае $C = 0$, т.е. накопление окислителя на внутренней поверхности оксидной пленки не происходит. Если учесть возможность кинетического торможения процесса роста оксидной пленки наряду с торможением на стадии массопереноса (диффузионно–кинетический контроль процесса), в этом случае приходим к **сложно – ПАРАБОЛИЧЕСКОМУ ЗАКОНОУ** роста оксидной пленки.

Рост оксидных пленок по сложно–параболическому закону выполняется:

- а) при окислении железа в парах воды или в атмосфере CO_2 ;
- б) при окислении Co , Cu в атмосфере чистого кислорода;
- в) при частичном разрушении оксидной пленки.

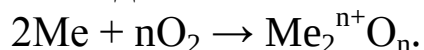
Рост оксидных пленок при диффузионно–кинетическом контроле может быть выражен **ТАКЖЕ СТЕПЕННЫМ ЗАКОНОМ**.

3-й вариант. Часто рост пленки протекает медленнее, чем это следует из параболического закона роста. Это наблюдается при возникновении оксидных пленок при низких температурах (на Cu в O₂ при t < 100 °C; на Al, Ti, Ni, Zn в O₂ при t = 300÷400 °C.)

Затухание объясняется либо уплотнением пленок, либо появлением дефектов (пузырей, расслоений). В этих случаях рост толщины пленки протекает в соответствии с логарифмическим законом роста: $x = \ln(K \cdot \tau)$.

2.3. Термодинамика процесса химической коррозии

В качестве примера рассмотрим процесс окисления металла в атмосфере кислорода. Процесс окисления металла может быть представлен реакцией вида:



Движущая сила процесса коррозии (ДСП) может быть определена с помощью термодинамики. Торможение процесса (ТП) не может быть определено термодинамически, однако с помощью термодинамики можно оценить условия, уменьшающие или исключающие протекание процесса (применение защитных сред, катодная защита, обескислороживание и др.).

Независимо от механизма коррозии возможность ее протекания определяется *знаком изменения термодинамического потенциала* (см. раздел 1.1).

Любое изменение энергии системы характеризует переход ее в новое состояние и является мерой стабильности системы:

$$\Delta G = G_{II} - G_I,$$

где ΔG – энергия, израсходованная на изменение состояния системы, например, на процесс коррозии; G_I – энергия системы в исходном состоянии, например, металла в конкретных условиях; G_{II} – энергия системы в новом состоянии, например, прокорродировавшего металла. Рассчитать ΔG можно, вспомнив начало химии⁸.

⁸ Величину изобарно-изотермического потенциала можно рассчитать по разности между суммами ΔG продуктов реакции и исходных веществ: $\Delta G_{ХР} = \sum \Delta G_f^\circ \cdot n_i - \sum \Delta G_f^\circ \cdot m_i$.
(прод. р-ции) (исх. в-в).

ΔG_f° - является функцией температуры. Стандартные значения для большинства веществ сведены в справочные таблицы термодинамических величин. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры учитывается уравнением Гиббса. $\Delta G_f^\circ T = \Delta H_f^\circ 298 - 298 \cdot \Delta S_f^\circ 298$. ΔG_f° простого вещества = 0. Определить энергию Гиббса для любой химической реакции можно по уравнению $\Delta G_f = \Delta G_f^\circ + RT \cdot \ln K$, рассчитав предварительно величину константы равновесия, например, по равновесным концентрациям веществ. При равновесии $\Delta G_f = 0$, поэтому $\Delta G_f^\circ + RT \cdot \ln K = 0$, следова-

2.4. Кинетика процесса химической коррозии

Хотя термодинамика и дает ответ на вопрос о том, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия, но ответ на весьма важный практический вопрос о скорости протекания коррозионного разрушения в рамках термодинамики получен быть не может. Рассмотрением этого вопроса и занимается кинетика коррозионных процессов.

2.4.1. Скорость процесса коррозии. Показатели химической коррозии

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

$$\text{СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ (СК)} = \text{ДСП} / \text{ТП},$$

где ДСП – движущая сила процесса;

ТП – торможение процесса.

Скорость химической коррозии определяют количественно по наблюдениям во времени за изменением какой-либо подходящей для этих целей величины, изменяющейся в процессе коррозии.

Тогда истинная скорость коррозии металлического материала определяется из выражения: $V = dy/d\tau$, где y – изменяющаяся в процессе коррозии характеристика свойств материала; τ – время коррозии.

Для количественного выражения скорости коррозионных разрушений на практике пользуются показателями коррозии, являющимися, по сути, отражением СРЕДНЕЙ СКОРОСТИ КОРРОЗИОННОГО разрушения материала: $V_{cp} = \Delta y / \Delta \tau$.

Показатели коррозии.

1. ГЛУБИННЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ коррозии: $K_n = \Delta \Pi / \Delta \tau$, где $\Delta \Pi$ – глубина (средняя или максимальная) коррозионного разрушения; $\Delta \tau$ – промежуток времени коррозии.

2. ПОКАЗАТЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ ТОЛЩИНЫ образующейся на металле пленки продуктов коррозии: $K_n = \Delta h / \Delta \tau$, где Δh – изменение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии.

тельно, $\Delta G^\circ_f = -RT \cdot \ln K$. Данное уравнение позволяет также определить значение константы равновесия химической реакции по величине изобарно-изотермического потенциала. Для определения направления протекания многих химических реакций достаточно оценить знак ΔG . 1). При $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при $\uparrow T$. 2). При $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ реакция обратная ($\Delta G > 0$) при любой T . 3). При $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при любой T . 4). При $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при $\downarrow T$.

3. **Показатель изменения массы** $K_m = \Delta m / S \cdot \Delta \tau$, где Δm – изменение массы корродирующего металла; S – площадь поверхности коррозии.

4. **Объемный показатель коррозии** $K_v = \Delta V / S \cdot \Delta \tau$, где ΔV – объем газа, выделившегося или поглощенного в процессе коррозии и приведенный к нормальным условиям.

5. **Механический показатель коррозии** $K_s = (\Delta s / \Delta \tau) \cdot 100 \%$, где Δs – относительное изменение характеристики механического свойства.

6. **Показатель изменения электрического сопротивления** $K_R = (\Delta R / \Delta \tau) \cdot 100 \%$, где ΔR – относительное изменение электросопротивления образца.

2.4.2. Влияние внешних факторов на химическую коррозию металлов

Скорость и характер процесса химической коррозии металлов зависит от ряда факторов.

Внешними факторами называют те, которые связаны с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость перемещения коррозионной среды и т.д.).

Температура – мощный внешний фактор коррозии. Характер влияния температуры на скорость окисления металла определяется зависимостью константы скорости реакции окисления (k) и диффузии (D) от температуры. И $k = f(T)$ и $D = f(T)$ описываются одним и тем же уравнением (уравнение Аррениуса):

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (9)$$

где k_0 – константа; E – энергия активации химической реакции.

$$D = D_0 \cdot \exp(-E^1/RT), \quad (10)$$

где D_0 – константа; E^1 – энергия активации диффузии.

Таким образом, вне зависимости от вида контролирующей стадии процесса окисления с повышением температуры скорость окисления резко возрастает.

Колебания температуры, особенно *переменный нагрев и охлаждение*, увеличивают скорость окисления металла, так как в защитной пленке образуются трещины.

Состав газовой фазы. Влияние состава газовой фазы на скорость коррозии металла велико, специфично и изменяется с изменением температуры. В частности, на скорость окисления железа и

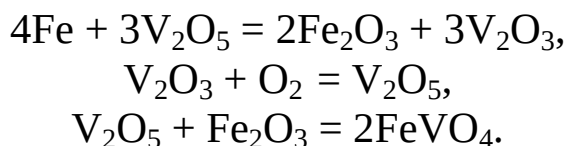
стали особенно сильно влияют кислород, соединения серы, водяные пары.

Приведенные ниже данные свидетельствуют о зависимости увеличения относительной скорости коррозии стали с 0,17 % углерода от состава газовой фазы при 900 °С:

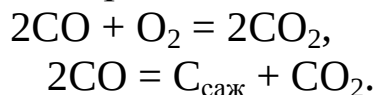
Состав газовой фазы	%
Кислород	200
Чистый воздух	100
Чистый воздух + 2 % SO ₂	118
Чистый воздух + 5 % H ₂ O	134
Чистый воздух + 5 % SO ₂ + 5 % H ₂ O	276

Значительное влияние на коррозию сталей и сплавов оказывают продукты горения топлива, содержащие ванадий (например, V₂O₅).

Это соединение находится в золе от сжигания дешевого топлива – мазута, нефтепродуктов. Зола, налипая на металл, увеличивает скорость его коррозии в десятки раз. Причина этому – «ванадиевая коррозия», обусловленная легкоплавкостью V₂O₅, и его способностью офлюсовывать (переводить в жидкое состояние) химические соединения золы и окалины. Пятиокись ванадия участвует в процессе окисления железа:



Повышение содержания СО в газовой фазе понижет скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей, но при больших количествах СО в газовой фазе может произойти науглероживание поверхности стали. При этом возможны следующие химические реакции:



Давление окислителя. Если бы поверхность металла не была покрыта оксидной пленкой, то скорость окисления была бы пропорциональна парциальному давлению окислителя (для двухатомных газов – Р_{Г2}). Так как поверхность металла покрыта слоем оксида, то зависимость скорости окисления от величины парциального давления окисляющего газа определяется строением защитной пленки.

В то же время при окислении железа при 700 – 950° С скорость окисления не зависит от парциального давления Р_{О2}.

Скорость движения газовой фазы. Окисление как гетерогенный процесс определяется скоростью подвода и отвода реагентов в зону реакции. Поэтому, *чем больше скорость движения потока газа, тем больше и скорость окисления металла.*

Режим нагрева металла. Влияние режима нагрева металла может быть рассмотрено в зависимости от влияния колебаний температуры. Иначе говоря, переменные нагрев и охлаждение увеличивают скорость окисления *ввиду нарушения сохранности защитной пленки.*

2.4.3. Влияние внутренних факторов на химическую коррозию металлов

Внутренними называют факторы, связанные с составом, структурой, внутренними напряжениями в металле, качеством обработки поверхности металла и др.

Состав сплава. Применительно к наиболее важным конструкционным сплавам на основе железа для случая газовой коррозии можно отметить следующее.

1. При высоких температурах (более 800°С) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления и обезуглероживания уменьшается вследствие более активного образования СО, что снижает окислительный потенциал газовой фазы.
2. Сера фосфор, никель, марганец практически не влияют на скорость окисления железа.
3. Титан, медь, кобальт, бериллий заметно снижают скорость окисления железа.
4. Хром, алюминий, кремний сильно замедляют окисление железа.
5. Ванадий, вольфрам и молибден могут значительно ускорить окисление стали, которое иногда носит катастрофический характер.

Структура сплава. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что чем меньше в сплаве структурных составляющих, тем выше его жаростойкость.

Применительно к сплавам железо – углерод наиболее устойчивой является АУСТЕНИТНАЯ СТРУКТУРА⁹.

⁹ **Аустенит** (γ-фаза) – высокотемпературная гранецентрированная модификация железа и его сплавов. В углеродистых сталях аустенит – это твёрдый раствор внедрения, в котором атомы углерода входят внутрь элементарной ячейки γ-железа во время конечной термообработки. В сталях, содержащих другие металлы (кроме железа, легированные стали), атомы металлов замещают атомы железа в кристаллической решетке, и возникает твердый раствор замещения. Фаза названа в честь сэра Уильяма Чандлера Робертс-Остина (англ. *William Chandler Roberts-Austen*, 1843 – 1902).

Всего различают пять больших групп нержавеющей стали, определяемых их микроструктурой. Наиболее распространенными являются три:

АУСТЕНИТНЫЕ (AUSTENITIC) – не магнитная сталь с основными составляющими 15–20 % хрома и 5–15 % никеля, который увеличивает сопротивление коррозии. Она хорошо подвергается тепловой обработке и сварке. Обозначается буквой **A** в начале наименования марки. Именно аустенитная группа сталей наиболее широко используется в промышленности и в производстве элементов крепежа.

МАРТЕНСИТНЫЕ (MARTENSITIC) – значительно более твердые, чем аустенитные стали и могут быть магнитными. Они упрочняются закалкой и отпуском подобно простым углеродистым сталям и находят применение главным образом в изготовлении столовых приборов, режущих инструментов и общем машиностроении. Больше подвержены коррозии. Обозначаются буквой **C**.

ФЕРРИТНЫЕ (FERRITIC) стали значительно более мягкие чем мартенситные по причине малого содержания углерода. Они также обладают магнитными свойствами. Обозначаются буквой **F**.

Стали с двухфазной **АУСТЕНИТНО–ФЕРРИТНОЙ** структурой менее устойчивы против окисления. Их меньшая жаростойкость связывается с большей неоднородностью образующейся защитной пленки, что приводит к ее разрушению при росте (неоднородность возникающих внутренних напряжений). Так хромоникелевые стали с однофазной аустенитной структурой более устойчивы против окисления, чем двухфазные: X12H12M2T, X12H9T ведут себя лучше, чем OX21H5MD2T или 1X21H5T [2].

На *жаростойкость*¹⁰ чугунов кроме их состава влияет и структура. Существенное влияние оказывает форма графитных включений. Так, при шаровидной форме графита стойкость против окисления выше, чем при пластинчатой.

Установлено, что предварительная холодная пластичная деформация несколько ускоряет окисление металла вследствие повышения запаса его энергии. Чем тщательнее обработана поверхность металла, тем меньше скорость его окисле-

¹⁰ **Жаростойкость** – окалиностойкость, способность металлических материалов противостоять химическому разрушению поверхности под воздействием воздушной или иных газообразных сред при высоких температурах.

ния, что обусловлено лучшей сохранностью защитных пленок на гладкой поверхности.

2.5. Некоторые случаи газовой коррозии металлов в технологических средах

В химической промышленности многие технологические процессы или их определенные стадии протекают в газовой среде в условиях повышенных температур и давлений (рис.4).



Рис. 4. Некоторые случаи газовой коррозии металлов в технологических средах.

При температурах от 100 до 200 – 300 °С многие газы не опасны. Химическая активность газов и скорость газовой коррозии металлов сильно возрастают при температурах выше 200 – 300 °С. Так, Cl_2 начинает действовать на железные сплавы при температуре > 200 °С, HCl – > 300 °С, SO_2 , NO_2 , пары серы – > 500 °С.

Эти особенности поведения технологических газовых сред и широкая эксплуатация их в промышленности, требуют более подробного рассмотрения поведения металлов в реальных условиях.

2.5.1. Коррозия железа, чугуна и сталей в атмосфере O_2 , CO_2 , паров H_2O

Воздействие кислорода воздуха при высоких температурах на железоуглеродистые сплавы приводит к окислению железа с образованием окалины, обезуглероживанию стали и росту чугуна.

В результате окисления железа при высоких температурах образуется слой продуктов коррозии, называемый окалиной. Окалина имеет сложное строение и включает несколько оксидов:

Fe_3O_4 – МАГНЕТИТ имеет сложную кристаллическую решетку шпинели;

Fe_2O_3 – ГЕМАТИТ обладает ромбоэдрической решеткой;

FeO – ВЮСТИТ обладает дефектной структурой кристаллической решетки.

Вюстит образуется при температуре выше 575 °С и при медленном охлаждении распадается: $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$.

Ниже 575 °С в окалине отсутствует и к поверхности стали прилегает непосредственно слой Fe_3O_4 .

Скорость окисления стали (см. раздел 2.4.1) с повышением температуры возрастает по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 5), и в координатах $\lg k - 1/T$ выражается ломаной линией, каждый излом которой соответствует какому-либо превращению. Так, при температуре 575 °С в окалине появляется подслоя вюстита FeO , не препятствующий диффузии кислорода, в результате чего увеличивается энергия активации процесса и скорость окисления металла увеличивается. Излом кривой при температуре ~ 900 °С соответствует аллотропическому превращению стали.

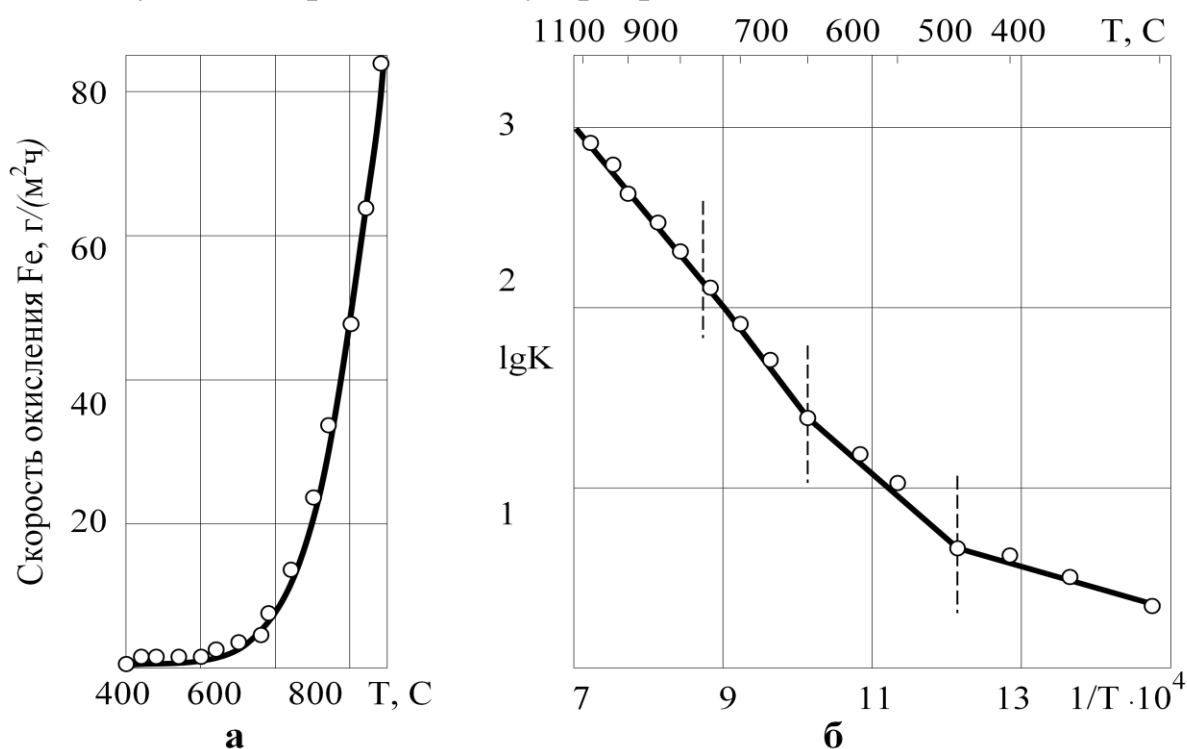
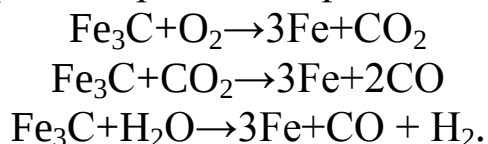


Рис. 5 Температурная зависимость скорости окисления железа

Характер изменения температурной зависимости скорости окисления стали указывает на то, что более жаростойкой является аустенитная структура, при которой наблюдается более медленный рост скорости окисления с увеличением температуры.

Наряду с окислением в сталях и чугунах протекает процесс обезуглероживания — обеднения поверхностного слоя углеродом вследствие взаимодействия карбида железа, содержащегося в них, с кислородом и кислородсодержащими реагентами



Состав газовой среды оказывает сильное влияние на скорость окисления стали и чугуна.

При газовой коррозии агрессивными агентами могут быть, например, хлор, сернистые соединения, кислород, воздух, соединения иода и др.

Их агрессивность по отношению к различным металлам не является одинаковой, следовательно, и скорость коррозии различается. Так, скорость окисления Fe, Co, Ni при температуре 900 °С возрастает в ряду $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$. При этом металлы в зависимости от скорости коррозии в атмосфере данных реагентов располагаются в возрастающий ряд: $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$.

Если принять, что скорость коррозии на воздухе при 900 °С – 100 %, то добавка 2 % SO_2 увеличивает эту скорость до 118 %, 5 % H_2O – до 134 %, 2 % SO_2 + 5 % H_2O до 276 %.

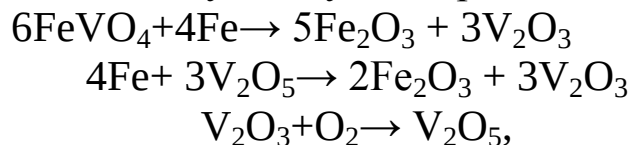
2.5.2. Коррозия под действием продуктов сгорания топлива

Продукты сгорания топлива (угля, мазута и др.) в большинстве случаев содержат значительные количества соединений серы (SO_2 , H_2S) и ванадия в виде V_2O_5 , который является сильным окислителем.

Легкоплавкий оксид ванадия взаимодействует с защитным слоем окалины на поверхности металла, разрушая его и образуя ванадаты, которые создают с оксидом ванадия V_2O_5 *эвтектики*¹¹ с низкой температурой плавления $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{FeVO}_4$.

Так, ванадат железа (FeVO_4) имеет $t_{\text{пл}} = 840$ °С, а температура плавления его эвтектики с V_2O_5 – 625 °С; температура плавления ванадата хрома CrVO_4 – 810 °С, а его эвтектики с V_2O_5 – 665 °С.

Затем ванадат активно участвует в процессе окисления самого металла

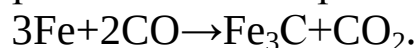


причем сам V_2O_5 при этом практически не расходуется. В наибольшей степени ванадиевая коррозия поражает печные змеевики, опоры и перегородки, работающие в интервале температур 620 – 700 °С.

¹¹ **Эвтектика** (от греч. *eutektos* — легко плавящийся), жидкая система (раствор или расплав), находящаяся при данном давлении в равновесии с твёрдыми фазами, число которых равно числу компонентов системы.

При этом скорость коррозии даже хромистых и хромоникелевых сталей, не склонных к высокотемпературной сероводородной коррозии, достигает 15 мм/год.

Под действием соединений серы железоуглеродистые стали подвергаются интенсивной межкристаллитной коррозии из-за большего числа дефектов в кристаллических решетках сульфидов, чем оксидов. Это ведет к интенсификации диффузионных процессов. С повышением содержания оксида углерода (II) в продуктах сгорания заметно снижается скорость газовой коррозии углеродистых и низколегированных сталей. Однако очень высокая его концентрация ведет к науглероживанию поверхности:



Стойкими к ванадиевой коррозии являются высоколегированные сплавы типа Х40Н50. Введение в сталь кремния также оказывает положительное влияние, легирование стали молибденом, вольфрамом, ванадием отрицательно сказывается на стойкости стали, так как эти легирующие элементы *промотируют*¹² образование V_2O_5 . Сплавы на основе Cu весьма подвержены такой коррозии.

Для снижения скорости ванадиевой коррозии в настоящее время используется следующее:

- ограничение рабочей температуры до 650 °С;
- использование для изготовления узлов, подверженных этому виду разрушения, сплавов типа Х40Н50;
- вдувание в топливо доломитовой пыли, содержащей оксиды магния и алюминия, которые образуют тугоплавкие соединения с оксидом ванадия;
- ограничение суммарного содержания натрия и ванадия в топливе не более $2 \cdot 10^{-4} \%$.

2.5.3. Коррозия в среде хлора и хлористого водорода

Поведение металлов в среде газообразных хлора и хлористого водорода принципиально отличается от действия других агрессивных сред. Связано это с тем, что хлористые соли, которые образуются на поверхности металла, обладают низкой температурой плавления, а в ряде случаев при повышении температуры *возгоняются*¹³, например $\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4$.

¹² **Промотирующий** – (синонимы) движущий, продвигающий, направляющий.

¹³ **Возгонка** – переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу; то же, что **сублимация**.

Большинство таких реакций – экзотермические. Скорость отвода теплоты оказывается ниже скорости самой реакции, вследствие чего металлы воспламеняются «горят» в атмосфере хлора. Это приводит к значительному местному повышению температуры, и образующиеся хлориды плавятся и разлагаются.

Наиболее стойкими к хлору являются никель, свинец и хромовые стали. Температура воспламенения некоторых металлов в атмосфере сухого хлора:

	Ti	Pb	Fe	Cu	Ni
$t_{\text{восп.}}^{\circ}\text{C}$	< 20	90–100	150	200	> 500.

В сухом хлористом водороде при комнатной температуре ряд металлов и сплавов обладают удовлетворительной стойкостью. С повышением температуры стойкость металлических материалов постепенно снижается до определенной для каждого металла температуры. Максимально высокие температуры, допустимые при длительной работе металлов и сплавов в сухом хлоре и хлористом водороде, приведены в табл. 2.

Наиболее стойкими металлами в сухом хлоре за исключением благородных металлов являются никель и его сплавы.

Поверхностные пленки, образующиеся на никеле и хромоникелевых сталях, обладают малой летучестью и удовлетворительными защитными свойствами.

Таблица 2

Допустимые температуры при работе некоторых металлов и сплавов в атмосфере хлористого водорода и хлора[3]

Материал	Т, °С	
	Cl ₂	HCl
Платина	1200	1200
Золото	–	870
Вольфрам	–	600
Никель	550	510–600
Инконель (80% Ni, 14% Cr, 6% Fe)	–	480
Медь	100	100–120
Углеродистая сталь Ст.3	150	260–350
Нержавеющая сталь 12Х18Н9Т	300	450–500
Серебро	–	230

2.5.4. Водородная коррозия стали

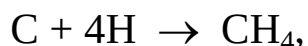
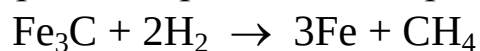
Водородная коррозия может сопутствовать многим технологическим процессам, протекающим при повышенных температурах от 200°С и давлениях от 300 МПа в средах, содержащих водород. Эти условия отвечают таким процессам, как гидрирование угля и нефти, синтез аммиака и метанола и др.

Наблюдаются два вида повреждения металла водородом — **водородная хрупкость** и **водородная коррозия**. Часто эти явления накладываются друг на друга. Если в газе присутствует аммиак, то может происходить также и **азотирование металла**.

При контакте азотно–водородной смеси с металлом в условиях повышенных температур и давления молекулярный водород на поверхности металла диссоциирует. Образовавшийся атомарный водород диффундирует в решетку металла и растворяется в нем. При снижении температуры из-за уменьшения растворимости водород стремится перейти в газообразное состояние внутри металла. В этом случае в металле возникают большие напряжения, приводящие к необратимой хрупкости.

Водородная коррозия является результатом химического взаимодействия водорода с карбидной составляющей стали. Внешне проявление водородной коррозии означает сильное снижение прочности стали без заметного разрушения поверхности.

Механизм водородной коррозии включает следующие стадии: — при высоких температурах молекулярный водород диссоциирует на атомы, которые сорбируются поверхностью стали и диффундируют в ее кристаллическую решетку; — будучи активным восстановителем, атомарный водород восстанавливает карбид железа и взаимодействует с растворенным в стали углеродом по необратимо протекающим реакциям:



лишая, таким образом, сталь ее упрочняющей основы.

Так как диффузионные процессы, в том числе и перемещение водорода, легче всего реализуются по границам зерен, где преимущественно и располагаются пластинки цементита, то их разрушение водородом приводит к нарушению связи между кристаллитами и соответственно к снижению пластичности стали.

Образующийся метан обладает большим размером молекул по сравнению с параметрами кристаллической решетки феррита. В результате этого он не может диффундировать из объема металла и скапливается в его микрополостях и дефектах, вызывая высокое внутриполостное давление и приводя к ее растрескиванию. При этом трещины развиваются по границам зерен.

В мягких сталях с низкими прочностными свойствами скопления метана происходят преимущественно в приповерхностном слое, образуя вздутия, отчетливо выделяющиеся на поверхности стали.

Помимо участия в образовании метана, водород обладает хорошей растворимостью в металле. Концентрация растворенного в металле водорода зависит от парциального давления водорода на границе металл – газ и может определяться по формуле:

$$\rho = K_s \cdot p^{1/2},$$

где ρ – количество растворенного водорода в стали, $\text{см}^3/100\text{г}$;

p – парциальное давление водорода, ат;

K_s – растворимость водорода в стали при $p=1\text{ ат}$.

Так как растворение водорода металлом является процессом эндотермическим, то растворимость водорода увеличивается с повышением температуры. Это явление носит название водородопроницаемость (V_H) [4].

Водородопроницаемость стали зависит от содержания в ней углерода и легирующих элементов и уменьшается с увеличением содержания углерода, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Влияние содержания углерода на водородопроницаемость углеродистых сталей

Металл	C, вес. %	$V_H, \text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм}^{-1}$
Техническое железо	0,04	5,10
Сталь 15	0,15	4,09
Сталь 30	0,27	2,79
Сталь У10А	1,10	2,24

Водородная коррозия проявляется не сразу с момента воздействия водорода на сталь, а через определенный промежуток времени. Это время, в течение которого не происходит изменений микроструктуры и механических свойств стали, называется инкубационным периодом процесса обезуглероживания стали.

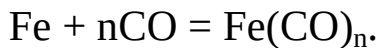
Инкубационный период имеет важное практическое значение, так как он, по существу, определяет безопасное время эксплуатации оборудования. Инкубационный период зависит, в основном, от температуры и давления. С повышением температуры и давления время инкубационного периода уменьшается. Вместе с тем на продолжительность инкубационного периода большое влияние оказывает химический состав стали.

Температура и парциальное давление водорода влияют не только на продолжительность инкубационного периода, но и на скорость обезуглероживания стали при водородной коррозии.

2.5.5. Карбонильная коррозия

Карбонильная коррозия имеет место в технологических процессах, протекающих с участием углерода при повышенных давлениях и температурах. К таким процессам относятся, например, получение метилового и бутилового спиртов, конверсия метана и окиси углерода.

При нормальных условиях СО инертна по отношению к металлам. При высоких температурах и давлениях оксид углерода вступает в реакцию со многими металлами и образует карбонилы. Например



Железо с СО может образовывать три соединения: тетракарбонил – $\text{Fe}(\text{CO})_4$, пентакарбонил – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и нанокarbонил – $\text{Fe}(\text{CO})_9$. Все эти соединения достаточно неустойчивые и разлагаются при повышении температуры. Наиболее устойчивое соединение среди них – $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Образование карбониллов увеличивается с ростом температуры от 100 °С, затем, в области температур 140 – 180 °С наблюдается почти полная их диссоциация на Fe и СО.

Аналогичные соединения оксид углерода (II) может образовывать и со многими другими металлами.

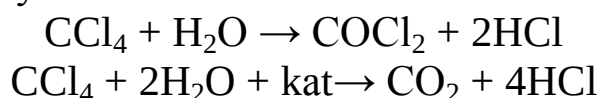
Карбонильная коррозия вызывает разрушение и разрыхление поверхностного слоя металла на глубину до 5 мм. Изменение структуры металла на большем расстоянии от поверхности уже не происходит.

2.5.6. Коррозия в неэлектролитах

НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ – это жидкости, не проводящие электрический ток. Жидкие коррозионные среды неорганического происхождения – жидкий бром, расплавленная сера и др. Жидкие органические

вещества – бензол, хлороформ и др., жидкое топливо (нефть, керосин, бензин и др.), смазочные масла.

В чистом виде они малоагрессивны, однако, присутствие в них даже небольших количеств примесей (*меркаптанов*¹⁴, сероводорода, воды, кислорода и др.) резко увеличивают их химическую активность. Так, меркаптаны и сероводород, содержащиеся в сырой нефти, вызывают коррозию Fe, Cu, Ni, Ag, Pb, Sn с образованием соответственно их меркаптидов ($\text{Me}-(\text{S}-\text{R})_n$) и полисульфидов (Me_2S_x). Следы воды в тетрахлориде углерода усиливают его коррозионную активность из-за образования в результате гидролиза токопроводящих компонентов (HCl) и протекание коррозии по электрохимическому механизму:



В основном коррозия металлов в неэлектролитах протекает по химическому механизму.

Данный процесс состоит из нескольких стадий, каждая из которых определяет скорость коррозии:

- 1) диффузия окислителя к поверхности металла;
- 2) хемосорбция окислителя;
- 3) химическая реакция;
- 4) десорбция продуктов коррозии с поверхности металла;
- 5) диффузия продуктов коррозии в объем неэлектролита.

В некоторых случаях на металлической поверхности из продуктов коррозии образуется защитная пленка, что приводит к торможению коррозионного процесса из-за трудности процесса диффузии окислителя к поверхности металла.

В зависимости от защитных свойств образующейся пленки и ее растворимости могут устанавливаться диффузионный, кинетический или смешанный диффузионно-кинетический контроль процесса.

Температура в значительной степени влияет на скорость процессов химической коррозии металлов в неэлектролитах (см. раздел 2.4.). Влияние температуры на скорость процесса в некоторых случаях осложняется изменением растворимости окислителя и пленки продуктов коррозии металла в неэлектролите при изменении температуры.

¹⁴ Меркаптаны – гидросульфид производные углеводородов: $\text{R}-\text{S}-\text{H}$.

Наличие воды в неэлектролитах значительно активизирует коррозионное действие примесей и вызывает интенсивное протекание электрохимической коррозии металлов, т.е. меняется механизм коррозионного процесса.

Для защиты от химической коррозии металлов в неэлектролитах подбирают устойчивые в данной среде металлы и сплавы (например, в крекинг – бензинах устойчивы алюминий и его сплавы), наносят защитные покрытия (например, сталь в сероводородной среде покрывают алюминием).

2.6. Методы защиты металлов от различных видов газовой коррозии

2.6.1. Методы защиты стали от газовой коррозии

Для защиты стали от газовой коррозии наиболее широкое применение имеют жаростойкое **ЛЕГИРОВАНИЕ** и **ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**.

Легирование – (нем. legieren – «сплавлять», от лат. ligare – «связывать») – добавление в состав материалов примесей для изменения (улучшения) физических и/или химических свойств основного материала. Основные методы защиты металлов от окисления при высоких температурах основаны на **ЛЕГИРОВАНИИ**.

Сопротивление металлов, окисляемых при высоких температурах, зависит от защитных свойств покрывающей металл оксидной пленки. Элементы, способствующие созданию защитного слоя на железоуглеродистых сплавах – хром, алюминий и кремний. Эти элементы легче окисляются при высоких температурах на воздухе, чем легируемый металл, и образуют более устойчивую окалину.

Согласно теории жаростойкого легирования, легирующий компонент образует на поверхности металла защитный слой, состоящий только из оксида легирующего компонента. Легирующий элемент должен при этом удовлетворять следующим основным требованиям:

Образующийся на поверхности металла оксид должен быть сплошным, т.е. соотношение $V_{ок}/V_{Me}$ должно быть >1 .

Оксидный слой должен обладать высоким омическим сопротивлением $r_{MeO} > r_{Fe}$, размер ионов легирующего компонента должен быть меньше, чем размер ионов металла основы, т.е. $r_{Me} < r_{Fe}$. Это условие вытекает из следующих соображений:

а) меньший радиус иона легирующего компонента по сравнению с ионом основного металла позволяет предполагать у легирующего компонента больший коэффициент диффузии в сплаве, что может обеспечить преимущественный выход ионов компонента на поверхность сплава и, следовательно, преимущественное образование оксида легирующего компонента;

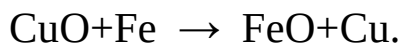
б) меньший радиус иона легирующего компонента позволит образовать оксид с соответствующими меньшими параметрами, который будет оказывать большое сопротивление диффузии через него и, следовательно, создавать большое затруднение для окисления основного металла. Это подтверждается сравнением размеров ионных радиусов железа и легирующих элементов: хрома, алюминия и кремния

Ион металла	Fe^{2+}	Cr^{6+}	Al^{3+}	Si^{4+}
Ионный радиус, Å	0,74	0,52	0,50	0,41.

А энергия образования оксида легирующего компонента должна быть больше энергии образования оксида основного металла

$$\Delta G_{\text{MeO}} < \Delta G_{\text{FeO}}.$$

Если это условие не соблюдается, то оксид легирующего компонента будет восстанавливаться основным компонентом, как например, оксидная пленка меди, которая не может быть устойчивой на железном сплаве вследствие возможности протекания реакции



При этом необходимо соблюдение условий: высокая температура плавления оксида легирующего компонента, низкая упругость диссоциации, а также отсутствие низкоплавких эвтектик в смеси с другими оксидами для того, чтобы оксид легирующего компонента был достаточно устойчив.

В качестве примера можно привести элемент бор, который является аналогом Al по таблице Менделеева, но дает легкоплавкие оксиды. Температура плавления $\text{BO}_3 - 294^\circ\text{C}$, и поэтому бор, в отличие от алюминия, не может быть легирующим компонентом, повышающим жаростойкость.

Необходимым условием является также, образование твердых растворов между легирующими компонентами и основным металлом, так как при этом условии возможно равномерное распределение этого элемента на поверхности и образование сплошной пленки оксида легирующего компонента.

Существует и другая теория, согласно которой легирующий элемент образует на поверхности сплава смешанные оксиды, обладающие повышенными защитными свойствами, по сравнению с оксидами чистых компонентов.

Механизм повышения жаростойкости можно свести к тому, что легирующий компонент должен уменьшить возможность образования в окалине вюститной фазы (FeO) на стали и, таким образом, благоприятствовать образованию шпинельной фазы типа $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ с возможно меньшим параметром решетки.

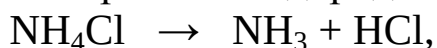
Жаростойкие легированные стали имеют на поверхности оксидные слои со структурой именно шпинели. Еще более высокими защитными свойствами обладают сложные шпинели типа $\text{FeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO}$.

С целью экономии легированных сталей жаростойкость углеродистых сталей повышают, применяя защитные покрытия.

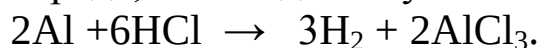
Для нанесения на сталь защитных покрытий пользуются следующими методами: **ТЕРМОДИФфуЗИОННЫМ, НАПЛАВКОЙ И ПЛАКИРОВАНИЕМ.**

Для нанесения покрытий *термодиффузионным* методом стальное изделие после очистки поверхности механическим способом и травлением помещают в реакционную смесь, состоящую из порошка наносимого металла и катализатора. Например, при нанесении алюминиевых покрытий смесь содержит измельченный ферроалюминиевый и хлористый аммоний.

Процесс насыщения поверхности стали алюминием (АЛИТИРОВАНИЕ) производится при высоких температурах ($900\text{--}950^\circ\text{C}$), в результате чего происходит разложение хлористого аммония на аммиак и хлористый водород:



который, в свою очередь, взаимодействует с алюминием



На поверхности стального изделия происходит выделение атомарного алюминия $\text{AlCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{Al}$, который диффундирует в сталь.

Значительное повышение жаростойкости стали термодиффузионным покрытием обусловлено образованием окислов Al_2O_3 или двойных окислов FeAl_2O_4 в алитированном слое. На поверхности хромированных или силицированных изделий образуются соответствующие оксиды хрома или кремния.

Наплавка — это нанесение слоя металла или сплава на поверхность изделия посредством сварки плавлением.

Плакирование — (фр. *plaquer* — накладывать, покрывать) термомеханическое покрытие — нанесение на поверхность металлических листов, плит, проволоки, труб тонкого слоя другого металла или сплава термомеханическим способом.

Для защиты от карбонильной коррозии применяют хромистые стали с содержанием 30 % Сг, хромоникелевые стали с содержанием 23 % Сг и 20 % № и марганцевые бронзы для работы при температуре до 700 °С и давлении до 35 МПа. При более низких параметрах возможно применение менее легированных сталей типа Х18Н9.

Сырьем для синтеза мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является NH_3 и CO_2 .

Процесс протекает при температуре 175–190°С и давлении 20 МПа. Хромистые нержавеющие стали различных марок непригодны для изготовления основных аппаратов. Наибольшую стойкость имеют стали, легированные молибденом, и хромникельмолибденовомедные стали. Важным фактором для повышения коррозионной устойчивости является тщательная очистка газов от сероводорода и дополнительное введение в систему кислорода в количестве 0,5—1,0 об.% от содержания CO_2 .

При сернистой коррозии сера и ее соединения — сернистый ангидрид (SO_2), сероводород (H_2S), меркаптаны или тиоспирты и т.д. являются достаточно агрессивными, коррозионно-активными веществами. Наиболее активным компонентом при высокотемпературной газовой коррозии является сероводород. Он даже более опасен, чем диоксид серы.

Сернистый газ SO_2 является исходным продуктом при производстве серной кислоты. Его получают при обжиге серного колчедана, сжигании серы, из сероводорода при утилизации отходящих газов металлургических производств.

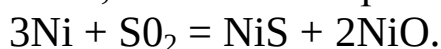
Чугунные детали скребков конверторных печей кипящего слоя, зубья и гребки колчеданных печей, котлы-утилизаторы, сухие электрофилтры, газоходы обжиговых газов в производстве серной кислоты часто выходят из строя вследствие газовой коррозии.

В результате коррозии черных металлов в сернистом газе при температурах 300°С и выше образуется слоистая окалина, состоящая из FeS , FeO и др.

При температуре газа более 400 °С для деталей из чугуна характерно увеличение объема металла, достигающего 10 % от начальной величины. При этом резко снижается прочность материала. Детали испытывают коробление, трескаются и разрушаются. Это явление называется «ростом» чугуна и объясняется внутренним окислением металла. Максимальный рост чугуна наблюдается при 700 °С.

К ростоустойчивым чугунам относятся высоколегированные хромистые чугуны, карбидный чугун типа «пирофераль» и «чугаль»

Сернистый газ при высоких температурах окисляет никель. При этом образуется окалина, в состав которой входят NiS и NiO:



Сернистый никель образуется и при действии на металл сероводорода: $\text{Ni} + \text{H}_2\text{S} = \text{NiS} + \text{H}_2$.

Сульфид никеля с металлическим никелем образует легкоплавкую эвтектику с температурой плавления около 625 °С. Образование этой эвтектики в сталях, содержащих никель, происходит преимущественно по границам зерен, вызывая разрушение металла.

Стали с содержанием никеля выше 15 % очень чувствительны к действию сернистого газа. В процессе окисления они теряют механическую прочность. Поэтому при работе с газовой средой, содержащей диоксид серы, при температурах до 400 °С используют углеродистые стали, а при более высоких температурах – хромистые стали.

Наиболее употребительны жаростойкие стали – 4Х9СА, Х6СЮ, Х17, ОХ 17 Г, Х1800, Х25Т. Интенсивное образование окалины происходит при температурах выше 800–1000 °С. К жаропрочным сталям в этой среде относятся Х5М, Х6СМ, Х18Н12Т, Х23Н18. Рабочая температура для этих сплавов 550–600 °С (для Х23Н18 – 1000 °С).

Сухой сернистый газ реагирует с алюминием очень медленно. Поэтому алюминий используют для защиты от коррозии деталей и узлов теплообменников и контактных аппаратов.

Сухой сероводород при комнатной температуре не представляет опасности для обычных углеродистых сталей. С повышением температуры опасность сероводородной коррозии углеродистых сталей значительно увеличивается. При температуре выше 300 °С

железо подвергается сильной коррозии в серосодержащих газовых средах.

Легирование хромом в количестве $> 12\%$ повышает коррозионную стойкость при температурах до $700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. При коррозии хромистых сталей образуется окалина, наружный слой которой состоит из сернистого железа. Хром в этом слое практически отсутствует. Весь окисленный хром сосредоточивается во внутреннем слое, который и обладает защитным свойством. Хорошей химической стойкостью в атмосфере сероводорода обладают ферритные сплавы, содержащие $25\text{--}30\%$ хрома.

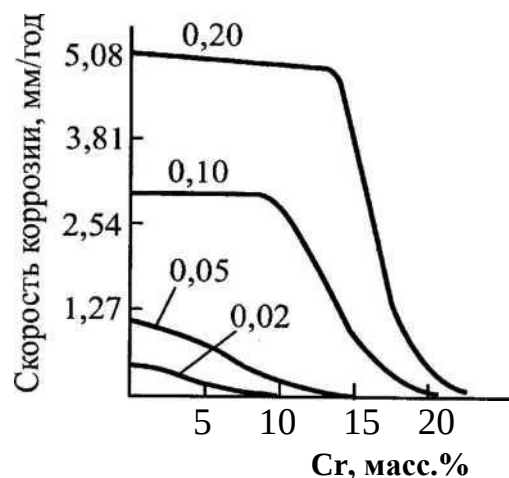


Рис. 6. Скорость коррозии хромистых сталей в парах нефти при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Цифры на кривых обозначают содержание H_2S , %

Особую опасность представляет совместное присутствие сернистых соединений и других коррозионно-активных компонентов. Так, в нефтяной промышленности при термической переработке сернистых нефтей особую опасность представляет смесь сероводорода и водорода.

Из приведенных на рис. 6 данных видно, что скорость коррозии хромистых сталей увеличивается с ростом концентрации сероводорода в парах нефти. При этом увеличение концентрации H_2S в 10 раз вызывает рост скорости коррозии более чем в 12–15 раз.

При сгорании топлива образуются сложные газовые смеси, содержащие в своем составе O_2 и различные оксиды, в том числе и примеси серы. В этих случаях наблюдают сульфидно-оксидную коррозию.

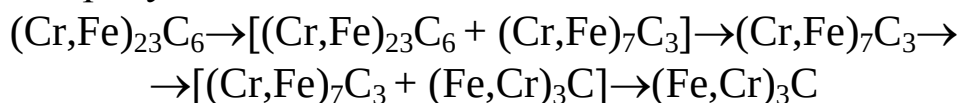
Защитная пленка на металле состоит, как правило, из нескольких слоев. Наружный слой обогащен кислородом и состоит из оксида металла, а внутренние слои, прилегающие к поверхности металла, содержат повышенное количество серы и сульфидов. Если при сгорании топлива образуется зола, в состав которой входит оксид ванадия V_2O_5 , то скорость коррозии увеличивается очень быстро. Причины ванадиевой коррозии сталей были разобраны ранее (см. раздел 2.5.2).

Хромистые стали с содержанием 4–6 % Cr считаются полужаростойкими. Стали этого класса вследствие своей доступности, повышенной коррозионной устойчивости и прочности широко применяются в нефтяной промышленности для изготовления крекинг-установок. Жаростойкость этих сталей на воздухе и в топочных газах со значительным содержанием сернистых соединений при температурах 500–600 °С примерно в 3 раза выше жаростойкости нелегированных сталей.

2.6.2. Методы защиты от водородной коррозии

Одним из основных путей повышения водородоустойчивости сталей является их легирование сильными карбидообразующими элементами, образующими более стабильные карбиды, чем цементит. Такими элементами являются хром, вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, титан.

Большое влияние на водородоустойчивость стали имеет тип карбидной фазы. В сталях, легированных хромом, водородоустойчивость понижается в зависимости от состава карбидной фазы в следующем ряду:



Приведенный ряд показывает, что наибольшая водородоустойчивость в хромистых сталях достигается при образовании карбидов типа $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$. Образование этого типа карбида при содержании углерода в стали 0,05 % происходит при наличии в стали не менее 6 % хрома, а при увеличении содержания углерода необходимо повышение содержания хрома.

При легировании стали более сильными карбидообразующими элементами, чем хром, наибольшая водородоустойчивость стали достигается при содержании этих элементов в количестве, достаточном для связывания всего углерода в карбиды типа MeC .

В случаях, когда элементы оборудования работают и в условиях высокого уровня механических нагрузок, водородоустойчивые стали должны обладать и жаропрочностью. Для этих условий применяют стали с 3 % Cr, дополнительно легированные Mo, V или W, например сталь марки 20X3MBФ (ЭИ579). Еще большей стойкостью обладают стали марок X5M, X5BФ, X9M, 1X13. В наиболее тяжелых условиях применяют аустенитные жаропрочные хромоникелевые стали 0X18H10T или X17H17M2T.

Другим широко применяемым способом повышения водородоустойчивости сталей является плакирование их металлами, имеющими более низкую водородопроницаемость, чем основной металл. Это позволяет снизить концентрацию водорода на границе раздела основного металла и плакирующего слоя и снизить его агрессивное воздействие на основной металл.

Расчет эффективного давления водорода на границе раздела металлов основа–покрытие производится по уравнению:

$$p_2^{1/2} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \cdot p_1^{1/2} \quad (11)$$

где p_1 – давление водорода на внешней поверхности плакирующего слоя;

p_2 – эффективное давление водорода на границе покрытие–основной металл;

$\alpha = V_{H1}/V_{H2}$ – отношение водородопроницаемости плакирующего слоя и основного металла, соответственно;

$\beta = l_1/l_2$ – отношение толщины плакирующего слоя и основного металла, соответственно.

По возрастанию водородопроницаемости металлы и сплавы можно расположить в ряд: алюминий, медь, никель, X18H10T, 0X13. В практике химической и нефтеперерабатывающей промышленности применяются преимущественно биметаллы из углеродистых или низколегированных сталей с защитным слоем из сталей 0X13 или X18H10T.

Рабочую температуру оборудования из выбранной стали следует поддерживать на 25°C ниже той, при которой возможна ее водородная коррозия.

Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

3.1. Электродные потенциалы металлов

При погружении металла в электролит, на границе раздела фаз возникает скачок потенциалов за счет образования *двойного электрического слоя* [5, 6].

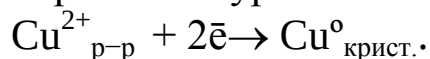
Если металлическую пластинку, например, медную, погрузить в воду или раствор соли меди, то из слоя металла, находящегося на границе с водой, положительно заряженные ионы Cu^{2+} начнут переходить в воду. При этом в кристаллической решетке металла оказывается избыток электронов, и пластина приобретает от-

рицательный заряд. Между отрицательно заряженной пластиной и перешедшими в раствор положительными ионами возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов меди в раствор, т. е. процесс растворения металла прекращается.

Одновременно развивается противоположный процесс: ионы меди из раствора, подойдя к поверхности пластины, принимают от нее электроны и переходят в нейтральное состояние. Через какой-то промежуток времени устанавливается состояние динамического равновесия, при котором скорость перехода ионов из металла в раствор равна скорости разряжения ионов из раствора на металле.

Схематически описанное явление представлено на рис. 7 (ионы металла для простоты изображены негидратированными).

Равновесие между ионами в растворе и металлом для рассматриваемого примера выражается уравнением:



В уравнении равновесия электрохимической реакции электроны принято записывать в левой части, т. е. записывать процесс восстановления.

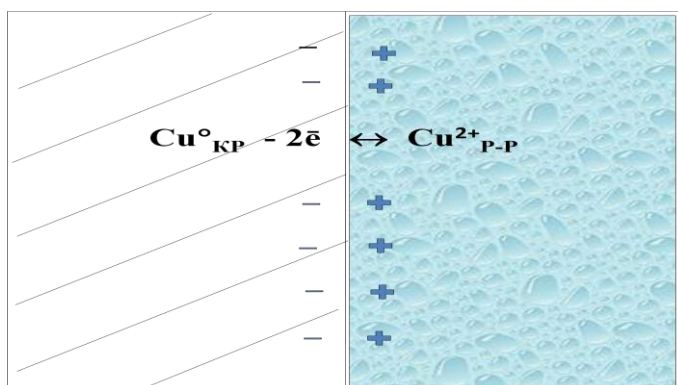


Рис.7. Схема возникновения двойного электрического слоя на границе раздела металл – раствор

Как видно из приведенного выше примера, при контакте металла с раствором его соли, две соприкасающиеся фазы приобретают противоположные заряды. В результате на поверхности раздела фаз образуется *двойной электрический слой* и между металлом и раствором возникает скачок потенциала (ϕ). Если в раствор опустить две металлические пластины из разных металлов (M^1 и M^{11}), возникнет *гальваническая пара*, в которой восстанавливаться будет менее ак-

тивный металл, а окисляться – более активный (рис. 8).

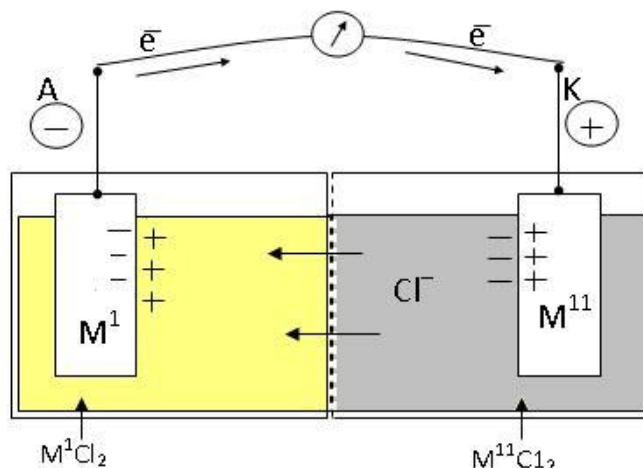


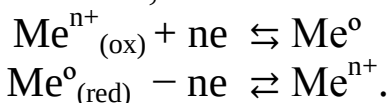
Рис. 8. Схема работы гальванического элемента

В общем виде работа этой гальванической пары определяется разностью потенциалов (эдс гальванического элемента) и сопровождается балансом полуреакций:

$$E = \varphi_{\text{ox}} - \varphi_{\text{red}},$$

где φ_{ox} – потенциал окислителя, В;

φ_{red} – потенциал восстановителя, В.



Когда число катионов, переходящих в раствор в единицу времени, станет равным числу катионов, осаждающихся на поверхности металла, наступит динамическое равновесие и процесс растворения прекратится. Поэтому переход большого количества ион – атомов металла в раствор в таких условиях невозможен. Однако в случае нарушения равновесия двойного электрического слоя путем разряда электронов или удаления ион – атомов металла коррозионный процесс будет протекать беспрепятственно.

Электродные потенциалы металлов, находящихся в равновесии с собственными ионами, называются равновесными. Величина равновесного потенциала может быть рассчитана при любой активности ионов по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{Me}^{n+}}), \quad (12)$$

где E^0 – стандартная разность потенциалов при $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$;

R – универсальная газовая постоянная, 8,3 кДж/кмоль·К;

T – абсолютная температура, °К;

n – валентность металла;

F – число Фарадея 96500 Кл/моль;

a_{Me}^{n+} – активность ионов металла в моль/л.

Если подставить все константы при 25°C ($T = 298 \text{ K}$) и умножить на 2,3 для перехода от натуральных логарифмов к десятичным, то получим следующее выражение

$$E = E^{\circ} + (0,0592/n) \cdot \lg(a_{\text{Me}}^{n+}), \quad (13)$$

При разбавлении раствора потенциал металла сдвигается в отрицательную сторону. Если, например, активность ионов Zn^{2+} в растворе цинковой соли равна 10^{-2} моль/л, то равновесный потенциал цинка, опущенного в этот раствор, будет равен:

$$E = -0,76 + (0,0592/2) \cdot \lg 10^{-2} = -0,819 \text{ В}, \quad (14)$$

При увеличении концентрации ионов металла в растворе потенциал металла, наоборот, сдвигается в положительную сторону. Так, если активность ионов цинка принять за 10 моль/л, то потенциал цинка будет

$$E = -0,76 + (0,0592/2) \cdot \lg 10 = -0,73 \text{ В}, \quad (15)$$

Электродные потенциалы металлов, у которых в процессе обмена, определяющего потенциал, участвуют не только собственные, но и другие ионы и атомы, называются неравновесными или необратимыми. Для неравновесных потенциалов формула Нернста неприменима, так как реакции, происходящие на металле, т.е. потеря и приобретение электронов, осуществляются разными путями, и потенциал не может характеризовать наступления равновесия какой-то одной реакции на электроде. На величину неравновесных потенциалов влияет природа электролита, температура, движение электролита, концентрация раствора и др.

Например, потенциал алюминия в 3 % NaCl равен $-0,6 \text{ В}$, в 0,05 М Na_2SO_4 $-0,47 \text{ В}$, а в 0,05 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ $-0,23 \text{ В}$.

В силу электрохимической неоднородности поверхности металла или электролита на металле образуются участки с различной величиной потенциалов.

Основными причинами, вызывающими электрохимическую неоднородность металлической поверхности, могут быть следующие:

– ликвация – (La liquation, Saigerung) — представляет собой способность сплавов распадаться при переходе из жидкого в твердое состояние на составные части или отдельные соединения, которые имеют различные точки плавления;

– неоднородность защитной пленки;

– неоднородность физических условий – неодинаковая температура на разных участках металла, наличие деформированных участков, концентраторов напряжений;

– неоднородность электролита – различие в концентрации кислорода или концентрации соли, разная величина pH.

Участки с более отрицательным потенциалом называются анодными, участки с более положительным потенциалом – катодными. Степень гетерогенности поверхности металла определяется разностью потенциалов катодных и анодных участков.

3.2. Термодинамика электрохимической коррозии

Возможность самопроизвольного протекания коррозионного процесса определяется убылью свободной энергии (изобарно–изотермического потенциала) $\Delta G < 0$:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E < 0, \quad (16)$$

где n – эквивалентное число электронов;

$E = \varphi_K - \varphi_A$ – эдс гальванического элемента, образующегося при контакте металла с окислителем в процессе коррозии;

φ_K – обратимый потенциал катодной реакции (окислителя);

φ_A – обратимый потенциал анодной реакции (металла – восстановителя);

F – число Фарадея.

Принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии металла имеет место при $\varphi_K > \varphi_A$ или $E > 0$.

Обратимый окислительно–восстановительный потенциал окислителя в электролите должен быть в данных условиях положительнее, чем обратимый потенциал металла в этих же условиях.

Для установления границ термодинамической возможности протекания электрохимической коррозии металлов могут быть использованы диаграммы Пурбэ.

Диаграммы представляют собой графические изображения зависимости обратимых электродных потенциалов (в вольтах по водородной шкале) от pH раствора для равновесных состояний: с участием электронов – горизонтальные линии; с участием электронов и ионов H^+ или OH^- – наклонные линии; с участием ионов H^+ и OH^- , но без участия электронов (значение pH гидратообразования) – вертикальные линии.

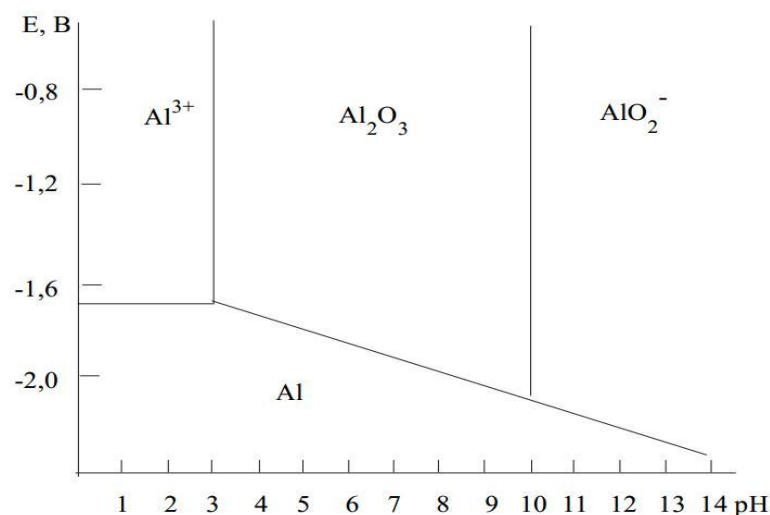


Рис.9. Диаграмма E – pH для системы Al-H₂O при 25°C

В качестве примера на рис. 9 приведена диаграмма Пурбэ для системы Al – H₂O.

Каждой области диаграммы соответствует одно термодинамически устойчивое состояние: металлическое состояние, в виде ионов в растворе, в виде оксидов или гидроксидов.

Так как установление равновесия в растворе зависит не только от водородных, но и от других ионов, разграничение областей формируется несколькими линиями равновесия. Каждая из таких линий отвечает определенной активности соответствующих ионов.

В области, расположенной в нижней части диаграммы, термодинамически устойчивым и не подверженным коррозии является металлический алюминий.

В левой части выше горизонтальной линии термодинамически устойчиво состояние алюминия в виде ионов Al³⁺ в растворе. Средняя область соответствует устойчивости твердых фаз оксида Al₂O₃ или гидроксида Al(OH)₃, образующих в процессе коррозии на поверхности алюминия защитную пленку.

Правая часть характеризует условия, при которых алюминий будет подвергаться коррозии с образованием аниона AlO₂⁻ в растворе.

3.3. Механизм электрохимической коррозии

Коррозия металлов в электролитах происходит при образовании гальванических пар, которые называются коррозионными.

Если опустить в сосуд с растворами хлоридов цинка и железа, соответственно, цинковую и железную пластины (аналогично схе-

ме на рис. 8) и соединить их внешним проводником, то включенный в цепь миллиамперметр покажет наличие электрического тока в цепи. Образуется гальваническая пара, в которой цинк будет окисляться и переходить в раствор (анод). Железо не будет окисляться и переходить в раствор, так как будучи соединено с цинком, выступает в роле катода.

Железо, не соединенное с цинком, в аналогичном растворе корродирует. На практике в составе сплавов существует большое количество микроэлементов, разнородных металлов. Иными словами, разнородные металлы расположены в одной плоскости при их непосредственном контакте друг с другом и с электролитом. В результате этого получается многоэлектродный элемент, в котором аноды чередуются с катодами.

На анодных участках ионы металла (Me^{n+}) переходят в раствор. Освобождающиеся электроны ($n\bar{e}$) движутся по металлу от анодного участка к катодному.

Растворение ионов металла в водных растворах следует представлять как результат взаимодействия ион – атомов, находящихся на внешней поверхности металла, с полярными молекулами воды.

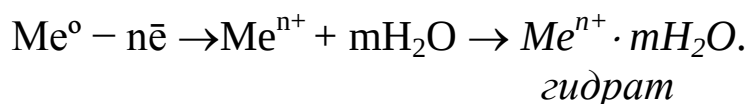
Взаимодействие ионов растворенного металла с диполями воды вызывается силами электростатического притяжения. Вследствие этого вокруг каждого иона в большей или меньшей степени (в зависимости от величины его заряда) образуется оболочка из диполей воды (явление гидратации).

Благодаря гидратации эффективный радиус иона как бы увеличивается, вследствие чего подвижность гидратированных ионов значительно уменьшается. Процесс гидратации сопровождается выделением энергии, в то время как процесс дегидратации требует затраты энергии. Кроме диполей воды, ион может покрыться оболочкой из других диполей. В более общем случае это явление носит название *сольватации*¹⁵.

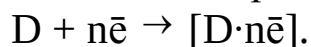
Таким образом, электрохимическая коррозия состоит из следующих стадий, протекающих параллельно:

– анодный процесс, который заключается в переходе ионов металла с поверхности в раствор и их *гидратации*:

¹⁵ СОЛЬВАТАЦИЯ – процесс образования ассоциатов между растворителем и растворенным веществом, продукт сольватации – сольват. Если растворитель – вода, то ГИДРАТАЦИЯ, продукт гидратации – ГИДРАТ.



– катодный процесс, который заключается в *ассимиляции* (захвате) электронов каким – либо деполяризатором (D):



Так как анодный и катодный процессы независимы и более легко протекают: анодный на участках с более отрицательным начальным потенциалом поверхности, а катодный на более положительных – и в практических условиях отмечается необходимая для этого электрохимическая неоднородность металлической поверхности, эти процессы протекают преимущественно локализованно.

Протекание электрического тока осуществляется на металле – движением электронов от анодных участков к катодным, а в растворе, при этом, происходит движение ионов.

Таким образом, сила тока может служить и служит критерием скорости электрохимической коррозии.

Подсчитать материальный расход анода, т.е. количество прокорродировавшего металла с 1 см^2 его поверхности, можно, пользуясь формулой Фарадея:

$$K = Q \cdot A / F \cdot n = i \cdot \tau \cdot A / F \cdot n,$$

где K – количество прокорродировавшего металла, г/см^2 ;

Q – количество электричества, протекающего за время τ , [с] между анодными и катодными участками;

i – плотность тока, А/см^2 ;

F – число Фарадея;

n – валентность металла;

A – атомная масса металла.

3.4. Поляризация электродных процессов и ее причины

При замыкании электродов коррозионного элемента происходит значительное изменение электродных потенциалов, а сопротивление пары практически не меняется. При этом наблюдается уменьшение электродвижущей силы коррозионного элемента.

Изменение начальных потенциалов, приводящее к уменьшению коррозионного тока, и, следовательно, скорости коррозии, называется поляризацией.

Изменение потенциалов (16) электродов в процессе работы коррозионного элемента показывает, что потенциал катода стано-

вится более отрицательным (катодная поляризация), а потенциал анода – более положительным (анодная поляризация):

$$\varphi_K = \varphi_K^0 - \Delta \varphi_K, \quad (17)$$

$$\varphi_A = \varphi_A^0 + \Delta \varphi_A, \quad (18)$$

где φ_K и φ_A – значения потенциалов электродов работающего элемента;

φ_K^0 и φ_A^0 – начальные значения потенциалов электродов до замыкания цепи;

$\Delta \varphi_K$ и $\Delta \varphi_A$ – смещение потенциалов (поляризация) катода и анода.

Таким образом, разность потенциалов $E = \varphi_K - \varphi_A$ уменьшается.

Поляризация является следствием отставания электродных процессов от перетока электронов в короткозамкнутом элементе.

Омические сопротивления (R) незначительно влияют на уменьшение коррозионного тока, поскольку они обычно невелики. Большое значение имеют поляризационные сопротивления, которые связаны либо с затруднениями разряда электронов на катоде (R_K), либо с затруднениями перехода положительных ионов металла из металлической решетки в раствор (R_A). Эти сопротивления, имеющие омическую размерность, являются основной причиной уменьшения скорости электрохимической коррозии.

Сила тока в момент замыкания цепи в соответствии с законом Ома определяется по формуле

$$I_{\text{нач}} = (\varphi_K^0 - \varphi_A^0)/R, \quad (19).$$

Начальное значение коррозионного тока ($I_{\text{нач}}$) прямо пропорционально разности начальных значений потенциалов φ_K^0 и φ_A^0 при условии, что $\varphi_K^0 > \varphi_A^0$, и обратно пропорционально сопротивлению.

Установившийся коррозионный ток ($I_{\text{раб.эл-та}}$) определяется уравнением:

$$I_{\text{раб.эл-та}} = (\varphi_K - \varphi_A)/(R + R_A + R_K).$$

Таким образом, $I_{\text{раб.эл-та}} < I_{\text{нач}}$.

Снижению скорости электрохимической коррозии или уменьшению коррозионного тока могут способствовать:

– уменьшение степени термодинамической стабильности, т. е. сближение равновесных потенциалов анодного φ_A^0 и катодного φ_K^0 процессов;

– торможение катодных процессов, иначе говоря, увеличение катодной поляризуемости R_K ;

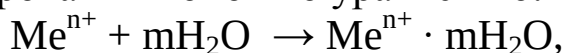
– торможение анодных процессов, то есть увеличение анодной поляризуемости P_A .

Поляризация является весьма желательным явлением в коррозионных процессах, так как электроды замкнуты накоротко, омическое сопротивление их невелико и, следовательно, не будь поляризационных сопротивлений, коррозия протекла бы весьма интенсивно.

Всякое воздействие, уменьшающее поляризацию, увеличивает скорость коррозионных процессов. Факторы, уменьшающие поляризацию электродов коррозионного элемента, называют деполяризаторами, а процессы, протекающие при этом – анодной и катодной деполяризацией.

3.4.1. Анодная поляризация

Анодная поляризация обычно оказывает меньшее влияние на изменение разности потенциалов элемента по сравнению с катодной поляризацией. Анодный процесс, заключающийся в ионизации металла и гидратировании ионов по уравнению:



может протекать беспрепятственно только при условии непрерывного отвода образующихся ионов из прианодной зоны.

Торможение анодного процесса будет иметь место и в случае отставания скорости выхода ионов металла в раствор от скорости перетекания электронов на катодные участки.

В результате анодной поляризации отрицательный заряд на металлической обкладке двойного слоя уменьшается, а следовательно, потенциал металла сдвинется в положительную сторону (или станет менее отрицательным).

Таким образом, анодная поляризация происходит или в связи с тем, что скорость анодного процесса не поспевает за скоростью отвода электронов (перенапряжение ионизации металла), или потому, что из-за недостаточно быстрого отвода перешедших в раствор ионов металла повышается концентрация этих ионов в прианодной зоне (концентрационная поляризация).

Чем легче протекает анодный процесс, тем меньше его поляризуемость.

Следить за тем, легко ли протекает анодный процесс или он заметно тормозится, можно по ходу поляризационной анодной кри-

вой. Эта кривая показывает зависимость потенциала электрода от плотности анодного тока на нем. Такая кривая показана на рис. 10.

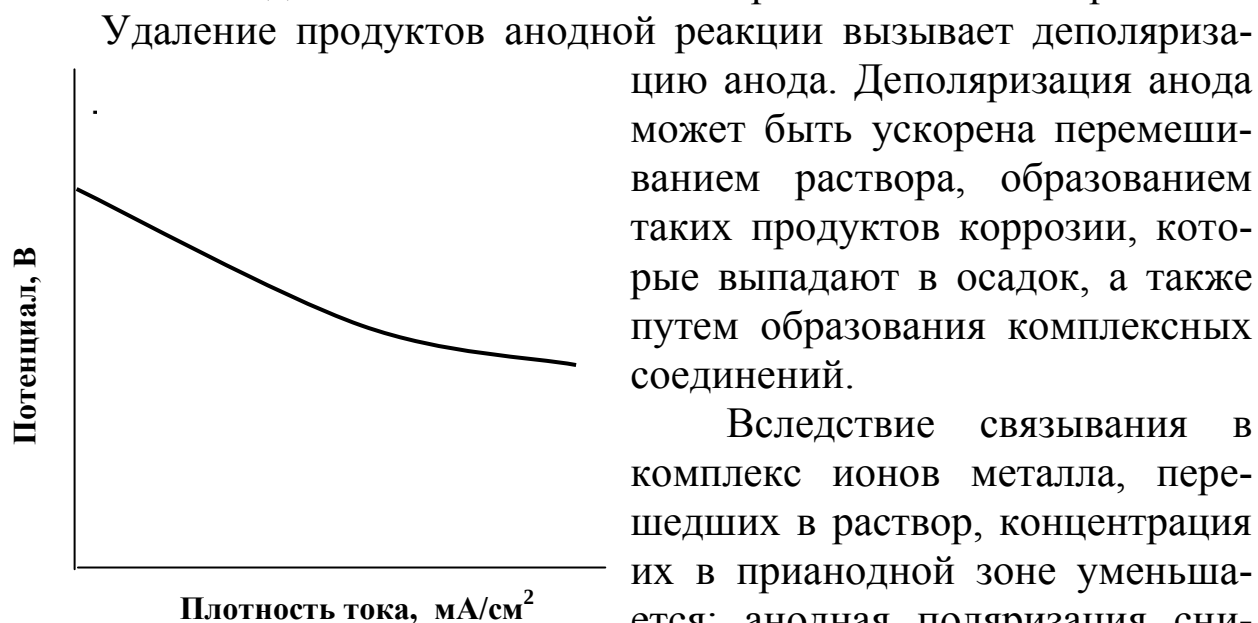


Рис. 10. Анодная поляризационная кривая

Вследствие связывания в комплекс ионов металла, перешедших в раствор, концентрация их в прианодной зоне уменьшается; анодная поляризация снижается и переход ионов в раствор, т.е. коррозия, усиливается.

Например, медь и ее сплавы образуют в растворе аммиака хорошо растворимый комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Этим объясняется сильная коррозия меди и ее сплавов в аммиачных растворах.

Поляризация анодного процесса в обычных условиях происходит в незначительной степени. Исключение представляет случай возникновения анодной пассивности.

3.4.2. Катодная поляризация

Протекание катодной реакции могут тормозить два основных процесса:

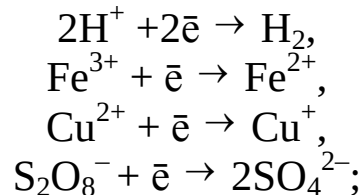
- торможение за счет трудности протекания самой реакции присоединения электрона депполяризатором, т. е. задержка в реакции $\text{n}\bar{\text{e}} + \text{D} \rightarrow (\text{Dn}\bar{\text{e}})$. Затруднение протекания катодного процесса по этой причине называется **ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ РЕАКЦИИ КАТОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ**;

- торможение в процессе подвода к катодной поверхности депполяризатора (D) или отвода от катодной поверхности продуктов восстановления депполяризатора ($\text{Dn}\bar{\text{e}}$). Затруднение катодного процесса по этой причине называется **КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ КАТОДА**.

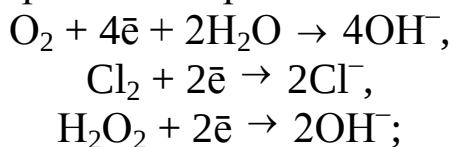
Всякий процесс захвата электрона на катоде, т.е. всякий процесс восстановления какого-либо вещества может являться катодной деполяризующей реакцией.

Деполяризация катода может протекать различными путями:

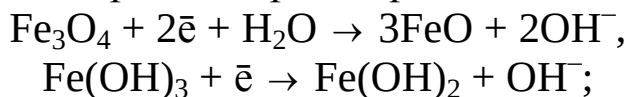
– ассимиляция электронов ионами:



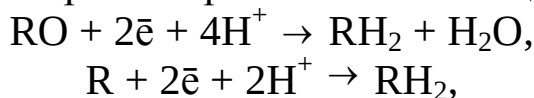
– ассимиляция электронов нейтральными молекулами:



– ассимиляция электронов нерастворимыми пленками



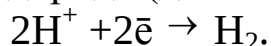
– ассимиляция электронов органическими соединениями



где R – радикал или органическая молекула.

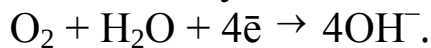
Наиболее часто встречаемыми и наиболее важными катодными деполяризационными процессами являются два:

а) разряд и выделение водорода (деполяризатор ион водорода)



В этом случае коррозионный процесс называется коррозией с водородной деполяризацией. Этому виду коррозии подвержены электроотрицательные металлы в кислотах и весьма электроотрицательные металлы, например Mg, в воде и нейтральных растворах электролитов;

б) восстановление атомов или молекул кислорода электронами, притекающими на катодных участках – кислородная деполяризация:



Деполяризатором здесь является растворенный в электролите кислород. Этот вид коррозии является наиболее распространенным. Так корродирует большинство металлов в атмосфере, почве, нейтральных растворах электролитов. Иногда оба деполяризующие процесса протекают параллельно, как например, при коррозии железа в разбавленных растворах серной кислоты в присутствии кислорода воздуха.

3.4.3. Водородная деполяризация

Протекание коррозии металла с водородной деполяризацией возможно, если $(\varphi_{\text{Me}})_{\text{обр}} < (\varphi_{\text{H}_2})_{\text{обр}}$. (20)

Согласно уравнению Нернста

$$(\varphi_{\text{H}_2})_{\text{обр}} = (\varphi_{\text{H}_2})^{\circ}_{\text{обр}} + (R \cdot T \cdot 2,3/F) \cdot \lg(a_{\text{H}^+}/p_{\text{H}_2}^{1/2}), \quad (21)$$

где $(\varphi_{\text{H}_2})^{\circ}_{\text{обр}}$ – стандартный обратимый потенциал водородного электрода при всех температурах (при $a_{\text{H}^+} = 1$ и $p_{\text{H}_2} = 1$ ат);

R – универсальная газовая постоянная.

Ниже приведены значения обратимого потенциала водородного электрода $(\varphi_{\text{H}_2})_{\text{обр}}$ при 25 °С и различных значениях рН среды и p_{H_2} .

p_{H_2} , ат	рН среды		
	0	7	14
$5 \cdot 10^{-7}$	+ 0,186	– 0,228	– 0,641
1	0	– 0,414	– 0,828

Изменение потенциала катода при катодной деполяризации выделением водорода подчиняется ближе всего логарифмической зависимости от плотности тока. Эта зависимость определяется выражением:

$$\varphi_{\text{K}} = \varphi_{\text{K}}^{\circ} - (a + b \cdot \lg i). \quad (22)$$

Для очень малых плотностей катодного тока (меньше 10^{-4} – 10^{-5} А/см²) потенциал от плотности тока имеет линейную зависимость. Поэтому при $i = 0$ $\varphi_{\text{K}} = \varphi_{\text{K}}^{\circ}$, а не бесконечности, как это следует из уравнения.

Поляризуемость катода при выделении на нем водорода принято определять величиной перенапряжения водорода на данном материале катода. Под перенапряжением водорода понимают сдвиг потенциала катода при данной плотности тока в отрицательную сторону по сравнению с потенциалом водорода в том же растворе (без наложения тока) и обозначают через η

$$\eta = -(\varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{K}}^{\circ}) \quad (23)$$

или

$$\eta = a + b \cdot \lg I, \quad (24)$$

где b – константа, не зависящая от материала, рассчитывается как $2,3 \cdot 2 \cdot R \cdot T / nF$;

a – константа, зависит от природы и состояния поверхности материала катода и численно равна величине перенапряжения при плотности тока, равной единице.

Поляризационная кривая для случая водородной деполяризации имеет вид кривой φ_K^o MN (рис. 11).

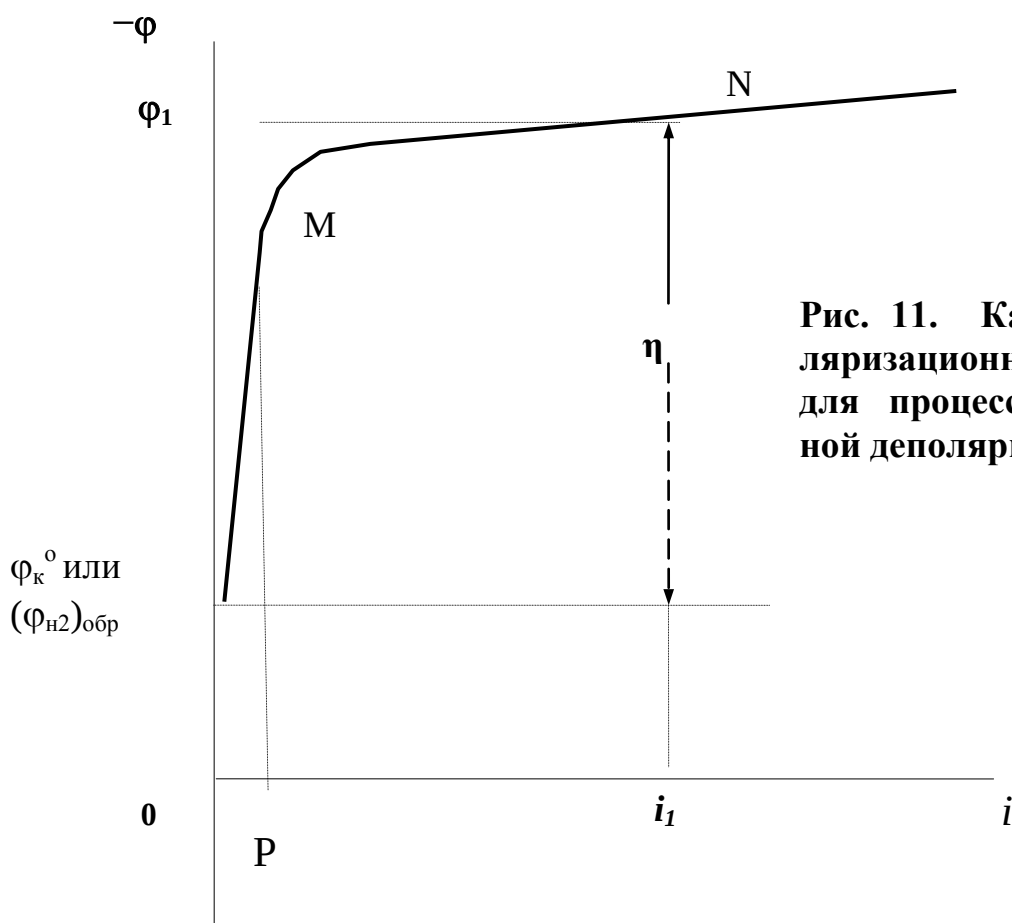


Рис. 11. Катодная поляризационная кривая для процесса водородной деполяризации

Если по оси абсцисс взять не плотность тока, а логарифм этой величины, то кривая перенапряжения будет прямой. В этом случае константа b является тангенсом угла наклона полученной прямой к оси абсцисс, константа a равна величине ординаты $\lg i = 0$ (т.е. при плотности тока $i = 1$).

Величина перенапряжения водорода зависит от плотности тока, т.е. при данной силе тока, от истинных размеров поверхности катода. При одинаковой силе тока она больше на гладкой поверхности, чем на шероховатой.

3.4.4. Кислородная деполяризация

Процессы коррозии с кислородной деполяризацией могут протекать в том случае, если при данных условиях обратимый потенциал металла отрицательнее обратимого потенциала кислородного электрода

$$(\varphi_{Me})_{обр} < (\varphi_{O_2})_{обр}. \quad (25)$$

Обратимый потенциал кислородного электрода может быть вычислен по уравнению Нернста:

$$(\varphi_{O_2})_{обр} = (\varphi_{O_2})^{\circ}_{обр} + (R \cdot T \cdot 2,3/4F) \cdot \lg(p_{O_2}/a_{OH^-}^4) \quad (26)$$

где $(\varphi_{O_2})^{\circ}_{обр}$ – стандартный обратимый потенциал кислородного электрода (при $a_{OH^-} = 1$ и $p_{O_2} = 1$ ат);

p_{O_2} – парциальное давление кислорода;

a_{OH^-} – активность гидроксильных ионов.

Величина обратимого потенциала кислородного электрода $(\varphi_{O_2})^{\circ}_{обр}$ при 25 °С для различных значений pH и p_{O_2} :

p_{O_2} , ат	pH среды		
	0	7	14
0,21	+ 1,218	+ 0,805	+ 0,391
1	+ 1,229	+ 0,815	+ 0,400

Коррозия с кислородной деполяризацией является термодинамически более возможным процессом, чем коррозия с водородной деполяризацией, так как равновесный потенциал восстановления кислорода более положителен, чем равновесный потенциал выделения водорода.

Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Коррозии с кислородной деполяризацией подвергаются металлическая обшивка нефтезаводской аппаратуры и оборудования, детали аппаратов, соприкасающиеся с водой и нейтральными водными растворами солей (например, трубы конденсационно–холодильного оборудования), подземные трубопроводы, днища резервуаров и др.

При коррозии металлов с кислородной деполяризацией катодный процесс определяется перенапряжением катодной реакции и скоростью подвода кислорода к электроду. Замедленность катодной реакции по схеме:

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ (в щелочных или нейтральных растворах), или по схеме:



называется ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА.

При больших плотностях тока (при $i_k > 10^{-2}$ А/м²) и значительной скорости подвода кислорода к катоду перенапряжение ионизации кислорода имеет логарифмическую зависимость от плотности тока

$$\delta' = a' + b' \cdot \lg i, \quad (27)$$

где δ' – перенапряжение ионизации кислорода;

a' – константа, зависящая от материала катода и состояния его поверхности, температуры и других факторов. Она численно определяется как величина перенапряжения при $i = 1$;

b' – константа, не зависящая от материала катода; она определяется из равенства $b' = 2RT/nF \cdot 2,3$; при температуре 20° и $n = 1$, $b' = 0,117$.

Механизм катодного восстановления кислорода довольно сложен и протекает в несколько стадий: растворение кислорода в электролите, перенос растворенного кислорода к катодным участкам металла, ионизация кислорода.

В отличие от водородной деполяризации, для которой концентрационная поляризация практически несущественна, при коррозии металлов с кислородной деполяризацией она играет очень большую роль вследствие ограниченности скорости подвода кислорода к катоду. Это объясняется небольшой растворимостью кислорода в растворе электролита и, следовательно, его малой концентрацией, затруднительностью диффузии кислорода через неподвижный слой жидкости, прилегающей к катоду.

При сильном перемешивании раствора, интенсивной циркуляции или в условиях, обеспечивающих значительную аэрацию электролита, коррозионный процесс тормозится перенапряжением ионизации кислорода. Диффузионные процессы сказываются на скорости коррозии при погружении металла в спокойный или в слегка перемешиваемый раствор.

Общая кривая катодной поляризации имеет сложный вид (рис. 12) и является суммарной из трех кривых, характеризующих поляризацию при ионизации кислорода (AB), концентрационную поляризацию (DE) и разряд ионов водорода (GFH).

На первом участке скорость катодного процесса, т.е. количество восстанавливаемого кислорода в единицу времени, меньше максимально возможной скорости доставки кислорода к поверхности путем диффузии. В связи с этим на этом участке скорость процесса ограничивается в основном замедленностью самого процесса восстановления кислорода.

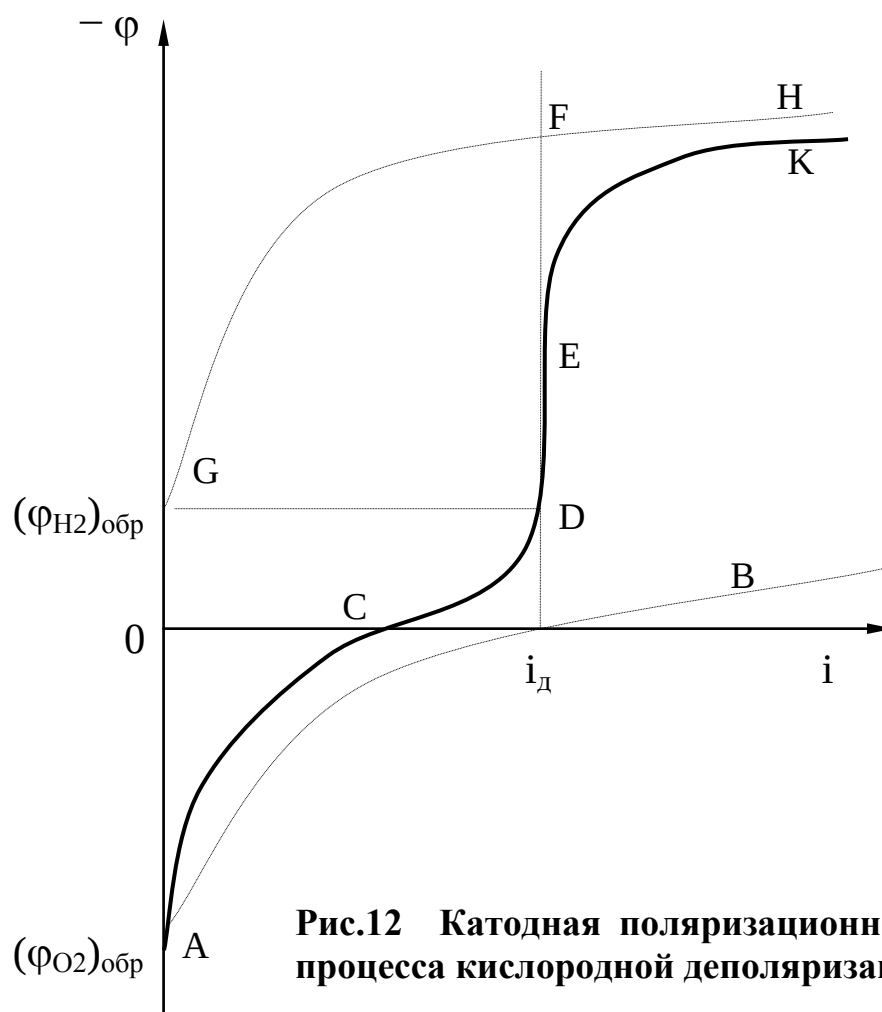


Рис.12 Катодная поляризационная кривая для процесса кислородной деполяризации

При дальнейшем повышении плотности тока потенциал смещается в отрицательном направлении сначала постепенно, а затем скачкообразно (участок *CDE*). Резкое смещение потенциала в отрицательном направлении связано с концентрационной поляризацией вследствие уменьшения концентрации кислорода.

При некотором значении потенциала становится возможным новый катодный процесс, обычно связанный с водородной деполяризацией (участок *EK*).

3.5. Контролирующий фактор коррозии

Процесс электрохимической коррозии металлов и сплавов состоит из элементарных процессов или стадий. Реальная скорость коррозионного процесса находится в прямой зависимости от суммарного торможения его на каждой стадии. Доля торможения общего процесса на каждой из его стадий характеризует **СТЕПЕНЬ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА** данной стадией.

КОНТРОЛИРУЮЩИМ ПРОЦЕССОМ называют такую стадию, которая определяет скорость коррозии, так как имеет наибольшее сопротивление по сравнению с остальными стадиями.

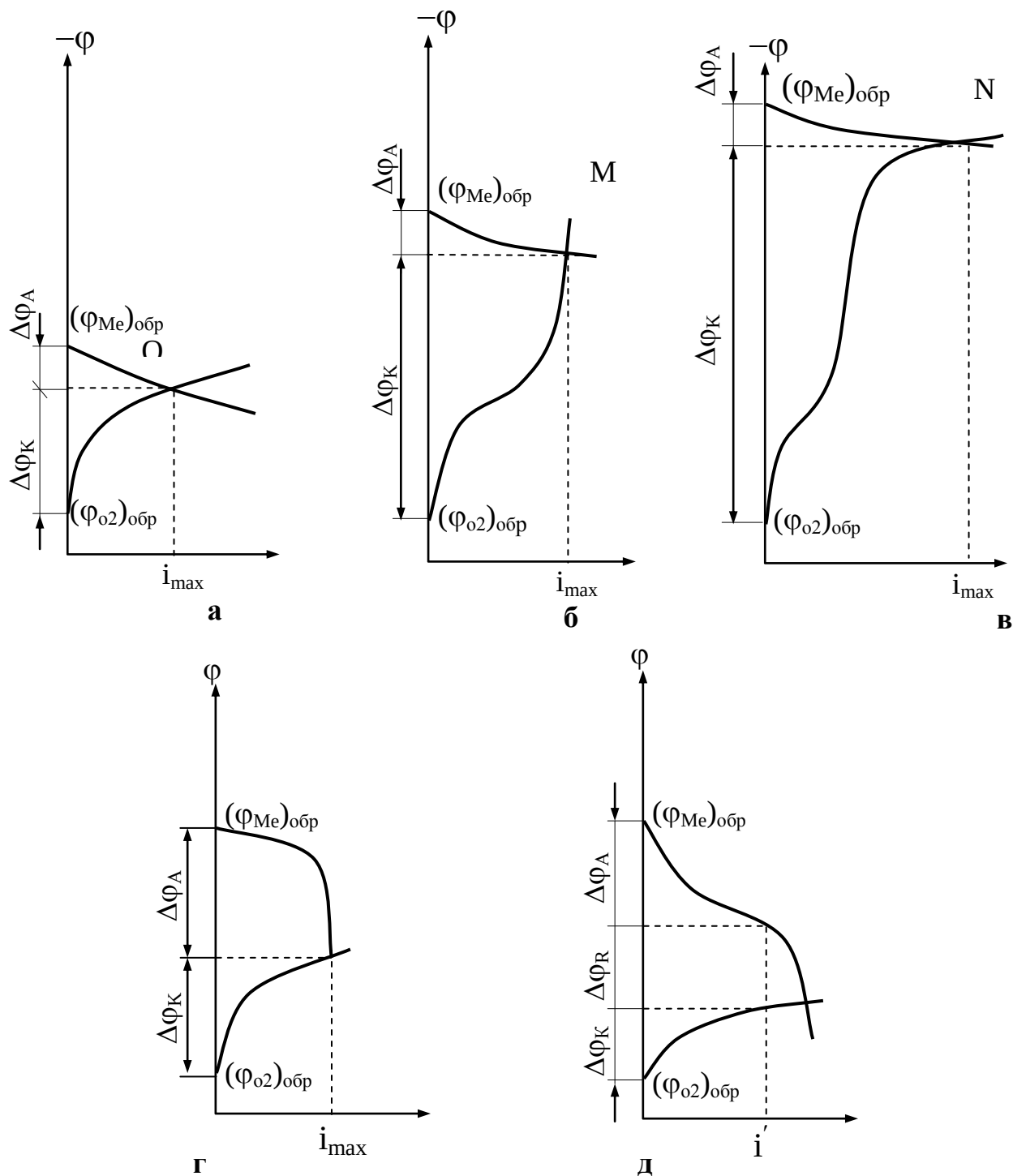


Рис. 13. Поляризационные коррозионные диаграммы для основных практических случаев контроля электрохимических коррозионных процессов

В практических условиях имеют место несколько основных случаев контроля электрохимической коррозии металлов и сплавов [7], обоснованных Н.Д. Томашовым [8]. Это можно пояснить типичными поляризационными диаграммами, приведенными на рис.13.

На рисунке: **а** – катодный контроль при основной роли перенапряжения ионизации кислорода (или другого окислителя). В этом случае анодная кривая $(\varphi_{\text{Me}})_{\text{обр}}$ пересекает катодную кривую $(\varphi_{\text{O}_2})_{\text{обр}}$ в точке Q при токе, меньшем половины предельного тока кислородной деполяризации.

Поляризация катода значительно больше поляризации анода $\Delta\varphi_{\text{K}} \gg \Delta\varphi_{\text{A}}$, что указывает на отсутствие анодной пассивности.

Коррозия протекает при потенциалах значительно положительнее водородного нуля $\varphi^0_{\text{H}_2}$.

Этот вид контроля имеет место, например, при коррозии железа в нейтральных или слабокислых хорошо аэрируемых электролитах, содержащих активные ионы (хлориды) в условиях хорошо перемешиваемой среды. При этом скорость коррозии в основном зависит от перенапряжения кислорода катодной реакции ионизации кислорода:

б – катодный контроль при основной роли диффузии кислорода. В этом случае анодная кривая $(\varphi_{\text{Me}})_{\text{обр}}$ пересекает катодную кривую $(\varphi_{\text{O}_2})_{\text{обр}}$ в точке М в области предельных диффузионных токов, соотношение $\Delta\varphi_{\text{K}}/\Delta\varphi_{\text{A}}$ велико, т. е. заметная анодная пассивность отсутствует.

Такой контроль имеет место, например, при коррозии железа в спокойном или слабо перемешиваемом водном растворе хлоридов. При этом скорость коррозии в основном зависит от величины предельного диффузионного тока, т.е. от скорости подвода кислорода;

в – катодный контроль при основной роли перенапряжения водорода, в этом случае $R^{16} \approx 0$, $\Delta\varphi_{\text{K}} \gg \Delta\varphi_{\text{A}}$ и $i_{\text{H}_2} > i_{\text{O}_2}$; наблюдается при коррозии железа, цинка и других металлов, имеющих отрицательное значение стандартного электродного потенциала в растворах неокисляющих кислот, а также при коррозии магниевых сплавов в нейтральной среде;

¹⁶ R – Омическое сопротивление.

г – СМЕШАННЫЙ АНОДНО–КАТОДНЫЙ КОНТРОЛЬ. В этом случае анодная кривая имеет характерный вид перехода в пассивное состояние или состояние пассивации. Величины $\Delta\varphi_A$ и $\Delta\varphi_K$ соизмеримы. Этот вид контроля наблюдается при коррозии железа, нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов в пассивном состоянии;

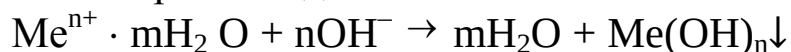
д – СМЕШАННЫЙ КАТОДНО–АНОДНО–ОМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ. Когда $\Delta\varphi_K \approx \Delta\varphi_R \approx \Delta\varphi_A$, то есть наблюдается тогда, если наряду с катодным $\Delta\varphi_K$ и анодным $\Delta\varphi_A$ торможением имеет место некоторое омическое падение потенциала в цепи между анодными и катодными участками. В этом случае при установившемся токе коррозии анодная кривая не пересекает катодную. Характерным примером такого вида контроля является коррозия подземных трубопроводов в случае большого удаления анодных участков от катодных при неоднородной аэрации отдельных участков. Скорость коррозии в таких случаях может заметно возрастать с увеличением электропроводности коррозионной среды.

Установление контролирующего фактора коррозии является одним из основных признаков обоснованного выбора рационального и эффективного метода защиты металла от коррозии в тех или иных условиях.

3.6. Вторичные процессы и образование пленок продуктов коррозии

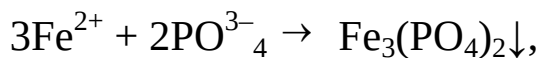
Результатом коррозионного процесса является образование первичных продуктов коррозии: около анодных участков накапливаются ионы металла, а около катодных участков повышается щелочность вследствие водородной или кислородной деполяризации, накапливаются гидроксильные ионы и увеличивается pH раствора.

Между первичными продуктами коррозии могут происходить вторичные процессы. Ионы металла от анодных участков и гидроксильные ионы от катодных участков диффундируют навстречу друг другу и при определенных значениях pH среды выпадают труднорастворимые гидроокисиды металлов

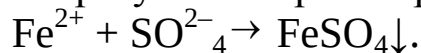


Гидроксид осаждается на поверхности металла в виде пленки и при сплошном образующемся осадке процесс коррозии может затормозиться.

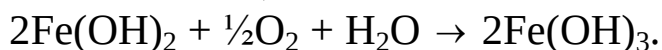
Продукты анодной реакции, взаимодействуя с анионами электролита, также образуют нерастворимые пленки продуктов коррозии. Так, железо в фосфорно-кислых средах образует нерастворимые фосфаты.



а в сернокислых средах образуются нерастворимые сульфаты



Вторичные продукты коррозии могут претерпевать дальнейшие изменения. Так, железо при коррозии в средах с pH 5,5 образует гидрат закиси железа белого цвета



Эти вторичные продукты коррозии входят в состав ржавчины, образуя сложные гидратированные оксиды $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.7. Зависимость скорости коррозии от внутренних и внешних факторов

Скорость коррозии определяется характером и свойствами самого металла, с одной стороны, и условиями коррозии, с другой.

Факторы, определяющие свойства металлов, называются **внутренними факторами коррозии**; факторы, определяющие свойства агрессивной среды и условия протекания коррозионного процесса – **внешними факторами коррозии**.

К внутренним факторам относятся свойства и состояние металла: электрохимический потенциал, структура, термическая и механическая обработка, наличие внутренних напряжений и др. К внешним факторам – природа, состав и концентрация агрессивной среды, температура, давление, скорость движения потока и др.

Рассмотрим некоторые основные внутренние и внешние факторы коррозии.

3.7.1. Влияние концентрации водородных ионов

Из разнообразных внешних факторов, влияющих на процессы электрохимической коррозии, одним из наиболее важных является концентрация водородных ионов (кислотность среды).

Влияние концентрации водородных ионов на коррозию может быть двояким.

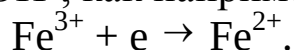
1). Непосредственное влияние pH среды на электродный процесс. На анодный процесс ионизации металла изменение pH – рас-

творя практически не влияет, так как в анодной реакции не участвуют ионы H^+ и OH^- .

Влияние pH раствора на электродные процессы сказывается, в основном, при реакциях, протекающих на катодных участках. С уменьшением значения pH потенциал водородного электрода делается положительнее и катодные процессы деполяризации облегчаются, в особенности, контролируемые процессом выделения водорода. Следовательно, при повышении концентрации водородных ионов скорость коррозии в растворах кислот возрастает. Однако это справедливо лишь для неокислительных кислот, например HCl. При увеличении концентрации соляной кислоты скорость растворения железа, цинка и ряда других металлов возрастает. В окислительных кислотах, наоборот, повышение концентрации кислоты может привести к уменьшению скорости коррозии в результате образования защитных оксидных пленок. Такое явление носит название пассивности и имеет место, например, при погружении железа или алюминия в концентрированную азотную кислоту. Если катодным процессом является не водородная или кислородная деполяризация, то влияние pH будет иметь место в том случае, если в реакцию катодного процесса входят ионы H^+ и OH^- , например



Очевидно, увеличение концентрации OH^- на катоде (увеличение pH) будет тормозить протекание деполяризации этой реакцией. Наоборот, величина pH не будет оказывать влияния, если катодный процесс не связан с H^+ и OH^- , как например при катодной реакции



2). Влияние pH на растворимость продуктов коррозии и образование защитных пленок. В этом отношении металлы можно разделить на несколько групп.

Металлы, оксиды которых растворимы как в кислотах, так и в щелочах, например Zn, Al, Pb, Sn.

В этом случае в кислых растворах образуются ионы растворимых металлов, в то время как в щелочных растворах образуются комплексные ионы, в которых растворяемый металл уже не является катионом, но входит в комплексный анион ZnO_2^{2-} – цинкат ион, AlO_2^- – алюминат ион. Для этой группы металлов следует ожидать увеличения коррозии как при увеличении pH, так и при уменьшении от некоторого характерного значения для каждого металла, как показано на рисунке 14а.

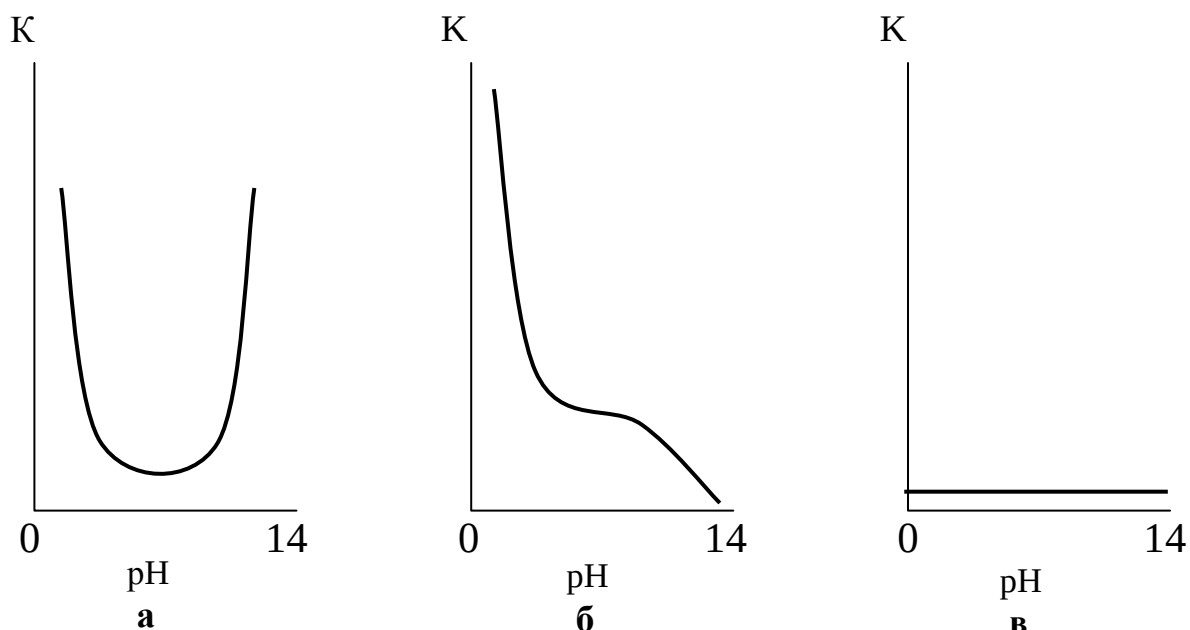


Рис. 14. Зависимость скорости коррозии (К) некоторых металлов и сплавов от pH электролита

Металлы второй группы – их оксиды хорошо растворимы в кислотах, но не растворимы в щелочах, например Ni, Cd, Fe.

Такие металлы будут уменьшать свою коррозионную устойчивость с уменьшением pH и, наоборот, увеличивать свою устойчивость с повышением pH (рис.14б).

Металлы с полной коррозионной устойчивостью, как в кислых, так и в щелочных средах: Pt, Ag, Ti – имеют практически постоянную и низкую скорость коррозии при различных pH среды. (Рис.14в).

Значения pH электролитов, определяющие минимальную коррозию для некоторых металлов:

Металлы	Al	Fe	Zn	Sn	Pb
pH для мин. коррозии	6,5	14	11	8,5	8

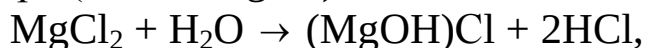
3.7.2. Влияние состава и концентрации солей в растворе

В зависимости от вида соли, главным образом от характера его аниона, изменение концентрации солей может влиять на скорость коррозии различно.

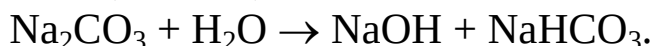
Увеличение концентрации окисляющих солей ведет к уменьшению скорости коррозии металла до почти полного ее прекращения и переходу металла в пассивное состояние.

Увеличение концентрации кислых или основных солей ведет к подкислению или подщелачиванию раствора, и их действие на коррозию в значительной мере будет определяться изменением значения pH.

Водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозионного процесса в зависимости от того, уменьшают ли они pH раствора (CuCl_2 , MgCl_2):



или увеличивают его (Na_2CO_3):



С увеличением концентрации нейтральных солей, не имеющих окислительных или других замедляющих воздействий (NaCl , KCl , Na_2SO_4), скорость коррозии вначале растет, а затем уменьшается. Увеличение скорости коррозии в определенном диапазоне концентраций солей связано с увеличением электропроводности раствора (уменьшение омического сопротивления коррозионных пар), а главное – с увеличением концентрации ионов Cl^- – активирующих анодный процесс.

Последующее понижение скорости коррозии объясняется влиянием возрастающей концентрации соли на уменьшение растворимости кислорода в растворе. Так как коррозия большинства металлов, в частности железа, идет в этих растворах с кислородной деполяризацией, то уменьшение растворимости кислорода ведет к понижению скорости коррозии.

3.7.3. Влияние скорости движения коррозионной среды

Зависимость скорости коррозии от скорости движения аэрированных растворов, не содержащих активаторов коррозии, имеет сложный характер, представленный на рис.15а.

Такая сложная зависимость характерна для коррозионных процессов, лимитируемых диффузионной стадией. Влияние движения коррозионной среды в первую очередь сводится к изменению толщины диффузионного слоя, определяющего скорость массопереноса в приэлектродной зоне.

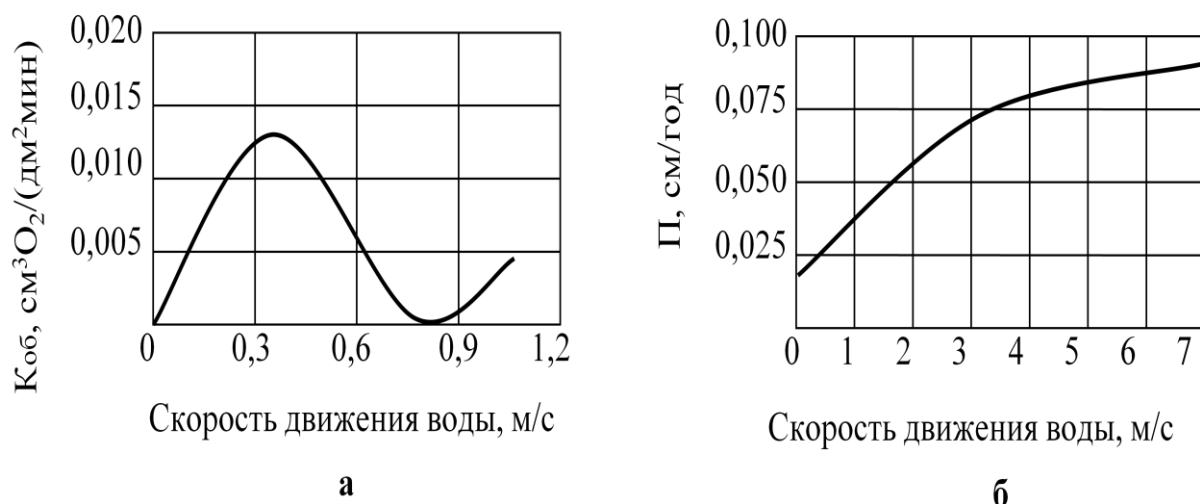


Рис.15. Влияние скорости движения пресной (а) и морской (б) воды

Вначале с увеличением скорости движения раствора коррозия увеличивается по сравнению с неподвижным раствором в связи с усилением подвода кислорода к поверхности металла. Затем, при некотором значении скорости движения раствора, скорость коррозии замедляется в результате пассивации металла избыточным кислородом с образованием защитных пленок.

Дальнейшее увеличение скорости движения среды приводит опять к увеличению скорости коррозии, но уже вследствие механического удаления защитных пленок быстро движущимся потоком.

В некоторых условиях коррозии, например при наличии значительной концентрации активных анионов в растворе, когда явление пассивации затрудняется, снижение скорости коррозии может не наступать (второй участок), как это имеет место в морской воде при увеличении скорости ее движения.

Увеличение скорости движения среды способствует усилению влияния анионов-активаторов, в частности Cl^- , на коррозию стали. Так, в растворе NaCl с концентрацией 10^{-3} моль-экв/л коррозия при больших скоростях течения электролита увеличивается в 10 – 100 раз.

При коррозии с водородной деполяризацией скорость движения потока сказывается в меньшей степени, чем при кислородной деполяризацией.

В нефтеперерабатывающей и химической промышленности многие аппараты и оборудование работают в таких условиях, когда агрессивные жидкости циркулируют или перемешиваются с различной скоростью. Поэтому следует учитывать, что скорость кор-

розионного процесса в значительной степени зависит от скорости циркуляции агрессивного раствора.

3.7.4. Влияние температуры

С повышением температуры скорость коррозии в электролитах увеличивается. Увеличение скорости коррозии объясняется падением омического сопротивления электролитов при повышении температуры, возрастанием скорости диффузии, интенсификацией анодных и катодных процессов. Таким образом, все факторы изменяются в сторону усиления коррозионных пар.

При растворении металлов в неокислительных кислотах температурная зависимость скорости коррозии описывается уравнением Аррениуса (см. уравнение (9), раздел 2.4), из которого следует, что логарифм скорости коррозии, определяемый по ее константе скорости, изменяется линейно с величиной, обратной абсолютной температуре.

Для случаев коррозии с кислородной деполяризацией наблюдается более сложная зависимость изменения скорости коррозии с повышением температуры. С повышением температуры скорость коррозии вначале, увеличивается за счет ускорения диффузии кислорода и уменьшения перенапряжения ионизации кислорода. Однако при дальнейшем повышении температуры скорость коррозии может снижаться. Это явление связано с уменьшением растворимости кислорода или появлением защитных свойств у продуктов коррозии.

Уменьшение скорости коррозии вследствие понижения концентрации кислорода в растворе особенно характерно для коррозии железа в воде в открытой системе. Вода в открытой системе при комнатной температуре в 1 л содержит около 6 см^3 растворенного кислорода, а при 98°C – около $0,2 \text{ см}^3/\text{л}$; содержание же кислорода в воде, находящейся в закрытой системе, практически не меняется. Вследствие этого скорость коррозии железа в воде изменяется при повышении температуры по-разному в зависимости от того, закрыта или открыта система.

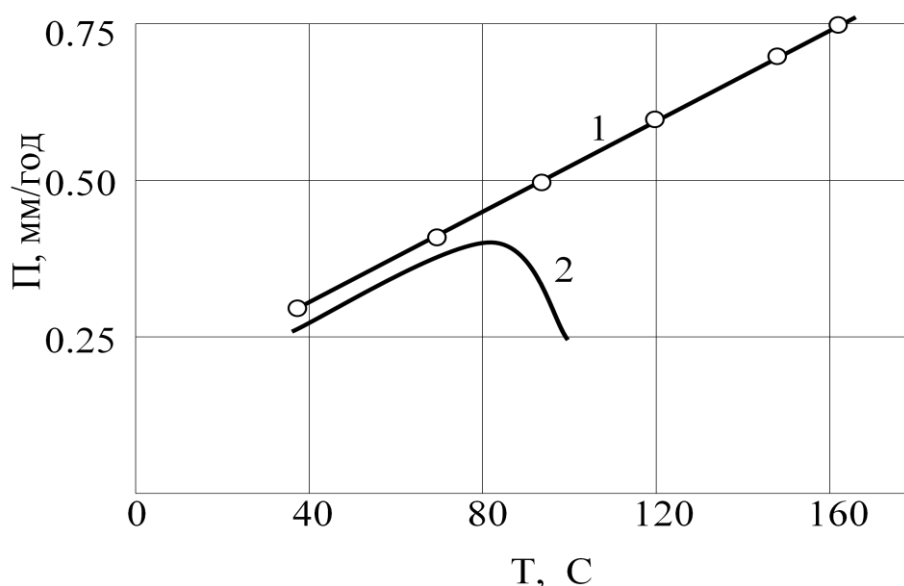


Рис. 16. Зависимость скорости коррозии стали от температуры воды. 1 – закрытая система, 2 – открытая система

Как видно из рис. 16, в первом случае при повышении температуры скорость коррозии непрерывно увеличивается, во втором – до 80 °С наблюдается усиление коррозии, но при более высокой температуре вследствие уменьшения содержания кислорода в растворе скорость коррозии уменьшается.

Помимо прямого влияния температуры, установленным является факт влияния теплопередачи на коррозию металлов как в активном, так и пассивном состояниях. Действие тепловых потоков на скорость коррозии металлов является сложным и определяется природой коррозионной системы. Передача тепла от металла к раствору или в обратном направлении не просто изменяет температуру в коррозионной зоне, но влияет на массоперенос в жидкости, а в связи с этим – на механизм и кинетические закономерности коррозионного процесса и состав фазовой границы.

Причиной интенсификации коррозии в неизотермических условиях считается повышение концентрации кислорода у корродирующей поверхности, омываемой более холодной жидкостью.

При кинетическом контроле в кислой среде теплопередача от жидкости к металлу усиливает коррозию металла, а при обратном направлении теплового потока – уменьшает. Приведенные эффекты объясняются влиянием теплопереноса на структуру и состав двойного электрического слоя, а также на механизм процесса. Например, в растворе 1N Na₂SO₄ (pH = 2) изменяется порядок реакции по OH[–]– и SO₄^{2–}–ионам. При тепловой нагрузке 19 – 58 кВт/м² те-

плопередача приводит к усилению коррозии углеродистой стали в водных растворах при любом характере деполяризации – водородной и кислородной.

Увеличение скорости коррозии на 2 – 3 порядка при теплопередаче наблюдается при неполном погружении в раствор за счет усиления процессов испарения – конденсации и появления зон повышенной коррозионной агрессивности в системе «металл–раствор».

На коррозионном поведении неизотермических систем может проявляться **ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ** коррозия из-за наличия температурного градиента по сечению металла.

Кроме того, на теплопередающей поверхности интенсифицируются процессы кристаллизации труднорастворимых солевых систем из-за изменения физико–химических свойств растворенных в воде компонентов. Самым распространенным видом солеотложения является карбонат кальция из-за взаимных превращений диссоциированных форм карбонатно–кальциевой основы воды. Повышение температуры, теплопередача, солеотложения способствуют развитию неравномерной, как правило, язвенной коррозии.

3.8. Коррозия в пресной и минерализованных водах

По концентрации солей воды подразделяются на пресные (0,001 – 0,1 %), минерализованные (0,1 – 1 %), соленые (1 – 5 %) и рассольные (5 – 35 %).

Компонентный состав оборотных вод, используемых предприятиями, чрезвычайно неоднороден и зависит от источников водоснабжения, сезонных изменений, характера производства, системы очистки подпиточных вод, коэффициента упаривания воды на *градирнях*¹⁷ и ряда других факторов.

В табл. 4 представлены обобщенные данные по компонентному составу оборотных вод, используемых предприятиями нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Состав оборотных вод классифицирован на три группы по общему солесодержанию.

¹⁷ **Градирня** (нем. gradieren — сгущать соляной раствор; первоначально **градирни** служили для добычи соли выпариванием) — устройство для охлаждения большого количества воды направленным потоком атмосферного воздуха.

Таблица 4

**Компонентный состав оборотных вод нефтеперерабатывающих
и нефтехимических предприятий**

Показатели	1 группа	2 группа	3 группа
рН	6,5–9,5	7,5–8,7	7,0–8,5
Кислорода, мг/л	4–12	–	–
Сульфидов, мг H_2S /л	0–60	0–1	–
Хлоридов, мг Cl^- /л	10–350	50–2300	3000–7000
Сульфатов, мг SO_4^{2-} /л	10–750	100–3400	3000–4000
Общее солесодержание, мг/л	80–2000	2000–8000	15000–19000
Жесткость общая, мэкв/л	0,05–19	2–100	
Щелочность мэкв/л	1–8	3–5	–
Нефтепродуктов, мг/л	1–750	1–220	10–370
Механических примесей, мг/л	1–360	2–170	20–80

Первая группа – это предприятия, использующие оборотную воду с солесодержанием до 2000 мг/л. К ней относится до 90 % всех нефте– и газоперерабатывающих предприятий.

Вторая группа – предприятия, использующие оборотную воду с солесодержанием от 2000 до 8000 мг/л. Повышенные концентрации солей объясняются значительной засоленностью пресноводного источника водоснабжения или концентрированием солей вследствие длительного циркулирования воды при минимальной продувке. К этой группе относится около 8 % предприятий.

Третья группа (около 2 % предприятий) – использует морскую воду.

Коррозионная агрессивность оборотных вод определяется следующими основными факторами: величиной рН, концентрацией растворенного кислорода, диоксида углерода, хлоридов, сульфатов, сульфидов. Карбонаты, механические примеси, а также биообращения, отлагаясь на поверхности охлаждаемой аппаратуры, способствуют интенсивному развитию различных видов коррозии.

Основными компонентами, растворенными в воде, являются хлориды сульфаты, карбонаты щелочных и щелочно–земельных металлов: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Количественное соотношение между этими ионами определяет тип воды. По составу содержащихся в воде солей воды делятся на две основные группы: щелочные, в состав которых входят, кроме NaCl , углекислые и двууглекислые соли натрия, и жесткие, содержащие двууглекислые и хлористые соли кальция и магния.

Хлориды и сульфаты повышают коррозионную агрессивность воды. Адсорбируясь на поверхности металла, они образуют соединения, обладающие хорошей растворимостью, что приводит к увеличению скорости коррозии стали. Наиболее агрессивны хлорид-ионы, способные легко проникать через защитные поверхностные пленки металла.

Скорость коррозии углеродистой стали в воде, содержащей хлориды при температуре 60 °С, растет до 2,6 г/(м²·ч), при увеличении концентрации хлоридов до 180 мг/л и далее остается практически постоянной (рис. 17).

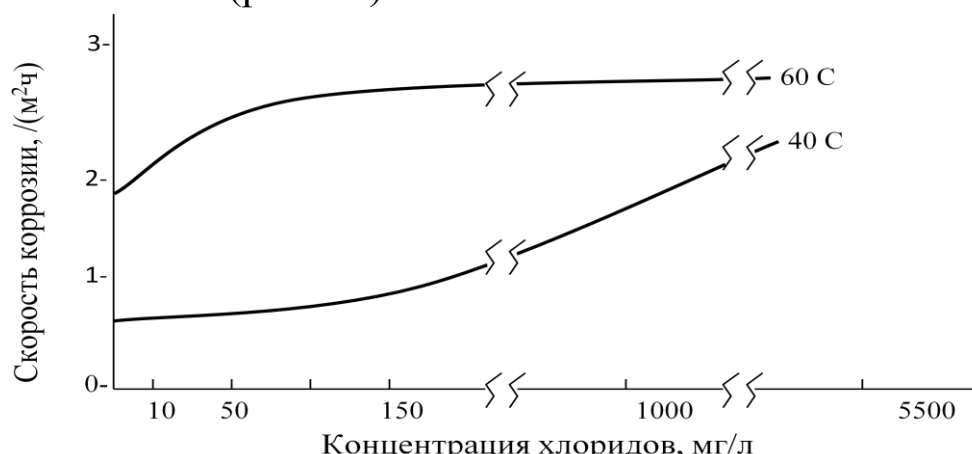


Рис.17. Зависимость скорости коррозии стали ст.3 от концентрации хлорид-ионов в дистиллированной воде

При температуре 40 °С скорость коррозии равномерно увеличивается до 2 г/(м²·ч) при росте концентрации хлоридов примерно до 5500 мг/л.

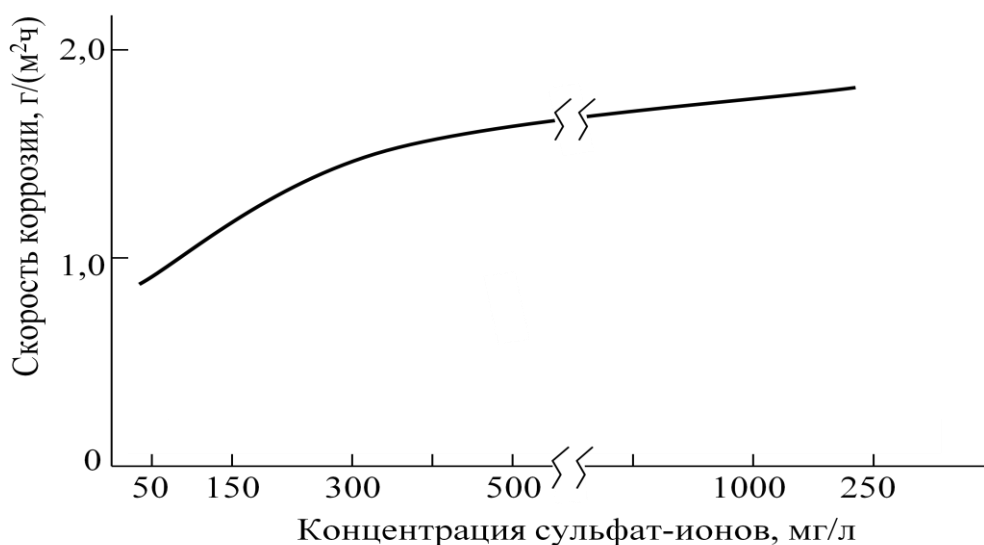


Рис.18. Зависимость скорости коррозии стали ст.3 от концентрации сульфат-ионов в дистиллированной воде

Скорость коррозии в зависимости от концентрации сульфат-ионов возрастает в интервале концентраций 50–500 мг/л и в дальнейшем существенно не изменяется (рис. 18).

Максимальная концентрация сульфидов для оборотных вод 1-й группы достигает 60 мг/л, а для оборотных вод 2-й группы – 1 мг/л. Наряду с увеличением общего солесодержания при переходе от оборотных вод 1 группы к 3-й группе происходит рост максимальных концентраций хлоридов и сульфатов.

Неоднородность слоев вторичных продуктов коррозии приводит к возникновению пар дифференциальной аэрации и развитию локальной коррозии по автокаталитическому механизму, впервые описанному Эвансом. Схема данного механизма изображена на рис. 19.

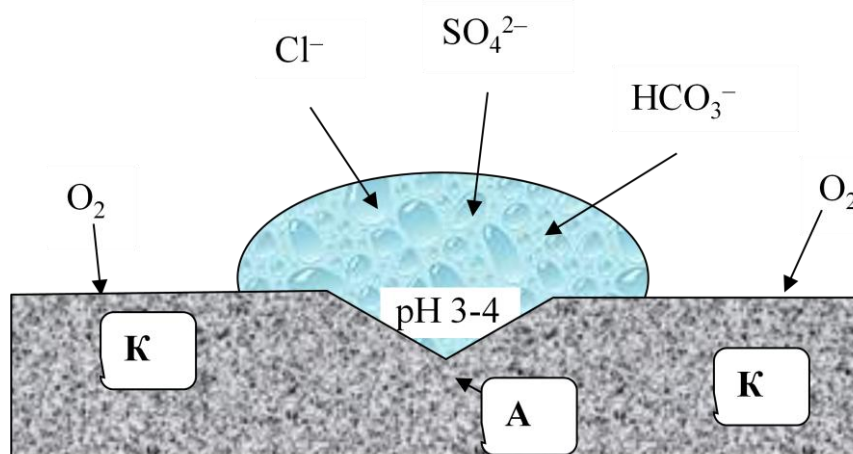
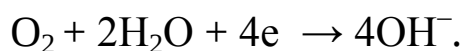


Рис.19. Схема автокаталитического механизма развития локальной коррозии

Сформированные вторичные продукты коррозии в виде «бугорка» выполняют роль диафрагмы, т. е. диффузионной среды, пространственно разделяющей анодные и катодные участки элементов дифференциальной аэрации. Вне бугорка действуют катоды коррозионного элемента с восстановлением кислорода по реакции:



Равновесный потенциал этой реакции составляет 1,23 В. Однако в реально действующем коррозионном элементе катоды заполнены и функционируют при доминирующем диффузионном контроле на предельном токе восстановления кислорода.

Кинетические характеристики анодного процесса под вторичными продуктами коррозии определяют развитие язвенной коррозии. Главную роль при этом выполняют содержащиеся в воде

анионы–активаторы: хлорид, сульфат, гидрокарбонат и др. Возникающая в коррозионном элементе движущая разность потенциалов способствует миграции анионов–активаторов через пористый слой бугорка внутрь язвы (к анодному участку). Накопление анионов и ионов Fe^{2+} (являющихся продуктом анодного процесса) в закрытой полости язвы приводит к гидролизу, снижению pH до ~ 3 и уменьшению стационарного потенциала железа. Это делает возможным протекание коррозионного процесса с водородной деполяризацией по гомогенному механизму.

Участие анионов в анодном процессе связано с их адсорбцией на активных участках поверхности металла и образованием промежуточных комплексов. Это приводит к облегчению отдельных стадий перехода атома металла в раствор. Коррозионная активность анионов возрастает в ряду: сульфат, хлорид, гидрокарбонат. С ростом концентрации Cl^- в воде на поверхности стали увеличивается количество «бугорков» и их высота, глубина язв возрастает при этом почти на порядок по отношению к воде, не содержащей хлоридов.

Важным фактором, влияющим на скорость коррозии в водных средах, является значение pH электролита. Для оборотных вод предприятий нефте– и газопереработки наиболее характерны значения pH от 6,5 до 9,5.

При значениях $\text{pH} < 7$ коррозия оборудования в оборотной воде равномерна. Образующиеся продукты смываются с металла потоком воды. В интервале pH от 7 до 10 коррозия приобретает локальный характер. На отдельных участках поверхности металла при этом образуются осадки продуктов коррозии.

Значение pH оборотной воды рекомендуется поддерживать в интервале 6,5–8,8. Нижний предел является оптимальным для применения ряда ингибиторов коррозии, а верхний – назначается с учетом максимального естественного повышения pH воды в оборотной системе.

Коррозионный процесс в нейтральных пресных и минерализованных растворах протекает с кислородной деполяризацией, поэтому лимитирующий фактор скорости коррозии стали в минерализованных средах определяется концентрацией растворенного кислорода и скоростью его подвода к корродирующей поверхности.

Концентрация растворенного кислорода в воде в значительной мере зависит от температуры и давления (рис.20).

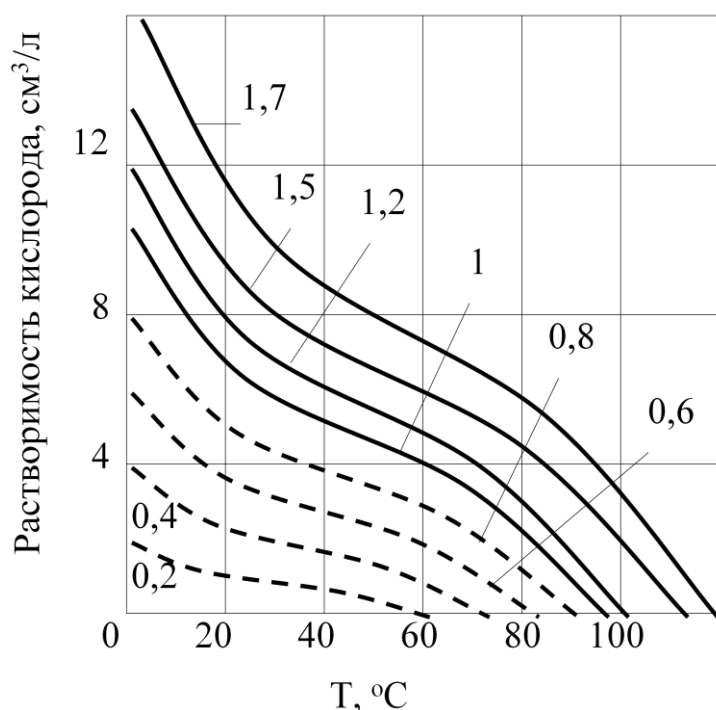


Рис.20. Влияние температуры и давления на растворимость кислорода воздуха в воде

До концентрации 7 мг/л скорость коррозии возрастает пропорционально концентрации растворенного кислорода. При повышении содержания кислорода снижение скорости коррозии обусловлено пассивацией металла. В присутствии хлорид-ионов достижение пассивного состояния затруднено, а в некоторых случаях даже невозможно.

При эксплуатации конденсационно-холодильного оборудования постоянно имеет место ситуация, когда скорость движения охлаждающей воды на различных участках поверхности металла неодинакова. Это определяет различия в поступлении кислорода и обуславливает функционирование на поверхности металла аэрационных пар, приводящих к развитию наиболее опасной язвенной коррозии оборудования. Интенсивной коррозии при этом подвергаются участки с низкой скоростью движения воды.

В тех случаях, когда на поверхности оборудования возможно образование защитной карбонатной пленки, увеличение концентрации кислорода способствует торможению процесса коррозии и повышению защитных свойств пленки. Это объясняется тем, что в процессе электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией при восстановлении кислорода накапливаются гидроксильные ионы OH^- , которые приводят к значительному увеличению pH во-

ды у поверхности металла, что стимулирует осаждение карбонатного осадка.

Механические примеси: частицы песка, продукты коррозии, карбонатные отложения при движении воды способны разрушать поверхностную пленку и усиливать разрушение металла в 2–3 раза. При повышенных скоростях потока для углеродистых и легированных сталей предельные концентрации взвешенных частиц составляют от 150 до 600 мг/л, при превышении которых стойкость сталей в воде резко понижается.

При малых скоростях потоков механические примеси, отлагающиеся на поверхности металла, приводят к снижению эффективности работы конденсационно–холодильного оборудования, вызывают закупоривание трубок, усиливают локальные коррозионные процессы вследствие возникновения пар дифференциальной аэрации.

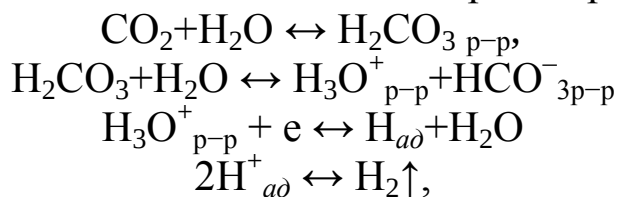
3.9. Углекислотная коррозия стали

Причины и характер углекислотной коррозии, ее механизм и кинетика в настоящее время достаточно полно изучены.

Углекислый газ, растворяясь в воде, снижает рН. Однако, при одной и той же величине рН среды коррозия в электролите, содержащем растворенный диоксид углерода, протекает более интенсивно, чем в растворах сильных кислот. Объясняется это тем, что механизм коррозии стали в средах с CO_2 чрезвычайно сложен.

Воздействие диоксида углерода связано с двумя характерными особенностями: увеличением выделения водорода на катоде и образованием карбонатно–оксидных пленок на поверхности металла.

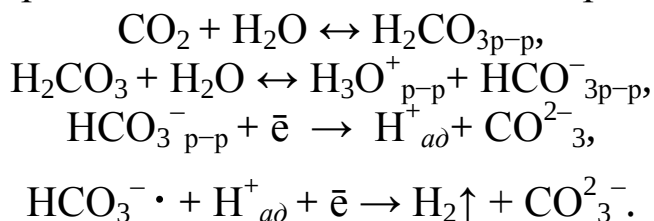
В отличие от катодных процессов в кислых растворах сильных кислот, где расход ионов водорода на катодных участках может компенсироваться только их диффузией из глубины раствора, механизм выделения водорода при углекислотной коррозии, как правило, многостадийный и может быть как гомогенным, так и гетерогенным. По гомогенной группе деполяризация осуществляется ионами водорода из объема раствора, в том числе образующимся при диссоциации угольной кислоты в объеме раствора и в приэлектродном слое:



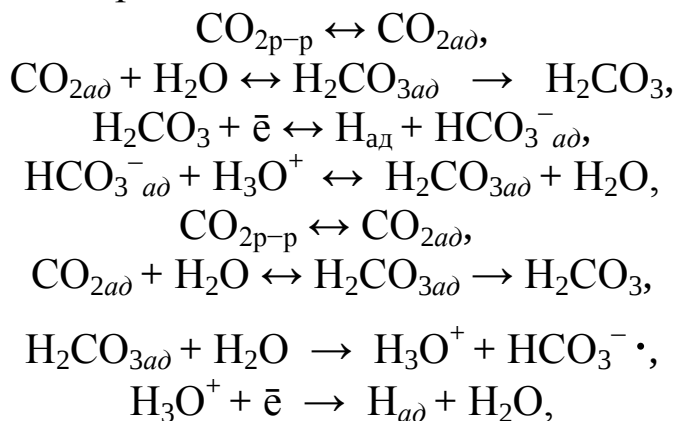
т. е. угольная кислота играет и роль буфера и пополняет водородные ионы в приэлектродном слое.

В приведенных уравнениях и далее индекс *ад* означает адсорбированную частицу, а точка справа – неадсорбированную частицу вблизи поверхности металла.

В роли деполяризатора может выступать и сам гидрокарбонат – ион в катодном процессе в последовательности реакций:

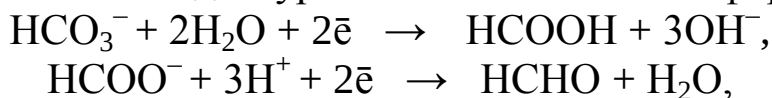


При реализации гетерогенных механизмов последовательность реакций в катодных процессах может быть:

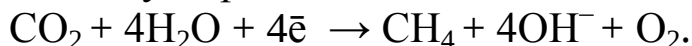


при этом гидратация CO_2 идет на поверхности металла, а деполяризатором может быть и угольная кислота.

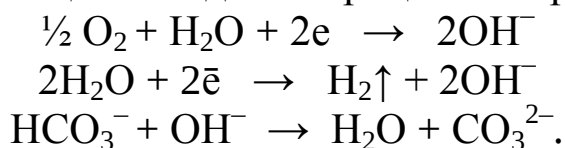
Катодное автокаталитическое восстановление дикарбонат-ионов может быть до муравьиной кислоты или формальдегида.



а при высоком давлении CO_2 и низком потенциале возможно и восстановление диоксида углерода до метана:



В присутствии растворенного кислорода в электролите возможна также реализация катодного процесса по реакциям:



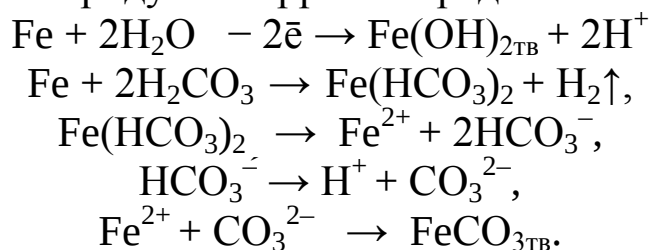
В общем случае ток катодного процесса будет равен сумме токов разряда ионов водорода, гидрокарбонат – ионов, молекул воды, кислорода и угольной кислоты:

$$I_k = I_{\text{H}_2\text{CO}_3} + I_{\text{HCO}_3^-} + I_{\text{H}_3\text{O}^+} + I_{\text{H}_2\text{O}} + I_{\text{O}_2}.$$

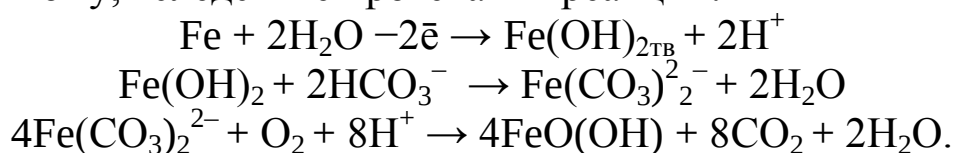
Соотношение этих токов в общем механизме процесса зависит от условий: pH, парциального давления CO_2 , температуры, химического состава раствора, скорости движения среды.

Образование карбонатно–оксидных осадков также осуществляется как многостадийный процесс, механизм и последовательность протекания реакций, в первую очередь зависят от pH среды.

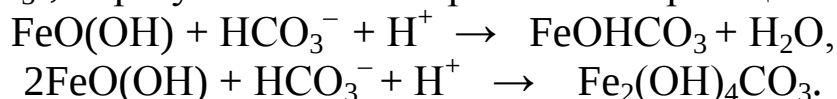
Так, при $\text{pH} < 7$ последовательность протекания реакций образования конечного продукта коррозии представляется как:



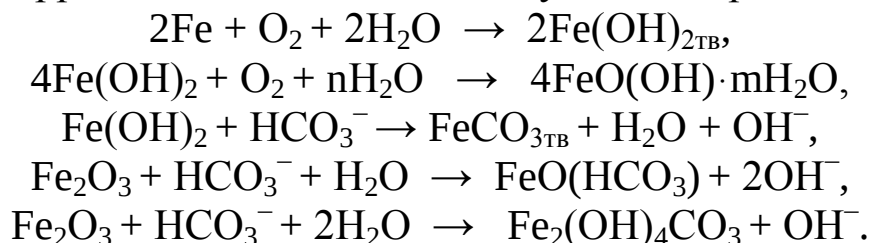
С увеличением примеси кислорода скорость коррозии растет, по–видимому, вследствие протекания реакций:



При локальном подкислении гидроксиды железа взаимодействуют с HCO_3^- , образуя основные карбонаты по реакциям:



В щелочных бикарбонатных растворах образование конечного продукта коррозии можно описать следующим образом:



При свободном доступе кислорода первые две реакции протекают быстро, но затем процесс коррозии замедляется вследствие накопления на поверхности малорастворимых оксидов и карбонатов железа, пассивирующих металл. Гидрокарбонат – ионы в ще-

лочных средах вызывают равномерное растворение поверхности и **ПИТТИНГ**¹⁸.

При низкой концентрации ионов железа в продуктах коррозии преобладает – черное магнитное вещество $\text{FeO} \cdot \text{FeCO}_3$.

При высоком содержании ионов железа в воде в результате гидролиза продуктов коррозии приэлектродный слой сильно подщелачивается до pH более 8,3 и появляется возможность образования ионов CO_3^{2-} и сидерита. Последний осаждается в виде сплошного плотного слоя на ранее образовавшемся на поверхности стали черном магнитном веществе и наряду с другими факторами сильно замедляет коррозионный процесс. При концентрации ионов железа в воде 170 мг/л и более углекислотная коррозия тормозится, главным образом, за счет замедления анодного процесса.

С повышением температуры наблюдается рост скорости коррозии, затем замедление, а максимум скорости коррозии с увеличением давления CO_2 смещается в сторону более высоких температур. Уменьшение скорости коррозии с ростом температуры происходит в связи со снижением относительной влажности газа и соответственно уменьшением возможности конденсации влаги на стенках оборудования. Например, наибольшее коррозионное разрушение пучков теплообменных труб наблюдается не на верхних ярусах холодильников сырого газа компрессорных станций, где температура газа достигает 150 °С, а на нижних ярусах, где температура газа 35 – 65 °С.

В оборотной воде нефтеперерабатывающих предприятий диоксид углерода может присутствовать в форме моногидрата – угольной кислоты, гидрокарбонатных ионов или в свободной форме.

Каждой определенной концентрации ионов HCO_3^- в оборотной воде соответствует равновесная концентрация свободной CO_2 . Если концентрация свободной CO_2 в воде выше равновесной, то избыток ее вступает в реакцию с карбонатом кальция:



и происходит растворение карбонатной пленки.

В случае, когда концентрация свободной CO_2 ниже равновесной, реакция идет в противоположном направлении с образованием на стенках трубных пучков толстых карбонатных слоев, уменьшающих пропускную способность трубок и ухудшающих теплооб-

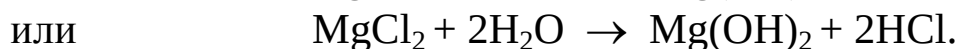
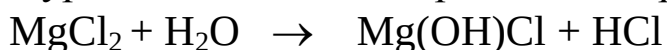
¹⁸ **ПИТТИНГ** – (англ. pitting, от англ. pit — покрывать(ся) ямками) точечная коррозия.

мен. При равновесной концентрации свободной CO_2 вода является стабильной и не способна ни отлагать, ни растворять карбонатную пленку. Для успешной работы оборудования систем оборотного водоснабжения важным условием является поддержание стабильного состояния воды.

3.10. Электрохимическая коррозия под действием хлороводорода

Наряду с сероводородом к наиболее агрессивным коррозионным компонентам технологических сред нефтепереработки относится хлороводород. Основными источниками HCl в технологических средах являются остаточное содержание хлоридов кальция и магния в обессоленной нефти и хлорорганические соединения.

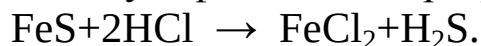
Хлориды гигроскопичны, поэтому в условиях воздействия на нефть высоких температур оказывается достаточно наличия кристаллизационной воды для протекания гидролиза хлоридов магния и кальция с образованием HCl . Заметный гидролиз MgCl_2 начинается при температурах около 100°C и протекает по реакциям:



Гидролиз усиливается с повышением температуры и тормозится при повышении давления.

Хлороводород в условиях конденсации влаги при $70\text{--}130^\circ\text{C}$ образует соляную кислоту, которая вызывает интенсивную электрохимическую коррозию стали (табл. 5).

При совместном воздействии HCl и H_2S коррозионный процесс резко интенсифицируется и образовавшаяся первоначально на поверхности металла пленка сульфида железа разрушается:



При этом хлорид железа переходит в раствор, а освобождающийся H_2S вновь реагирует с металлом.

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что насыщение сероводородом даже весьма разбавленных растворов соляной кислоты приводит к увеличению скорости коррозии стали. Так, скорость коррозии углеродистой стали повышается практически вдвое.

Поведение алюминия и его сплавов в аналогичных средах характеризуется быстрым разрушением ($13,1\text{ мм/год}$ для сплава

АМГЗ¹⁹) в насыщенном H₂S растворе с концентрацией соляной кислоты 0,5 моль/л при 70 °С, что делает эту группу материалов практически неприемлемой.

Таблица 5

**Скорость коррозии сталей, мм/год, в водных растворах
HCl различной концентрации**

Концентрация раствора, моль/л, при температуре, °С		Марка стали				
		углеродистая сталь	20Х2Ф	Х5ВФ	Х17Т	Х25Т
Растворы HCl без H ₂ S						
0,0005	30	0,70	—	—	—	—
	50		—	1,0	0,13	0,13
	70		—	1,1	0,16	0,23
0,0 5	30	2,60	—	—	—	—
	50		4,4	3,7	0,14	0,14
	70		13,0	8,2	0,25	0,27
0,1	30	20,0	—	—	—	—
	50		97	16	31	5,6
	70		349	165	140	37
Растворы HCl, насыщенные H ₂ S						
0,0 05	30	1,9	—	—	—	—
	50		2,7	1,7	0,37	0,24
	70		3,2	1,8	0,41	0,41
0,0 5	30	5,2	—	—	—	—
	50		6,6	7,8	2,2	0,57
	70		14	11	3,2	1,0
0,1	30	71,0	—	—	—	—
	50		150	72	190	180
	70		360	170	380	230

Коррозионное поведение латуни в растворах HCl с H₂S и без него характеризуется равномерным разъеданием. Для сплавов латуни ЛО 70–1²⁰ в интервале температур 30–90 °С скорость коррозии в растворе HCl концентрацией 0,03–0,07 моль/л составляет 0,4–0,6 мм/год. При насыщении сероводородом потери увеличиваются незначительно (0,5–0,7 мм/год). Легирование латуни мышьяком способствует уменьшению коррозии в насыщенных H₂S рас-

¹⁹ Сплав АМГЗ - это деформируемый низколегированный сплав, относящийся к группе Al – Mg – Mn – Si.

²⁰ ЛО70-1. Классификация: Латунь, обрабатываемая давлением. Применяется для изделий высокой коррозионной и эрозионной стойкости.

творак HCl тех же концентраций до 0,2–0,3 мм/год за счет тормозящего действия мышьяка на водородную деполяризацию.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1

Определите тип коррозии. Составьте уравнения процессов, протекающих в каждом из случаев, и схему коррозионного элемента для случая электрохимической коррозии. Укажите тип коррозионного разрушения.

1	а	Шероховатая железная пластинка в среде газообразного хлора при $T=573\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая цинковая пластинка в растворе K_2S при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
2	а	Полированная пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при $T=300\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Полированная алюминиевая пластина в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
3	а	Полированная алюминиевая пластина в сухом воздухе при $T=400\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Шероховатая железная пластинка в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
4	а	Шероховатая железная пластинка в сухом воздухе при $T=373\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая железная пластина в растворе NiSO_4 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
5	а	Шероховатая цинковая пластинка в сухом сероводороде при $T=300\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Полированная алюминиевая пластина в растворе FeCl_2 при $T=298\text{ K}$.
6	а	Изогнутая пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при $T=300\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая цинковая пластина в растворе Na_2CO_3 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
7	а	Шероховатая алюминиевая пластина в водяном паре при $T=423\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая железная пластина в растворе HCl при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.

Продолжение задания 1

8	а	Полированная цинковая пластина в сухом сероводороде при $T=360\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Полированная цинковая пластина в растворе CuSO_4 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
9	а	Изогнутая пластина из углеродистой стали в насыщенном Кислородом бензине при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая алюминиевая пластина в растворе Na_2SO_3 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
10	а	Полированная алюминиевая пластина в сухом воздухе при $T=398\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Пластина из углеродистой стали в растворе K_2SO_4 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
11	а	Полированная пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при $T=350\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Шероховатая цинковая пластинка во влажном воздухе при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
12	а	Шероховатая железная пластинка в насыщенном кислородом керосине при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Пластина из углеродистой стали в растворе CrCl_2 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
13	а	Полированная пластина из углеродистой стали в насыщенном хлором Керосине при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Полированная алюминиевая пластина в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
14	а	Полированная цинковая пластина во влажном воздухе при $T=300\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Пластина из углеродистой стали в растворе NaOH при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
15	а	Полированная железная пластина в водяном паре при $T=473\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая цинковая пластина в растворе KCl при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
16	а	Шероховатая алюминиевая пластинка в сухом хлороводороде при $T=380\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая железная пластина в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.

Окончание задания 1

17	а	Шероховатая железная пластинка в сухом сероводороде при $T=330\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Шероховатая алюминиевая пластинка в растворе Na_2S при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
18	а	Полированная пластина из углеродистой стали в газообразном хлоре при $T=398\text{ K}$.
	б	Полированная цинковая пластина в растворе K_2SiO_3 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
19	а	Полированная пластина из углеродистой стали в сухих парах брома при $T=320\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Изогнутая цинковая пластина в растворе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
20	а	Полированная алюминиевая пластина в насыщенном кислородом керосине при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
	б	Полированная алюминиевая пластина в растворе H_2SO_4 при $T=298\text{ }^{\circ}\text{K}$.
21		В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют алюминий. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.
22		В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют алюминий. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в почвенном растворе с $\text{pH} = 7$.
23		В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют марганец. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе NaHCO_3 .
24		В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют марганец. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе HNO_3 .

Задание 2

Какой из двух металлов, контактирующих в конструкции, будет подвергаться разрушению. Металлическое изделие находится в растворе

электролита. Составьте соответствующие уравнения и схему коррозионного элемента.

1	Fe/Ti	в растворе CuCl_2
2	Cu/Au	в растворе CrCl_2
3	Fe/Cd	в растворе KOH
4	Sn/Cu	в растворе Na_2SiO_3
5	Fe/Zn	в растворе HCl
6	Cd/Ni	в растворе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$
7	Co/Pb	в растворе NaOH
8	Mn/Fe	в растворе NaCl

Каким покрытием (анодным или катодным) - будет металл (1), если изделие изготовлено из металла (2)? Составьте схему коррозионного процесса, протекающего при нарушении целостности покрытия в заданном растворе.

	Покрытие (1)	Изделие (2)	Раствор
9	Zn	Fe	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
10	Ni	Fe	NaCl
11	Pb	Fe	Na_2CO_3
12	Cr	Fe	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
13	Cu	Fe	H_2SO_3
14	Ag	Fe	Na_2SO_4
15	Ag	Cu	HNO_3
16	Sn	Fe	KOH
17	Fe	Mg	KOH
18	Au	Ag	NaCl
19	Au	Cu	MgCl_2
20	Ag	Fe	H_2SO_4

Библиографический список

1. Ефимов А.П. Химическое сопротивление материалов. – М.: Нефть и газ, 2004.- 254 с.
2. Беккерев И. В. Металлы и сплавы – Марки, химический состав, Ульяновск: УлГТУ, 2007. Ч.2 – 630 с.
<http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-73/index.htm>.
3. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии.-М.: Физматлит, 2002.- 335 с.
4. Халдеев Г. В., Борисова Т. Ф. Водородопроницаемость металлов и сплавов в коррозионно-электрохимических процессах. Электрохимия Т. 30.- М.: Химия, 1989.- 232 с.
5. Луканина Т. Л., Овчинникова Т. Т., Сигаев В. Я., Общая химия . учеб. пособие Ч.2. 2 – е изд., испр. и доп., СПб, СПбГТУРП, 2006.
6. Зайцев О. С. Химия. Современный краткий курс: учеб. пособие. - М.: Агар, 1997.- 416 с.
7. Авдеенко А.П., Поляков А.Е. Коррозия и защита металлов: краткий курс лекций. – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.
8. Томашов Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией — Л.: Химия, 1989. — 456 с.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ	4
1.1. Термодинамика и кинетика коррозионных процессов	4
1.2. Классификация процессов коррозии по механизму протекания	5
1.3. Классификация процессов коррозии по характеру коррозионного разрушения.....	7
1.4. Показатели коррозии	10
Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	12
2.1. Газовая коррозия	12
2.2. Образование тонких пленок на металлах	15
2.2.1. Условие сплошности пленок на металлах	17
2.2.2. Законы роста оксидных пленок на металлах.....	17
2.3. Термодинамика процесса химической коррозии.....	19
2.4. Кинетика процесса химической коррозии.....	20
2.4.1. Скорость процесса коррозии. Показатели химической коррозии	20
2.4.2. Влияние внешних факторов на химическую коррозию металлов	21
2.4.3. Влияние внутренних факторов на химическую коррозию металлов	23

2.5. Некоторые случаи газовой коррозии металлов в технологических средах.....	25
2.5.1. Коррозия железа, чугуна и сталей в атмосфере O_2 , CO_2 , паров H_2O ..	25
2.5.2. Коррозия под действием продуктов сгорания топлива.....	27
2.5.3. Коррозия в среде хлора и хлористого водорода	28
2.5.4. Водородная коррозия стали	30
2.5.5. Карбонильная коррозия	32
2.5.6. Коррозия в неэлектролитах	32
2.6. Методы защиты металлов от различных видов газовой коррозии	34
2.6.1. Методы защиты стали от газовой коррозии.....	34
2.6.2. Методы защиты от водородной коррозии	40
Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	41
3.1. Электродные потенциалы металлов.....	41
3.2. Термодинамика электрохимической коррозии	45
3.3. Механизм электрохимической коррозии.....	46
3.4. Поляризация электродных процессов и ее причины.....	48
3.4.1. Анодная поляризация	50
3.4.2. Катодная поляризация	51
3.4.3. Водородная деполяризация.....	53
3.4.4. Кислородная деполяризация	54
3.5. Контролирующий фактор коррозии.....	57
3.6. Вторичные процессы и образование пленок продуктов коррозии	60
3.7. Зависимость скорости коррозии от внутренних и внешних факторов.....	61
3.7.1. Влияние концентрации водородных ионов	61
3.7.2. Влияние состава и концентрации солей в растворе	63
3.7.3. Влияние скорости движения коррозионной среды	64
3.7.4. Влияние температуры	66
3.8. Коррозия в пресной и минерализованных водах	68
3.9. Углекислотная коррозия стали	74
3.10. Электрохимическая коррозия под действием хлороводорода	78
ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.....	80
Задание 1	80
Задание 2	82
Список литературы	87

Список литературы для ссылок при просмотре на копыютере

- [1]. Рыжонков Д. И. и др.: «Теория металлургических процессов», М.: Металлургия, 1989; 392с.
- [2]. Беккерев И. В. «Металлы и сплавы – Марки, химический состав», Часть 2, Ульяновск: УлГТУ, 2007. – с. 630, <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-73/index.htm>.
- [3]. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии, М.: Физматлит, 2002, 335 с.
- [4]. Халдеев Г. В., Борисова Т. Ф. «Водородопроницаемость металлов и сплавов в коррозионно-электрохимических процессах. Электрохимия» – Том 30, Москва, 1989 с. 232
- [5]. Т. Л. Луканина, Т. Т. Овчинникова, В. Я. Сигаев, «Общая химия» II часть. Учебное пособие. 2 – е издание, исправленное и дополненное, 2006 г.
- [6]. Зайцев О. С. «Химия. Современный краткий курс». Учебное пособие. - М.: Агар, 1997.- 416 с, ил.
- [7]. Авдеенко А.П., Поляков А.Е. «Коррозия и защита металлов: Краткий курс лекций». – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.
- [8]. Томашов Н.Д. «Коррозия металлов с кислородной деполяризацией» — Л.: Химия, 1989. — 456 с.