

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
Донбасская государственная машиностроительная академия

А.П.АВДЕЕНКО, А.Е.ПОЛЯКОВ, А.Л.ЮСИНА, С.А.ГОНЧАРОВА

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Справочное пособие

**Одобрено Министерством образования и науки Украины
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений
направления 0904 «Металлургия»**

Краматорск ДГМА 2004

ББК 6П4.52
УДК 620.197
А – 18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Бурмистров К.С., д.х.н, профессор кафедры физической химии Украинского государственного химико-технологического университета;

Гетьман Е.И., д.х.н, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Донецкого государственного университета;

Евграфова Н.И., доцент кафедры химии и охраны труда Донбасской государственной машиностроительной академии.

Авдеенко А.П., Поляков А.Е., Юсина А.Л., Гончарова С.А.

А –18 Коррозия и защита металлов: Справочное пособие. – Краматорск: ДГМА, 2004. – 112 с.

ISBN 5-7763-1411-9

Учебное пособие содержит справочные сведения по коррозии и защите металлов, предназначенное для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Рекомендуется для использования в качестве раздаточного материала при изучении курса «Коррозия и защита металлов». Может быть использовано при подготовке и проведении практических занятий по курсу «Коррозия и защита металлов».

ОДОБРЕНО

Министерством науки и образования Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, письмо №14/18.2-245 от 13.03.2001 г.

РЕКОМЕНДОВАНО

ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии, протокол № 6 от 22.02.2001 г.

ISBN 5-7763-1411-9

© А.П.Авдеенко,
А.Е.Поляков,
А.Л.Юсина,
С.А.Гончарова, 2004.

© ДГМА, 2004.

1 ОБЩАЯ ЧАСТЬ

1.1 Реферат

Определение термина “коррозия металлов”. Примеры коррозии металлов. Проблема коррозии: значение коррозии и защита металлов в народном хозяйстве. Задачи учения о коррозии и защите металлов. Значение курса для современного инженера-металлурга. Термодинамика и кинетика коррозии. Классификация коррозии по наиболее важным критериям. Показатели коррозии.

1.2 Основные термины и их обозначения

Таблица 1.1

Термин	Буквенное обозначение	Единицы измерения
1	2	3
Активность ионов металла в растворе	a	моль/л
Весовой показатель коррозии	v	г/(м ² ·ч)
Водородный показатель	pH	—
Время	τ	*
Глубина проникновения коррозионного разрушения	σ	мм
Глубинный показатель коррозии	Π	мм/год
Градиент концентрации	$\frac{dC}{dx}$	моль/(л·м)
Защитное действие	Z	—
Изменение массы металла	Δm	г, кг
Количество участвующих в электродном процессе электронов	z	—
Константа равновесия для гетерогенного процесса окисления металла	K_p	*
Константа скорости реакции	k	*
Концентрация кислорода на поверхности металла	C_x	моль/л
Концентрация кислорода на поверхности пленки	C₀	моль/л
Коэффициент диффузии	K_d	*
Коэффициент пассивности	π	—
Коэффициент защитного действия ингибитора	Z	—
Критерий Бэдфордта	$\frac{V_{окс}}{V_{мет}}$	—

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
Критическое напряжение	$\sigma_{кр}$	Н/м ²
Относительный потенциал электрода	φ	В
Стандартный потенциал электрода	φ^0	В
Парциальное давление кислорода в условиях эксплуатации изделия	P'_{O_2}	Па
Перенапряжение	η	В
Плотность тока	i	А/м ²
Площадь поверхности металла	S	м ²
Поляризация (анодная и катодная)	$\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_k$	В
Поляризуемость (катодная и анодная)	P_k, P_a	Ом
Постоянная Фарадея	F	Кл/эquiv
Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса	A	–
Растягивающее напряжение	σ	Н/м ²
Сечение диффузии	S	м ²
Стандартный относительный потенциал электрода	φ^0	В
Температура	$T(t)$	К (°С)
Ток коррозии	I	А
Толщина диффузионного слоя	δ	мкм
Толщина пленки продуктов коррозии	x	мкм, мм
Удельная электропроводность	χ	См/м
Универсальная газовая постоянная	R	Дж/(моль·К)
Упругость диссоциации оксида (равновесное давление кислорода над оксидом в условиях эксплуатации)	P_{O_2}	Па
Электрическое (омическое) сопротивление коррозионной цепи	R	Па
Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента	ε	В
Электрохимический эквивалент	k_s	Кл/эquiv
Энергия активации процесса коррозии	E_a	кДж/моль
Энергия Гиббса процесса	ΔG	кДж/моль

* *Примечание.* Размерности могут быть различными или не имеют принципиального значения.

1.3 Основные законы и формулы

Скорость коррозии (весовой показатель):

$$v = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (1.1)$$

где v – скорость коррозии, г/(м²·ч);

Δm – изменение массы металла за промежуток времени τ на поверхности металла S .

Глубинный показатель коррозии Π , мм/год,

$$\Pi = \frac{\delta}{\tau}, \quad (1.2)$$

где δ – глубина проникновения коррозионного разрушения в тело металла за время τ .

Взаимосвязь между весовым и глубинным показателем

$$\Pi = \frac{8,76v}{\rho}, \quad (1.3)$$

где ρ – плотность металла, г/см³.

Константа равновесия для гетерогенного процесса окисления металла кислородом воздуха

$$K_P = \frac{1}{P_{O_2}}. \quad (1.4)$$

Энергия Гиббса для гетерогенного процесса окисления металла кислородом воздуха

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P'_{O_2}}, \quad (1.5)$$

где P'_{O_2} – парциальное давление кислорода в условиях эксплуатации изделия;

P_{O_2} – упругость диссоциации оксида (равновесное давление кислорода над оксидом в условиях эксплуатации).

Если $P_{O_2} < P'_{O_2}$, тогда $\Delta G < 0$ и процесс коррозии термодинамически возможен;

если $P_{O_2} > P'_{O_2}$, тогда $\Delta G > 0$ и процесс коррозии термодинамически невозможен.

Скорость роста пленки продуктов коррозии

$$v = \frac{dx}{d\tau} . \quad (1.6)$$

Линейный закон роста пленки:

$$x = k'\tau . \quad (1.7)$$

Скорость диффузии (уравнение Фика):

$$\frac{dx}{d\tau} = K_d S \frac{dC}{dx} . \quad (1.8)$$

Параболический закон роста пленки:

$$x^2 = k'_d \tau . \quad (1.9)$$

Обобщенное уравнение роста пленки:

$$\frac{x^2}{k_d} + \frac{2x}{k} = k''\tau , \quad (1.10)$$

где $k'' = 2C_0$.

Логарифмический закон роста пленки:

$$x = \ln(k\tau) . \quad (1.11)$$

Зависимость константы скорости коррозии от температуры
(уравнение Аррениуса):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.12)$$

или в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} . \quad (1.13)$$

Потенциал обратимого металлического электрода (формула Нернста)

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1.14)$$

или при $T \approx 298 \text{ K}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a_{\text{Me}^{n+}} . \quad (1.15)$$

Здесь φ и φ^0 – нестандартный и стандартный электродный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

z – количество участвующих в электродном процессе электронов (для металлического электрода z численно равно заряду иона металла n);

F – постоянная Фарадея;

a – активность ионов металла в растворе, в разбавленных растворах практически совпадает с концентрацией.

Скорость коррозии выражена через коррозионный ток

$$I_{\text{корр}} = \frac{\varepsilon}{R} = \frac{\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0}{R}, \quad (1.16)$$

где $I_{\text{корр}}$ – коррозионный ток;

ε – ЭДС коррозионного гальванического элемента;

$\varphi_{\text{к}}^0$ и $\varphi_{\text{а}}^0$ – равновесные потенциалы катодной и анодной реакций;

R – электрическое (омическое) сопротивление коррозионной цепи.

Неравновесные потенциалы электродов:

$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{а}}^0 + \Delta\varphi_{\text{а}}, \quad (1.17)$$

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{к}}^0 - \Delta\varphi_{\text{к}}, \quad (1.18)$$

где $\Delta\varphi_{\text{а}}$ и $\Delta\varphi_{\text{к}}$ – анодная и катодная поляризации, отклонение потенциалов электродов от их равновесных значений.

Перенапряжение выделения водорода на катодной поверхности
(уравнение Тафеля)

$$\eta = a + b \ln i. \quad (1.19)$$

Плотность катодного тока, ограничиваемая диффузией, описывается модифицированным законом диффузии:

$$i = zFD \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (1.20)$$

или с учетом участия четырех электронов в реакции кислородной деполяризации

$$i = 4FD \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (1.21)$$

где i – плотность коррозионного тока;
 z – число участвующих электронов;
 F – константа Фарадея;
 D – коэффициент диффузии;
 C_0 и C – концентрация кислорода в массе раствора и на поверхности катода;
 δ – толщина диффузионного слоя.

Предельный диффузионный ток

$$i_d = 4FD \frac{C_0}{\delta}. \quad (1.22)$$

Катодная и анодная поляризуемость (поляризационное сопротивление):

$$P_a = \Delta\varphi_a / I \quad (1.23a)$$

$$\text{и } P_k = \Delta\varphi_k / i. \quad (1.23b)$$

Уравнение для расчета скорости электрохимической коррозии
(плотности коррозионного тока)

$$i = \frac{\varphi_k^0 - \varphi_a^0}{R + P_k + P_a} = \frac{\Delta\varphi^0}{R + P_k + P_a}. \quad (1.24)$$

Максимальный коррозионный ток

$$i_{\max} = \frac{\varphi_k^0 - \varphi_a^0}{P_k + P_a}. \quad (1.25)$$

Степень контроля процесса каждой стадии

$$C_a = \frac{P_a}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\varphi_a}{\Delta\varphi_R + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k} = \frac{\Delta\varphi_a}{\Delta\varphi^0}; \quad (1.26)$$

$$C_k = \frac{P_k}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi_R + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k} = \frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi^0}; \quad (1.27)$$

$$C_R = \frac{R}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta\varphi_R}{\Delta\varphi_R + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k} = \frac{\Delta\varphi_R}{\Delta\varphi^0}, \quad (1.28)$$

где C_a , C_k , C_R – степени анодного, катодного и омического контроля, выраженные в долях единицы. Эти величины иногда выражают в процентах, для чего полученные по формулам цифры умножают на 100.

Степень пассивности металла

$$\pi = \frac{\Delta\varphi_a}{\Delta\varphi_k}. \quad (1.29)$$

Зависимость времени до растрескивания от величины приложенных растягивающих напряжений

$$\tau = \frac{K}{\sigma - \sigma_{кр}}. \quad (1.30)$$

Защитное действие ингибиторов

$$Z = \frac{v_0 - v}{v_0} 100, \quad (1.31)$$

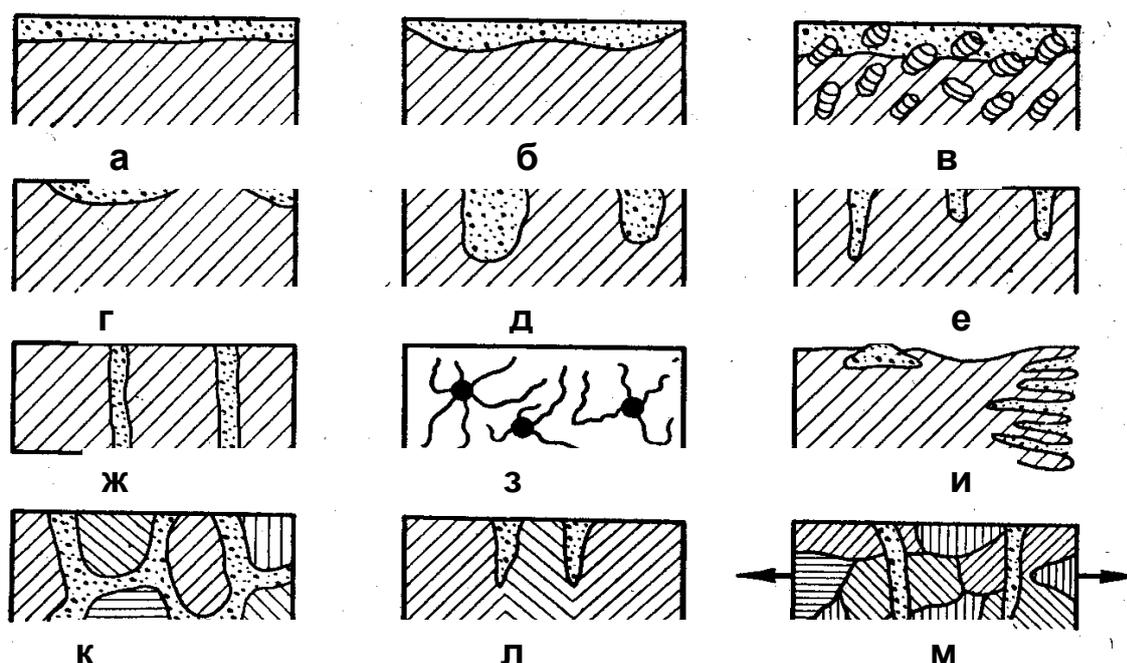
где v_0 и v – скорость коррозии при отсутствии ингибитора и с ингибитором.

Эффективность катодной защиты (величина защитного эффекта Z)

$$Z = \frac{v_1 - v_2}{v_1} 100 \%, \quad (1.32)$$

где v_1 и v_2 – показатели скорости коррозии без защиты и с защитой.

1.4 Иллюстративный материал



а – сплошная равномерная коррозия; б – сплошная неравномерная коррозия; в – избирательная коррозия (разрушение одной из составляющих сплава); г – пятнистая местная коррозия; д – местная язвенная коррозия; е – местная точечная коррозия (питтинг); ж – сквозная коррозия; з – нитевидная коррозия; и – подповерхностная коррозия; к – межкристаллитная коррозия; л – ножевая коррозия; м – коррозионная хрупкость (способность разрушаться под действием коррозии без заметного поглощения механической энергии).

Рисунок 1.1 – Примеры коррозионных разрушений

Таблица 1.2 – Классификация коррозии по механизму протекания

Химическая	Высокотемпературная коррозия
Электрохимическая	Коррозия с катодным контролем
	Коррозия с анодным контролем
	Коррозия с омическим контролем
	Коррозия со смешанным контролем

Таблица 1.3 – Классификация коррозии по условиям протекания

1	2	3
Жидкостная	В водной среде	В растворах солей
		В растворах кислот
		В растворах щелочей
		Морская
		Речная
		При полном погружении
		При неполном погружении
		При переменном погружении
	В неводной среде	В органических электропроводных средах
		В органических неэлектропроводных средах
		В расплавах солей
		В жидких металлах
При облучении	Радиационная	
	В космосе	
Подземная	Почвенная (грунтовая)	
	В зоне блуждающих токов	
	С наложением электрического тока	

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3
Атмосферная	По характеру хранения и эксплуатации	В искусственных средах
		На открытых площадках
		Под навесом
		При разряжении или под давлением
	По виду загрязнений	В замкнутых пространствах
		В ограниченном объеме
		В сельской местности
		В промышленной атмосфере
Контактная	В приморской атмосфере	
	В специфических средах	
	Щелевая	
	В застойных зонах	
Механо-коррозия	Коррозия при трении	
	Коррозионная эрозия	
	Коррозионная кавитация	
	Коррозионная усталость	
	Коррозионное растрескивание	
	Коррозия под статическим напряжением	
	Коррозия под знакопеременными нагрузками	
	Коррозионная хрупкость	
Биокоррозия	Ферментативная	
	Бактериальная	
	Грибная (микромичесельная)	
	Органогенная	

Таблица 1.4 Классификация коррозии по характеру разрушений

Сплошная коррозия	Равномерная		
	Неравномерная		
Местная коррозия	Нитевидная		
	Точечная (питтинг)		
	Пятнами, язвенная		
	Ножевая		
	Сквозная		
	Избирательная	Обесцинкование	
		Графитизация чугуна	
		Компонентоизбирательная	
		Структуроизбирательная	
		Межкристаллитная	
Подповерхностная			
	Послойная		

Таблица 1.5– Факторы коррозии

Группа факторов	Название
1	2
По состоянию ме- талла	Термодинамическая устойчивость металла
	Положение металла в периодической системе
	Соотношение компонентов в сплаве
	Структура металла
	Гетерогенность (неоднородность) поверхности
	Шероховатость поверхности
	Внутренние напряжения
По конструктив- ному исполнению изделия	Контакт разнородных металлов
	Контакт металлов и полимера
	Характер соединения элементов конструкции
	Слитность сечения, обтекаемость формы и т. д.
	Общая компоновка, размещение элементов
	Концентрация напряжений
	Доступность восстановления покрытий
	Возможность дополнительной защиты

Продолжение таблицы 1.5

1	2
Технологические	Химический состав металла
	Химический состав сплава
	В состоянии поставки
	Технологические особенности полуфабрикатов
	Технологические особенности обработки
	Технологические особенности защитных покрытий
	Особенности дополнительной обработки
	Технологические особенности соединения
Эксплуатационные	Продолжительность эксплуатации
	Температура и ее изменения
	Толщина и равномерность водной среды
	рН раствора
	Характер загрязнений
	Наличие стимуляторов или ингибиторов коррозии
	Давление среды
	Солнечная радиация
	Движение среды
	Внешние нагрузки
	Характер контакта с агрессивной средой
	Воздухообмен

2 ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

2.1 Реферат

Химическая коррозия металлов. Термодинамическая возможность химической коррозии металлов. Жаропрочность и жаростойкость. Газовая коррозия металлов, химический механизм коррозии и окисления металлов. Хозяйственное значение борьбы с образованием окалины при производстве черных металлов. Термодинамика высокотемпературной коррозии металлов. Адсорбция кислорода на металлах. Образование пленок продуктов коррозии на металлах. Классификация пленок и их защитные свойства. Условия сплошности пленок, напряжение в пленках и

разрушение последних. Кинетика газовой коррозии. Законы роста пленок на металлах. Механизм высокотемпературного окисления.

Внутренние факторы газовой коррозии. Внешние факторы газовой коррозии. Защита от газовой коррозии. Жаростойкое легирование. Теория жаростойкого легирования. Защитные покрытия. Защитные атмосферы. Методы уменьшения окисления металлов. Прокатка под вакуумом в инертной атмосфере.

Коррозия металлов в неэлектролитах. Разрушение металлов в жидких металлах-теплоносителях. Взаимодействие твердых металлов с примесями в жидком металле. Кавитационно-эрозионная коррозия для жидких металлов.

Термодинамика газовой коррозии. Кинетика газовой коррозии. Условие сплошности пленки, критерий Бэдфордта. Кинетические уравнения скорости газовой коррозии. Внутренние и внешние факторы газовой коррозии. Защита от газовой коррозии. Легирование. Создание защитных атмосфер. Защитные покрытия.

2.2 Основные понятия и определения

Внешние факторы газовой коррозии – факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движения среды и др.).

Внутренние факторы газовой коррозии – факторы, связанные с составом и структурой сплава, внутренними напряжениями в металле, характером обработки поверхности и другими свойствами металлического материала.

Высокотемпературная пассивация – явление уменьшения скорости газовой коррозии при повышении парциального давления кислорода.

Газовая коррозия – коррозия металлов в газах при высоких температурах.

Диффузно-кинетический режим роста пленки (смешанный контроль) – режим роста пленки при приблизительно равных скоростях диффузионного и окислительного процессов.

Диффузный контроль газовой коррозии – высокотемпературная коррозия при условии, что пленка сплошная и сильно тормозит коррозию (диффузия кислорода через пленку протекает значительно медленнее, чем химическое взаимодействие металла с кислородом).

Жаропрочность – способность металла сохранять при высоких температурах достаточно высокие механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести.

Жаростойкость – способность металла сопротивляться коррозионному воздействию при высоких температурах.

Защитные атмосферы – вакуум или искусственные защитные атмосферы из инертных газов (азот, аргон и др.).

Защитные покрытия для газовой коррозии – покрытия, искусственно создаваемые на поверхности металлов с целью защиты от газовой коррозии, например металлические покрытия, эмали.

Кинетический контроль газовой коррозии – высокотемпературная коррозия при условии, что пленка несплошная и незначительно тормозит коррозию (диффузия кислорода через пленку значительно быстрее, чем химическое взаимодействие металла с кислородом).

Коррозионные пленки – пленки, состоящие из продуктов коррозии металла.

Критерий Бэдфордта – эмпирический критерий, отражающий эффективность защитного действия коррозионной пленки : $1 \leq \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} \leq 2,5$.

Легирование – введение в состав сплава компонентов (чаще всего металлических), улучшающих одно или несколько полезных качеств сплава.

Легирующие элементы – металлы, добавление которых в состав сплава улучшает одно или несколько полезных качеств металла.

Линейный закон роста пленки – закон роста пористой (незащищающей) пленки, когда скорость коррозии контролируется скоростью химической реакции окисления металла (кинетический контроль процесса) и протекает по линейному закону.

Логарифмический закон роста пленки – логарифмическая зависимость скорости роста коррозионной пленки.

Обезуглероживание – снижение содержания углерода в сплаве вследствие окислительных или экстракционных процессов.

Параболический закон роста пленки – параболическая зависимость скорости роста коррозионной пленки. Наблюдается в случае диффузного контроля процесса газовой коррозии.

Скорость роста пленки – первая производная от толщины (или массы) коррозионной пленки по времени; прирост толщины пленки за единицу времени.

Стадии газовой коррозии – три последовательных этапа гетерогенного коррозионного процесса: подвод молекул окислителя к поверхности металла; химическое взаимодействие металла с окислителем; отвод продуктов коррозии от поверхности металла.

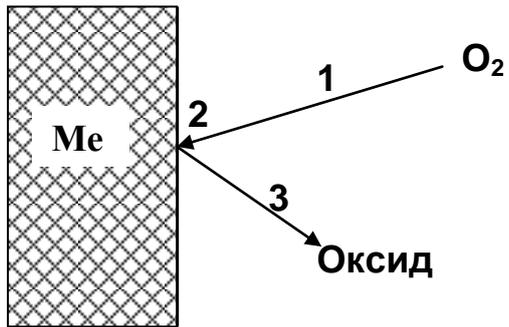
Термодиффузионные покрытия – металлические защитные покрытия (чаще всего алюминиевые, хромовые, кремниевые), наносимые термодиффузионным способом.

Упругость диссоциации оксида – равновесное давление кислорода над оксидом в условиях эксплуатации металлического изделия.

Факторы коррозии – факторы, влияющие на вид и распределение коррозии.

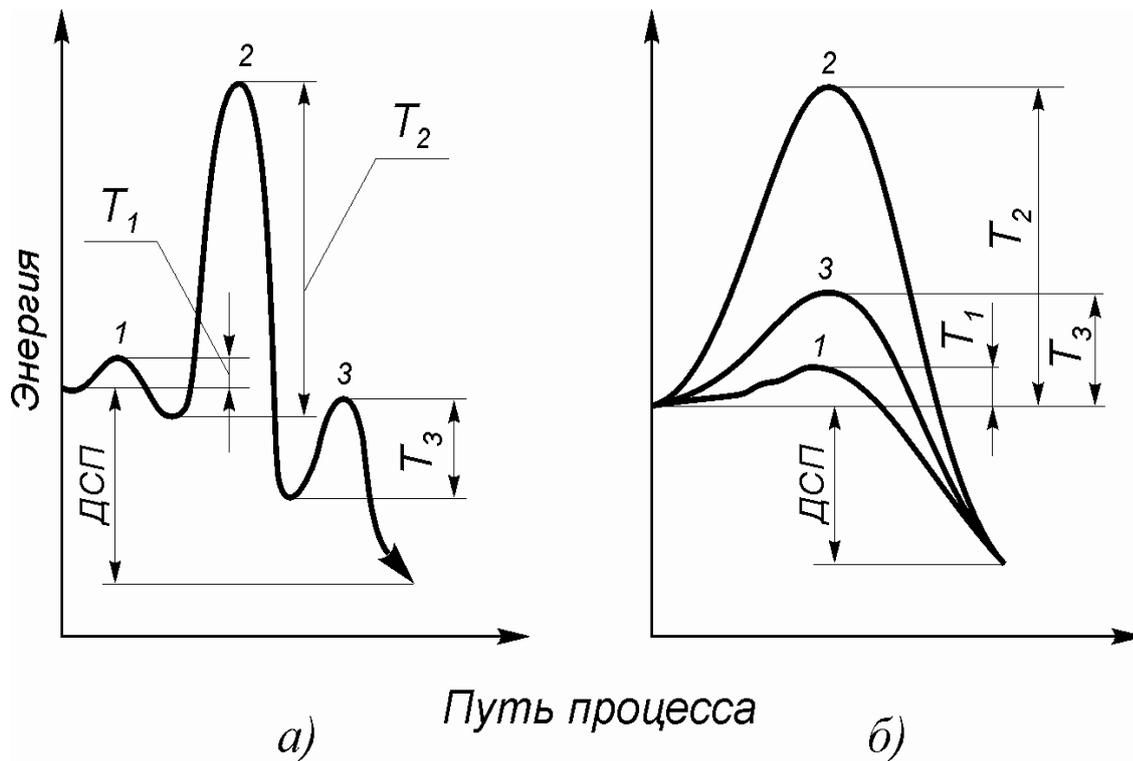
Химическая коррозия – коррозия, не сопровождающаяся возникновением электрического тока в теле металла. При химической коррозии окислительно-восстановительный процесс протекает в одном акте.

2.3 Иллюстративный материал



1 – перенос кислорода к поверхности металла; 2 – реакция кислорода с металлом; 3 – отвод продуктов реакции

Рисунок 2.1 – Последовательные стадии газовой коррозии



а – последовательные процессы; б – параллельные процессы

Рисунок 2.2 – Схема протекания коррозионного процесса, состоящего из трех стадий

Таблица 2.1 – Примеры пленок

Металл	Условия коррозии	Толщина пленки, нм
Fe	Сухой воздух, несколько дней (или 60 минут в концентрированной HNO ₃)	1,5-4,0
Al	Сухой воздух, несколько дней	10-30
Fe	400 °С, 2-2,5 ч	60-65
Al	600 °С, 60 ч	200
Fe	900 °С, 7 дней	600
Al	Анодирование	3...300

Таблица 2.2 – Газовая коррозия стали в различных атмосферах при температуре 900°С

Состав газовой среды	U _к относит., %
Чистый воздух	100
Чистый воздух + 2 % SO ₂	118
Чистый воздух + 5 % H ₂ O(пар)	134
Чистый воздух + 5 % CO ₂	139
Чистый воздух + 5 % SO ₂ + 5 % H ₂ O(пар)	276
Чистый кислород	200

Таблица 2.3 – Скорость газовой коррозии некоторых металлов г/(м²·сут), при 700 и 900°С (по Гатфильду)

Металл	O ₂		H ₂ O (пары)		CO ₂		SO ₂	
	700°С	900°С	700°С	900°С	700°С	900°С	700°С	900°С
Хром	4,7	22,0	0,5	12,0	2,7	13,0	1,6	32,0
Железо	511	1243	622	575	587	1133	354	5000
Кобальт	37,0	931,0	8,0	259	27,0	443	598	1633
Никель	9,6	28,0	0,3	14,0	3,9	36,0	923	837
Медь	120	439	33,0	153	65,0	123	1,3	2,0
Вольфрам	412	3762	21,0	1792	139,0	139	470	290

Таблица 2.4 – Отношение объемов оксида и металла для некоторых металлов

Металл	Оксид	$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}}$	Металл	Оксид	$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}}$	Металл	Оксид	$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}}$
Li	Li ₂ O	0,57	Cd	CdO	1,27	Mo	MoO ₂	2,18
Na	Na ₂ O	0,59	U	UO ₂	1,96	Mo	MoO ₃	3,45
K	K ₂ O	0,48	U	U ₂ O ₃	3,12	W	WO ₂	1,86
Mg	MgO	0,79	Al	Al ₂ O ₃	1,31	W	WO ₃	3,36
Ca	CaO	0,63	Ti	TiO ₂	1,76	Fe	FeO	1,77
Sr	SrO	0,66	Zr	ZrO ₂	1,60	Fe	Fe ₃ O ₄	2,09
Ba	BaO	0,73	Sn	SnO ₂	1,33	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Cu	Cu ₂ O	1,67	Pb	PbO	1,15	Co	CoO	1,75
Cu	CuO	1,74	Nb	NbO	1,57	Co	Co ₃ O ₄	2,00
Ag	Ag ₂ O	1,58	Nb	Nb ₂ O ₃	2,81	Co	Co ₂ O ₃	2,42
Be	BeO	1,67	Ta	Ta ₂ O ₅	2,32	Ni	NiO	1,52
Zn	ZnO	1,58	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02	Pt	PtO	1,56

Таблица 2.5 – Влияние температуры на состав и закон роста оксидной пленки для железа

Температура, °C	Состав пленки	Закон роста
Менее 400	Fe ₂ O ₃	Логарифмический
400-575	Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃	Степенной, n>2
575-730	FeO + Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃	Степенной, n>2

Таблица 2.6 – Удельная электропроводность некоторых оксидов при температуре 1000°C

Оксид	Al ₂ O ₃	SiO ₂	NiO	Cr ₂ O ₃	FeO
$\chi, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ²

Таблица 2.7 – Параметры диффузии элементов в оксидах

Оксид	Диффундирующий элемент	Температура, °С	K_d , см ² /с	–ΔН, кДж/моль
MgO	Mg	1400 - 1600	0,25	330
	O	1300 - 1750	$2,5 \cdot 10^{-6}$	260
Al ₂ O ₃	O	1200 – 1600	$6,3 \cdot 10^{-8}$	240
CaO	Ca	900 – 1640	0,4	338
Cr ₂ O ₃	Cr	1000 – 1350	$4 \cdot 10^3$	417
FeO	Fe	690 – 1010	0,014	126
Fe ₃ O ₄	Fe	750 – 1000	5,2	230
Fe ₂ O ₃	Fe	930 – 1270	$4 \cdot 10^4$	470
	O	1150 – 1250	10^{11}	610
CoO	Co	800 – 1300	$2,2 \cdot 10^{-3}$	144
NiO	Ni	740 – 1400	0,017	234
Cu ₂ O	Cu	800 – 1050	0,12	150
	O	–	0,0065	165
ZnO	Zn	900 – 1200	4,8	305
	O	1100 – 1300	$6,5 \cdot 10^{11}$	690
SnO ₂	Sn	–	10^7	525
PbO	Pb	490 – 600	10^5	275

Таблица 2.8 – Линейные коэффициенты теплового расширения

$$\alpha_t = \frac{dl}{ldt} \text{ металлов и их оксидов}$$

Металл	$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹	Оксид	$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹
1	2	3	4
Al	22,9	Al ₂ O ₃	8,0
Be	16,8	BeO	9,5
Ca	22	CaO	13,7
Cr	8,1	Cr ₂ O ₃	9,6

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4
Fe	11,2	FeO	13,4
Mg	25,1	MgO	15,7
Mn	21,6	MnO	11,0
Ni	12,4	NiO	12,6
Si	3,6	SiO ₂	4,3
Sn	20,3	SnO ₂	4
Th	12,3	ThO ₂	9,7
Ti	8,4	TiO ₂	8,2
U	14,5	UO ₂	10,0
Zr	5	ZrO ₂	8,0

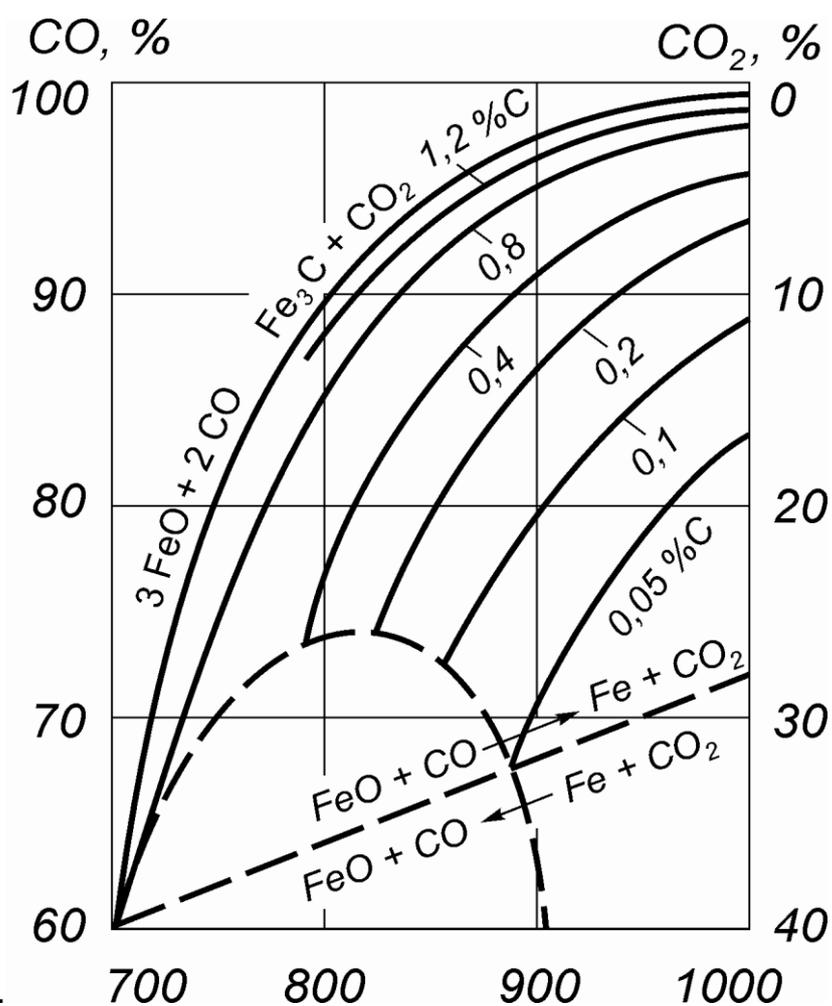
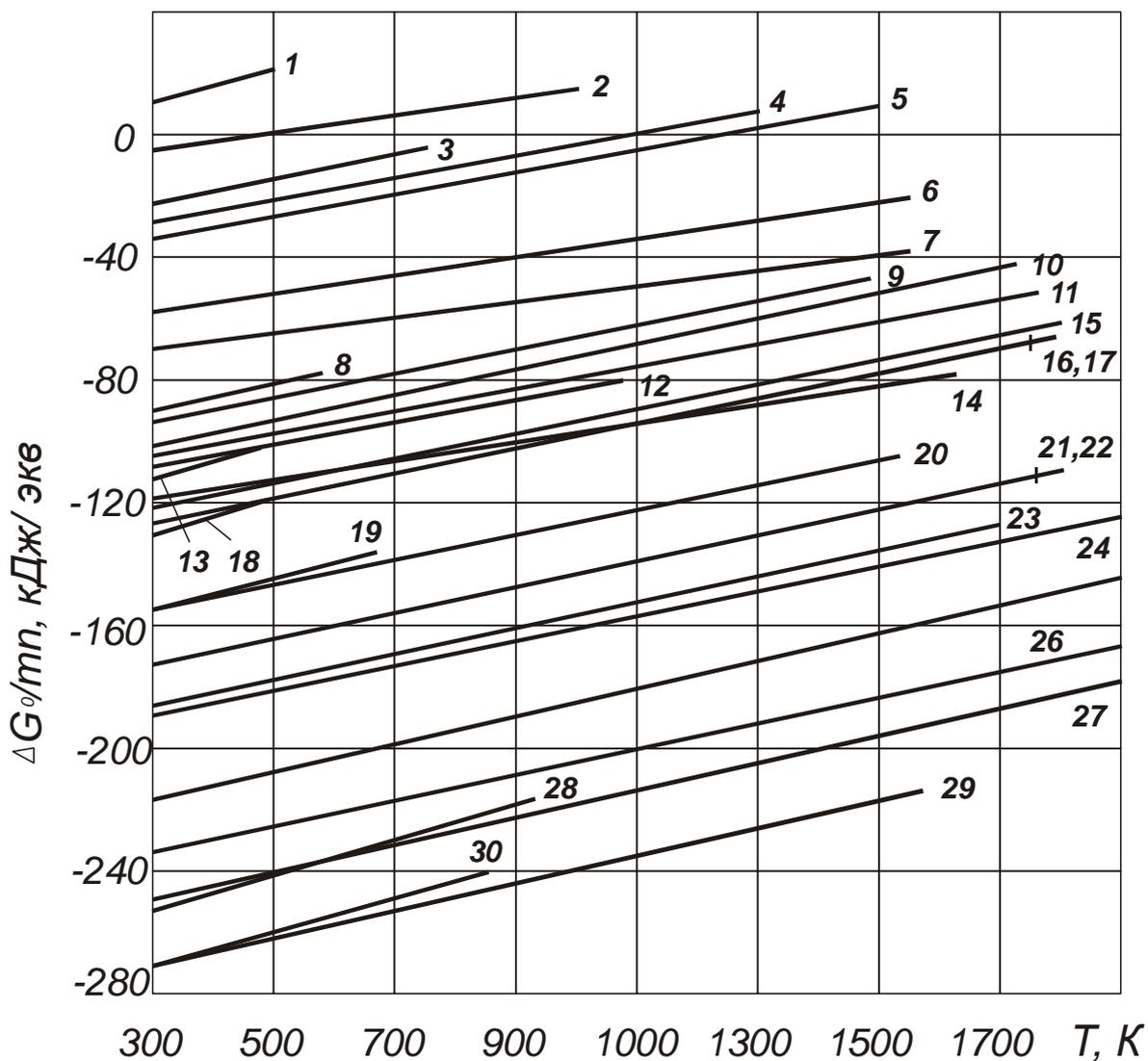


Рисунок 2.3 – Кривые равновесия атмосферы CO + CO₂ со сталью. По горизонтальной оси отложена температура в шкале Цельсия

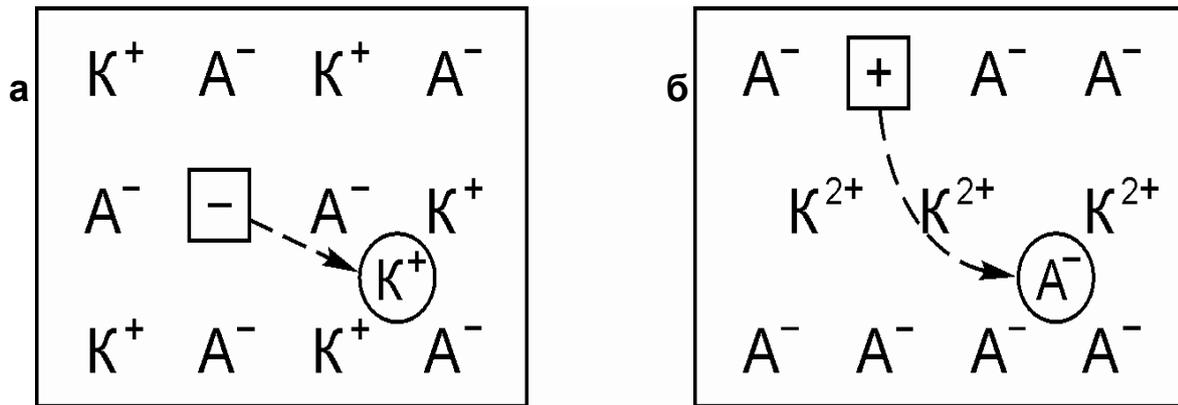


- 1 – Au₂O₃; 2 – Ag₂O; 3 – PtO; 4 – IrO₂; 5 – PdO; 6 – CuO; 7 – Cu₂O;
 8 – PbO; 9 – Co₃O₄; 10 – NiO; 11 – CoO; 12 – MoO₃; 13 – CdO;
 14 – FeO; 15 – Fe₂O₃; 16 – WO₃; 17 – Fe₃O₄; 18 – SnO₂; 19 – ZnO;
 20 – Mn₃O₄; 21 – Nb₂O₅; 22 – Cr₂O₃; 23 – Ta₂O₅; 24 – V₂O₅;
 25 – TiO₂; 26 – TiO; 27 – ZrO₂; 28 – Al₂O₃; 29 – BeO; 30 – MgO

Рисунок 2.4 – Влияние температуры на соотношение $\Delta G^{\circ}/m$ образования оксидов металлов (m – число атомов металла в молекуле оксида; n – валентность металла)

Таблица 2.9 – Критерий Бэдфордта для некоторых оксидов

Металл	K	Ca	Al	Cr	Fe			W	Mo
ОКСИД	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	WO ₃	MoO ₃
$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}}$	1,48	0,63	1,31	2,02	1,77	2,09	2,14	3,36	3,45



а – катионные дефекты; б – анионные дефекты

Рисунок 2.5 – Схематическое изображение дефектов по Я.И. Френкелю

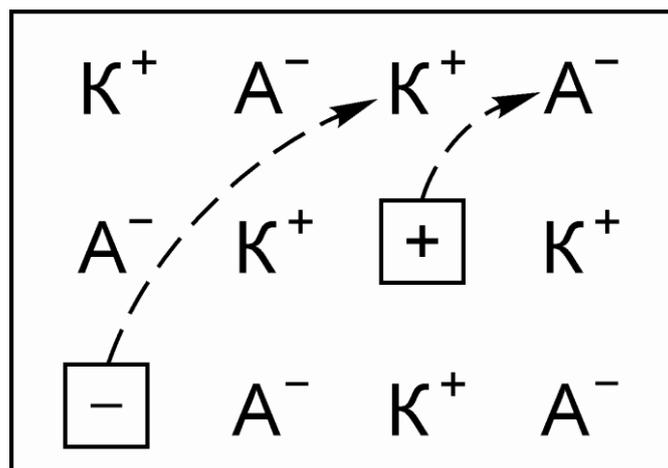


Рисунок 2.6 – Схематическое изображение дефектов по Шоттки

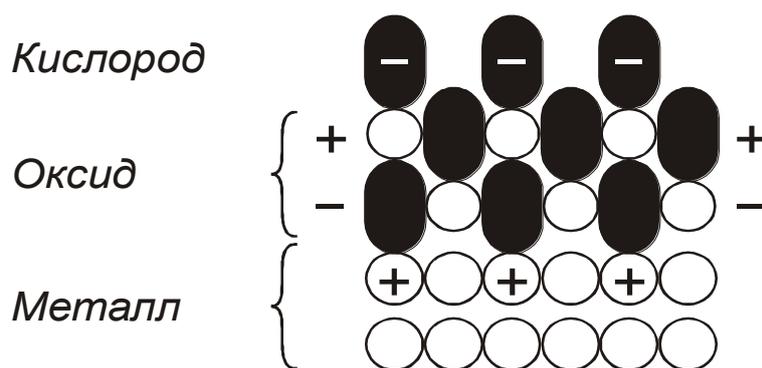
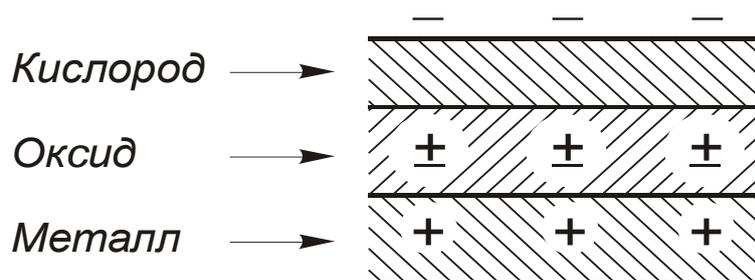


Рисунок 2.7– Схема первичной окисной пленки с адсорбированным кислородом

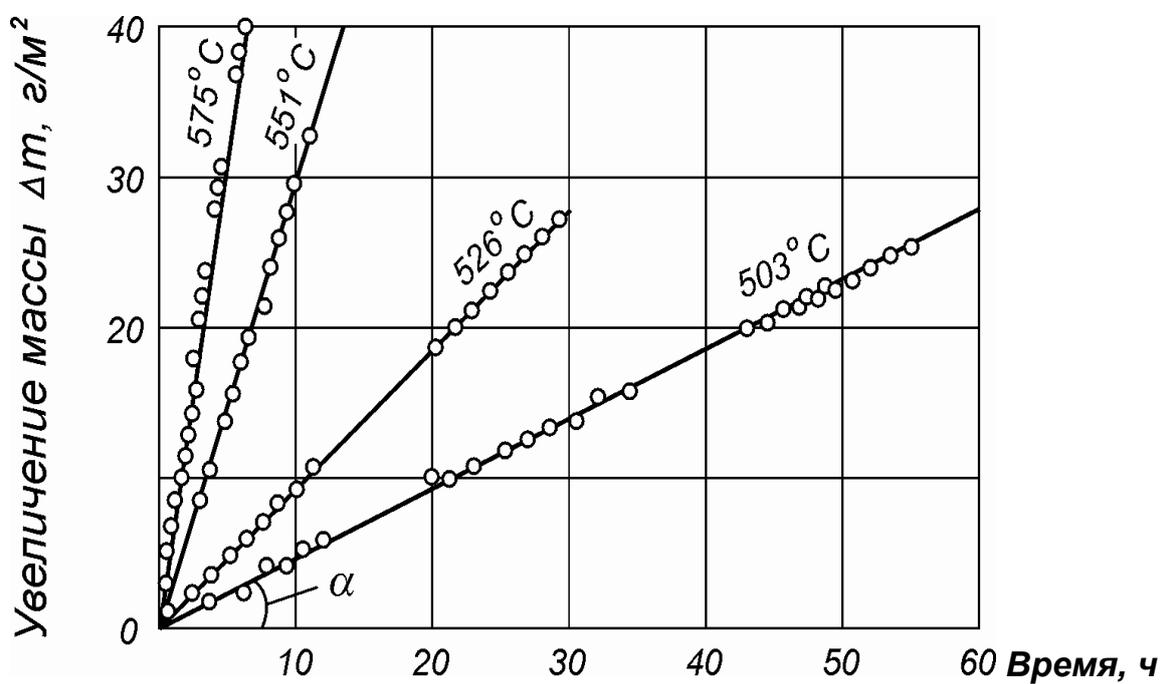


Рисунок 2.8 – Окисление магния в кислороде при различных температурах (линейный закон роста окислительной пленки)

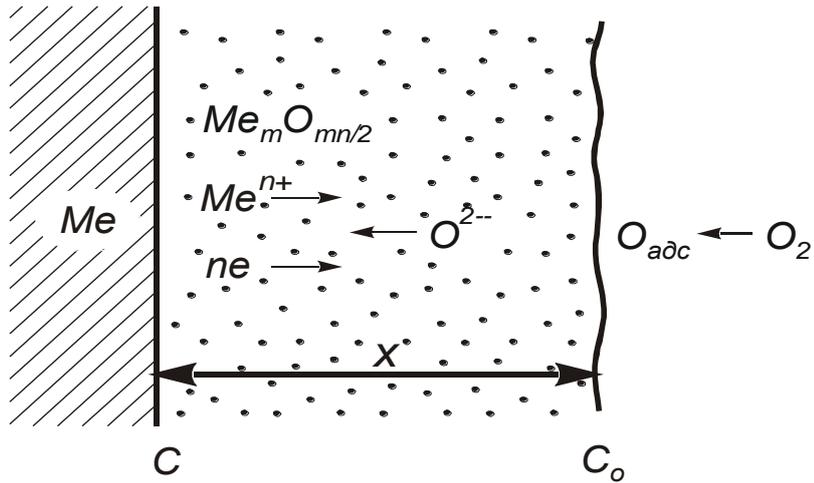


Рисунок 2.9 – Схема процесса образования сплошной оксидной пленки на металле

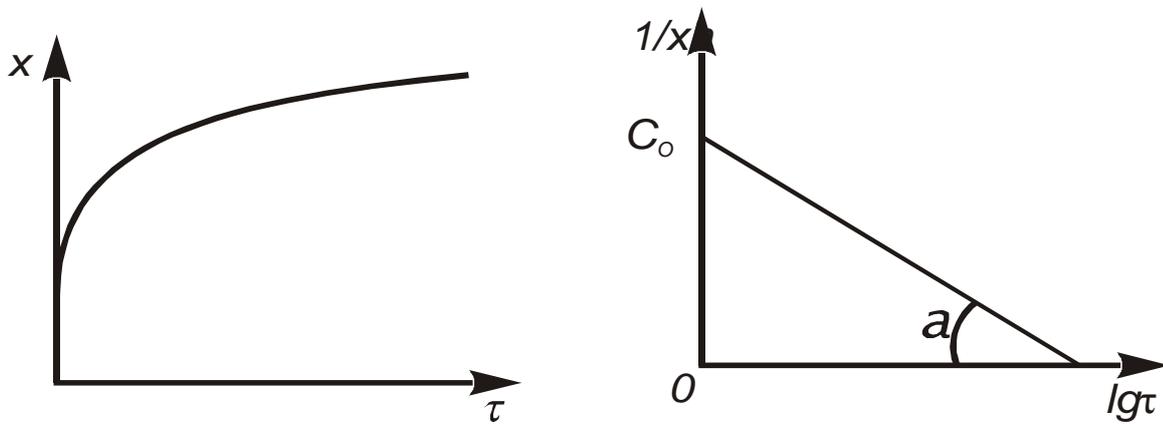


Рис 2.10 – Обратный логарифмический закон роста пленки

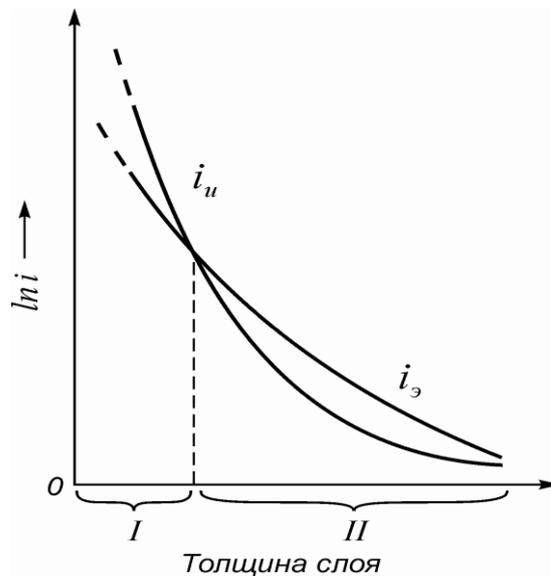


Рисунок 2.11 – Зависимость электронного и ионного тока i в очень тонких пленках от толщины последних

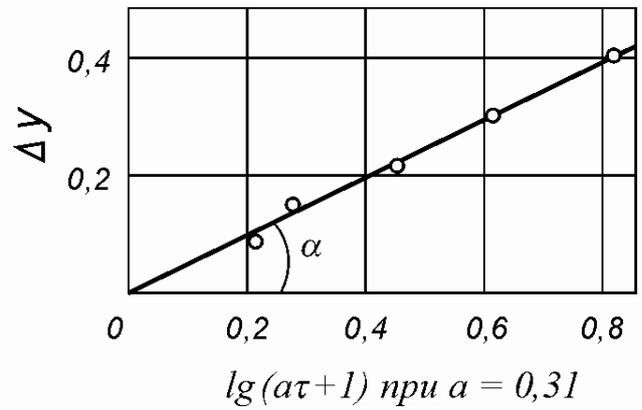
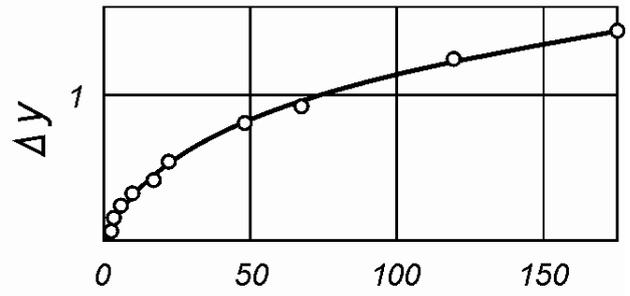
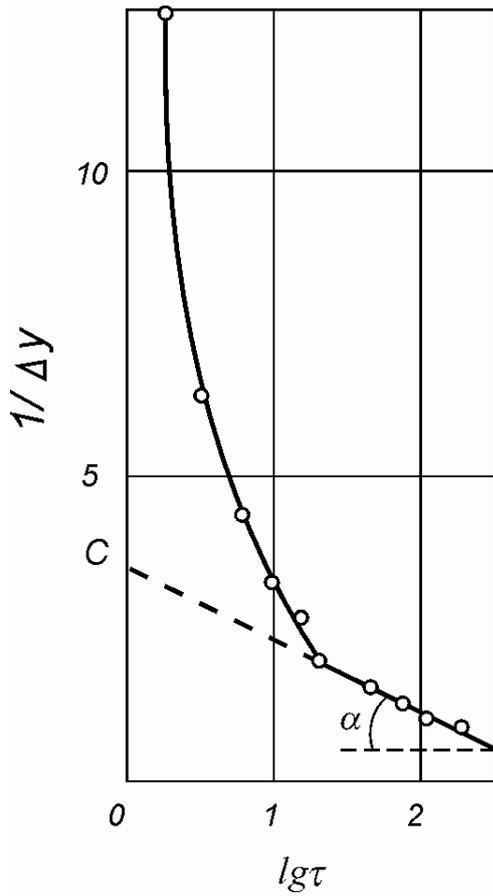


Рисунок 2.12 – Окисление алюминия во влажном кислороде при 25⁰С

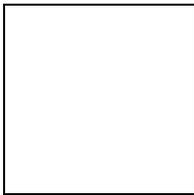


Рисунок 2.13 – Окисление железа на воздухе при различных температурах (параболический закон роста пленки)

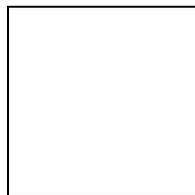
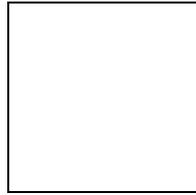
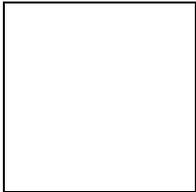


Рисунок 2.14 – Электрохимическая модель окисления металла Me под воздействием газа X₂



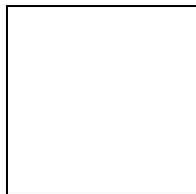
1 – водяной пар; 2 – воздух; 3 – CO_2

Рисунок 2.15 – Влияние скорости движения газовой среды на окисление углеродистой стали (0,15% C) при 1260°C за 40 мин



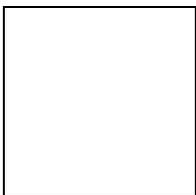
а – прочная пленка с плохой адгезией к поверхности металла; б – малопрочная пленка; в – пленка с газонепроницаемыми микропузырями; г – отслаивающаяся на микронеровностях пленка; д – растрескивание при сдвиге в случае большой адгезии к металлу, но малой прочности пленки; е – растрескивание пленки при крутых изгибах.

Рисунок 2.16 – Типы разрушений оксидных пленок при их росте на металлах



1 – логарифмический; 2 – обратнологарифмический; 3 – кубический; 4 – параболический; 5 – сложнопараболический; 6 – паралинейный; 7 – линейный

Рисунок 2.17 – Типичные кривые законов роста пленок на металлах



а

1 – BN; 2 – ZrO_2 ; 3 – MgO; 4 – N_2O_3 ; 5 – Cr_2O_3 ; 6 – TiO_2

Рисунок 2.18 – Влияние содержания добавок на среднюю скорость окисления ($\tau = 1$ ч) в воздухе меди (а) и никеля (б)

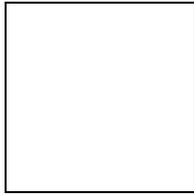


Рисунок 2.19 – Температурная зависимость константы скорости химической реакции (в случае кинетического контроля процесса) и коэффициента диффузии (в случае диффузионного контроля)

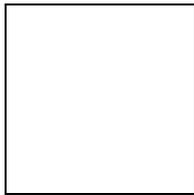
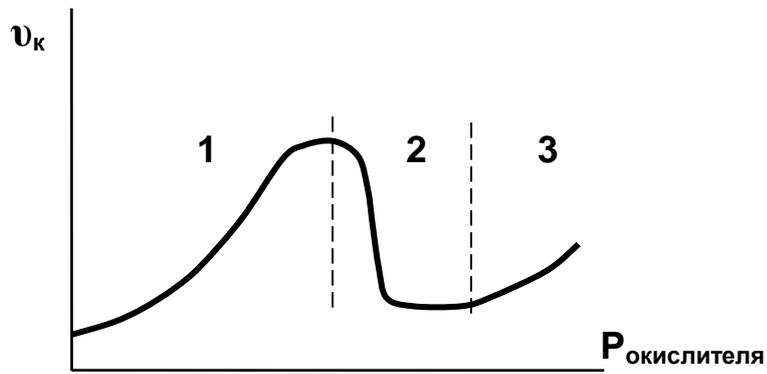


Рисунок 2.20 – Температурная зависимость скорости окисления железа на воздухе



Рисунок 2.21 – Зависимость окисления углеродистых сталей при температуре 1200°C в продуктах горения природного газа от содержания CO в атмосфере печи (время окисления 40 мин)



1 – зона активной коррозии; 2 – зона пассивации металла; 3 – зона перепассивации

Рисунок 2.22 – Влияние давления газообразного окислителя на скорость газовой коррозии

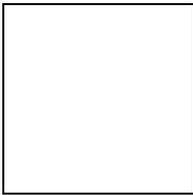


Рисунок 2.23 – Газовая коррозия некоторых металлов в O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 при 700 и 900°C за 24 ч

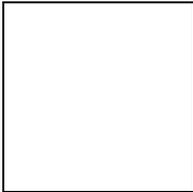
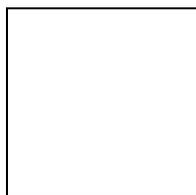


Рисунок 2.24 – Влияние содержания различных легирующих элементов на относительную скорость окисления железа на воздухе в интервале температур 900 – 1000°C; F – отношение скорости окисления сплава к скорости окисления железа



1 – чугуны с пластинчатым графитом; 2 – чугуны с шаровидным графитом

Рисунок 2.25 – Интенсивность окисления хромистых чугунов при 900°C на воздухе

3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

3.1 Реферат

Электрохимическая коррозия металлов – определение, причины и условия возникновения. Возникновение электродного потенциала на границе «металл– раствор». Образование двойного электрического слоя на границе раздела «металл-раствор». Равновесные электродные потенциалы, формула Нернста. Механизм электрохимической коррозии, образование короткозамкнутых гальванических пар на поверхности металла. Анодный процесс, катодная поляризация. Виды катодной деполяризации. Кислородная деполяризация, условия возникновения. Водородная деполяризация, условия возникновения. Термодинамика электрохимической коррозии. Диаграммы Пурбэ. Кинетика электрохимической коррозии, поляризация электродов, типы кинетического контроля процесса электрохимической коррозии. Коррозионные диаграммы. Пассивность металлов, ряд пассивности, потенциостатические исследования. Внешние и внутренние факторы электрохимической коррозии: термодинамическая устойчивость и положение металла в периодической системе, состав и структура сплавов, состав и концентрация агрессивной среды, кислотность, температура и давление.

3.2 Основные понятия и определения

Анод – электрод, на котором протекает процесс окисления.

Анодный участок металла – участок поверхности металлического изделия, на котором происходит окисление металла.

Водородная деполяризация – деполяризация, в которой роль деполяризатора выполняют ионы водорода.

Гидратация ионов – взаимодействие ионов с молекулами воды. Гидратация является частным случаем сольватации, в которой роль растворителя играет вода.

Деполяризатор – частица, восстанавливающаяся на поверхности катода в процессе электрохимической коррозии.

Диаграммы Пурбэ – диаграммы состояния системы «металл – вода» в координатах «электродный потенциал – pH».

Ионы-активаторы коррозии – ионы, присутствие которых в окружающей среде ускоряет процесс коррозии.

Ионы-ингибиторы коррозии – ионы, присутствие которых в окружающей среде замедляет процесс коррозии.

Катод – электрод, на котором протекает процесс восстановления.

Катодная деполяризация – процесс восстановления частиц деполяризатора на катодной поверхности металлического изделия.

Кислородная деполяризация – деполяризация, в которой роль деполяризатора выполняют молекулы кислорода в присутствии воды.

Контролирующая (лимитирующая) стадия – стадия процесса коррозии, имеющая наибольшее сопротивление и поэтому оказывающая основное влияние на скорость процесса в целом.

Коррозионные диаграммы – диаграммы, на которых графически отражена кинетика катодного и анодного процессов.

Коэффициент пассивности – отношение анодной поляризации к катодной поляризации.

Пассивность металла – состояние относительно высокой коррозионной стойкости металлов, вызванное торможением анодной реакции.

Перенапряжение – разница между равновесным и неравновесным потенциалами электрода.

Плотность тока – отношение силы тока к величине поверхности электрода.

Поляризация электрода – явление отклонения потенциала электрода от его равновесного значения.

Поляризуемость (поляризационное сопротивление) – отношение величины поляризации к плотности коррозионного тока; поляризуемость играет роль сопротивления на участке цепи.

Потенциал пассивации (Фладе-потенциал) – внешний потенциал на аноде, наложение которого приводит к началу формирования пассивного состояния.

Потенциал перепассивации – внешний потенциал на аноде, наложе-

ние которого приводит к снятию пассивного состояния, как правило, в результате образования ионов с максимальной степенью окисления.

Сольватация ионов – взаимодействие ионов с молекулами растворителя.

Стандартные условия – общепринятые величины внешних параметров системы: давление – 101325 Па, температура – 298 К, концентрация раствора – 1 моль/л.

Стандартный электродный потенциал – электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно равен 0 В.

Ток коррозии – величина тока, вызванного электрохимической коррозией в теле металла.

Электродвижущая сила самопроизвольно образовавшегося гальванического элемента – разница потенциалов между катодными и анодными участками корродирующего металла при равновесии электродных процессов.

Электродный потенциал – разница потенциалов между металлом и раствором электролита, в который погружен металл.

Электрохимическая коррозия металлов – самопроизвольное разрушение металлов вследствие электрохимического взаимодействия с окружающей электролитически проводящей средой.

Электрохимический эквивалент металла – масса металла, для окисления которой требуется 1 Кл электричества; может быть вычислен как отношение эквивалентной массы металла к числу Фарадея.

3.3 Иллюстративный материал

Таблица 3.1 – Стандартные электродные потенциалы

Электрод	Электродная реакция	
		В

Электроды, обратимые относительно катиона

Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⇌ Rb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⇌ K	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⇌ Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⇌ Mn	-1,180
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⇌ Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0,126
H ⁺ /H ₂ (Pt)	H ⁺ + e ⇌ ½ H ₂	0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	+0,521
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⇌ 2Hg	+0,798
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⇌ Hg	+0,854
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⇌ Pt	+1,19
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	+1,50

Электроды, обратимые относительно аниона

S/S ²⁻	S + 2e ⇌ S ²⁻	-0,447
I ₂ /2I ⁻	I ₂ + 2e ⇌ 2I ⁻	+0,536
Br ₂ /2Br ⁻	Br ₂ + 2e ⇌ 2Br ⁻	+1,065
O ₂ + 2H ₂ O/4OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⇌ 4OH ⁻	+ 1,227

$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
----------------------------	--	--------

Таблица 3.2 – Электроды сравнения и их потенциалы относительно нормального водородного электрода (н. в. э.) при температуре 25 °С

Электрод сравнения	Схема	Потенциал, В
Насыщенный каломельный (н. к. э.)	$\text{KCl}_{\text{нас}}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$	+0,24
Ртутно-сульфатный	$\text{K}_2\text{SO}_4_{\text{нас}}, \text{HgSO}_4/\text{Hg}$	+0,71
Медно-сульфатный	$\text{CuSO}_4_{\text{нас}}, \text{Cu}$	+0,32
Хлоросеребряный	$\text{KCl}_{\text{нас}}, \text{AgCl}/\text{Ag}$	+0,20
	1 М $\text{KCl}, \text{AgCl}/\text{Ag}$	+0,235
	Морская вода, AgCl/Ag	+0,25
Цинковый	Морская вода/ Zn	-0,79
	Пресная вода/ Zn	-0,83

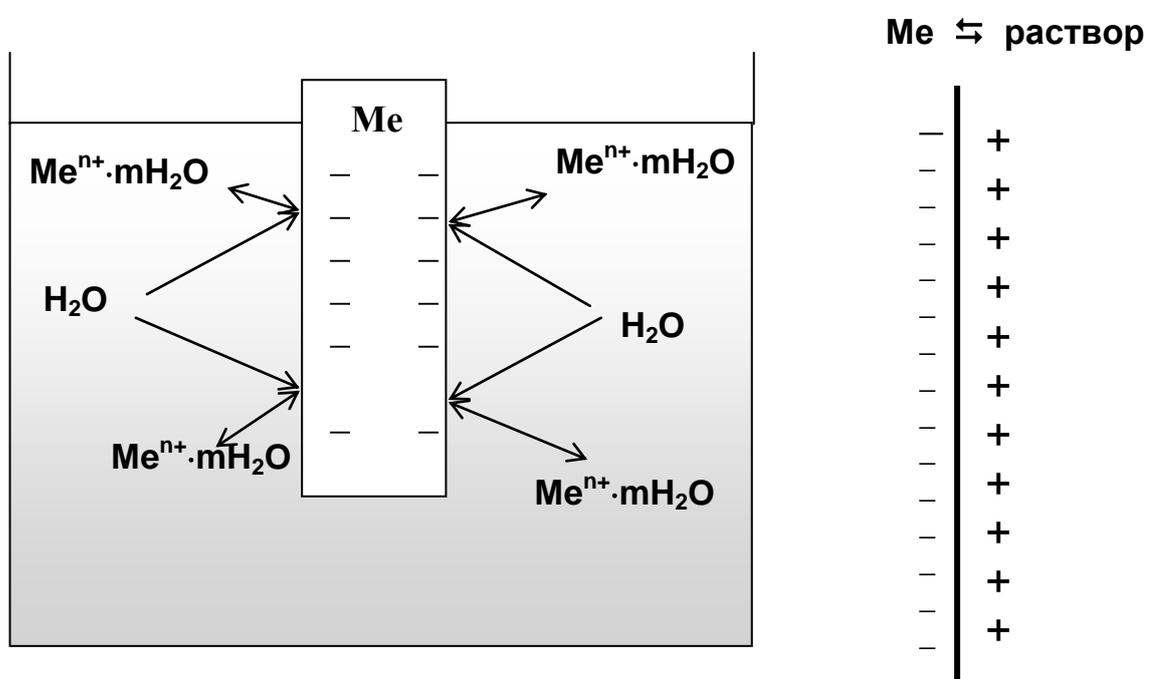
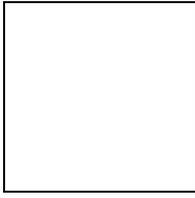
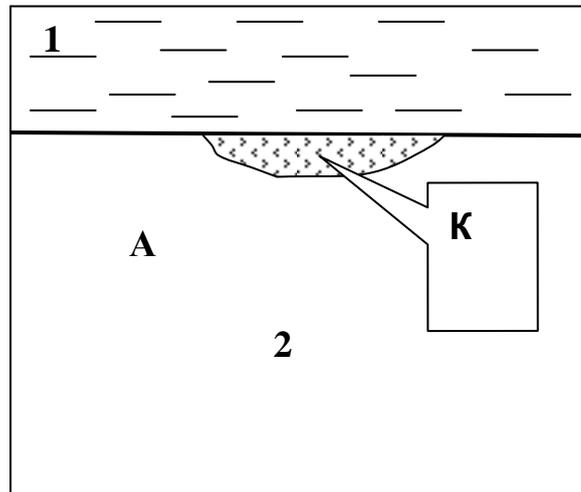


Рисунок 3.1 – Происхождение электродного потенциала. Образование двойного электрического слоя на границе раздела «металл-раствор»



a – отрицательный заряд; *b* – отсутствие заряда; *в* – положительный заряд

Рисунок 3.2 – Схема перезарядки поверхности металла при анодной поляризации



1 – окружающая среда-электролит; 2 – металлическое изделие; А и К – или разные металлы, или интерметаллиды, или структурно неоднородные частицы металла, обладающие различными электродными потенциалами – $\varphi_A < \varphi_K$

Рисунок 3.3 – Образование гальванического элемента при электрохимической коррозии

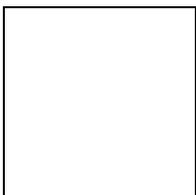
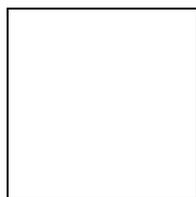


Рисунок 3.4 – Схема электрохимического коррозионного процесса

Таблица 3.3 – Потенциалы водородного и кислородного электродов в различных средах

Среда	Нейтральная	Кислая
Потенциал водородного электрода, В	-0,415	0,000
Потенциал кислородного электрода, В	+0,815	+1,23



а – обычный элемент; б – модель коррозионного элемента; в – коррозионный элемент;
А – анод; К – катод; е – электроны

Рисунок 3.5 – Схема гальванических элементов

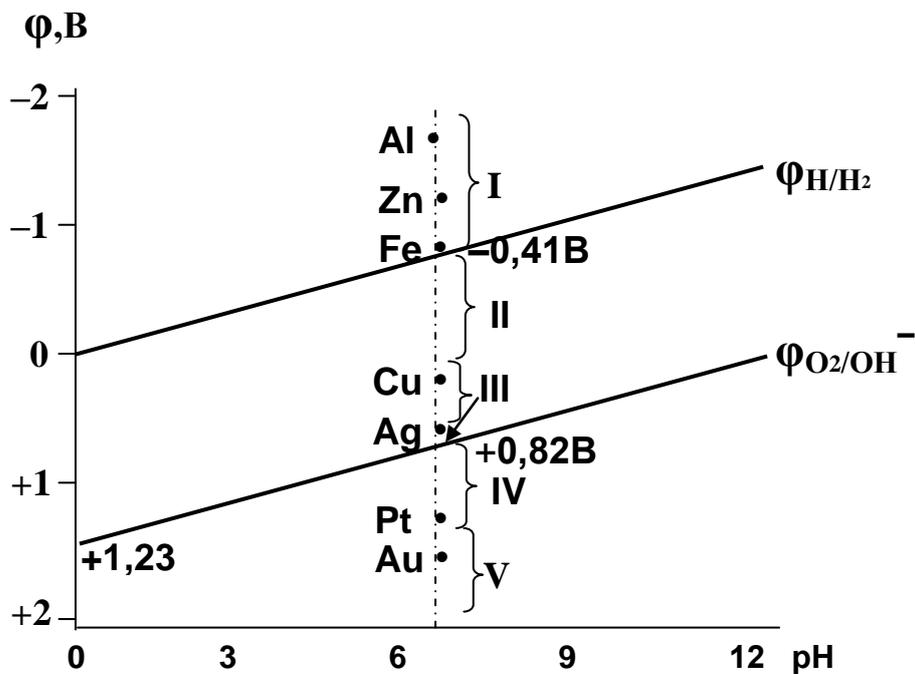


Рисунок 3.6 – Сравнение потенциалов водородного и кислородного электродов с потенциалами стандартных металлических электродов

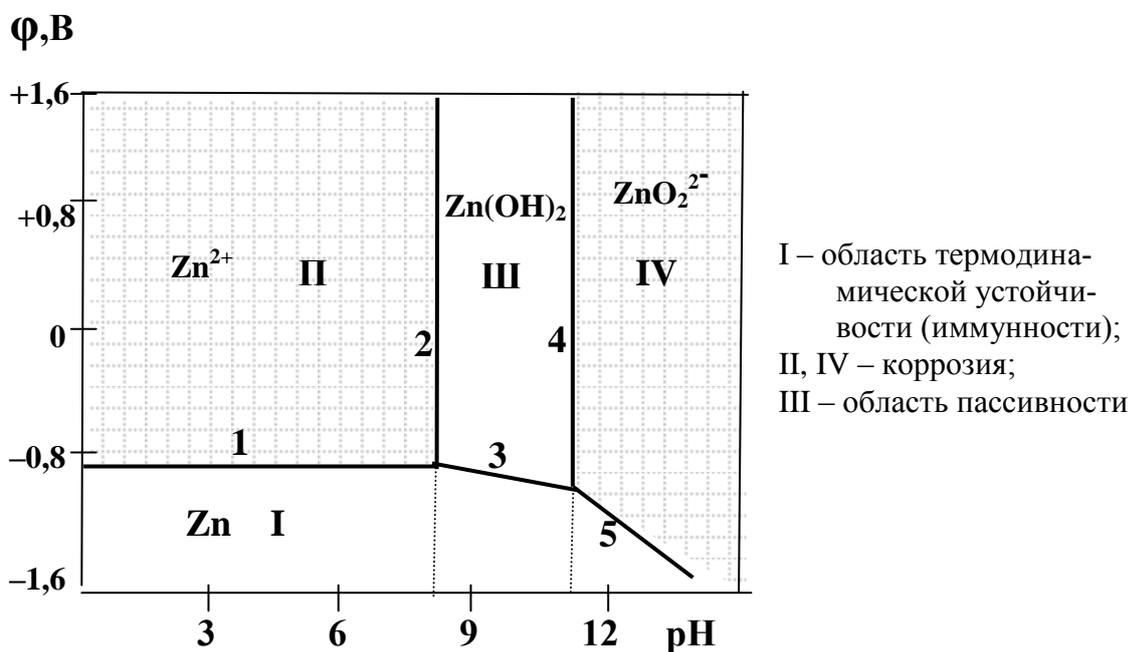


Рисунок 3.7 – Диаграмма Пурбэ для цинка

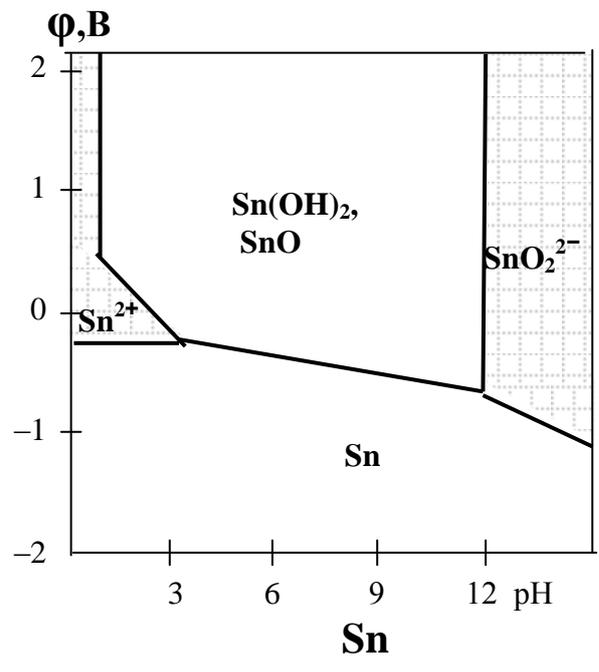
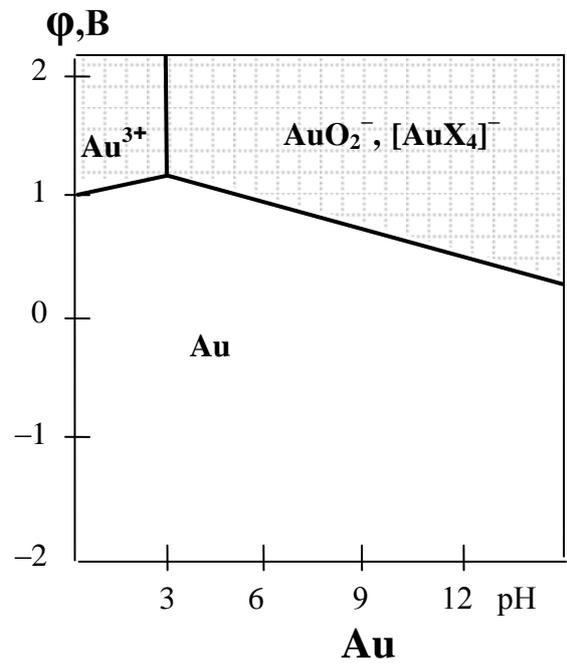
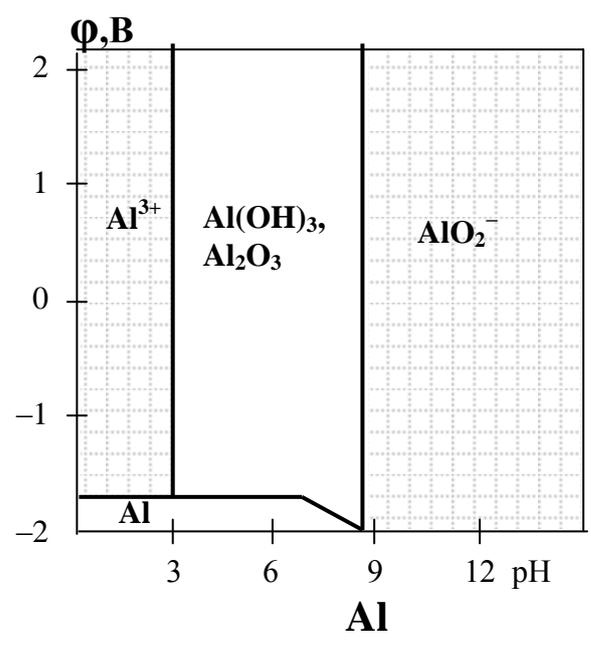
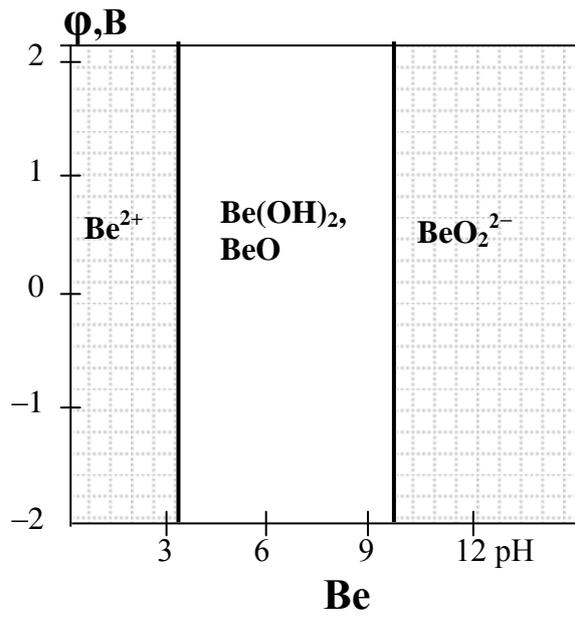


Рисунок 3.8 – Диаграммы Пурбэ для некоторых металлов

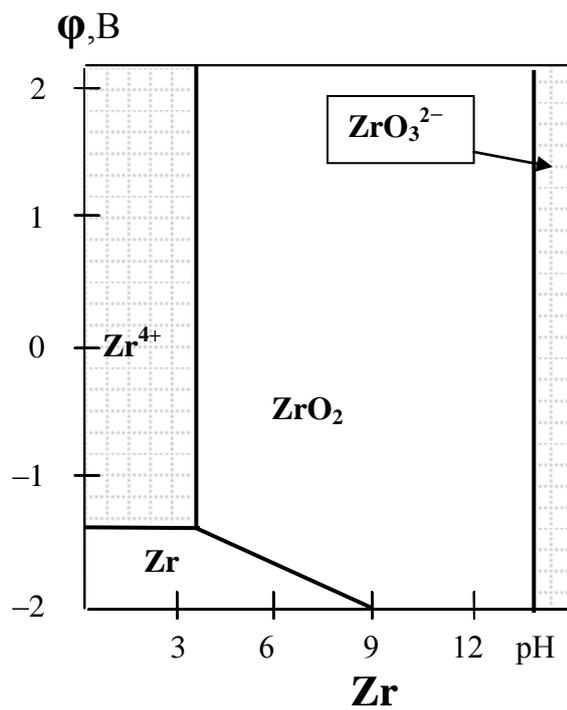
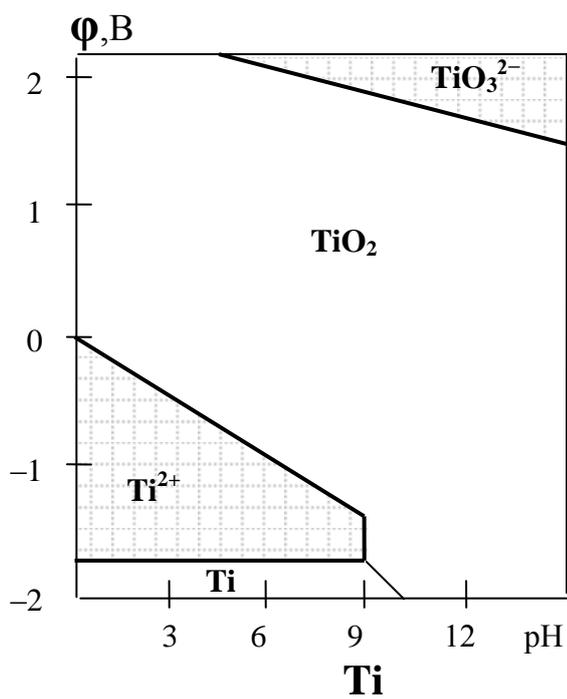
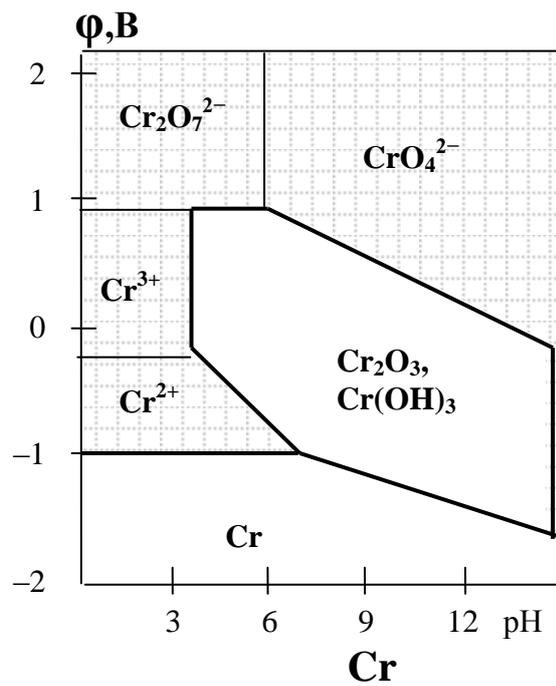
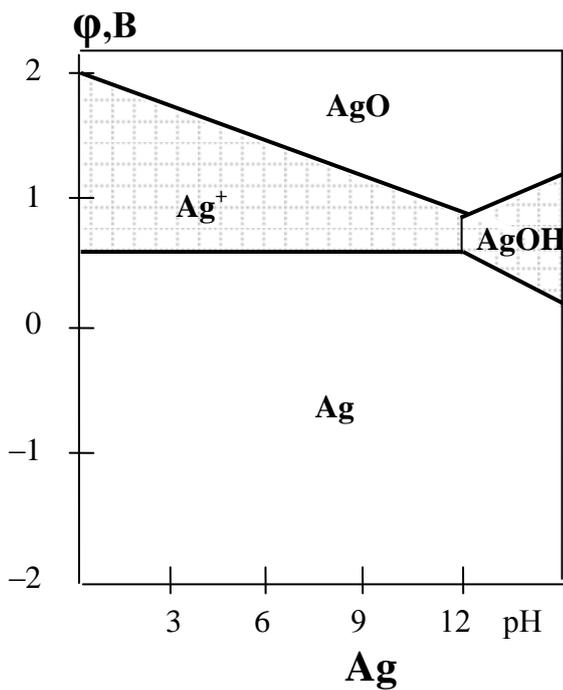


Рисунок 3.8, лист 2

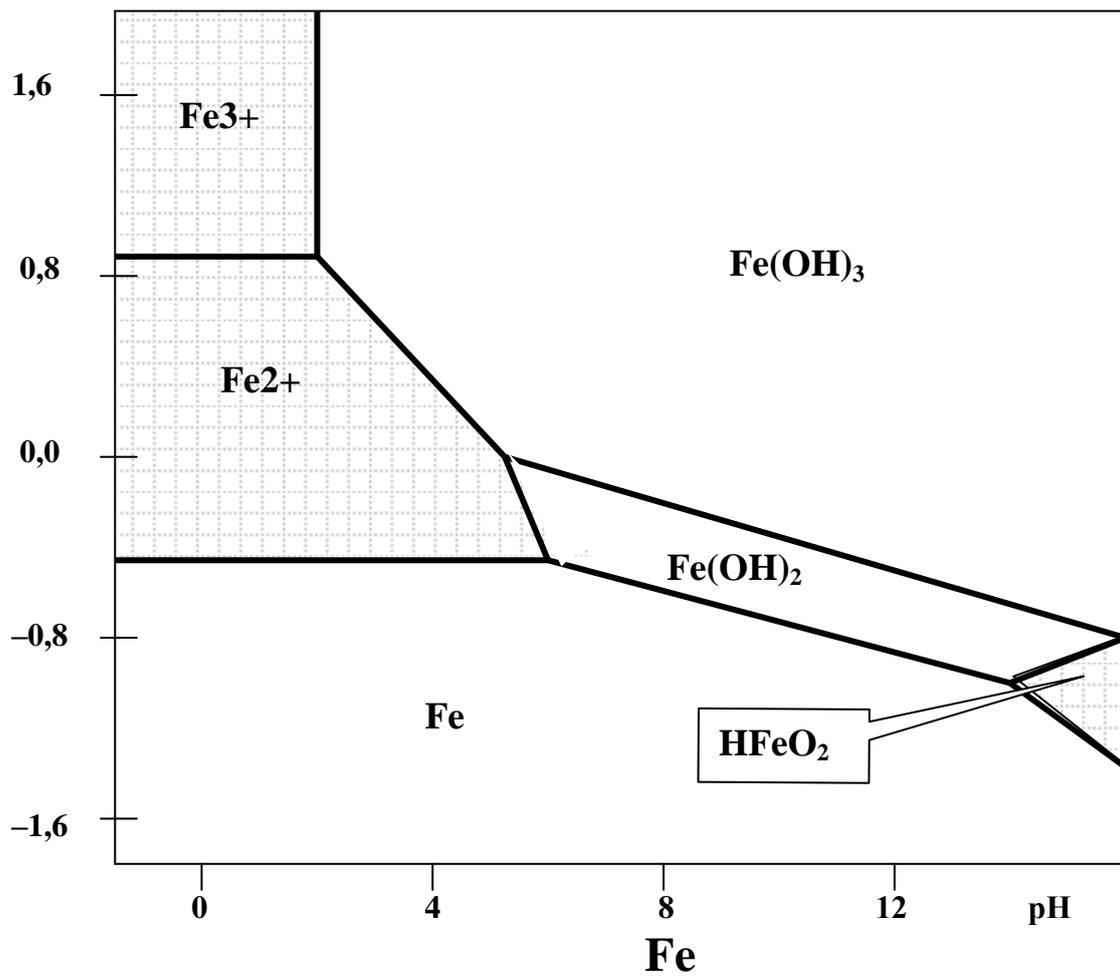
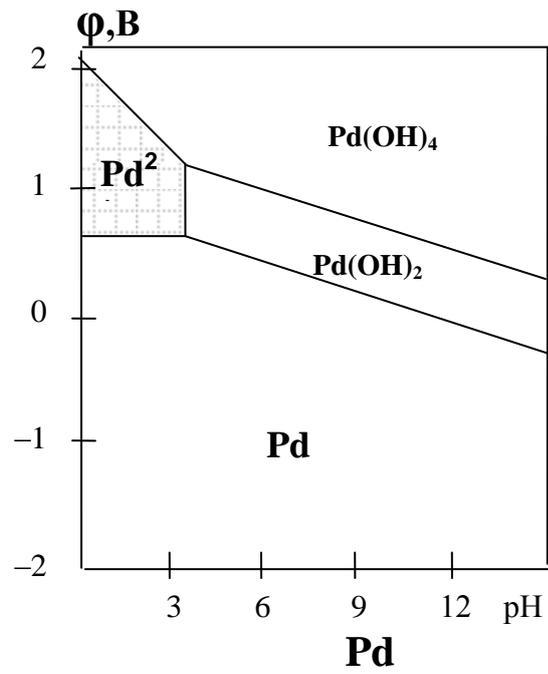
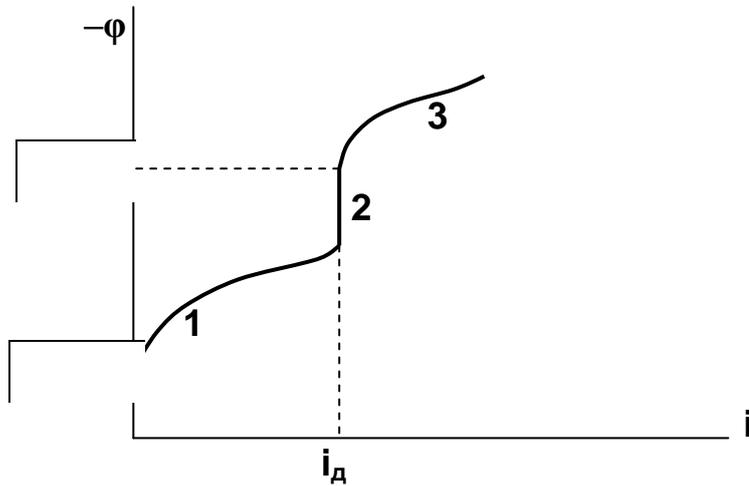


Рисунок 3.8, лист 3

Таблица 3.4 – Значения коэффициента a уравнения Тафеля для некоторых металлов

Металл	Cd	Zn	Cu	Fe	Pt
a, B	1,40	1,24	0,87	0,70	0,1



1 – кислородная деполяризация; 2 – участок предельного (диффузионного) тока; 3 – водородная деполяризация

Рисунок 3.9 – Полная кривая катодной деполяризации

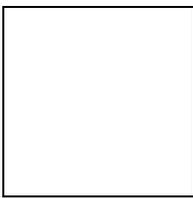


Рисунок 3.10 – Зависимость растворимости кислорода воздуха в воде от температуры. Цифры на кривых – давление воздуха в атмосферах

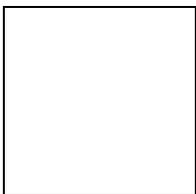


Рисунок 3.11 – Влияние температуры на коррозию железа в воде с растворенным кислородом

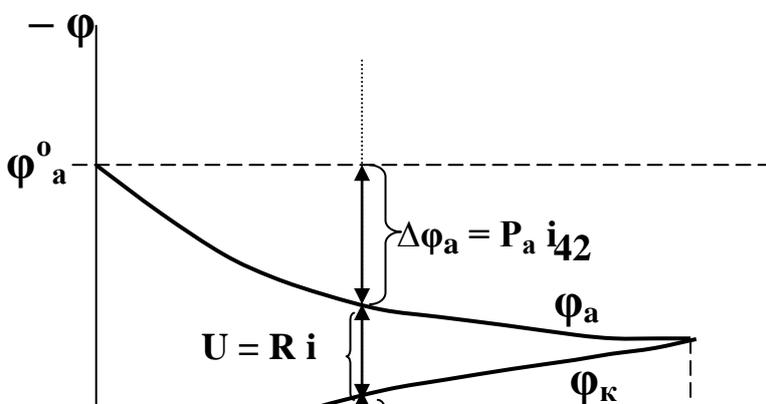


Рисунок 3.12 – Пример коррозионной диаграммы Эванса

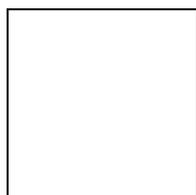


Рисунок 3.13 – Возникновение аэрационной гальванической пары при прохождении стальной трубы через участки грунта с разной проницаемостью для воздуха

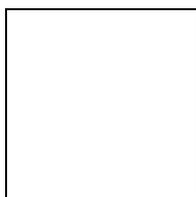


Рисунок 3.14 – Поляризационные коррозионные диаграммы для основных случаев контроля процесса электрохимической коррозии

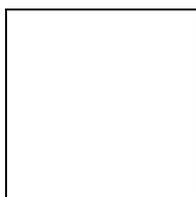


Рисунок 3.15 – Обобщенная схема анодной поляризационной кривой

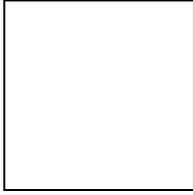


Рисунок 3.16 – Влияние содержания примесей на скорость коррозии цинка (исходная чистота цинка 99,988%) в разбавленной H_2SO_4 (18 г/л)

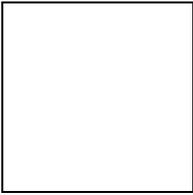


Рисунок 3.17 – Влияние примесей на кинетику коррозии цинка в 0,5н H_2SO_4

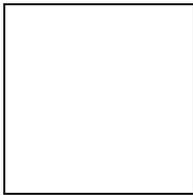


Рисунок 3.18 – Возможные кривые изменения потенциала бинарного сплава в зависимости от его состава

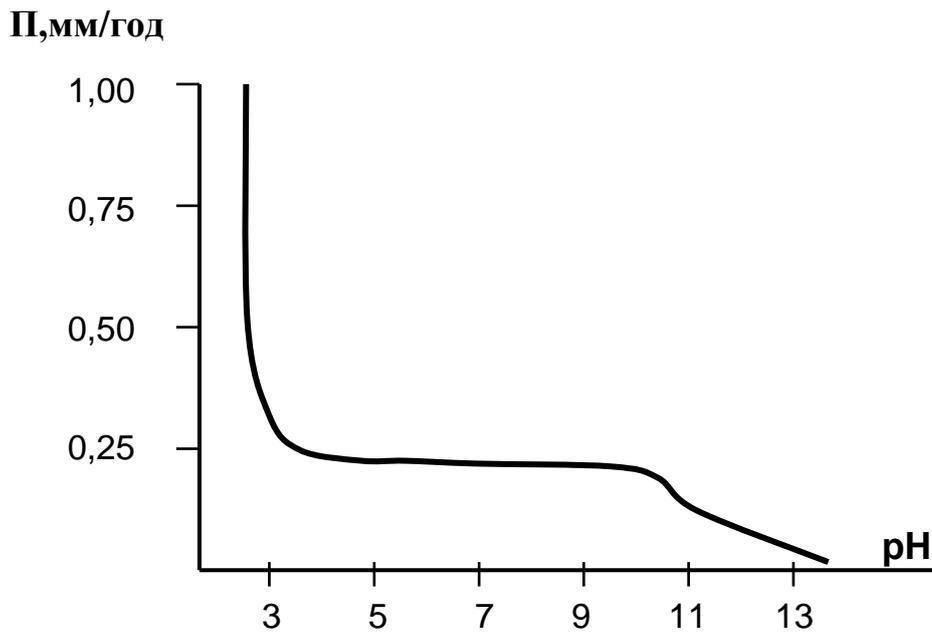


Рисунок 3.19 – Влияние pH на скорость коррозии железа в воде

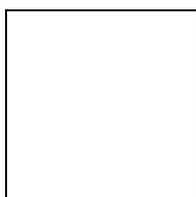


Рисунок 3.20 – Зависимости скорости коррозии от кислотности среды

Таблица 3.5 – Время до начала коррозии (суток) для углеродистой стали (0,8%С) в условиях влажной атмосферы

Характер обработки поверхности	Время до начала коррозии, суток
Обработка напильником или на токарном станке	10
Полировка наждачной бумагой № 1 или 2	10
Полировка наждачной бумагой № 1/0 или 2/0	12
Полировка наждачной бумагой № 4/0 или 5/0	20
Полировка сукном	28

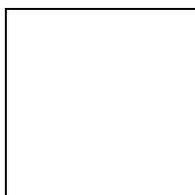


Рисунок 3.21 – Влияние концентрации NaNO_2 на коррозию малоуглеродистой стали (21 сутки) в растворе 7,5 г/л NaCl при 15 и 30⁰ С

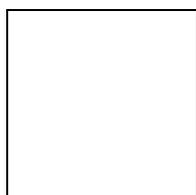


Рисунок 3.22 – Влияние концентрации различных замедлителей на коррозию железа в воде в течение пяти суток



I – инкубационный период (около 85 % времени);

II – развитие трещины;

III – лавинообразное разрушение

Рисунок 3.23 – Развитие трещины при коррозионном растрескивании
(по Н.Д. Томашову)

Таблица 3.6 – Некоторые среды, вызывающие коррозионное растрескивание важнейших металлов и сплавов

Металл или сплав	Среда	Характер трещин
Углеродистые стали	Растворы NaOH, NaOH – Na ₂ SiO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ , NH ₄ OH, NaNO ₃ , морская вода	Межкристаллитные
Нержавеющие стали	Растворы хлоридов, в том числе MgCl ₂ , растворы NaCl – H ₂ O ₂ , морская вода	Межкристаллитные и транскристаллитные
Медь и ее сплавы	Растворы и пары аммиака, амины, вода и водяной пар	Межкристаллитные и транскристаллитные
Сплавы на основе алюминия	Растворы NaCl, NaCl – H ₂ O ₂ , морская вода, воздушной пар	Межкристаллитные
Никель и сплавы никеля	Расплавленный NaOH, концентрированные растворы щелочей, плавиковая и кремнефтористоводородная кислота	Межкристаллитные и транскристаллитные
Сплавы титана	Дымящая азотная кислота, морская вода, гидразин, метиловый спирт	Межкристаллитные и транскристаллитные

Таблица 3.7 – Влияние коррозионной среды на усталостную прочность некоторых сплавов железа и никеля

Сплав	Химический состав, %	Усталостная прочность σ , Мн/м ²			Число циклов $\cdot 10^6$
		Воздух	Пресная вода	Морская вода	
Углеродистая сталь	0,16C	176,5	–	39,2	20
	0,24C	178,5	117,5	–	20
	0,45C	304	117,5	–	20
Низколегированная сталь	0,25C; 1,5Ni; 0,73Cr	470,7	110,8	96,1	20
	0,47C; 1,5Si; 3,1Ni	608	82,4	–	20
	0,28C; 3,7Ni	338,3	156,9	109,8	20
Коррозионностойкая сталь	0,38C; 14,5Cr	608	258,9	185,3	50
	0,19C; 20,9Cr	323,6	278,5	206,9	50
Стальное литье	0,19C	196,1	117,7	39,2	50
	0,19c; 12,4Cr	313,8	156,9	78,5	50
Чугун	3,3C; 1,52Si; 0,86Mn	127,5	88,3	78,5	50
Никель и его сплавы	98,9Ni	227,5	165,7	152	50
	78Ni; 21Cu	110,8	110,8	110,8	100

4 КОРРОЗИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

4.1 Реферат

Атмосферная коррозия, ее факторы. Грунтовая коррозия, влияние влажности, пористости, электропроводности почвы, температуры. Морская коррозия. Коррозия под действием блуждающих токов.

Коррозия основных конструкционных материалов на основе железа и его сплавов. Коррозия железа, стали и чугуна. Внутренние и внешние факторы коррозии этих материалов.

4.2 Основные понятия и определения

Адсорбционные пленки влаги – тонкие невидимые пленки влаги, которые образуются на металле в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при влажности выше критической (60-70%).

Атмосферная коррозия – коррозия металлов в условиях естественной атмосферы. Протекает на поверхности металла, покрытого тонкой пленкой влаги почти всегда с кислородной деполяризацией.

Аустенитные нержавеющие стали – легированные стали с аустенитной структурой. Обладают высокой коррозионной стойкостью, содержат большие количества хрома, никеля и кремния, которые облегчают образование пассивного состояния. В высокохромистых сталях хром образует с железом твердые растворы замещения на основе кристаллических решеток аустенита и феррита, а также карбиды и интерметаллическое соединение с железом (так называемую σ -фазу), содержащее 50 мольных процента хрома.

Аэрационная гальваническая пара – результат неравномерного притока кислорода к разным частям металлической поверхности. Более

аэрируемые участки металла играют роль катода, менее аэрируемые – роль анода.

Биологическая коррозия – коррозия в результате действия микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности.

Влажность почвы – содержание воды в почве. Различают влажность почвы абсолютную (процентное содержание воды) и относительную – отношение влагоемкости к максимальной влагоемкости.

Коррозионная усталость – разрушение металла при одновременном действии коррозионной среды и циклических механических нагрузок.

Коррозионное растрескивание – результат воздействия коррозионной среды и растягивающих напряжений.

Коррозия под действием блуждающих токов – коррозия в результате утечки тока из металлического изделия в окружающую среду.

Критическая влажность – относительная влажность, при которой начинается адсорбционная конденсация влаги.

Критическое (пороговое) напряжение – механическое напряжение, ниже которого сплав в данной коррозионной среде не подвергается коррозионному растрескиванию.

Морская коррозия – коррозия в условиях морской воды. Наиболее опасные факторы морской коррозии – высокая соленость (а значит, и высокая электропроводность) морской воды, наличие ионов Cl^- , растворенного кислорода, микроорганизмов, обрастание. Самый опасный участок – ватерлиния и чуть выше.

Неравномерность аэрации поверхности металлического изделия – неравномерное поступление воздуха к различным участкам поверхности металла.

Пористость (воздухопроницаемость) почвы – фактор, влияющий на скорость почвенной коррозии. Чем выше пористость, тем агрессивнее

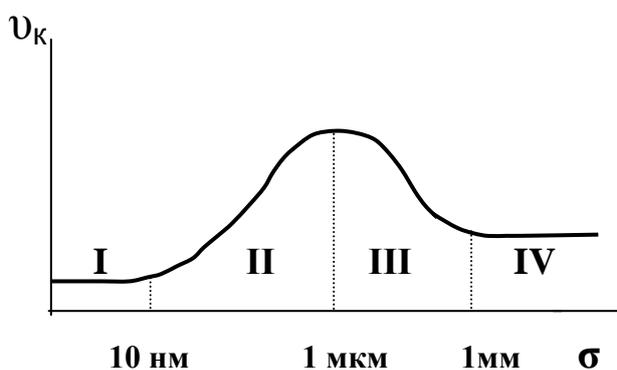
сивнее почва. Это объясняется затрудненной диффузией кислорода к катодным участкам металла через почвенные капилляры.

Почвенная (грунтовая коррозия) – коррозия металлических изделий, эксплуатируемых в грунте. На скорость почвенной коррозии влияют: влажность, пористость почвы, ее неоднородность, солевой состав, кислотность, электропроводность почвы, наличие микроорганизмов.

Фазовая пленка влаги – видимая пленка влаги, образующаяся на поверхности металла при влажности около 100 % (дождь, другие осадки).

Электропроводность почвы - показатель коррозионной агрессивности почвы, учитывающий в большей или меньшей степени влияние большинства факторов. Косвенно характеризует влажность, соленость и пористость почвы. По величине электропроводности можно судить о степени агрессивности почвы.

4.3 Иллюстративный материал



I – сухая коррозия; II – влажная коррозия в адсорбционной пленке; III – мокрая коррозия в фазовой пленке; IV – полное погружение

Рисунок 4.1 – Влияние толщины водной пленки σ на скорость коррозии

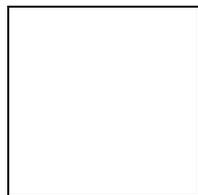


Рисунок 4.2 – Характерные кинетические кривые атмосферной коррозии некоторых металлов

Таблица 4.1 – Влияние климатических условий на скорость атмосферной коррозии

Фактор	Примерное возрастание скорости коррозии, раз
Продолжительность увлажнения от 750 до 3250 ч	5
Увеличение толщины пленки влаги от 30 мкм до 1 мм	2
Изменение атмосферы от сельской до городской	2
Изменение атмосферы от сельской до морской	1,3 – 8

Таблица 4.2 – Приблизительная характеристика скорости атмосферной коррозии в городской атмосфере по Хадсону

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

Таблица 4.3 – Влияние атмосферы на относительную скорость атмосферной коррозии углеродистой стали

Атмосфера	Относительная скорость коррозии
Сухая континентальная	1 – 9
Морская чистая	38
Морская индустриальная	50
Индустриальная	65
Индустриальная, сильно загрязненная	100

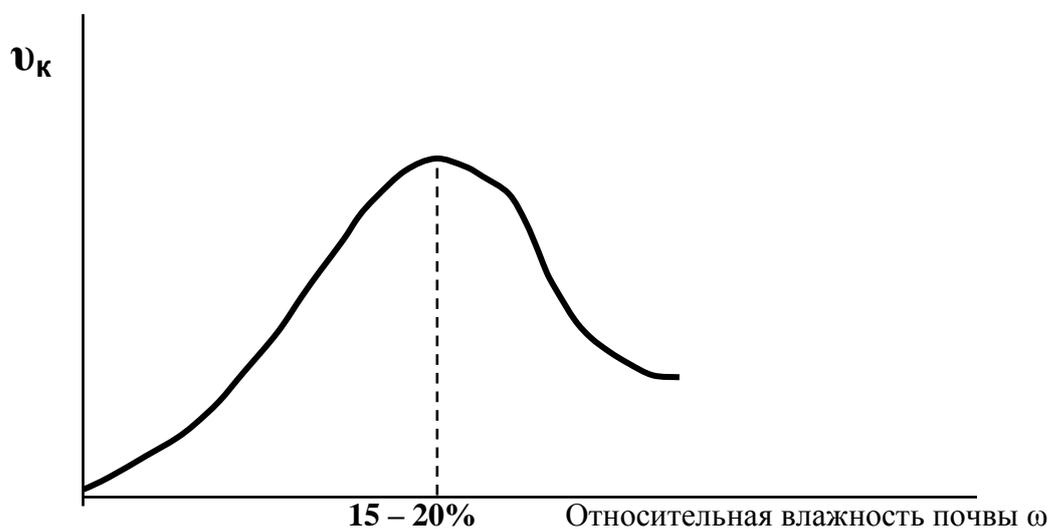


Рисунок 4.3 – Влияние влажности почвы (в процентах от максимальной влагоемкости) на скорость почвенной коррозии

Таблица 4.4 – Влияние изменения условий на основные стадии и скорость грунтовой коррозии металлов

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

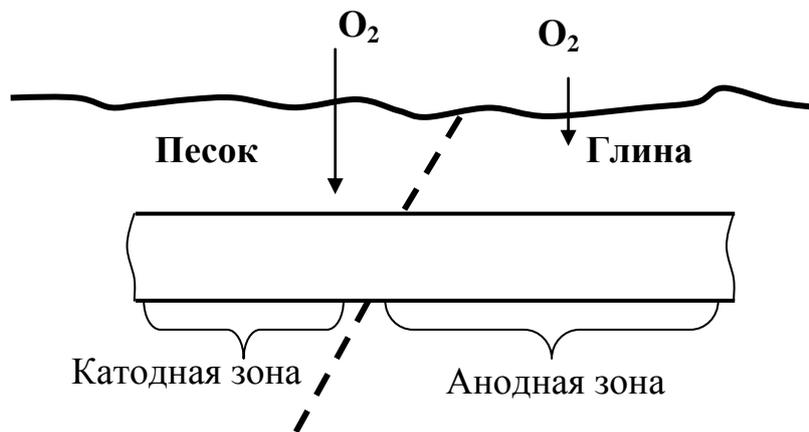


Рисунок 4.4 – Возникновение коррозионного гальванического элемента при неравномерной аэрации вследствие различной пористости почвы

Таблица 4.5 – Электропроводность (удельное сопротивление) почвы

Удельное сопротивление ρ , Ом·м	< 5	5...10	10...20	20...100	> 100
Агрессивность почвы	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

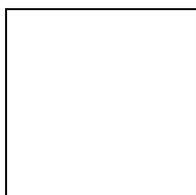


Рисунок 4.5 – Схема возникновения блуждающего тока

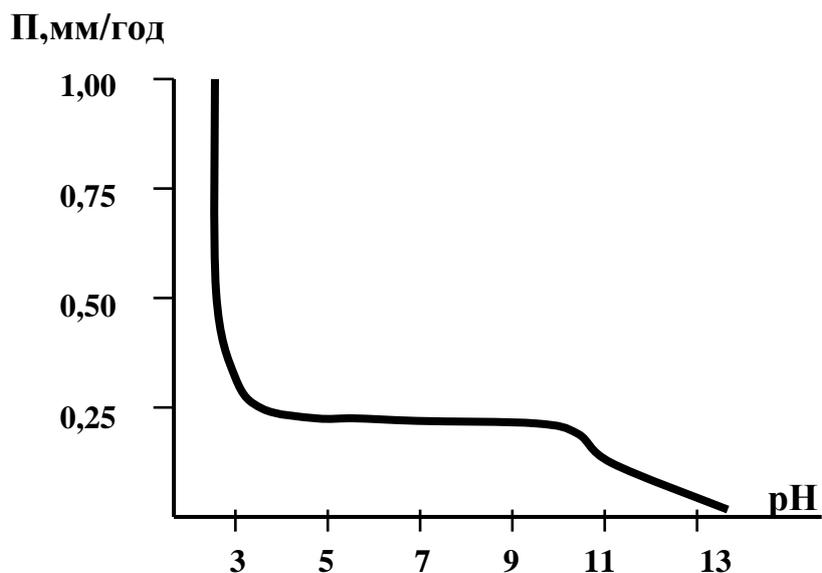
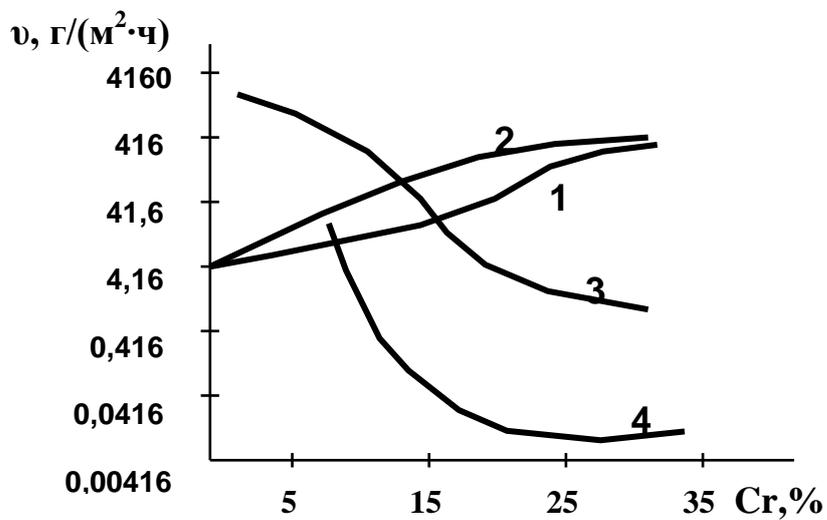


Рисунок 4.6 – Влияние рН на скорость коррозии железа в воде



Рисунок 4.7 – Влияние температуры отпуска после закалки на скорость коррозии стали, содержащей 0,9% углерода



1 – HCl; 2 – 5%-ная H₂SO₄; 3 – 5%-ная HNO₃; 4 – 35%-ная HNO₃

Рисунок 4.8 – Влияние содержания хрома на скорость коррозии стали в растворах кислот

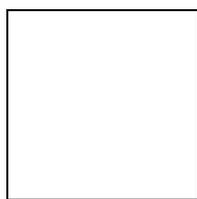


Рисунок 4.9 – Влияние относительной влажности воздуха на скорость атмосферной коррозии железа в воздухе с 0,01% SO₂ в течение 55 суток

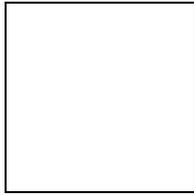


Рисунок 4.10 – Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии стали в дистиллированной воде при 25°C

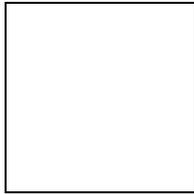


Рисунок 4.11 – Влияние концентрации нейтрального раствора соли (NaCl) на скорость коррозии железа при 18°C

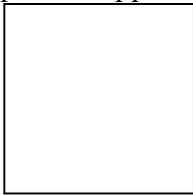


Рисунок 4.12 – Влияние природы аниона солей галогеноводородных кислот на скорость коррозии железоуглеродистых сплавов

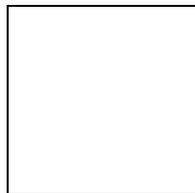


Рисунок 4.13 – Влияние влажности на скорость коррозии стали в песке (1), в глине (2)

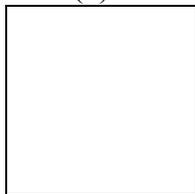


Рисунок 4.14 – Влияние скорости движения водной среды на скорость коррозии железа в морской воде

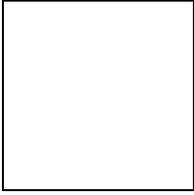


Рисунок 4.15 – Типичная кривая усталости металла, демонстрирующая предел прочности

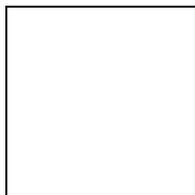


Рисунок 4.16 – Взаимосвязь между растягивающим напряжением и временем разрушения металлического изделия в случае коррозии под напряжением

5 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И КОРРОЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

5.1 Реферат

Классификация методов защиты металлов от коррозии. Металлические защитные покрытия. Гальванические покрытия. Термодиффузионные покрытия. Метод погружения в расплавленный металл. Плакирование. Металлизация напылением. Неметаллические защитные покрытия. Неорганические покрытия. Лакокрасочные покрытия. Покрытие смолами и пластмассами. Эмали. Ингибиторы коррозии и антикоррозийные смазки. Обработка коррозионной среды. Ингибиторы для растворов. Ингибиторы атмосферной коррозии. Антикоррозийные смазки. Обработка коррозионной среды. Электрохимическая защита. Катодная защита. Анодная защита. Консервация металлоизделий.

Методы коррозионных испытаний. Классификация методов и цель исследований. Лабораторные методы. Полевые и натурные испытания.

5.2 Основные понятия и определения

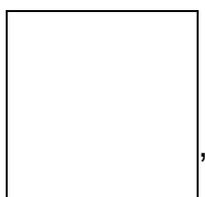
Анодная защита – анодная поляризация металла путем смещения его потенциала в область пассивности. При этом защищаемое изделие присоединяют к положительному полюсу источника тока, а вспомогательный электрод (катод) – к отрицательному.

Анодные ингибиторы – пассиваторы анодных участков. Чаще всего это неорганические окислители – хроматы, нитраты, нитриты, молибдаты, вольфраматы.

Анодные покрытия – металлические покрытия, имеющие более отрицательный электродный потенциал по сравнению с потенциалом защищаемого металла. Примерами анодных покрытий для сталей могут быть цинк, кадмий, алюминий.

Антикоррозионные смазки – смазочные материалы, наносимые на поверхность металла для предотвращения коррозии – нефтяные масла, воск, вазелин.

Защитное действие ингибиторов – параметр, определяемый по формуле



где v_0 и v – скорость коррозии при отсутствии ингибитора и с ингибитором.

Ингибиторы атмосферной коррозии – ингибиторы, применяемые для защиты от атмосферной коррозии; подразделяются на летучие (защищают металл, находясь в газовой фазе) и нелетучие (наносятся на поверхность металла или упаковки).

Ингибиторы коррозии – вещества, замедляющие коррозию. Их вводят в небольших количествах в окружающую среду.

Исследование коррозии в электролитах – готовят образцы заданных размеров, предварительно очистив и обезжирив их поверхность; подвешивают или закрепляют в соответствующих установках на приспособлениях из стекла или полимерных материалов. В качестве среды часто используют 3%-ный раствор NaCl. Испытания проводят при полном или частичном постоянном погружении, периодическом погружении, перемешивании, аэрации.

Исследование газовой коррозии – проводят либо в воздухе, либо в специально созданной смеси газов, имитирующей конкретные условия

эксплуатации. В итоге получают данные для определения кинетических уравнений скорости газовой коррозии.

Катодная защита – катодная поляризация защищаемого металла путем присоединения отрицательного полюса внешнего источника тока к защищаемой конструкции, а положительного полюса – к вспомогательному электроду – аноду (в качестве анода применяют лом черных металлов, отслужившие рельсы, старые трубы).

Катодные ингибиторы – вещества, уменьшающие эффективность катодного процесса или уменьшающие площади катодных участков. Снижение эффективности катодного процесса достигается за счет уменьшения концентрации растворенного кислорода в растворе (пример – сульфит натрия Na_2SO_3) или повышения перенапряжения выделения водорода [примеры – AsCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$].

Катодные покрытия – металлические покрытия, имеющие более положительный электродный потенциал по сравнению с потенциалом защищаемого металла. Как катодные покрытия для сталей используются медь, никель, серебро, золото, хром, олово, свинец.

Классификация методов защиты от коррозии – см. с. 75.

Коррозионно-механические испытания – испытания на коррозию под напряжением проводят по двум возможным схемам: при постоянном механическом напряжении, и при постоянной деформации. Способы создания напряжений и деформации могут быть различными. Оценка результатов испытаний проводят по времени растрескивания или полного разрушения. Испытания на коррозионную усталость ведут на обычных машинах для усталостных испытаний металлов, которые снабжают специальной ванной с электролитом. Образец, находясь в контакте с раствором, подвергается циклическим знакопеременным нагрузкам.

Коррозионные исследования и испытания – исследования процессов коррозии для решения разнообразных теоретических и прикладных задач. По характеру организации все методы коррозионных иссле-

дований и испытаний можно разделить на три основные группы: лабораторные методы, полевые испытания, натурные испытания.

Лабораторные методы коррозионных испытаний – ускоренные исследования специально приготовленных образцов в искусственно созданных условиях протекания коррозии. Лабораторные исследования являются ускоренными. Перед их проведением следует проводить теоретический анализ, который позволяет правильно определить методику, условия и продолжительность испытаний, предварительно ограничить круг рассматриваемых металлических материалов.

Лакокрасочные покрытия – лаки (коллоидные растворы высыхающих масел) и краски (суспензия минеральных пигментов в органически связующем – пленкообразователе). В их состав входят также разбавители, наполнители. Защитное действие ЛКП обусловлено: механической изоляцией металла от внешней среды; ингибирующим действием пигмента; электроизолирующими свойствами.

Металлические покрытия – покрытие основного металла другим металлом. По механизму действия металлические покрытия подразделяются на катодные и анодные. Важнейший способ нанесения металлических покрытий – гальванический.

Неметаллические покрытия – покрытия из неметаллических материалов. К ним относятся: неорганические покрытия, лакокрасочные покрытия, смолы и пластмассы, эмали.

Обработка растворов электролитов – уменьшение концентрации деполяризатора (достигается нейтрализацией кислых растворов или удалением кислорода) и введение в него ингибиторов коррозии.

Обработка среды при газовой коррозии – изменение состава окружающей среды с целью исключения или значительного уменьшения термодинамической вероятности протекания коррозии.

Оксидирование – процесс искусственного создания оксидных покрытий. Различают оксидирование химическое, термическое и электрохимическое.

Оксидные и фосфатные пленки – искусственные пленки из оксидов или фосфатов металлов. Процесс создания оксидных покрытий называется оксидированием, а фосфатных – фосфатированием.

Покрытие смолами и пластмассами – наносят послойно в жидком состоянии или футеровкой листовым материалом. Чаще всего используют фенолформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические смолы, асфальтобитумные покрытия. Пластмассовые покрытия (особенно фторопласт) используют для футеровки стальной аппаратуры. Применяют винипласт, полиизобутилен, полиэтилен и др.

Покрытие эмалями – эмали представляют собой стекловидную массу, которую получают сплавлением шихты (песок, мел, глина, полевой шпат) и плавней (бура, сода, поташ и др.). Кроме этого вводят окислы хрома, титана, цинка – они повышают жаростойкость, дают нужную окраску. Эмали стойки к химическому и температурному воздействию до 1100°C, а иногда – до 1400°C. Эмалевую суспензию наносят на очищенную поверхность, и изделие подвергают обжигу при 800...1050°C.

Полевые и натурные испытания – исследования специально подготовленных образцов (испытание конкретных металлических изделий) в естественных условиях (в условиях эксплуатации).

Протекторная защита – катодная поляризация защищаемого изделия достигается использованием в качестве анода металла с более отрицательным электродным потенциалом, чем защищаемый металл. В качестве материала протекторов используют алюминий, магний, цинк или сплавы на основе этих металлов. Целесообразно использовать отходы производства этих металлов.

Радиус действия протектора – расстояние, на котором обеспечивается защитный эффект протекторной защиты. Он зависит от электро-

проводности среды, природы протектора (разницы электродных потенциалов между протектором и защищаемым изделием), особенностей конструкции и других факторов. Сильно увеличивает радиус действия защитное покрытие металла.

Степень истощения ресурсов металлов – для характеристики степени истощения ресурсов металлов можно использовать величину A – отношение их разведанных запасов к прогнозируемой на 20 лет потребности. Тогда все металлы можно разделить на четыре группы:

1) металлы, имеющие большие ресурсы ($A > 10$): бериллий, магний, рений и некоторые другие металлы;

2) металлы, чьи ресурсы ограничены ($10 > A > 5$): ниобий ($A = 9,4$), ванадий (7,1), редкоземельные металлы и иридий (6,0), хром (5,1);

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

4) металлы, чьи ресурсы исчерпаны ($A < 1$): индий (0,7), цинк (0,6), серебро (0,4), висмут (0,3).

Фосфатирование – обработка стальных деталей в горячем растворе кислых фосфатов некоторых металлов (чаще всего марганца, железа, цинка).

Характеристики протекторов – показатели эффективности протекторов, используемых для защиты металлического изделия. К ним относятся: КПД, практический эквивалент, коэффициент относительной эффективности с учетом всех расходов.

Цели коррозионных испытаний – выбор наилучшего металла (сплава) для изготовления конкретного металлического изделия; выбор наилучшего метода защиты от коррозии; оценка коррозионной агрессивности среды; контроль качества выпускаемой продукции или поступающего сырья; определение причин преждевременного выхода металличе-

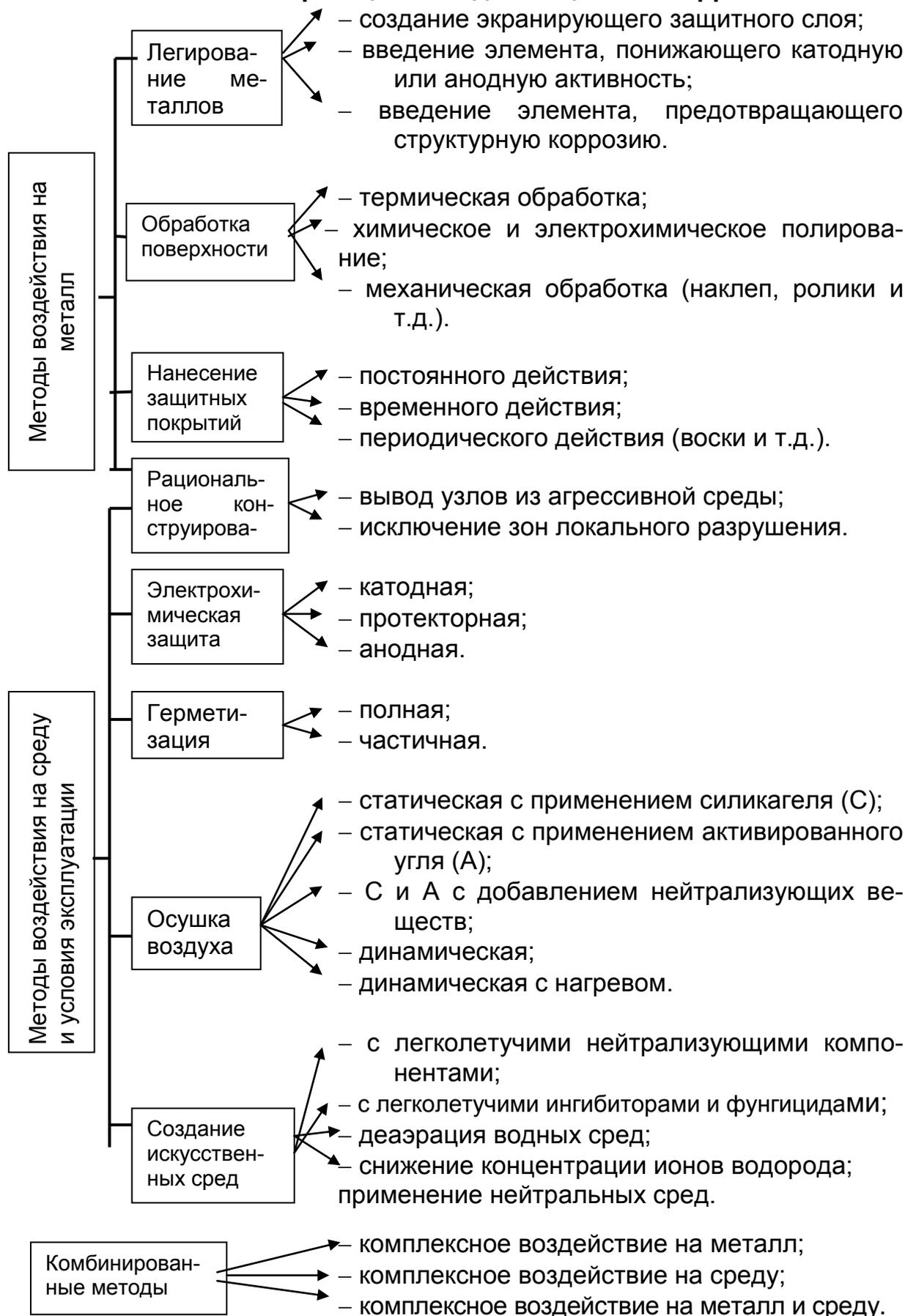
ских изделий из строя; прогнозирование сроков эксплуатации или хранения изделий.

Электрохимическая защита. Сущность электрохимических методов защиты – подвергнуть изделие поляризации. В зависимости от знака поляризации различают катодную (в том числе протекторную) и анодную защиту.

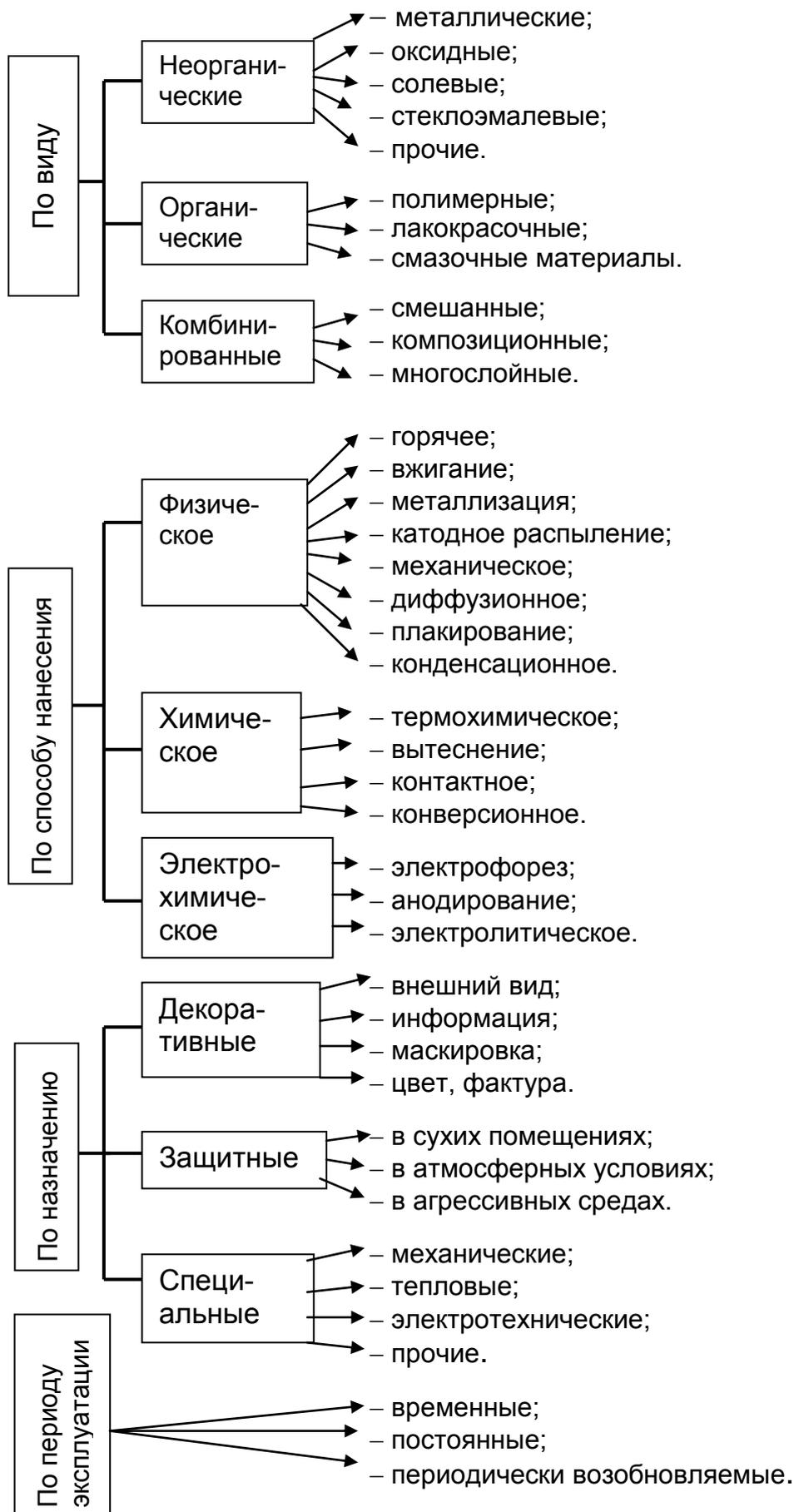
Электрохимические исследования коррозии – исследование электродных процессов и электрических параметров электрохимической коррозии. Они позволяют получить данные, как характеризующие механизм коррозионного процесса, так и определяющие контролирующий (лимитирующий) фактор, а также скорость окисления металла. Основной метод электрохимических исследований – съемка поляризационных кривых, которую можно осуществить гальваностатическим или потенциостатическим способом.

5.3 Иллюстративный материал

Классификация методов защиты от коррозии



Классификация защитных покрытий на металлах



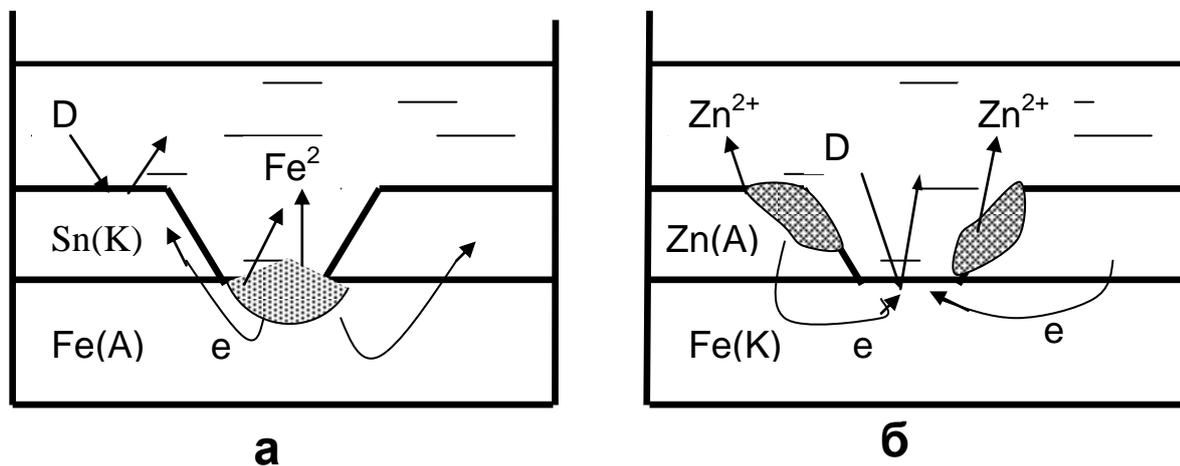


Рисунок 5.1 – Механизм действия катодного (а) и анодного (б) металлического покрытия

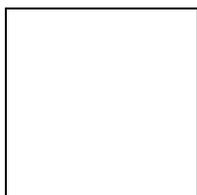
Таблица 5.1 – Основные характеристики некоторых покрытий

Материал или вид покрытия	Электрохимический потенциал, В	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Твердость, Н/см ²	Удельное сопротивление, 10 ⁻⁶ Ом/см
Цинк	-0,76	419	7,14	350	5,75
Хром	-0,71	1800	6,92	2200	15,25
Кадмий	-0,40	321	8,65	200	10,60
Никель	-0,25	1455	8,90	700	7,24
Олово	-0,13	232	7,30	50	11,50
Медь	+0,34	1083	8,95	350	1,65
Серебро	+0,79	961	10,53	250	1,50
Золото	+1,68	1063	19,28	180	2,00
Фосфат	-	750	-	250-300	-
Оксид	-	350	-	3000-4500	-
Хромат	-	-	-	-	-
Эмаль	-	350	-	5000-7000	-
Силикат	-	ок.400	-	4000-8000	-

Таблица 5.2 – Стойкость некоторых покрытий

Материал или вид по- крытия	Условия эксплуатации								
	Сухой воздух	Увлажнение поверхности	Кислые пленки влаги	Щелочные пленки влаги	Пары азотной кислоты	Растворы азотной кислоты	Аммиачные пары	Амины	Мицелий грибов
Цинк	+	Сл	-	-	Сл	-	Сл	-	+
Хром	+	+	+	+	Сл	+	+	+	Сл
Кадмий	+	+	-	-	+	-	+	-	Сл
Никель	+	+	+	+	-	+	-	+	Сл
Олово	+	+	+	-	-	-	-	-	Сл
Медь	+	-	-	-	-	-	-	-	+
Серебро	+	+	+	+	+	-	+	-+	
Золото	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Фосфат	+	+	+	+	-	-	-	-	Сл
Оксид	+	+	+	-	-	-	-	-	Сл
Хромат	+	+	-	-	-	-	-	-	+
Эмаль	+	+	+	+	+	-	+	-	+
Силикат	+	+	+	+	+	-	+	-	+

Примечание. Приняты обозначения: + – стойкие покрытия;
 – – нестойкие покрытия; Сл – слабостойкие покрытия

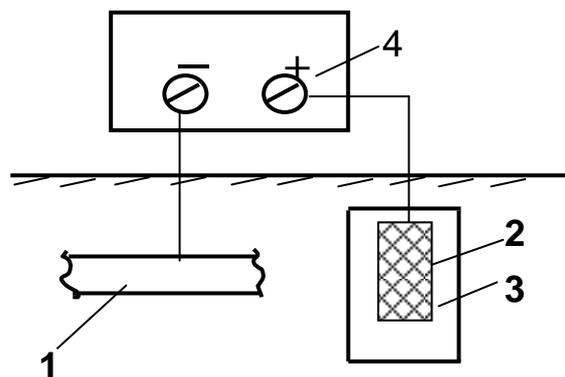


1 – 60 мг/л Ca^{2+} в виде CaCl_2 ; 2 – дистиллированная вода; 3 – 60мг/л полифосфата натрия; 4 – 60мг/л полифосфата натрия + 60 мг/л Ca^{2+} в виде CaCl_2

Рисунок 5.2 – Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии стали в воде при 25°C с добавкой и без добавки полифосфата натрия и хлорида кальция

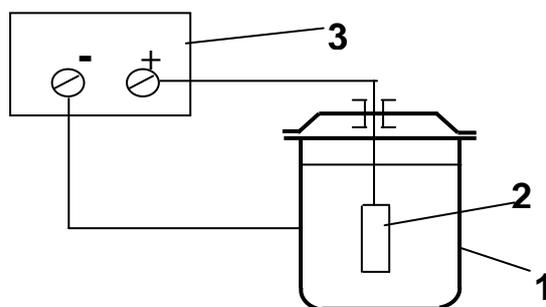
Таблица 5.3 – Защитное действие некоторых летучих ингибиторов коррозии

Ингибитор	Защитное действие, %
Дициклогексилламиннитрит	100
Дибензиламиннитрит	100
Пиперидиннитрит	100
Гексаметилендиамин	80
Циклогексилламинбензоат	80
Диэтаноламин	80
Циклогексилламинкарбонат	60



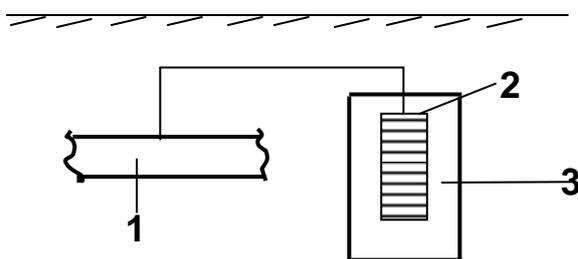
- 1 – защищаемый трубопровод;
- 2 – анод;
- 3 – засыпка;
- 4 – станция катодной защиты (СКЗ)

Рисунок 5.3 – Схема катодной защиты подземного трубопровода



- 1 – защищаемый резервуар;
- 2 – анод;
- 3 – станция катодной защиты (СКЗ)

Рисунок 5.4 – Катодная защита резервуара

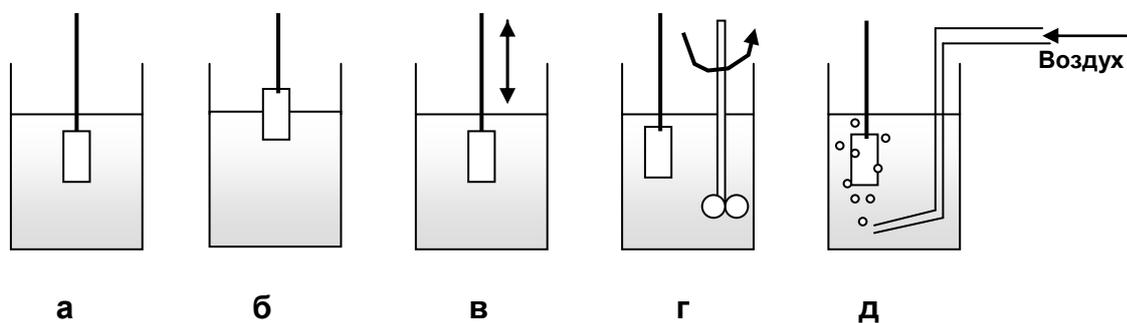


- 1 – защищаемый трубопровод;
- 2 – анод;
- 3 – засыпка

Рисунок 5.5 – Схема протекторной защиты подземного трубопровода

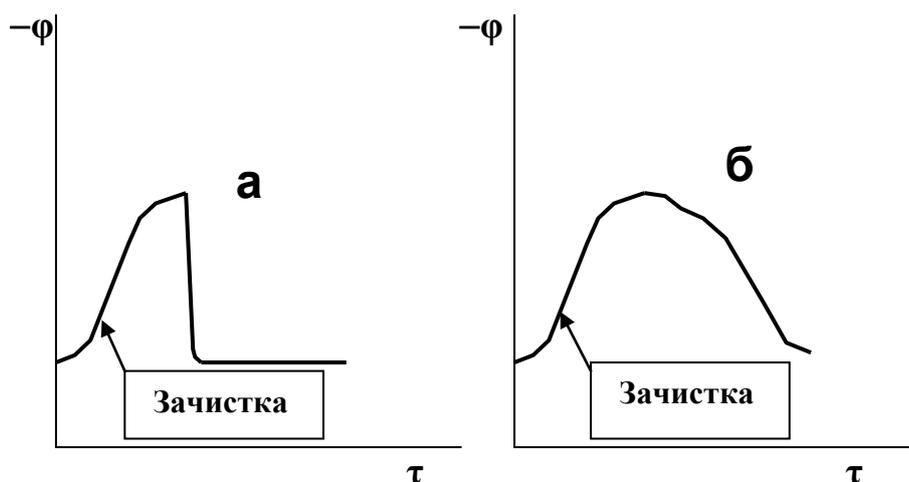
Таблица 5.4 – Характеристики некоторых протекторов

Протектор	Засыпка	КПД, %	Практиче- ский экви- валент, А·ч/кг	Коэффициент отно- сительной эффек- тивности с учетом всех расходов
Цинк Ц-1	45 % глина, 25 % CaSO ₄ , 30 % Na ₂ SO ₄	61,3	500	1,1
Mg	63 % глина, 7 % CaSO ₄ , 20 % Na ₂ SO ₄ , 10 % MgSO ₄	49,0	230	4,8 (наиболее эф- фективный за счет большого радиуса действия)
МЛ-4 Mg 5%, Al – 2-3 %, остальное - Zn	То же	47,5	1040	1,0
АЦ-5 Al – 5 %, остальное - Zn	98 % Ca(OH) ₂ , 1,5 % NaCl, 0,5 % Hg ₂ Cl ₂	54,0	1550	2,3



а – полное постоянное погружение; б – частичное погружение; в – периодическое погружение; г – перемешивание раствора; д – аэрация

Рисунок 5.6 – Схема испытания при погружении в раствор электролита



а – быстрое восстановление; б – медленное восстановление

Рисунок 5.7 – Определение способности металла к восстановлению пассивного состояния

Таблица 5.5 – Сравнение анодной и катодной защиты

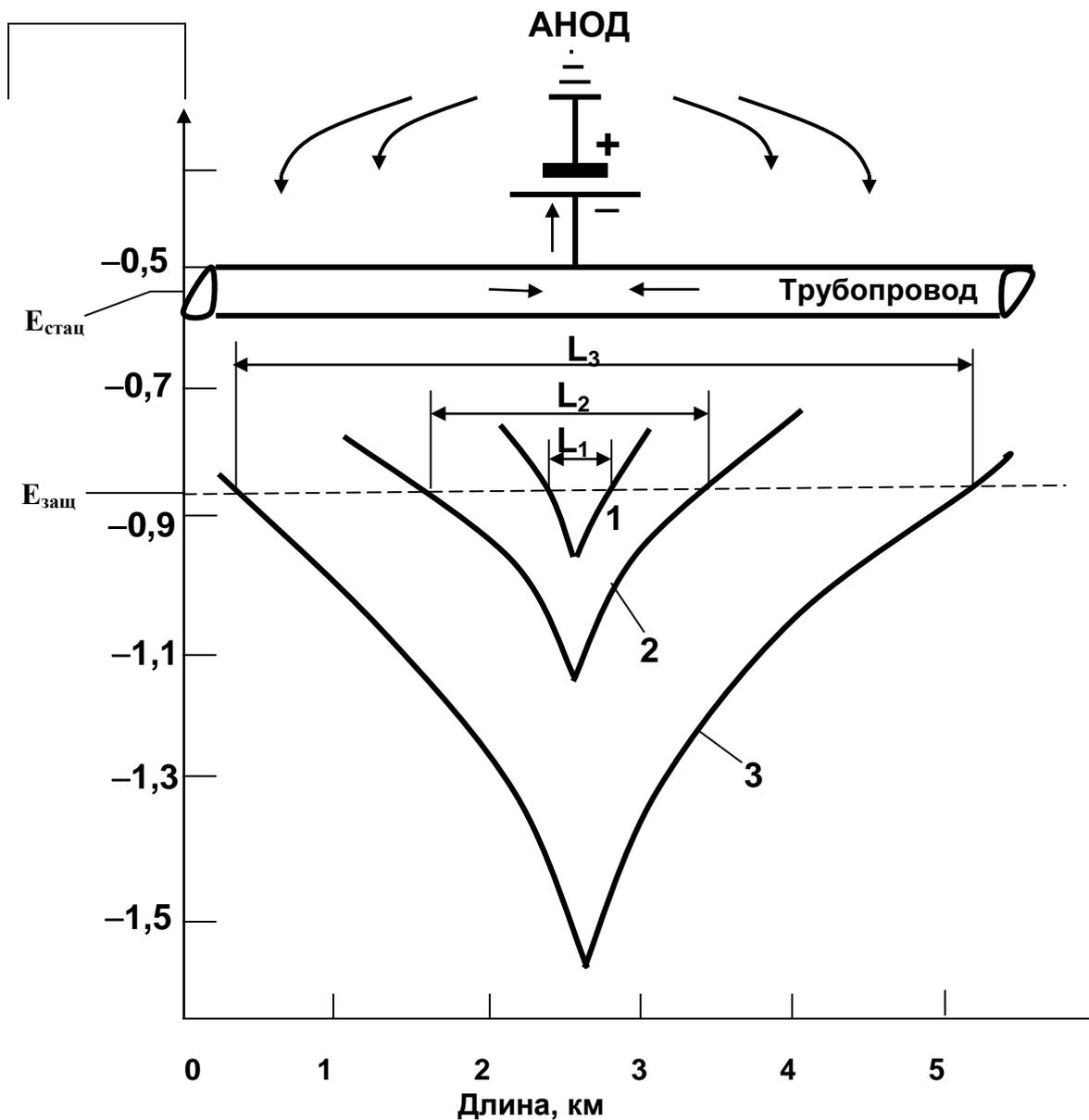
Характеристики	Анодная защита	Катодная защита
Применение	Только к пассивирующимся металлам	Практически ко всем металлам
Среды	Как слабо-, так и сильноагрессивные	Слабо- и умеренно агрессивные
Стоимость оборудования	Высокая	Средняя
Стоимость эксплуатации	Очень низкая	Пропорциональная израсходованной электроэнергии
Радиус действия защиты	Очень большой	Небольшой
Условия эксплуатации	Могут быть быстро и сравнительно точно определены при помощи электрохимических измерений	Обычно определяются при помощи натуральных испытаний

Таблица 5.6 - Защитные и минимально допустимые значения потенциала металлов

Металл	Защитный потенциал относительно электрода сравнения, В			Минимально допустимый потенциал относительно электрода сравнения, В		
	н. в. э.	медно-сульфатный	Zn/морская вода	н. в. э.	медно-сульфатный	Zn/морская вода
Сталь	-0,53	-0,85	+0,26	От -0,78 до -1,28	От -1,1 до -1,6	От +0,01 до -0,49
Свинец	-0,28	-0,60	+0,51	От -0,58 до -0,98	От -0,9 до -1,3	От +0,21 до -0,19
Алюминий	-0,63	-0,95	+0,16	От -0,88 до -1,08	От -1,2 до -1,4	От -0,09 до -0,29
Цинк	-0,88	-1,20	-0,09	До -1,08	До -1,4	До -0,29
Медь и ее сплавы	-0,13	-0,45	+0,66	До -0,38	До -0,7	До +0,41

Таблица 5.7 - Защитная плотность тока для стальных конструкций, эксплуатируемых в природных коррозионных средах

Среда	Конструкция	Защита поверхности конструкции	Защитная плотность тока, мА/м ²
Почва	Трубы, кабели, резервуары	Обмотка лентами из полимерных материалов	0,005 – 0,01
		Битумное покрытие, армированное стекловолокном	0,03 – 0,1
		Битумная гидроизоляция	0,2 – 10
		Без изоляции	10 – 50
Пресная вода	Трубы, резервуары, понтоны, шлюзы, плотины	Хорошее лакокрасочное покрытие или гидроизоляция	0,03 – 0,6
		Старое лакокрасочное покрытие	0,5 – 5
	Герметичные перегородки, глубокие колодцы, резервуары	Отсутствие покрытия Отсутствие гидроизоляции	30 – 120 100 – 300
Морская вода	Суда на стоянке, доки, понтоны, резервуары	Хорошее лакокрасочное покрытие	0,5 – 15
		Старое лакокрасочное покрытие	10 – 40
	Движущиеся суда	Хорошее лакокрасочное покрытие	3 – 50
	Герметичные перегородки, балластные баки	Отсутствие покрытия	100 – 200 вначале, 30 – 120 через некоторое время
	Литые стальные гребные винты	Отсутствие покрытия	До 500



L_1, L_2, L_3 – удвоенный радиус защиты

Рисунок 5.8 – Схема распределения потенциала вдоль трубопровода после присоединения цинкового протектора (1); магниевого протектора (2); станции катодной защиты (3)

Таблица 5.8 – Общая электрохимическая характеристика протекторных сплавов

Показатели	Металл – основа протекторного сплава		
	Цинк	Магний	Алюминий
Стандартный потенциал металла – основы, В	-0,76	-2,38	-1,66
Стационарный потенциал протектора относительно медносульфатного электрода сравнения, В в почве* в морской воде	От -0,9 до -1,1 -1,1	От -1,4 до -1,6 -1,55 ... -1,75	От -0,9 до -1,2 -1,0 ... -1,2
Э.д.с. пары «сталь**– протектор», В	0,35 ... 0,55	0,85 ... 1,20	0,35 ... 0,65
Теоретическая токоотдача, А·с/кг	$295,2 \cdot 10^4$	$792 \cdot 10^4$	$1072,8 \cdot 10^4$
Практическая токоотдача, А·с/кг	$(280...290) \cdot 10^4$	$(395...430) \cdot 10^4$	$(540...870) \cdot 10^4$
К.П.Д. протектора, %	До 95	50...55	50...80
Теоретический расход материала, мг/(А·с)	0,339	0,126	0,093
Реальный расход материала, мг/(А·с)	0,38	0,25	0,11...0,18

88

* Протектор находится в заполнителе.

** Стационарный потенциал стали в среднем равен -0,55 В относительно медносульфатного электрода сравнения.

Таблица 5.9 – Электрохимические характеристики некоторых анодных материалов, используемых при катодной защите

Материал	Допустимая плотность анодного тока, А/м ²	Расход материала, мг/(А·с)
Стальной лом	5,5	0,25...0,3
Алюминий	100	0,12...0,2
Высокремнистый чугун (14 ... 16% Si)	20 ... 50	0,01...0,03
Графит	10 ... 30	0,02...0,045
Сплав свинца с серебром (2% Ag)	200 ... 500	$(0,12...0,3) \cdot 10^{-2}$
Платина и платинированный титан	10000	$0,3 \cdot 10^{-6}$
Сплав свинца с серебром с включениями Pt или Ti - Pt	1000	$0,6 \cdot 10^{-4}$

Таблица 5.10 – Основные параметры анодной защиты

Защищаемый конструкционный материал	Среда, температура	Критическая плотность тока пассивации, А/м ²	Плотность в пассивной области, мА/м ²
Сталь Cr 18; Ni 19	30% H ₂ SO ₄ , 24 °С	5,5	240
	67% H ₂ SO ₄ , 24 °С	50	40
Сталь Cr 18; Ni 10; Mo 2	67% H ₂ SO ₄ , 24 °С	5	1
Углеродистая сталь	95,6% H ₂ SO ₄ , 25 °С	–	100
Титан	78% H ₂ SO ₄ , 25 °С	10	10
	20% HCl, 80 °С	13	40

Таблица 5.11 – Реактивы для химического удаления продуктов коррозии

Металл или сплав	Состав раствора	Температура
Железо, конструкционные стали, чугуны	HCl (плотность 1,19) – 1 л; Sb ₂ O ₃ – 20 г; SnCl ₂ – 50 г	Комнатная
	HCl – 20%; уротропин – 0,5%	Комнатная
	HCl – 20 – 25% SnCl ₂ – 1%; уротропин 0,5%	Комнатная
	NaOH – 20%; Zn-пыль – 200кг/м ³	Кипение
	H ₂ SO ₄ – 20%; тиомочевина – 0,05%	60 °С
	Лимоннокислый аммоний – 20%	75 – 80 °С
Коррозионностойкие стали	HNO ₃ (плотность 1,41)	Комнатная
Медь и ее сплавы	H ₂ SO ₄ (плотность 1,84) – 50 мл; вода – 950 мл	20 – 40 °С
	HCl – 15 – 20 %	Комнатная
Алюминий и его сплавы	H ₃ PO ₄ (85%) – 35 мл; CrO ₃ – 20 г; вода – 945 мл	98 – 100 °С
	HNO ₃ – 70%	Комнатная
Цинк и его сплавы	Ледяная уксусная кислота – 50 мл; вода – 950 мл	20 – 40 °С
	Насыщенный раствор уксуснокислого аммония	Комнатная
Цинковое покрытие на стали	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ – 10%	Комнатная
Олово и его сплавы	HCl (плотность 1,19) – 100 мл; вода – 900 мл; H ₃ PO ₄ – 15 %	Кипение
Свинец и его сплавы	Ледяная уксусная кислота – 50 мл; вода – 950 мл	20- 40 °С
	Насыщенный раствор уксуснокислого аммония	20 – 40 °С
	NaOH – 80 кг/м ³ ; d-маннит – 50 кг/м ³ ; гидразин сернокислый – 0,62 кг/м ³	Кипение
Никель и его сплавы	HCl – 15 – 20%; H ₂ SO ₄ - 10%	Комнатная
Магний и его сплавы	CrO ₃ – 200 г; BaCrO ₄ - 20 г; Ag ₂ CrO ₄ - 10 г; Вода - 770 мл	Кипение

Таблица 5.12 – Катодное электрохимическое удаление продуктов коррозии

88

Металл или сплав	Состав раствора	Условия процесса			Примечания
		Температура, °С	Катодная плотность тока, А/м ²	Время, мин	
Медь и ее сплавы, никель и его сплавы, углеродистые и легированные стали, олово и его сплавы, алюминий и свинец	H ₂ SO ₄ - 5%, ингибитор (хинолин, тиомочевина) – 0,05 – 0,1 %	74	200	3	Аноды из графита или свинца
Железо, углеродистые стали, чугуны, коррозионностойкие стали	Лимоннокислый аммоний – 10%	Комнатная	100		
Оцинкованная сталь	KCN – 10%	Комнатная			Предварительная очистка в 5%ной уксусной кислоте
Цинк и его сплавы	Лимонная кислота – 3% KCN – 10% Уксусная кислота – 5%	Комнатная Комнатная Комнатная	1500 1500 1500		
Оловянное покрытие на стали	Na ₂ CO ₃ – 1%	30	300	10	

6 ЗАДАЧИ ПО КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

6.1 Задачи с решениями

ЗАДАЧА 1. Во сколько раз возрастает толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии титана от 5 до 48 ч при температуре 300°C, если установлен логарифмический закон роста пленки?

Решение. В соответствии с логарифмическим законом роста пленки

$$\delta = k \ln \tau + C, \quad (6.1)$$

где δ – толщина пленки; k – константа скорости роста пленки; τ – время; C – константа интегрирования. Запишем эту формулу при условии начальной нулевой толщины пленки для времени 5 ч и 48 ч:

$$\delta_5 = k \ln 5,$$

$$\delta_{48} = k \ln 48,$$

откуда $\delta_{48}/\delta_5 = \ln 48 / \ln 5 = 2,40$.

ОТВЕТ: Толщина пленки увеличится в 2,40 раз.

ЗАДАЧА 2. Определите скорость равномерной коррозии железа ν (грамм на квадратный метр-час) и Π (миллиметр на год), если плотность коррозионного тока составляет 0,02 А/м².

Решение. Из закона Фарадея скорость равномерной коррозии ν , г/(м²·ч), равна

$$\nu = \frac{M_3}{F} i, \quad (6.2)$$

где M_3 – эквивалентная масса корродирующего металла; i – плотность коррозионного тока; F – число Фарадея. Учтем, что в катодном процессе железо окисляется до двухвалентного состояния, тогда его эквивалентная масса вдвое меньше атомной массы и формула (6.2) трансформируется :

$$\boxed{} = 0,021 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}.$$

Для перевода этой единицы в миллиметры на год воспользуемся формулой

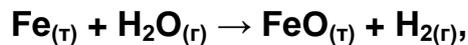
$$\boxed{} \cdot \rho = \text{мм/год}, \quad (6.3)$$

где ρ – плотность металла.

$$\boxed{} = 0,023 \text{ мм/год}.$$

ОТВЕТ: $\nu = 0,021 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$; $\Pi = 0,023 \text{ мм/год}$.

ЗАДАЧА 3. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии низкоуглеродистой стали, протекающей по уравнению



если изделие эксплуатируется при температуре 750°C и парциальных давлениях водяного пара и водорода 90 и 10 кПа соответственно.

Решение. Термодинамическим условием возможности протекания реакции является уменьшение энергии Гиббса в результате реакции $\Delta G < 0$. Энергия Гиббса этой реакции может быть вычислена по уравнению

$$\Delta G_{T,\text{кор}} = \Delta G^0_{T,\text{кор}} + RT (\ln \boxed{} - \Delta n \ln 101325), \quad (6.4)$$

где $\Delta G^0_{T,\text{кор}}$ – энергия Гиббса реакции при абсолютной температуре T и стандартных парциальных давлениях всех газообразных компонентов ($P^0_i = 101325 \text{ Па}$); Δn – изменение числа молей газообразных компо-

нентов в результате реакции (для данной реакции $\Delta n = 0$); P_i – текущие парциальные давления газообразных компонентов.

Стандартное значение энергии Гиббса при температуре T можно вычислить по формуле

$$\Delta G^0_{T, \text{кор}} = \Delta H^0_{T, \text{кор}} - T \Delta S^0_{T, \text{кор}} \quad (6.5)$$

Для упрощения расчетов допустим, что энтальпия ΔH и энтропия ΔS реакции не зависят от температуры, тогда

$$\Delta G^0_{T, \text{кор}} = \Delta H^0_{298, \text{кор}} - T \Delta S^0_{298, \text{кор}} \quad (6.6)$$

Величины стандартной энтальпии и стандартной энтропии реакции можно вычислить исходя из справочных данных (приложение А):

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298, \text{кор}} &= \Delta H^0_{298, \text{FeO}} + \Delta H^0_{298, \text{H}_2} - \Delta H^0_{298, \text{Fe}} - \Delta H^0_{298, \text{H}_2\text{O}} = \\ &= -260,7 + 0 - 0 - (-242,1) = -18,6 \text{ кДж} = -18600 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298, \text{кор}} &= S^0_{298, \text{FeO}} + S^0_{298, \text{H}_2} - S^0_{298, \text{Fe}} - S^0_{298, \text{H}_2\text{O}} = \\ &= 54,0 + 130,6 - 27,2 - 188,9 = -31,5 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

С учетом $T = t + 273 = 750 + 273 = 1023\text{K}$ получим:

$$\Delta G^0_{T, \text{кор}} = -18600 - 1023(-31,5) = +13625 \text{ Дж},$$

$$\Delta G_{T, \text{кор}} = 13625 + 8,314 \cdot 1023 \ln \boxed{} = -5063 \text{ Дж} \approx -5,06 \text{ кДж}.$$

Таким образом, $\Delta G^0_{T, \text{кор}} < 0$ и коррозия низкоуглеродистой стали в заданных условиях возможна.

ОТВЕТ: $\Delta G^0_{T, \text{кор}} < 0$, коррозия возможна.

ЗАДАЧА 4. По исходным данным предыдущей задачи определите диапазон соотношения парциальных давлений водяного пара и водорода при заданной температуре и диапазон температур для стандартных парциальных давлений, при которых коррозия невозможна.

Решение. Коррозия не будет протекать, если $\Delta G^0_{T, \text{кор}} > 0$, то есть диапазон соотношения парциальных давлений пара и водорода определяется :

$$\Delta G^0_{T, \text{кор}} + RT \ln \boxed{} > 0, \quad (6.7)$$

откуда $\ln \boxed{} > - \boxed{},$ (6.8)

$$\ln \boxed{} > - \boxed{} = -1,602.$$

$$\boxed{} > \boxed{} = 0,202.$$

При соотношении парциальных давлений водорода и водяного пара

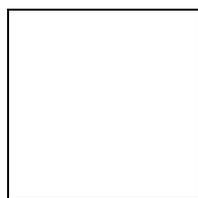
$\boxed{} > 0,202$ коррозия низкоуглеродистой стали в заданных температурных условиях проходить не будет.

Для выяснения диапазона температур, при которых коррозия термодинамически невозможна, воспользуемся условием

$$\Delta G^0_{T, \text{кор}} = \Delta H^0_{298, \text{кор}} - T \Delta S^0_{298, \text{кор}} > 0, \quad (6.9)$$

откуда $T < \boxed{} = \boxed{} = 591\text{K или } 318^\circ\text{C}.$

ОТВЕТ: Коррозия низкоуглеродистой стали под действием водяного пара невозможна при соотношении парциальных давлений



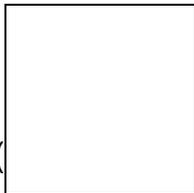
> 0,202 (T = 1023K) или при температурах ниже 591K (при со-

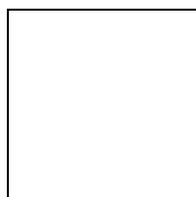
отношении



= 1:9).

ЗАДАЧА 5. Возможна ли электрохимическая коррозия олова в водной среде при pH = 6 при контакте с воздухом? Напишите уравнения электродных процессов. При каких значениях pH возможна коррозия олова с выделением водорода?

Решение. Зная из табличных данных величину стандартного электродного потенциала олова ( = - 0,136 В), по уравнению Нернста рассчитаем равновесные потенциалы кислородного и водородного электродов при 25°C и стандартных парциальных давлениях водорода и воздуха (с учетом концентрации кислорода в воздухе 21%):



$$= - 0,059\text{pH} = \quad (6.10)$$

$$= - 0,059 \cdot 6 = - 0,354 \text{ В};$$



$$= + 1,227 - 0,059\text{pH} + 0,0151 \lg 0,21 = \quad (6.11)$$

$$= 1,127 - 0,059 \cdot 6 - 0,01 = + 0,873 \text{ В}.$$

Электрохимическая коррозия термодинамически возможна, если равновесный потенциал катодного процесса (катодной депольяризации) больше равновесного потенциала анодного процесса. Для олова в указанных условиях:

– в случае водородной деполяризации

$$\boxed{} = -0,354 \text{ В} < \boxed{} = -0,136 \text{ В} - \text{коррозия невозможна};$$

– в случае кислородной деполяризации

$$\boxed{} = +0,873 \text{ В} > \boxed{} = -0,136 \text{ В} - \text{коррозия возможна}.$$

Таким образом, при коррозии олова в указанных условиях на электродах протекают следующие процессы:



Выясним, при каких значениях pH возможна коррозия олова с водородной деполяризацией.

$$\boxed{} = -0,059 \text{ pH} > \boxed{} = -0,136 \text{ В},$$

откуда $\text{pH} < \boxed{} = 2,31$.

Таким образом, олово может корродировать с выделением водорода в водных растворах, если pH меньше чем 2,31.

ОТВЕТ: Коррозия олова при $\text{pH} = 6$ возможна только с кислородной деполяризацией; коррозия олова с водородной деполяризацией возможна в растворах, имеющих pH менее 2,31.

ЗАДАЧА 6. Определите, будет ли корродировать медь в дезаэрированном (не содержащем растворенного кислорода) кислом 0,01 моляр-

ном растворе CuSO_4 ($\text{pH} = 3$) при парциальном давлении газообразного водорода 10 кПа.

Решение. В растворе нет растворенного кислорода, следовательно, на катоде кислородная деполяризация невозможна. Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии с водородной деполяризацией. Рассчитаем равновесные потенциалы медного и водородного электродов.

$$\begin{aligned} & \text{[]} = \quad (6.12) \\ & = + 0,337 - 0,059 = + 0,278 \text{ В.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{[]} = \quad (6.13) \end{aligned}$$

$$= 0,00 + 0,0295 \lg \text{[]} - 0,059 \cdot 3 = - 0,109 \text{ В.}$$

Электрохимическая коррозия термодинамически возможна, если равновесный потенциал катодного процесса (катодной деполяризации) больше равновесного потенциала анодного процесса. Для указанных условий нужно, чтобы

$$\text{[]} < \text{[]},$$

то есть электродвижущая сила образующегося при коррозии гальванического элемента должна быть положительной. Имеем:

$$\text{[]} = - 0,109 - (+ 0,278) = - 0,169 \text{ В, что меньше нуля, значит процесс коррозии невозможен.}$$

ОТВЕТ: Коррозия невозможна.

ЗАДАЧА 7. Определите термодинамическую возможность электрохимической коррозии с водородной деполяризацией гальванической пары «медь-цинк» в 0,01М растворе $ZnSO_4$ при температуре 25°C.

Решение. Рассчитаем pH раствора, учитывая гидролиз сульфата цинка. Для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой,

$$\boxed{} = 3,45, \quad (6.14)$$

где K_B – ионное произведение воды ($K_B = 10^{-14}$); K_d – константа диссоциации слабого основания, входящего в состав соли ($K_{d(Zn(OH)_2} = 1,5 \cdot 10^{-9}$); C – концентрация раствора соли ($C = 0,01$ моль/л).

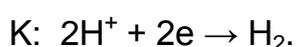
Равновесный электродный потенциал водородной деполяризации в предположении, что парциальное давление водорода равно стандартной величине 101325 Па,

$$\boxed{} = \boxed{} - 0,204 \text{ В.}$$

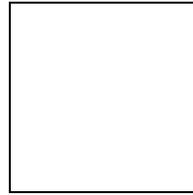
Сравнив стандартные электродные потенциалы меди и цинка,

найдем, что роль анода будет выполнять цинк ($\boxed{} = +0,337 \text{ В} >$

$\boxed{} = -0,763 \text{ В}$). Запишем уравнения электродных процессов:



Для вычисления ЭДС этого гальванического элемента выясним величину равновесного потенциала цинка в указанных условиях:



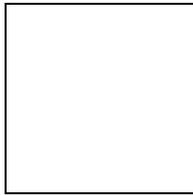
(6.15)

$$= -0,763 + 0,0295 \lg 0,01 = -0,822 \text{ В.}$$

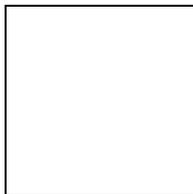
Поскольку потенциал цинка в данных условиях ($-0,822 \text{ В}$) меньше, чем потенциал водородной деполяризации ($-0,204 \text{ В}$), коррозия возможна.

ОТВЕТ: Коррозия возможна.

ЗАДАЧА 8. Какой тип катодной деполяризации возможен в случае коррозии стального изделия в $0,1 \text{ М}$ растворе FeCl_2 при комнатной температуре и следующих парциальных давлениях водорода и кислорода:

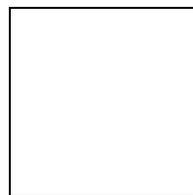


Решение. Вычислим рН раствора, учитывая, что гидролиз хлорида железа (II) протекает по уравнению



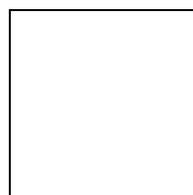
5,56.

Определим равновесные потенциалы железного, водородного и кислородного электродов:



(6.16)

$$= -0,44 - 0,0295 \lg 0,1 = -0,47 \text{ В;}$$



(6.17)

$$= -0,059 \cdot 5,56 - 0,0295 \lg \boxed{} =$$

$$= -0,328 + 0,034 = -0,294 \text{ В};$$

$$\boxed{}$$

(6.18)

$$= +1,227 - 0,059 \cdot 5,56 + 0,0147 \lg(21000/101325) = +0,889 \text{ В}.$$

Поскольку равновесные потенциалы водородной и кислородной деполяризации превышают потенциал железного электрода, в данных условиях сталь может корродировать как с водородной, так и с кислородной деполяризацией.

ОТВЕТ: Коррозия возможна.

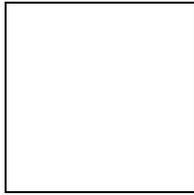
ЗАДАЧА 9. Стальное изделие покрыто слоем цинка. Как будет протекать коррозия изделия во влажной атмосфере (pH = 7)?

Решение. Найдем, какой из двух металлов будет играть роль анода. Для этого сравним их стандартные электродные потенциалы:

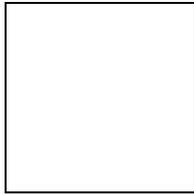
$$\boxed{} - 0,763 \text{ В} < \boxed{} - 0,44 \text{ В}.$$

Металл, имеющий более отрицательную величину электродного потенциала, играет роль анода. В этом примере анодом будет цинковое покрытие, на железном электроде будет протекать процесс катодной деполяризации. В нейтральной влажной атмосфере протекает преимущественно кислородная деполяризация. Убедимся в ее термодинамической возможности, для чего вычислим потенциал кислородного электрода при

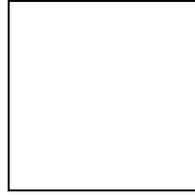
pH = 7 и парциальном давлении атмосферного кислорода $\boxed{} =$
21 кПа



$$= +1,227 - 0,059 \cdot 7 + 0,0147 \lg(21000/101325) = + 0,804 \text{ В.}$$

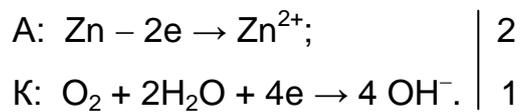


$$= + 0,804 \text{ В} >$$



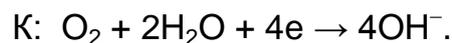
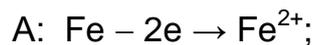
$$- 0,763 \text{ В, коррозия возможна.}$$

Электродные процессы коррозии будут протекать следующим образом:

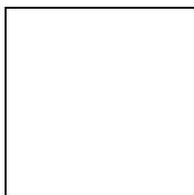


ЗАДАЧА 10. При электрохимической коррозии изделия из низкоуглеродистой стали с кислородной деполяризацией за 45 минут образовалось 0,225 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Вычислите величину коррозионного тока, объем поглощенного кислорода при нормальных условиях и массу проржавевшего железа.

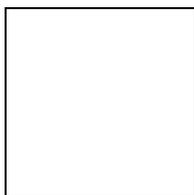
Решение. Запишем уравнения электродных процессов коррозии железа с кислородной деполяризацией:



Рассчитаем число эквивалентов образовавшегося гидроксида железа (II):



$$45 \text{ г/моль};$$



$$5 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество эквивалентов всех участников реакции одинаково, значит

$$5 \cdot 10^{-3} \cdot 5,6 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 28 \text{ мл};$$

$$0,14 \text{ г.}$$

Величину коррозионного тока определим из закона Фарадея:

$$0,178 \text{ А.}$$

ОТВЕТ: $I = 0,178 \text{ А};$

$= 28 \text{ мл};$

$0,14 \text{ г.}$

ЗАДАЧА 11. Стальное изделие корродирует с кислородной депполяризацией, определяемой диффузией кислорода (см. коррозионную диаграмму, рис 6.1). Предельный ток коррозии равен 4,5 ампера. По коррозионной диаграмме определите, каким будет новый коррозионный потенциал, если путем замедления диффузии кислорода удалось снизить ток коррозии до 3 ампер.

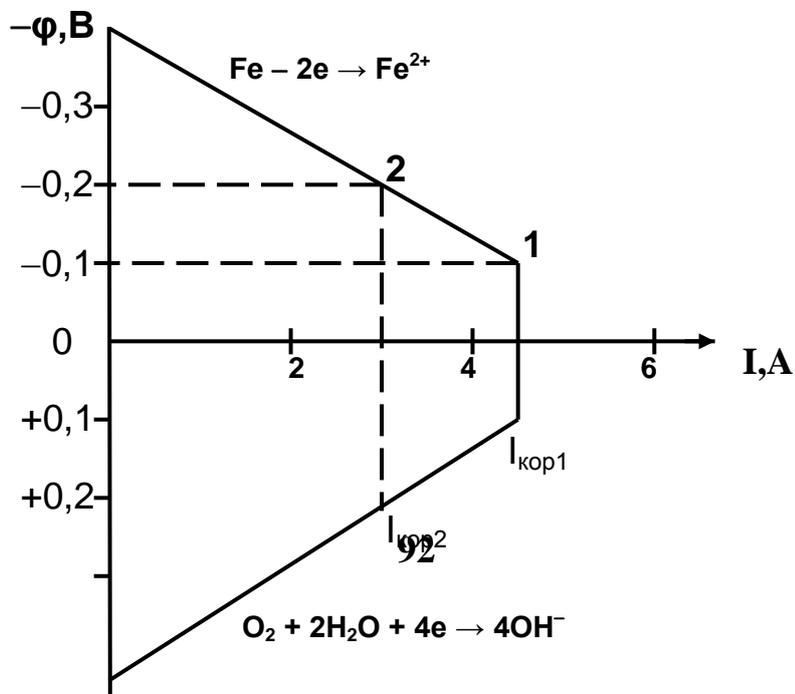


Рисунок 6.1 – Пример коррозионной диаграммы для процесса коррозии стального изделия с кислородной деполяризацией

Решение. По условию величина коррозионного тока $I_{\text{корр1}}$ равна 4,5А. Этому соответствует коррозионный потенциал железа, составляющий $-0,1$ В (точка 1 коррозионной диаграммы). Уменьшение коррозионного тока до 3 А приводит к смещению коррозионного потенциала до $-0,2$ В (точка2).

ОТВЕТ: Новый коррозионный потенциал равен $-0,2$ В.

6.2 Задачи для самостоятельного решения

1 Определите скорость равномерной коррозии алюминия в миллиметрах на год и в граммах на квадратный метр-час, если плотность коррозионного тока равна $0,093 \text{ A/m}^2$.

2 Магний корродирует в морской воде со скоростью $6,04 \cdot 10^{-2} \text{ г/(м}^2 \cdot \text{час)}$. Выразить скорость коррозии магния в миллиметрах на год.

3 Во сколько раз увеличивается толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии железа от 10 до 200 часов при температуре 500°C ? Рост пленки осуществляется по параболическому закону.

4 Определите термодинамическую возможность газовой коррозии железа до Fe_2O_3 под действием атмосферного кислорода при температуре 500°C .

5 Определите термодинамическую возможность газовой коррозии никеля до NiO под действием кислорода с парциальным давлением 140 кПа при температуре 800°C . Определите парциальное давление кислорода, при котором коррозия никеля прекращается при этой температуре.

6 Определите область температур, в которой невозможна газовая коррозия железа под действием H_2S до FeS (парциальное давление сероводорода равно 101 кПа).

7 Определите область температур, в которой невозможна газовая коррозия алюминия в атмосфере хлора при стандартном давлении.

8 Докажите расчетами, что в условиях влажной атмосферы цинк корродирует, а золото – нет.

9 Возможна ли коррозия свинца в водном растворе при $\text{pH} = 5$? Какой тип катодной деполяризации реализуется в этом случае?

10 Определите, будет ли корродировать медь во влажной атмосфере при $\text{pH} = 6$.

11 Магний корродирует в морской воде при $\text{pH} = 8$. Напишите уравнения электродных процессов.

12 Назовите металлы, которые могут корродировать с поглощением кислорода в водном растворе, имеющем pH : а) 3,0; б) 5,0; в) 9,0.

13 Назовите металлы, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем pH : а) 3,0; б) 5,0; в) 9,0.

14 Возможна ли электрохимическая коррозия свинца в 0,02М растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре, если парциальные давления водорода и кислорода равны соответственно 125 и 60 кПа. Напишите уравнения электродных процессов. Константа диссоциации $K''_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

15 Определите возможность коррозии алюминия в 0,01М растворе AlCl_3 с водородной и кислородной деполяризацией при комнатной температуре, если парциальные давления водорода и кислорода равны соответственно 60 и 21 килопаскалей. Напишите уравнения электродных процессов. $K'''_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 1,4 \cdot 10^{-9}$.

16 Изделие из цинка погрузили в 0,04М раствор ZnSO_4 . Будет ли наблюдаться коррозия цинка? $K''_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 1,6 \cdot 10^{-9}$.

17 Может ли протекать коррозия гальванической пары Fe – Cd, погруженной в 0,005М раствор FeCl_2 при комнатной температуре? Как изменится ЭДС коррозионного элемента, если концентрация раствора увеличится до 0,05М?

18 Будет ли протекать электрохимическая коррозия пары Ni-Cu в 0,01М растворе NiSO_4 при 25°C?

19 Железо, покрытое алюминием, погрузили в 0,005М раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Будет ли протекать коррозия этого изделия при комнатной температуре?

20 Назовите металлы, которые можно использовать для катодного покрытия низкоуглеродистой стали во влажной атмосфере.

21 Назовите металлы, которые можно использовать для анодного покрытия низкоуглеродистой стали во влажной атмосфере.

22 Назовите металлы, которые можно использовать для катодного покрытия низкоуглеродистой стали в растворе с $\text{pH} = 3$.

23 Назовите металлы, которые можно использовать для анодного покрытия низкоуглеродистой стали в растворе с $\text{pH} = 3$.

24 К какому типу покрытий относится олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии указанных пар в нейтральной среде?

25 Железное изделие покрыли медью. Какое это покрытие – анодное или катодное? Напишите уравнения электродных процессов коррозии этого изделия в кислой среде.

26 Какой металл пригоден для изготовления протектора при коррозии стальной трубы в грунте с $\text{pH} = 8$? Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

27 Как протекает коррозия луженого железа во влажной атмосфере при нарушении целостности покрытия? Составьте уравнения электродных процессов.

28 В чем состоит принцип действия протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железного изделия во влажном нейтральном грунте, укажите анодный и катодный процессы.

29 Пара Fe-Au подвергается коррозии в речной воде при 25°C . Сколько и какого металла прокорродировало, если поглотилось 280 мл кислорода (н.у.)?

30 Сколько и какого металла прокорродировало, если сплав меди с цинком погрузили в раствор с $\text{pH} = 4$ и при этом выделилось 56 мл водорода(н.у.)?

31 Какие электродные процессы протекают при коррозии сплава никеля с платиной при комнатной температуре, если поглотилось 140 мл кислорода (н.у.)? Сплав помещен в раствор с $\text{pH} = 9$.

32 Блуждающий ток силой 0,7 А проходит через подземный участок трубы, имеющий внешний диаметр 50,8 мм и длину 0,6 м. Какова начальная скорость коррозии в миллиметрах на год, обусловленная этим током?

33 В железной емкости находится природная вода, содержащая кислород в концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ и имеющая $\text{pH} = 9$. Какой тип коррозии металла внутренней поверхности емкости возможен при 298K? Ответ подтвердите расчетом.

34 Начертите коррозионную диаграмму для подземной стальной трубы, соединенной с магниевым анодом при условии катодного контроля процесса коррозии.

35 Определите ток катодной защиты, если известно, что металлическая труба корродирует в грунте при $\text{pH} = 5$ без доступа кислорода и коррозионный ток составляет 5 А.

36 Железное изделие корродирует в морской воде со скоростью 0,1 г/(м²·ч). Рассчитайте минимальную начальную плотность тока, необходимую для полной катодной защиты.

Многовариантная задача

Для указанной пары металлов (табл. 6.1):

- определите, возможна ли коррозия металла из данной пары в среде с указанным значением pH при контакте с влажным воздухом;
- напишите уравнения электродных процессов;
- предложите для данной пары материал катодного и анодного покрытия.

Таблица 6.1 – Исходные данные для многовариантной задачи

Вариант	Пара метал- лов	pH	Вариант	Пара метал- лов	pH
1	Pb–Sn	12	16	Zn–Cd	7
2	Sn–Cu	6	17	Fe–Sn	5
3	Fe–Cj	10	18	Fe–Cd	4
4	Cu–Cj	4	19	Zn–Cu	2
5	Fe–Ni	5	20	Fe–Cu	2
6	Sn–Cd	4	21	Fe–Cj	4
7	Cd–Cu	12	22	Fe–Ni	8
8	Zn–Ag	10	23	Sn–Ag	10
9	Cd–Pb	6	24	Cd–Cu	7
10	Fe–Cu	5	25	Mg–Cu	12
11	Fe–Pb	3	26	Cd–Ni	4
12	Sn–Ag	4	27	Zn–Ag	11
13	Zn–Ni	6	28	Mg–Sn	4
14	Mg–Ni	10	29	Cu–Zn	2
15	Zn–Sn	8	30	Al–Cu	9

Приложение А – Термодинамические параметры некоторых металлов и оксидов

Вещество	–	S_{298}^0 , Дж/ (моль·К)	Фаза	$T_{пер}$, К	–	Коэффициенты уравнения $C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^1 + a_{-2} T^{-2}$, Дж/(моль·К)				Температурный интервал, К
	H_{298}^0 , кДж/моль				$H_{пер}$, кДж/ (моль·К)	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$	$a_{-2} \cdot 10^{-5}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА										
Ag	-	42,705	т	1234	11,95	21,31	4,271	-	1,51	298-1234
Ag	-	-	р	2485	254,22	30,56	-	-	-	1234-2485
Al	-	28,34	т	931,7	10,76	20,68	12,39	-	-	298-931,7
Al	-	-	р	2600	284,28	29,31	-	-	-	931,7-2500
As	-	35,2	т	883	131,5	21,65	9,80	-	-	298-883
B	-	5,87	т	2313	15,9	6,45	18,42	-	-	298-2313
Bi	-	56,4	т	544,2	11,01	22,52	10,89	-	-	298-544,2
Bi	-	-	р	1900	172,08	31,82	-	-	-	544,2-1900
$C_{(графит)}$	-	5,74	т	-	-	17,15	4,27	-	-8,79	298-2300
$C_{(алмаз)}$	1,897	2,38	т	-	-	9,12	13,22	-	-6,19	298-1200
Cd	-	51,5	т	594,1	6,11	22,23	12,31	-	-	298-594,1
Cd	-	-	р	1040	99,9	29,73	-	-	-	699,1-1040
Co	-	285	$\tau(\alpha)$	723	0,021	19,76	18,00	-	-	298-723
Co	-	-	$\tau(\beta)$	1398	0,398	13,82	24,53	-	-	723-1398
Co	-	-	$\tau(\gamma)$	1766	15,50	40,19	-	-	-	1398-1766

)							
Cr	-	23,78	τ	2173	14,7	22,40	9,88	-	-1,84	298-2176
Cu	-	33,37	τ	1356,2	13,02	22,65	6,28	-	-	298-1356
Cu	-	-	ρ	2868	304,8	31,40	-	-	-	1356-2868

Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe	-	27,177	$\tau(\alpha)$	1033	1,72	14,11	29,73	-	1,8	298-1033
Fe	-	-	$\tau(\beta)$	1180	0,909	43,54	-	-	-	1033-1180
Fe	-	-	$\tau(\gamma)$	1673	0,63	20,31	12,56	-	-	1180-1673
Fe	-	-	$\tau(\delta)$	1808	13,08	43,32	-	-	-	1673-1808
Fe	-	-	ρ	3043	304,8	41,868	-	-	-	1808-2500
H ₂	-	130,6	γ	-	-	27,72	3,39	-	-	298-2500
Hg	-	77,29	ρ	629,73	58,55	27,67	-	-	-	298-629,7
Mg	-	32,53	τ	923	9,21	22,32	10,76	-	-0,431	298-923
Mn	-	31,78	$\tau(\alpha)$	1000	2,24	23,86	14,15	-	-1,549	298,1000
Mn	-	-	$\tau(\beta)$	1374	2,28	34,88	2,753	-	-	1000-1374
Mn	-	-	$\tau(\gamma)$	1410	1,80	44,8	-	-	-	1374-1410

)							
Mn	-	-	τ(1517	14,7	47,31	-	-	-	1410-1517
)							
Mn	-	-	ρ	2368	224,8	46,06	-	-	-	1517-2368
Mo	-	28,60	τ	2883	24,3	22,94	5,443	-	-	298-2500
N ₂	-	191,617	γ	-	-	28,30	2,557	0,544	-	298-2500
Nb	-	34,8	τ	2760	24,3	23,70	4,019	-	-	298-2760
Ni	-	29,881	τ(α)	626	0,385	17,0	29,48	-	-	298-626
Ni	-	-	τ(β)	1728	17,63	25,12	7,536	-	-	626-1728
Ni	-	-	ρ	3110	378,8	38,52	-	-	-	1728-2500
O ₂	-	205,166	γ	-	-	34,63	1,08	-	-7,859	298-2500
1/4P ₄	-	177,5	τ(317,4	2,516	57,024	120,24	-	-	298-317,4
)							
1/4P ₄	-	-	ρ	553	49,82	80,512	2,135	-	-12,48	317-553
1/4P ₄	-	-	γ	-	-	81,64	-1,67	5,44	-	553-2500
Pb	-	64,354	τ	600,64	4,777	23,61	9,63	-	-	298-600,6
Pb	-	-	ρ	2023	177,9	32,45	-3,056	-	-	600,9-2023
S	-	31,90	τ(α)	386,6	0,3684	14,99	26,13	-	-	298-368,6

Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
S	-	32,55	т(β)	392	1,2267	14,91	29,10	-	-	368,6-392
S	-	-	ρ	717,76	10,5	22,6	20,90	-	-	392-717,7
	-	-	Г	-	-	17,79	0,628	-	-4,19	717,7-2500
1/2S ₂										
Sb	-	45,69	т	903,7	20,11	23,07	7,285	-	-	298-903,7
Sb	-	-	ρ	1713	195,377	31,40	-	-	-	903,7-1713
Si	-	18,84	т	1683	46,47	23,86	4,271	-	-4,438	298-1683
Sn	-	51,50	т	505,1	7,076	18,51	26,38	-	-	298-505,1
Sn	-	-	ρ	2473	230	30,57	-	-	-	505,1-2473
Ta	-	41,4	т	3250	31,4	24,37	3,266	-	-	298-2500
Ti	-	30,706	т(α)	1155	3,97	21,98	10,55	-	-	298-1155
Ti	-	-	т(β)	2000	19,3	31,40	-	-	-	1155-2000
V	-	29,12	т	2003	16,7	23,32	4,061	-	-	298-2003
W	-	335	т	3650	32,25	24,03	3,18	-	-	298-2500
Zn	-	41,66	т	692,7	6,68	22,40	10,05	-	-	298-692,7
Zn	-	-	ρ	1180	114,84	31,40	-	-	-	690,7-1180
Zr	-	38,90	т(α)	1135	3,852	28,60	4,689	-	-3,643	298-1135
Zr	-	-	т(β)	2125	20,5	30,44	-	-	-	1135-2125
ОКСИДЫ										
Ag ₂ O	30,589	121,79	т	460 _{ρоз}	-	55,52	29,47	-	-	298-500
Al ₂ O ₃	1675,6	51,02	т	2300	109	109,36	18,372	-	-30,434	298-2300
As ₂ O ₃	653	107,2	т	503	17,2	35,04	203,5	-	-	298-500
B ₂ O ₃	1264,4	54,05	т(α)	723	22,06	36,55	106,34	-	-5,48	298-723

BaO	558,5	70,3	т	2196	57,8	53,34	4,354	-	-83,066	298-1200
Bi ₂ O ₃	578	151,6	т	1090	28,5	97,43	46,26	-	-	298-1100
CO	110,5	198,04	г	-	-	27,634	5,0	-	-	298-2500

Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CO ₂	393,777	213,78	Г	-	-	32,24	22,2	-3,48	-	298-2500
CaO	635,1	39,8	Г	2860	75	41,86	20,26	-	-4,52	298-2860
CdO	260,4	54,8	Г	Поз.	-	40,40	8,71	-	-	298-800
CoO	239,5	43,9	Г	2078	50	41,0	9,2	-	-	298-2078
Cr ₂ O ₃	1130,4	81,2	Г	2538	105	119,45	9,21	-	-15,642	298-1800
Cu ₂ O	166,8	93,95	Г	1508	56,1	56,1	36,0	-	-	298-1508
CuO	155,3	43,5	Г	1503	37,3	60,4	26,0	-	-	298-1250
FeO	260,7	54,0	Г	1641	31,4	52,80	6,24	-	-3,19	298-1641
Fe ₃ O ₄	1122	146,6	Г(α)	900	-	51,83	6,78	-	-1,59	298-900
Fe ₂ O ₃	822,7	90,0	Г(α)	950	0,67	97,74	72,13	-	-12,89	298-950
Fe ₂ O ₃	-	-	Г(β)	1050	0	200,97	-	-	-	950-1050
H ₂ O	286,034	69,987	Р	373,16	40,905	75,49	-	-	-	298-373
H ₂ O	242,1	188,86	Г	-	-	30,00	10,71	-	-0,33	298-2500
HgO	90,887	70,502	Г	-	-	72,81	8,71	-	-14,57	298-600
MgO	602,23	26,8	Г	3075	77,5	45,47	5,012	-	-8,738	298-3075
MnO	385,2	59,75	Г	2058	54,4	46,52	8,12	-	-3,68	298-2058
MnO ₂	521,3	53,2	Г	1120 _{поз}	-	69,50	10,22	-	-16,24	298-1120
MoO ₃	754,9	78,28	Г	1068	52,50	56,9	56,5	-	-	298-1068
N ₂ O	-81,6	220,11	Г	-	-	45,7	8,62	-	-8,54	298-2500
Na ₂ O	416,2	72,9	Г	1193	29,7	65,73	22,61	-	-	298-1773
Nb ₂ O ₅	1905,8	137,3	Г	1733	117	91,61	118,1	-	-	298-2275
NiO	242,8	38,6	Г	2230	50,7	57,32	3,48	-	-12,205	298-2230
P ₂ O ₅	1507,2	140,3	Г	631	36,8	35,064	22,61	-	-	298-631
PbO	219,4	67,8	Г	762	1,7	44,38	16,75	-	-	298-762
Pb ₃ O ₄	735,2	211,4	Г	Поз.	-	130,2	73,7	-	-	298-1000

Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SO ₂	297,1	248,7	Г	-	-	47,7	5,92	-	-8,562	298-2500
Sb ₂ O ₃	699,6	123,1	Т	928	61,71	79,97	71,6	-	-	298-920
Sb ₂ O ₅	963	125,2	Т	Поз.	-	93,8	98,8	-	-	298-1000
SiO ₂	880,1	42,12	Т(α)	856	0,63	46,98	34,33	-	-11,30	298-856
SiO ₂	-	-	Т(β)	1883	8,54	60,33	8,12	-	-	856-1883
SnO	286,4	56,5	Т	1315	26,8	39,36	15,16	-	-	298-1315
SnO ₂	581,1	52,3	Т	1898	47,69	73,94	10,05	-	-21,60	298-1898
Ta ₂ O ₅	2046,5	143,2	Т	2150	67	122,3	41,9	-	-	298-2150
TiO	518,7	34,79	Т	1264	3,43	44,25	15,07	-	-7,79	298-1264
TiO ₂	944,1	50,28	Т	2128	67	75,24	1,17	-	-18,21	298-2128
V ₂ O ₃	1239,7	98,72	Т	2240	100	122,88	19,93	-	-22,69	298-2240
V ₂ O ₅	1559,6	1310	Т	943	65,15	194,85	-16,33	-	-55,35	298-943
WO ₃	840,88	83,32	Т	1743	71,0	72,56	32,41	-	-	298-1734
ZnO	348,3	43,5	Т	Поз.	-	49,03	5,11	-	-9,13	298-1600
ZrO ₂	1094,8	50,37	Т	1478	5,945	69,67	7,54	-	-14,07	298-1478

Приложение Б – Атомные массы и плотности некоторых металлов

Металл	Химический символ	Атомная масса	Плотность, г/см ³
Алюминий	Al	26,98	2,702
Бериллий	Be	9,01	1,848
Ванадий	V	50,94	6,1
Вольфрам	W	183,85	19,3
Железо	Fe	55,85	7,86
Кадмий	Cd	112,40	8,65
Кобальт	Co	58,93	8,9
Магний	Mg	24,305	1,738
Марганец	Mn	54,938	7,4
Медь	Cu	63,546	8,96
Молибден	Mo	95,94	10,22
Никель	Ni	58,71	8,90
Олово	Sn	118,69	7,31
Свинец	Pb	207,2	11,34
Серебро	Ag	107,868	10,5
Титан	Ti	47,9	4,5
Хром	Cr	51,996	7,19
Цинк	Zn	65,37	7,14

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шлугер М.А. Коррозия и защита металлов/ М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Metallургия, 1981. – 216 с.
- 2 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallургия, 1976. – 472 с.
- 3 Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Metallургия, 1970. – 448 с.
- 4 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. – Т.1/Под ред. А.А. Герасименко.– М.: Машиностроение, 1987.– 688 с.
- 5 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. – Т.2/Под ред. А.А. Герасименко.– М.: Машиностроение, 1987.– 784 с.
- 6 Коррозия и основы гальваностегии/ А.И. Малахов, К.М. Тютина, Т.Е. Цупак. – М.: Химия, 1987. – 208 с.
- 7 Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией/ Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А.Видуховский. – Л.: Химия, 1980. – 224 с.
- 8 Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник. – М.: Metallургия, 1982. – 352 с.

- 9 Гарпунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.
- 10 Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Коррозия и защита металлов» / Сост. А.П.Авдеенко. – Краматорск: КИИ, 1988. – 28 с.
- 11 Авдеенко А.П. Коррозия и защита металлов: Краткий курс лекций/ А.П.Авденко, А.Е.Поляков. – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
1 ОБЩАЯ ЧАСТЬ	3
1.1 Реферат	3
1.2 Основные термины и их обозначения	3
1.3 Основные законы и формулы	5
1.4 Иллюстративный материал	10
2 ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ	14
2.1 Реферат	14
2.2 Основные понятия и определения	15
2.3 Иллюстративный материал	18
3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ	34
3.1 Реферат	34
3.2 Основные понятия и определения	34
3.3 Иллюстративный материал	37
4 КОРРОЗИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ	56
4.1 Реферат	56
4.2 Основные понятия и определения	56
4.3 Иллюстративный материал	58
5 МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И КОРРОЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	68
5.1 Реферат	68
5.2 Основные понятия и определения	69
5.3 Иллюстративный материал	75
6 ЗАДАЧИ ПО КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ	90
6.1 Задачи с решениями	90
6.2 Задачи для самостоятельного решения	100
Приложение А. Термодинамические параметры некоторых металлов и оксидов	105
Приложение Б. Атомные массы и плотности некоторых металлов	110
ЛИТЕРАТУРА	111

Учебное издание

Анатолий Петрович Авдеенко,
Александр Елисеевич Поляков,
Анна Леонидовна Юсина,
Светлана Анатольевна Гончарова

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор Н.А.Хахина

Подп. к печати
Ризографич. печать. Усл. печ листов 7,0
Тираж экз. Заказ №

Формат 60x84/16.
Уч.- изд. листов 5,09

ДГМА. 84313, г. Краматорск, ул. Шкадинова, 72